



**HAL**  
open science

## Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés

Sonia Duguey

► **To cite this version:**

Sonia Duguey. Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT : 2007BOR13403 . tel-00250146

**HAL Id: tel-00250146**

**<https://theses.hal.science/tel-00250146>**

Submitted on 10 Feb 2008

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3403

**THÈSE**  
présentée par

**Sonia DUGUEY**

Pour l'obtention du

**Grade de Docteur de l'Université de Bordeaux I**

**Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée**

**SUJET : ETUDE DU COFRITTAGE DE MATERIAUX  
DIELECTRIQUES ET MAGNETIQUES POUR COMPOSANTS  
PASSIFS INTEGRES**

Soutenue le 9 Juillet 2007 devant un jury composé de :

**J. C. NIEPCE**  
**S. MARINEL**  
**R. LEBOURGEOIS**  
**P. FILHOL**  
**J. M. HEINTZ**  
**C. DELMAS**

Professeur à l'Université de Bourgogne  
Maître de Conférences à l'Université de Caen  
Ingénieur Recherche Thales R&T France  
Ingénieur Temex Ceramics  
Professeur à l'ICMCB  
Directeur Recherche à l'ICMCB

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Président du jury



*à mon Père,*



## **REMERCIEMENTS**

Ce manuscrit de thèse synthétise le travail de trois années de recherche financées par Temex Ceramics et réalisées à Thales Research & Technology. Je tiens à remercier en premier lieu, Richard Lebourgeois, Ingénieur de Recherche au laboratoire Céramiques, pour ses compétences scientifiques, sa disponibilité et son soutien quotidien. Je le remercie également pour la relecture de ce manuscrit, ses remarques toujours pertinentes m'ont été d'une grande aide. Merci beaucoup Richard, ton dynamisme et ton sens de l'humour quotidiens ont rendu ces trois années fort agréables.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Jean-Marc Heintz, Professeur à l'ICMCB, pour avoir accepté l'encadrement de cette thèse. Vos remarques, lors des réunions à Bordeaux, ont contribué à l'avancement des travaux. Un merci également pour avoir assuré toutes les démarches administratives.

Je tiens à adresser mes remerciements à Pierre Filhol et Jean-Paul Lamagnère, Ingénieurs à Temex CERAMICS, sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu, merci de m'avoir fait confiance.

Mes remerciements vont également à Jean-Pierre Ganne, Expert au laboratoire et Antoinette Morell, qui sont à l'origine de cette thèse. Je les remercie pour m'avoir impliquée dans le Projet Pacific Boat.

J'exprime ma gratitude aux membres du jury avec une pensée particulière pour Jean-Claude Niepce, Professeur à l'Université de Bourgogne et Sylvain Marinel, Maître de conférences à l'Université de Caen pour avoir assuré leur lourde tâche de rapporteur. Un merci à Claude Delmas, Directeur de recherche à l'ICMCB qui m'a fait l'honneur de présider cette commission d'examen.

Durant ces trois années de thèse, mon travail s'est en partie articulé autour du projet PACIFIC BOAT. J'ai ainsi eu la chance de travailler en collaboration avec des entreprises et des laboratoires extérieurs. Un grand merci à Jean-Pierre Bertinet, Ingénieur à Thales Microelectronics (TMI) pour les discussions concernant la technologie LTCC. Une pensée également aux collaborateurs allemands, Franz Bechtold et Edda Mueller, de Via Electronic et Stephan Barth de HITK. Un merci pour l'accueil chaleureux lors du séjour à Hermsdorf.

Toute mon amitié à mes collègues céramistes, Michel Paté, Christophe Herbin et Daniel Dubreuil qui m'ont aidée pendant ses trois années. Merci à Michel, pour l'initiation aux mesures hyperfréquences ainsi qu'à la technique du coulage en bandes. Merci à Christophe de m'avoir formée aux techniques de synthèse et d'analyses.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Claude Grattepain, Frédéric Wyczisk, Olivier Durand, Marie-France Orblin-Bedos et Françoise Gonnet qui m'ont permis de réaliser de nombreuses caractérisations physico-chimiques.

Un merci à Marie-Luce Pénisson, Responsable des Ressources Humaines à TRT, pour son implication pendant et après la thèse.

Je remercie également tous les stagiaires qui ont participé activement à l'enrichissement de cette thèse : Julie, Antoine, Narjisse et Carole... avec qui la collaboration fut un réel plaisir.

Un grand merci à mes collègues du « 1B3-52 », malgré toutes les intempéries nous avons su faire face dans la joie et la bonne humeur à toutes les situations...Tous différents mais complémentaires, ils ont rendu chacun à leur manière ces trois années mémorables....Christophe « expert dans le cri du cochon », Karima « Miss Agnès B », sans oublier les collègues nanocarb, en particulier Stef « le koala malchanceux », Ludo « Bob l'éponge », Laurent « Barçaloche » et Eric « Mister Printemps ». Merci également à Pierrick et Nicolas que j'ai connu un peu tardivement.

Merci enfin à tous ceux qui, bien avant que ne débute ce doctorat, m'ont soutenue chaque jour dans mes efforts.

## **PUBLICATIONS**

- S Duguey, R Lebourgeois, JP Ganne & JM Heintz :  
« **High frequency dielectric properties of hot-pressed  $\text{Ag}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions** »  
*Journal of European Ceramic Society*, 27, 1087-1091 (2007).
  
- S Duguey, R Lebourgeois, C Grattepain, JM Heintz & JP Ganne :  
« **Study of copper substitutions in  $\text{Ag}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions** »  
*Journal of European Ceramic Society*, 27, 1171-1175 (2007).
  
- S Duguey, R Lebourgeois & JM Heintz :  
« **Sintering of high K LTCC compatible dielectrics** »  
*Materials science forum vols 534-536, 1501-1504 (2007)*.
- R Lebourgeois, S Duguey, JP Ganne & JM Heintz :  
« **Influence of  $\text{V}_2\text{O}_5$  on the magnetic properties of Nickel-Zinc-Copper ferrite** »  
*Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 312, Issue 2, p328-330 (2007)*.
  
- R Lebourgeois, M Pate & S Duguey :  
« **Céramique diélectrique à basse température de frittage ayant une permittivité élevée et des pertes faibles pour des applications radiofréquences** »  
*E-repository, référence TPI 25038 (2005)*.

# LEXIQUE

AN	AgNbO <sub>3</sub>
AT	AgTaO <sub>3</sub>
ANT	AgNb <sub>x</sub> Ta <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>
ANT 13	AgNb <sub>1/4</sub> Ta <sub>3/4</sub> O <sub>3</sub>
ANT 22	AgNb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub>
ANT 31	AgNb <sub>3/4</sub> Ta <sub>1/4</sub> O <sub>3</sub>
Cu-ANT 13	Composition de type ANT 13 avec ajout de CuO avant chamottage
Cu-ANT 31	Composition de type ANT 31 avec ajout de CuO avant chamottage
Cu <sub>x</sub> -ANT	Composition de type ANT 22 avec ajout de CuO avant chamottage, X étant l'élément substitué
Cu-V-ANT	Composition de type ANT 22 avec ajout de CuO et V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> avant chamottage
Cu-Li-ANT	Composition de type ANT 22 avec ajout de CuO et Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> avant chamottage
ANT-CuO	Composition de type ANT 22 avec ajout de CuO après chamottage
ANT-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Composition de type ANT 22 avec ajout de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> après chamottage
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BET	Brunauer Emmet Teller
BGA	Ball Grid Array
BST	Ba <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub>
BZN	Bi <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> Nb <sub>z</sub> O <sub>7</sub> avec 3x + 2y + 5z = 14
BZT	Bi(Zn <sub>x</sub> Ta <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub>
CMS	Composant Monté en Surface
CTE	Coefficient de dilatation thermique (Coefficient of Thermal Expansion)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Spectroscopie à sélection d'énergies (Energy Dispersive Spectroscopy)
EIA	Electronic Industries Association
ESL	ElectroScience Laboratories
FR-4	Substrat organique constitué d'époxy et de tissus de verre utilisé dans les circuits imprimés
HITK	Hermsdorfer Institut für Technische Keramik
HTCC	High Temperature Co-fired Ceramics
ICMCB	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
IBCAR	Integration of Buried CAPacitor and Resistors in ceramic substrates
IR	Spectroscopie Infra-Rouge
JCPDS	Joint Comitee for Powder Diffraction Standards
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramics
MCIC	Multilayer Ceramic Integrated Circuit
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEK	Méthyl Ethyl Cétone

MLC	MultiLayer Ceramic
MLCC	MultiLayer Ceramic Capacitor
MLCI	MultiLayer Ceramic Inductor
MMIC	Microwave Monolithic Integrated Circuit
NiZnCu	Ni <sub>x</sub> Zn <sub>y</sub> Cu <sub>z</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> avec x + y + z = 1 pour l'étude Ni <sub>0,234</sub> Zn <sub>0,545</sub> Cu <sub>0,2</sub> Co <sub>0,021</sub> Fe <sub>2-α</sub> O <sub>4-δ</sub>
NiZnCu-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrite NiZnCu avec ajout après chamottage de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ferrite NiZnCu avec ajout après chamottage de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
PACIFIC BOAT	Program Agreement Concerning Integrated Filters & Innovative Concepts Based On Architectures & Technologies)
PCB	Printed Circuit Board
PIDEA	Packaging and Interconnection Development for European Applications
PVA	Alcool Polyvinylique
ROHS	Restrictions Of Hazardous Substances
SIMS	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires
TAS	Thales Airborn System
TMA	Analyse Thermomécanique (Thermal Mechanical Analysis)
TMI	Thales Microelectronics
TPC	Thomson Passive Components
TRT	Thales Research and Technology
Flip chip	Puces renversées
ε <sub>r</sub>	Permittivité relative ou constante diélectrique
K	Constante diélectrique ou permittivité relative
ε <sub>0</sub>	Permittivité du vide ( $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \text{ F.m}^{-1}$ )
Q <sub>ε</sub>	Facteur de qualité ou facteur de surtension ( $Q = \frac{1}{\tan \delta_\epsilon}$ )
Q <sub>ε.f</sub>	Facteur de mérite
τ <sub>ε</sub>	Coefficient de température
2θ	Angle de diffraction
d	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
tanδ <sub>ε</sub>	Tangente de l'angle des pertes
EIA	Electronic Industries Association
IR	Spectrométrie Infra-rouge



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Introduction aux technologies céramiques multicouches .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Procédé de fabrication des couches épaisses.....</b>	<b>7</b>
11. Technique du coulage en bandes (tape casting) .....	7
12. Procédé de dépôt par sérigraphie .....	10
13. Matériaux LTCC disponibles sur le marché .....	11
<b>2. Structures céramiques cofrittées actuelles.....</b>	<b>13</b>
21. Technologie multicouche pour composants de type MLC.....	13
22. Composants céramiques de type LTCC .....	17
<b>3. Améliorations possibles de la technologie LTCC.....</b>	<b>21</b>
31. Augmentation de la capacité .....	21
32. Introduction de propriétés magnétiques .....	24
<b>4. Références bibliographiques .....</b>	<b>28</b>
<b>Chapitre 2 : Etude d'une céramique diélectrique à basse température de frittage .....</b>	<b>31</b>
<b>1. Rappel sur les propriétés diélectriques .....</b>	<b>31</b>
11. Permittivité relative ( $\epsilon_r$ ou K).....	31
12. Pertes diélectriques.....	36
13. Stabilité de la permittivité en fonction de la température .....	38
<b>2. Choix du matériau diélectrique .....</b>	<b>39</b>
21. Etat de l'art des matériaux diélectriques à basse température de frittage .....	39
22. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .....	40
<b>3. Diminution de la température de frittage dans le système <math>\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3</math>.....</b>	<b>46</b>
31. Etude préliminaire .....	46
32. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .....	48
33. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ avec ajout de CuO.....	53
34. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ avec ajouts de CuO et $\text{V}_2\text{O}_5$ .....	61
35. Conclusion sur l'abaissement de la température de frittage.....	66
<b>4. Stabilisation de la permittivité en température dans le système ANT .....</b>	<b>68</b>
41. Effet des substitutions au lithium .....	68
42. L'approche composites .....	71
43. Conclusion sur l'optimisation de $\tau_\epsilon$ .....	77
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>78</b>
<b>6. Références bibliographiques .....</b>	<b>80</b>

<b>Chapitre 3 : Etude d'un ferrite doux à basse température de frittage</b> .....	<b>85</b>
<b>1. Etat de l'art</b> .....	<b>85</b>
11. Les ferrites spinelles de Nickel-Zinc-Cuivre (NiZnCu).....	85
12. Ferrites NiZnCu avec ajout de fondants.....	86
<b>2. Propriétés des ferrites spinelles NiZnCu</b> .....	<b>89</b>
21. Composition chimique et structure cristallographique.....	89
22. Propriétés magnétiques .....	91
23. Propriétés diélectriques .....	100
<b>3. Optimisation d'un ferrite spinelle NiZnCu à basse température de frittage</b> .....	<b>102</b>
31. Présentation des compositions étudiées .....	103
32. Etude d'un Ferrite NiZnCu sans aide au frittage.....	105
33. Etude d'un ferrite NiZnCu avec ajout de fondants .....	109
<b>4. Conclusion</b> .....	<b>117</b>
<b>5. Références bibliographiques</b> .....	<b>118</b>
<b>Chapitre 4 : Etude du cofrittage</b> .....	<b>123</b>
<b>1. Préparation des bandes coulées et des empilements</b> .....	<b>123</b>
11. Dispositif utilisé à TRT .....	123
12. Optimisation de la barbotine .....	125
13. Conditions de coulage et réalisation des empilements.....	126
<b>2. Etude préliminaire des matériaux en bandes coulées</b> .....	<b>127</b>
21. Analyse des matériaux de Dupont : diélectrique faible K et encres d'argent .....	127
22. Caractéristiques des bandes développées à TRT.....	136
<b>3. Etude du cofrittage</b> .....	<b>145</b>
31. Etat de l'art.....	145
32. Cofrittage à partir d'ANT.....	150
33. Cofrittage à partir de ferrite spinelle NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et NiZnCu-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	154
34. Développement d'une encre diélectrique de type Cu <sub>Ag</sub> -ANT par Via Electronic et HITK .....	161
<b>4. Conclusion</b> .....	<b>166</b>
<b>5. Références bibliographiques</b> .....	<b>167</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>174</b>
<b>Annexe A : Les composants passifs</b> .....	<b>180</b>
<b>Annexe B : Les matériaux LTCC disponibles sur le marché</b> .....	<b>186</b>
<b>Annexe C : Le Procédé de synthèse des céramiques</b> .....	<b>190</b>
<b>Annexe D : Les analyses physico-chimiques</b> .....	<b>198</b>
<b>Annexe E : Les méthodes de mesure</b> .....	<b>204</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Le marché de l'électronique est en constante évolution, notamment en ce qui concerne le domaine des radiofréquences et hyperfréquences ainsi que l'électronique de puissance. La tendance est d'augmenter la fonctionnalité des composants dans un espace toujours plus restreint tout en diminuant les coûts, ce qui conduit les fabricants à proposer des produits toujours plus performants.

De grands progrès d'intégration ont déjà été réalisés concernant les composants actifs et aujourd'hui, l'encombrement des cartes électroniques est souvent dû aux composants passifs qui réalisent notamment les fonctions capacitives et inductives. Pour parvenir à l'intégration des composants passifs, de nombreuses technologies ont été développées. Parmi les plus prometteuses, on peut citer :

- les MMIC, « Microwave Monolithic Integrated Circuit », qui concernent exclusivement la microélectronique hyperfréquence. L'intégration des passifs se fait par dépôt en couches minces de conducteurs ou de diélectriques. Les fonctions passives accessibles sont soit des condensateurs, soit des inductances à air planaire (2D).

- la technologie du « circuit imprimé », encore appelée technologie PCB (Printed Circuit Board) qui utilise un substrat organique monocouche (FR-4) ou multicouches. L'avantage, par rapport aux MMIC, est le bas coût ainsi que la combinaison possible avec les techniques d'assemblage et de packaging telles que « le flip-chip » et le BGA (« Ball Grid Array »). La structure multicouches, bien qu'étant en 3 dimensions, ne permet pas l'intégration de composants à l'intérieur des couches. Les composants sont reportés en surface en tant qu'éléments discrets.

- les MCIC (Multilayer Ceramic Integrated Circuit), qui utilisent un substrat céramique et qui se décomposent en trois groupes : les HTCC (High Temperature Cofired Ceramics), les LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) et les MLC (MultiLayer Ceramic). Ces technologies, en 3 D, utilisent les techniques du coulage en bandes et de la sérigraphie entraînant une réduction des dimensions par empilage de plusieurs couches, chacune inférieure à 100 µm. La technique du co-frittage permet ensuite de réaliser de façon collective les structures ou les composants en un seul traitement thermique entraînant ainsi des gains de temps et de coût.

Les technologies MLC et LTCC sont particulièrement peu onéreuses de par leurs basses températures de frittage et l'utilisation d'électrodes à bas coûts. Les technologies LTCC et HTCC se différencient par la possibilité d'intégrer des fonctions passives dans le substrat et de reporter des fonctions actives en surface.

- la technologie MLC permet la réalisation de fonctions capacitives et inductives : on parlera alors de MLCC (MultiLayer Ceramic Capacitor) et de MLCI (MultiLayer Ceramic Inductor). Elle permet néanmoins de réaliser une fonction à la fois. Le composant final, très compact, est destiné à être monté à la surface des circuits (composant CMS).

- la technologie HTCC est réalisée à partir de substrats d'alumine empilés frittant à haute température ( $T > 1400^{\circ}\text{C}$ ). Cette technologie impose l'utilisation de métallisations qui résistent à ces températures, le plus souvent à base de molybdène ou de tungstène. Elle est surtout utilisée pour faire des boîtiers et a été largement supplantée par le LTCC qui utilise des températures plus faibles, des électrodes moins chères et plus conductrices. Toutefois, le HTCC se distingue par une plus grande conductivité thermique du substrat, ce qui peut être avantageux pour des boîtiers comportant des composants de puissance.

- la technologie des substrats céramiques multicouches cocuits à basse température ou LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) est réalisée à partir de substrats constitués d'un mélange d'alumine et de phase vitreuse, frittant à basse température (entre  $850$  et  $875^{\circ}\text{C}$ ). Cette technologie permet l'utilisation d'électrodes performantes électriquement et à bas coût. La technologie LTCC est actuellement très utilisée pour les circuits complexes à haute fréquence, notamment dans la téléphonie mobile ou dans l'électronique de gestion de moteurs automobiles. De nouvelles perspectives s'offrent également dans le domaine des capteurs en raison de la facilité de structuration de ce matériau, de la possibilité de le combiner par co-cuisson avec diverses compositions sensibles et de sa faible conductivité thermique. Le matériau composite de base utilisé pour cette technologie est un diélectrique à faibles pertes et à faible permittivité ce qui limite fortement les valeurs de capacité et d'inductance.

Le travail de thèse s'articule autour de deux problématiques. La première est l'intégration de condensateurs de filtrage et de découplage dans les modules RF et hyperfréquence fonctionnant jusqu'à  $3$  GHz. La seconde est l'intégration de fonctions inductives dans des alimentations à découpage fonctionnant à haute fréquence.

La fonction capacitive nécessite l'utilisation d'un matériau diélectrique à forte constante dans le cas des condensateurs de découplage et d'un matériau à faibles pertes et stable en température dans le cas des condensateurs de filtrage.

La fonction inductive requiert un matériau magnétique présentant des pertes faibles en puissance. La technologie LTCC est particulièrement bien adaptée à ces deux problématiques.

La Figure 1 présente un schéma idéal d'un ensemble intégré complexe comportant une structure cofrittée. La fonction condensateur est assurée par un diélectrique à forte constante et la fonction inductance par un matériau magnétique.

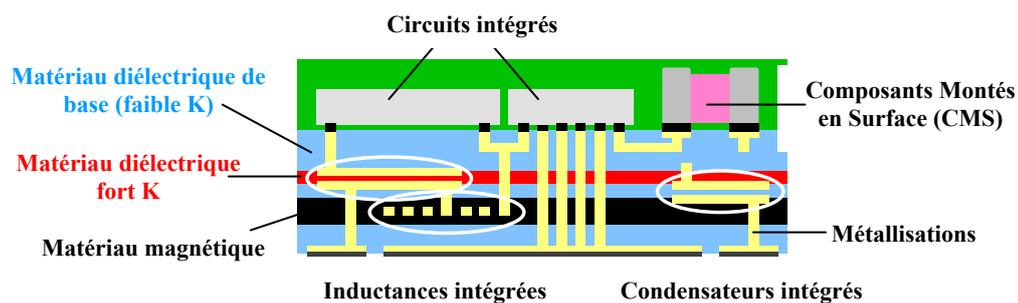


Figure 1 : Schéma idéal d'un ensemble intégré complexe comportant une structure cofrittée.

Les matériaux diélectriques et magnétiques devront être compatibles avec les électrodes conductrices (métaux faibles coût tels que l'argent ou le cuivre) et le matériau LTCC à base d'alumine. D'autre part, la température de frittage devra être inférieure à la température de fusion des métaux ( $T_f(\text{Ag}) = 961^{\circ}\text{C}$ ,  $T_f(\text{Cu}) = 1083^{\circ}\text{C}$ ). Enfin, concernant les propriétés, la permittivité, les pertes diélectriques et le coefficient en température seront trois paramètres à prendre en compte au niveau du diélectrique et la perméabilité et les pertes en puissance côté magnétique.

L'objectif de cette étude était donc de synthétiser des matériaux diélectriques et magnétiques à basse température de frittage pour intégrer dans des structures de type LTCC. Une fois les deux matériaux optimisés, le cofrittage avec le matériau LTCC et les métallisations sera considéré.

Cette thèse s'inscrit en partie dans le cadre du projet européen PIDEA (*Packaging and Interconnection Development for European Applications*): PACIFIC BOAT (*Program Agreement Concerning Integrated Filters & Innovative Concepts Based On Architectures & Technologies*). Ce projet regroupe une vingtaine de partenaires, parmi lesquels Temex CERAMICS et 3 entités de Thales (TRT, TMI et TAS). Concernant les partenaires étrangers, nous avons particulièrement travaillé avec un industriel allemand Via Electronic et un universitaire allemand HITK.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est une introduction aux technologies céramiques multicouches. Après avoir décrit les deux procédés de fabrication des couches épaisses, le coulage en bandes et le dépôt par sérigraphie, nous citerons les matériaux LTCC disponibles sur le marché. Le second paragraphe s'attache à présenter les structures céramiques cofrittées actuelles sous la forme de composants de type MLC et LTCC. Nous discuterons les avantages et les limites de la technologie LTCC avant d'en donner les améliorations possibles.

Le second chapitre est entièrement dédié à l'étude d'un matériau diélectrique à forte constante et à basse température de frittage. Un rappel des propriétés diélectriques sera tout d'abord effectué dans le premier paragraphe puis un état de l'art des matériaux existants sera établi dans le second paragraphe. Le matériau choisi pour l'étude, le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  sera ensuite présenté. Le troisième paragraphe est consacré à l'étude de la diminution de la température de frittage, objectif important pour l'intégration dans les structures LTCC. L'effet de l'oxyde de cuivre et des substitutions cuivre-vanadium dans le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  y seront traités. Pour finir, une attention particulière sera accordée à la stabilisation de la permittivité en température au travers des études menées sur les substitutions cuivre-lithium et sur le matériau composite :  $\text{AgNb}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3 - \text{AgNb}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ .

Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un matériau magnétique à basse température de frittage pour des applications de fortes puissances volumiques. Après avoir dressé un état de l'art des ferrites spinelles NiZnCu avec et sans ajout de fondants dans le premier paragraphe, nous décrirons les propriétés magnétiques dans le second paragraphe. Le troisième paragraphe est dédié à l'optimisation d'un ferrite NiZnCu. Nous montrerons que le choix approprié d'oxydes fondants permet de diminuer la température de frittage tout en conservant des performances électromagnétiques satisfaisantes.

Enfin, le chapitre 4 porte sur la problématique et l'étude du cofrittage. Après avoir décrit le mode de préparation des bandes coulées et des empilements dans le premier paragraphe, nous étudierons individuellement les matériaux sous forme de bande coulée dans le second paragraphe. Une comparaison des courbes de déliantage et de retrait permettra d'évaluer la compatibilité des bandes. Les différentes valeurs de coefficient de dilatation thermique seront également discutées. Le troisième paragraphe concerne le cofrittage. Après avoir établi un état de l'art, nous aborderons le cofrittage des ANT puis des ferrites NiZnCu avec le diélectrique faible K et les métallisations en argent et en cuivre. Enfin, un dernier paragraphe est consacré aux travaux effectués en partenariat avec Via Electronic et HITK sur le développement d'encres d'ANT.



## ***Sommaire du chapitre 1: Introduction aux technologies céramiques multicouches***

<b>1. Procédé de fabrication des couches épaisses.....</b>	<b>7</b>
11. Technique du coulage en bandes (tape casting) .....	7
111. Elaboration de la barbotine .....	8
112. Principe du coulage en bandes .....	9
12. Procédé de dépôt par sérigraphie .....	10
121. Constitution de la barbotine .....	10
122. Principe du dépôt par sérigraphie.....	10
13. Matériaux LTCC disponibles sur le marché .....	11
131. Diélectriques faible K.....	11
132. Diélectriques fort K.....	12
133. Matériaux magnétiques .....	12
<b>2. Structures céramiques cofrittées actuelles.....</b>	<b>13</b>
21. Technologie multicouche pour composants de type MLC.....	13
211. Condensateurs céramiques multicouches.....	13
212. Micro-inductances intégrées .....	14
22. Composants céramiques de type LTCC .....	17
221. Description du procédé LTCC .....	17
222. Avantages de la technologie LTCC .....	19
223. Limites de la technologie LTCC .....	19
<b>3. Améliorations possibles de la technologie LTCC .....</b>	<b>21</b>
31. Augmentation de la capacité .....	21
311. Technique dite « full high K layer » .....	22
312. Technique dite « high K inserts ».....	23
313. Technique dite « high K print » .....	23
314. Technique dite « high K confetti ».....	23
32. Introduction de propriétés magnétiques .....	24
<b>4. Références bibliographiques .....</b>	<b>28</b>



# **Chapitre 1 : Introduction aux technologies céramiques multicouches**

Ce premier chapitre est une introduction aux technologies céramiques multicouches à la base de la réalisation de Composants Montés en Surface (CMS) de type MLC (MultiLayer Ceramics) et de type LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics).

Le premier paragraphe décrit les deux techniques utilisées pour la fabrication des couches épaisses, les procédés de coulage en bandes et de sérigraphie. Les matériaux LTCC disponibles sur le marché sont également exposés.

Le second paragraphe présente les structures céramiques cofrittées permettant la réalisation de composants de type MLC et LTCC. La technologie multicouche permet une réduction de la taille des composants par la réalisation de condensateurs et micro-inductances reportés à la surface des circuits électroniques. Dans la technologie LTCC, les composants sont enterrés dans la structure ce qui permet de réduire encore le volume des composants tout en intégrant plus de fonctions. Cette technologie souffre actuellement des faibles valeurs de capacité et de l'absence de propriétés magnétiques.

Le troisième paragraphe propose des améliorations possibles à la technologie LTCC par l'introduction de matériaux diélectriques à forte constante et de matériaux magnétiques. Cependant, pour être intégrés, ces deux types de matériaux doivent répondre à de nombreuses exigences à la fois physico-chimiques et électromagnétiques, ce qui limitent fortement leur choix.

## **1. Procédé de fabrication des couches épaisses**

Les céramiques multicouches requièrent l'utilisation de couches épaisses, supérieures à 20  $\mu\text{m}$ . Les techniques d'élaboration sont diverses, le dépôt par projection d'un aérosol, le dépôt électrophorétique, la microstéréolithographie, les méthodes sol-gel et dérivés, le coulage en bande et la sérigraphie. Les trois premières techniques nécessitent un coût de fabrication élevé et ne sont pas adaptées pour la technologie LTCC. Les techniques de coulage en bandes et de sérigraphie, facilement utilisables dans la technologie LTCC, ont été choisies pour la production de films épais. Les paragraphes suivants s'attachent à les décrire.

### **1.1. Technique du coulage en bandes (tape casting)**

D'abord utilisée dans l'industrie plastique, la peinture et la papeterie, cette technique a été étendue aux matériaux céramiques depuis le brevet d'Howatt en 1947 [how]. Le coulage en bandes est maintenant très usité dans l'industrie électronique pour la production de matériaux céramiques multicouches.

Cette technique permet la production de substrats céramiques à faibles coûts de grandes dimensions et avec des épaisseurs homogènes comprises entre 25 et 1270  $\mu\text{m}$  [mis].

Elle se déroule en deux étapes : la première consiste à préparer un mélange visqueux appelé barbotine composé de la poudre et de produits organiques, la seconde consiste à déposer ce mélange sur un support plan.

### 111. Elaboration de la barbotine

Le coulage nécessite la mise en suspension d'une poudre céramique dans un milieu aqueux ou non, comprenant un déflocculant, un ou plusieurs solvants, un liant ainsi qu'un ou plusieurs plastifiants, l'ensemble constituant la barbotine.

Chacun d'entre eux doit être introduit dans un ordre bien précis (Figure 1-1). La poudre est d'abord mélangée avec le solvant et le déflocculant (ou dispersant) à l'aide de billes en zircon et d'un tourne-jarre. Le mélange a lieu pendant 6 heures. Cette étape permet de désagglomérer la poudre et d'enrober les grains. Dans la seconde étape, le liant et le plastifiant sont ajoutés et mélangés au tourne-jarre pendant 18 heures. Ces deux produits organiques permettent d'assurer la bonne cohésion mécanique après l'évaporation des solvants.

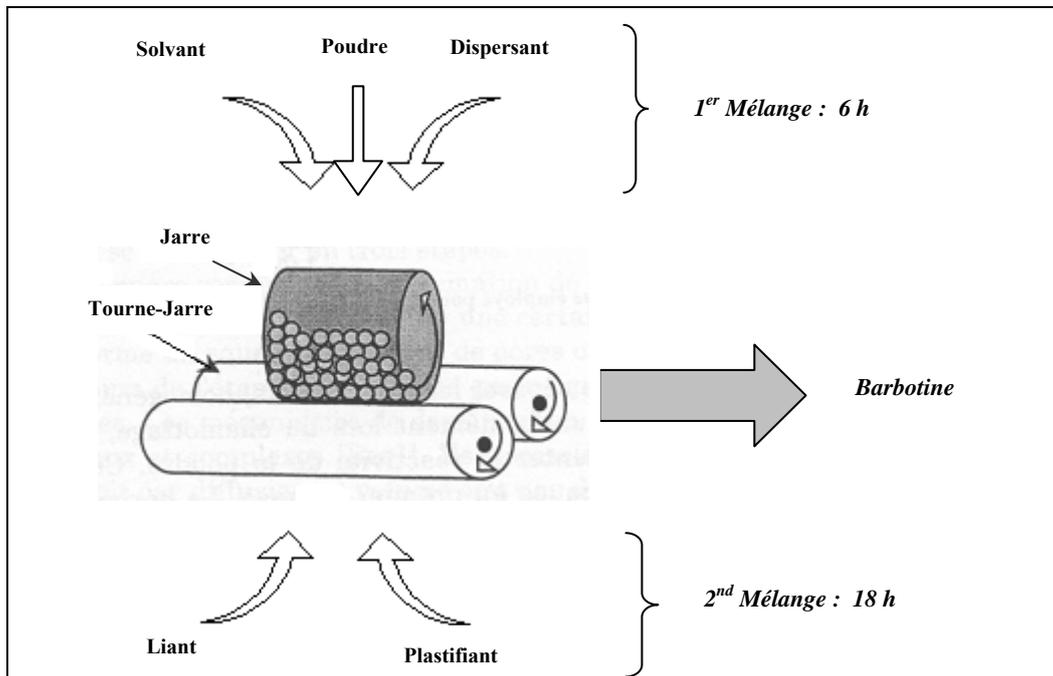


Figure 1-1 : Enchaînement des étapes de préparation de la barbotine avant le coulage en bande.

Chacun des constituants composant la barbotine a un rôle bien précis, décrit ci-après :

**La poudre** constitue l'élément central. Les différentes méthodes de synthèse s'appliquent à maîtriser la stœchiométrie et la forme des grains. La taille et la forme des particules sont des paramètres qu'il est important de contrôler pour le coulage. Des particules trop petites ont tendance à s'agglomérer, entraînant une mauvaise dispersion. A l'inverse, des particules de grandes tailles accélèrent la sédimentation et la porosité des couches. Des particules sphériques sont à préférer aux particules en aiguilles qui présentent un écoulement perturbé et une dispersion plus difficile.

**Le solvant** a pour rôle de dissoudre le liant et le plastifiant. Par conséquent, il doit être miscible avec tous les constituants organiques sans réagir avec eux. Le solvant doit également être faiblement volatil pour éviter un séchage trop rapide, souvent la cause de craquelures. Les critères de toxicité et d'inflammabilité conditionnent également le choix du solvant.

Egalement appelé défloculant, **le dispersant** permet la séparation des agglomérats en particules individuelles et empêche le contact entre les particules par encombrement stérique ou par répulsion ionique. En s'adsorbant à la surface des particules, le dispersant assure la stabilisation de la suspension et la dispersion homogène des particules dans la barbotine.

**Le liant** est un constituant important de la barbotine puisqu'il influe sur les paramètres de flexibilité, de plasticité, de longévité et de rugosité de la bande coulée. Les facteurs de solubilité, viscosité, coût et température de transition vitreuse conditionnent le choix du liant.

Lorsque le solvant s'élimine, la bande coulée devient rigide et cassante en perdant son adhérence sur le support. **Le plastifiant** corrige ses défauts en optimisant la mouillabilité des particules et en diminuant la température de transition vitreuse des liants polymères. Le plastifiant permet ainsi d'obtenir une bande flexible et compacte.

La barbotine est caractérisée par sa viscosité et son potentiel zéta. Les valeurs de viscosité recommandées pour le tape casting sont comprises entre 500 et 25000 mPa.s [cah], l'épaisseur des bandes coulées étant proportionnelle à la viscosité. Cette grandeur n'a pas été mesurée au cours de l'étude en raison de la quantité trop importante de barbotine nécessaire pour la mesure. Les formulations de barbotine utilisées pour le coulage font l'objet d'une étude dans le *chapitre 4-paragraphe 12*.

## 112. Principe du coulage en bandes

La barbotine est coulée sur une surface porteuse sur laquelle repose un support qui peut être de différente nature : polymère, verre ou métal. Le couteau ou « doctor blade », positionné en amont du banc (voir Figure 1-2), permet d'obtenir une épaisseur homogène. La bande est ensuite entraînée sous un tunnel dans lequel circule de l'air, permettant ainsi l'évaporation progressive des solvants de la barbotine.

Le choix des produits organiques (liant, dispersant, plastifiant et solvant) ainsi que la granulométrie de la poudre à couler conditionnent les propriétés finales de la bande coulée. Un milieu stable et bien dispersé est indispensable. Une surface spécifique comprise entre 3 et 5 m<sup>2</sup>/g est préconisée par morell & al [mor]. Concernant la bande coulée, une résistance à la traction ainsi qu'une densité élevée sont des conditions recherchées.

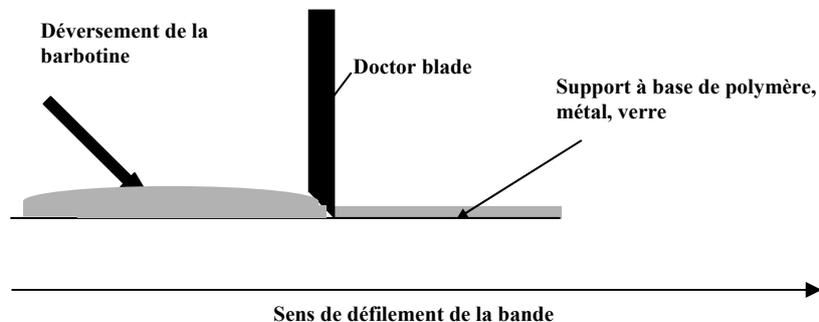


Figure 1-2 : Procédé de coulage en bandes.

## 12. Procédé de dépôt par sérigraphie

Très répandue dans l'industrie textile, céramique, électronique et la papeterie, la technique de sérigraphie nécessite une mise en œuvre simple. C'est également une technique économique qui permet de reproduire à l'infini un motif sur presque tous les types de supports. La sérigraphie est utilisée en électronique pour réaliser des circuits hybrides, les électrodes de multicouches de type MLCC, MLCI, LTCC et HTCC et des couches épaisses de diélectriques ou de magnétiques.

### 121. Constitution de la barbotine

Comme pour la technique de coulage en bandes, la poudre à déposer est mise en suspension dans un véhicule organique composé d'un solvant, d'un liant, d'un dispersant et d'un plastifiant. Le solvant qui permet de dissoudre le liant, assure la mouillabilité de la poudre et ajuste la viscosité. Le dispersant en s'adsorbant à la surface des particules assure la stabilisation de la suspension et la dispersion homogène des particules dans les encres. Le liant donne au film sa tenue et permet d'améliorer la densification. Le plastifiant rend les films plus flexibles ce qui permet de garder une bonne adhérence sur le substrat et d'éviter les craquelures.

La littérature cite souvent les constituants qui entrent dans la fabrication des pâtes de sérigraphie mais rarement des compositions précises. Le pourcentage en volume de poudre par rapport au véhicule organique est compris entre 60 et 90 [led].

Dans l'industrie, les mélanges de pâtes sont généralement effectués dans des cuves équipées de mélangeurs à hélices ou avec des tricylindres lorsque la désagglomération des poudres est difficile à réaliser. L'étape préliminaire consiste à dissoudre le liant dans le solvant. La poudre et le dispersant sont ensuite ajoutés. La préparation est homogénéisée manuellement, aux ultrasons et/ou à l'aide d'un tricylindre. Un mélange continu sur un appareil rotatif est conseillé pour dégazer la pâte et conserver une suspension homogène.

### 122. Principe du dépôt par sérigraphie

Le substrat est posé sur une table aspirante au-dessus de laquelle est placé un tamis. La pâte est déposée sur ce tamis puis étalée à l'aide d'une raclette. La pression appliquée par la raclette fait passer la pâte à travers les mailles du tamis. La pâte nappé ainsi le substrat.

La qualité de d'impression dépend essentiellement des propriétés rhéologiques de l'encre. Celle-ci doit être optimisée pour obtenir des couches uniformes.

L'épaisseur déposée dépend de nombreux paramètres : la viscosité de l'encre, la vitesse de dépôt, la distance tamis-substrat, le maillage et la tension du tamis, la pression appliquée sur la raclette etc... Les sérigraphieuses industrielles permettent d'obtenir des couches parfaitement uniformes de quelques microns à quelques centaines de microns d'épaisseur. La surface maximale actuellement sérigraphiée peut atteindre 5 pouces par 8 pouces.

### **13. Matériaux LTCC disponibles sur le marché**

Ce paragraphe s'attache à présenter les matériaux LTCC disponibles sur le marché sous forme de bandes coulées ou sous forme d'encres. Les données fournisseur des matériaux commerciaux sont reportées en *annexe B*.

#### **131. Diélectriques faible K**

Les matériaux faibles K commerciaux se présentent sous forme de bandes coulées et sont généralement composés d'alumine. L'association d'une phase vitreuse permet le frittage à basse température généralement recommandée entre 850 et 875°C pour une durée variant en moyenne de 10 à 30 minutes.

Plusieurs substrats LTCC sont actuellement disponibles sur le marché, caractérisés par la fréquence d'utilisation, la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) ou la constante diélectrique (K), les pertes diélectriques ( $\tan\delta_\epsilon$ ) et le coefficient de dilatation thermique (CTE). La composition des bandes n'est généralement pas connue mais beaucoup d'entre elles contiennent des phases vitreuses à base de plomb. Par souci écologique, la tendance actuelle est de développer des substrats LTCC exempts de plomb.

Les fabricants de matériaux LTCC à faible K sont américains (Dupont, Ferro et ESL), allemands (Heraeus et Ceramtec) et japonais (Murata et NTK) (*annexe B-paragraphe 1*).

Le fabricant américain Dupont propose deux types de bandes à base d'alumine, le matériau « DP 951 » présente une permittivité de 7,8 alors que la seconde notée « DP 943 » possède une permittivité de 7,4 [*dup*]. Les principales différences sont la présence de plomb dans le premier matériau et des pertes très faibles pour le second matériau ( $2 \cdot 10^{-3}$  à 40 GHz pour l'alumine « DP 943 » contre  $6 \cdot 10^{-3}$  à 3 GHz pour l'alumine « DP 951 »). Au moment du choix du diélectrique faible K, nous n'avons pas connaissance du matériau exempt de plomb, c'est donc le matériau « DP 951 » qui a été choisi pour l'étude.

Ferro a également développé deux matériaux sans plomb qui présentent la même permittivité (5,9 entre 1 et 100 GHz), les mêmes pertes ( $\tan\delta_\epsilon < 0,2$  % entre 1 et 100 GHz), les mêmes conditions de frittage (850°C - 10 min) mais qui se distinguent par leur coefficient de dilatation thermique [*fer*].

ESL, autre fabricant américain propose également cinq types de matériaux dont un contient du plomb. Les températures préconisées pour le frittage sont comprises entre 850 et 875°C et les permittivités varient de 4,2 à 16.

Le fabricant allemand Heraeus a développé trois types de bandes à base de plomb qui frittent entre 850 et 900°C [*her*]. Les trois matériaux se distinguent par leur permittivité variant de 6,4 à 9,1 et leurs pertes variant de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $4,7 \cdot 10^{-3}$  à 2,5 GHz.

Ceramtec propose un type de matériau exempt de plomb et préconise un frittage entre 880 et 920°C pour des durées comprises entre 10 et 40 minutes [*cer*]. La permittivité est de 7,9 à 1 MHz et les pertes sont de  $2 \cdot 10^{-3}$  à 1 MHz.

Les fabricants japonais NTK et Murata proposent chacun deux matériaux avec des permittivités de 8,8 et 9,4 pour NTK et des permittivités de 7,7 et 8,8 pour Murata [*ntk*] [*mur1*]. Ces matériaux présentent des pertes diélectriques de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-3}$  à 6 GHz.

### 132. Diélectriques fort K

Seuls les fabricants ESL, Dupont et Heraeus proposent des matériaux diélectriques à forte permittivité. Comme pour les matériaux à faible K, la fréquence d'utilisation, la permittivité (K) et les pertes ( $\tan\delta_e$ ) sont précisées par le fournisseur. Par contre, aucune information sur le coefficient de dilatation thermique et sur la composition des matériaux n'est donnée (*annexe B-paragraphe 2*).

Le fabricant américain ESL propose 7 types de diélectriques, dont 4 sont disponibles sous forme de bandes coulées et 3 sont disponibles sous forme d'encre. La température de frittage est préconisée entre 875 et 900°C pendant 10 à 15 minutes [*esl*]. Les matériaux sous formes de bandes coulées présentent des permittivités de 18, 50, 100 et 250 avec des pertes respectives à 1 kHz inférieures ou égales à 1 % pour les deux premières, inférieures à 2 et 3 % pour les deux dernières. Les matériaux disponibles sous forme d'encre présentent des permittivités de 50, 100 et 250 avec des pertes à 1 kHz inférieures à 1, 2 et 3 %.

Dupont propose également 3 types de matériaux, l'un sous forme de bandes coulées avec une permittivité de 20 et des pertes de  $5 \cdot 10^{-3}$  à 14 GHz, et les deux autres sous forme d'encre avec des permittivités très élevées de 2000 et 5000 et des pertes inférieures à 3 % à 1 kHz [*dup*]. Une température de 850°C est préconisée pour ces trois matériaux.

Enfin, Heraeus a développé un matériau, disponible sous forme de bandes coulées, présentant une permittivité de 69 et des pertes diélectriques de  $1,7 \cdot 10^{-3}$  à 2,5 GHz [*her*].

### 133. Matériaux magnétiques

Le seul fabricant de matériaux LTCC magnétiques est ESL [*esl*] qui propose trois types de matériaux avec des perméabilités de 50, 200 et 500 et des pertes magnétiques  $\tan\delta_\mu$  à 1 kHz comprises entre 1 et 2 % (*annexe B-paragraphe 3*). Un frittage à 885°C pendant 3 heures est préconisé pour ces trois matériaux. Aucune information sur le comportement en puissance ni sur le comportement en température n'est donnée.

## 2. Structures céramiques cofrittées actuelles

A partir des couches épaisses obtenues par les techniques de coulage en bandes ou de sérigraphie, il est possible de réaliser des structures multicouches simples, résultant de l'empilement d'un matériau avec des métallisations, ou des multicouches plus élaborés, faisant intervenir des matériaux de différentes natures avec des métallisations.

On trouve ces structures dans :

- les composants de type MLC (MultiLayer Ceramic), sous la forme de condensateurs (MLCC) ou d'inductances (MLCI) (figure 1-4 et 1-6).
- les composants de type HTCC et LTCC, réalisés à partir d'alumine et de tungstène ou molybdène pour le HTCC et réalisés à partir d'alumine vitreuse et d'argent pour le LTCC (figure 1-3).

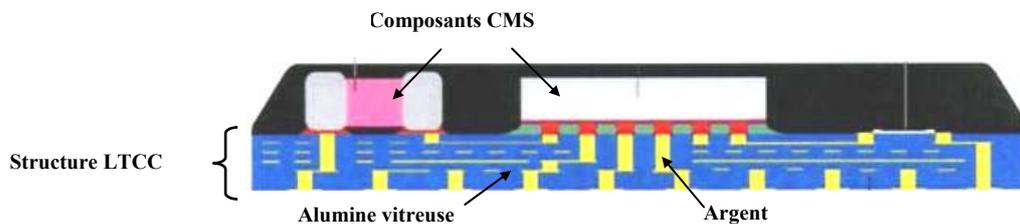


Figure 1-3 : Vue en perspective d'un module LTCC avec des composants CMS.

### 21. Technologie multicouche pour composants de type MLC

Les composants MLC sont reportés à la surface des circuits imprimés ou à la surface de structures LTCC et répondent donc déjà au besoin de miniaturisation. Suivant la nature du matériau utilisé, les multicouches permettent de réaliser des condensateurs ou des inductances. Ces composants passifs font l'objet d'une présentation en *annexe A*.

#### 211. Condensateurs céramiques multicouches

Un condensateur multicouche résulte de l'empilement de bandes coulées ou d'encre de diélectriques avec des métallisations de façon à réaliser une structure en peigne (figure 1-4).

L'ensemble obtenu est donc constitué de plusieurs condensateurs empilés. Les électrodes sont reliées de manière à réaliser un montage en parallèle ce qui additionne les valeurs de capacité.

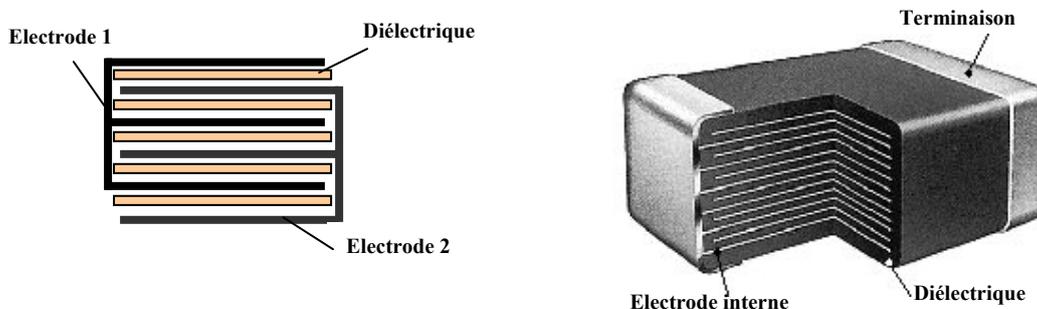


Figure 1-4 : Schéma d'un condensateur multicouche : (à gauche) vue en coupe - (à droite) vue en perspective.

Pour mieux comprendre les fortes capacités observées dans les condensateurs multicouches, considérons deux condensateurs de même épaisseur  $e$ . Le premier est un condensateur monocouche (Figure 1-5 à gauche) et le second est un condensateur multicouche constitué de  $N$  condensateurs élémentaires d'épaisseur  $e/N$  (Figure 1-5 à droite).

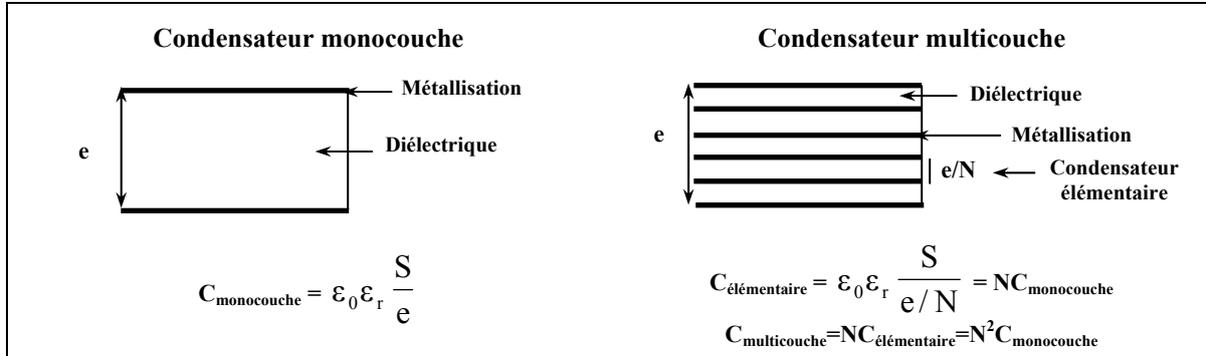


Figure 1-5 : Vue en coupe d'un condensateur : (à gauche) monocouche - (à droite) multicouche.

La capacité d'un condensateur monocouche est définie par :  $C_{\text{monocouche}} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$

Avec  $\epsilon_0$ , la permittivité du vide en  $F.m^{-1}$ .

$\epsilon_r$ , la permittivité relative du matériau, sans dimension.

$S$ , la surface des électrodes en  $m^2$ .

$e$ , l'épaisseur du diélectrique en m.

La capacité d'un condensateur élémentaire d'épaisseur  $e/N$  est  $N$  fois plus élevée que celle du condensateur monocouche.

La capacité du condensateur multicouche constitué de  $N$  condensateurs élémentaires est la somme des capacités élémentaires, soit  $C_{\text{multicouche}} = N C_{\text{élémentaire}} = N^2 C_{\text{monocouche}}$ . On a donc multiplié par  $N^2$  la capacité initiale pour le même volume.

Outre l'obtention de capacités élevées, une caractéristique importante des condensateurs est la tension de claquage. Elle dépend du champ de claquage et de l'épaisseur de diélectrique entre les deux électrodes. Dans le cas du multicouches, elle est réduite d'un facteur  $N$ . On a donc un meilleur compromis capacité / tension de claquage.

Les métallisations peuvent être de différentes natures, à base d'argent, de platine, de palladium, de nickel ou à base d'alliages argent / palladium. Les condensateurs céramiques multicouches de fortes capacités sont le plus souvent à base de  $BaTiO_3$  et les métallisations sont à base d'alliages argent / palladium.

## 212. Micro-inductances intégrées

Les micro-inductances sont réalisées à partir de bandes coulées ou de couches sérigraphiées de ferrite spinelle. La Figure 1-6 présente les schémas en perspective et en coupe d'une micro-inductance commercialisée par TDK. On y distingue les parties conductrices du bobinage en argent noyées dans le ferrite.

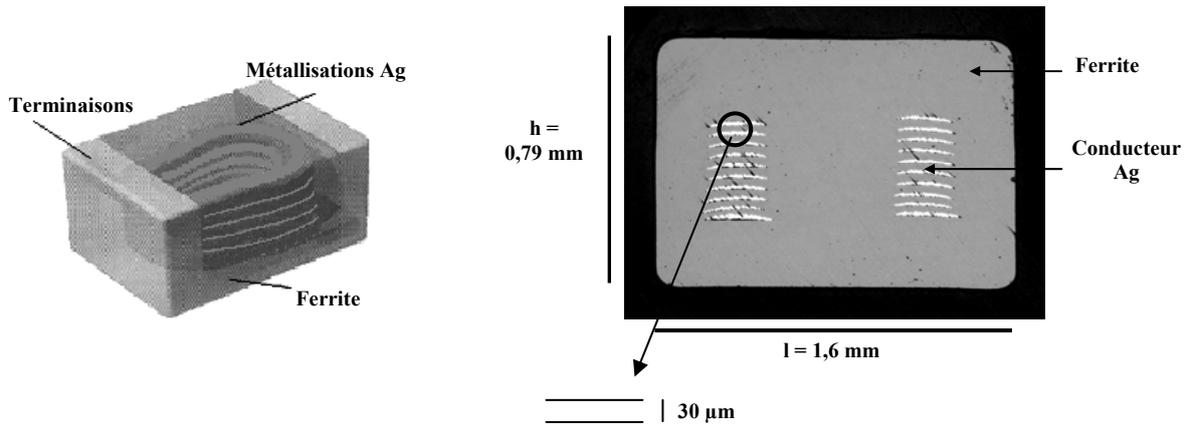


Figure 1-6 : Micro-inductance commerciale de TDK : (à gauche) vue en perspective - (à droite) vue en coupe.

Deux méthodes peuvent être employées pour réaliser une micro-inductance.

La première s'apparente à la technologie multicouche et consiste à déposer alternativement, une demi-couche de ferrite et une demi-couche de conducteur (Figure 1-7). L'argent est déposé par sérigraphie tandis que le ferrite peut être soit déposé par sérigraphie si des couches peu épaisses sont souhaitées, soit être rapporté sous forme de morceau de bande coulée. On obtient alors une micro-inductance à  $n$  spires. L'étape finale consiste à cofritter le composant puis à déposer les électrodes externes.

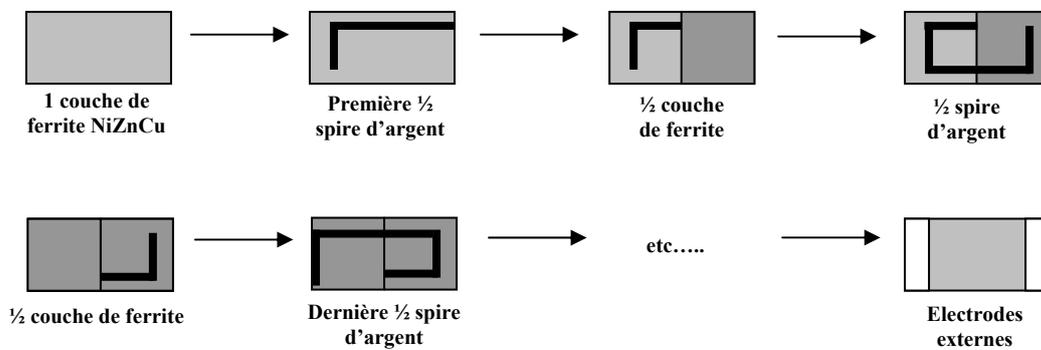


Figure 1-7 : Procédé de fabrication d'une micro-inductance CMS cofrittée [tak].

La seconde méthode consiste à empiler plusieurs couches de ferrite sur lesquelles on dépose  $\frac{3}{4}$  de spires de conducteur (Figure 1-8). Contrairement à la première méthode, la connexion entre les différentes couches est assurée par des via. Cette méthode est similaire à celle employée pour la réalisation des composants LTCC, technologie qui fait l'objet d'une description dans le *paragraphe 221*.

Quelle que soit la technologie employée, le composant est ensuite fritté puis on procède au dépôt des terminaisons. Le composant final est présenté sur la figure 1-6 de gauche.

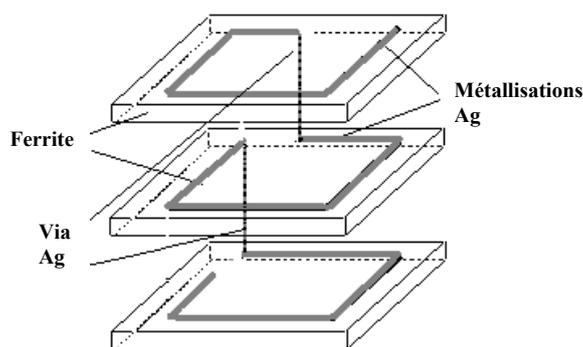


Figure 1-8 : Procédé de fabrication d'une micro-inductance en ferrite cofrittée selon la technologie des multicouches [mur2].

Comme les condensateurs multicouches, la technologie des micro-inductances permet d'obtenir des constantes élevées dans des volumes restreints. Toutefois, à l'inverse des condensateurs, ces structures magnétiques sont impossibles à calculer analytiquement. Il faut avoir recours à la simulation numérique. Des calculs ont été réalisés au laboratoire à l'aide d'un outil de simulation en 3 dimensions par éléments finis (Vector Fields). La modélisation a été réalisée sur une micro-inductance commercialisée par TDK [pic]. La Figure 1-9 présente la structure modélisée composée de neuf spires de 200  $\mu\text{m}$  de large, 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et distantes de 30  $\mu\text{m}$ . En considérant un matériau magnétique de perméabilité égale à 200, d'une longueur de 3 mm, d'une hauteur de 0,79 mm et d'une profondeur de 1,6 mm, l'inductance obtenue par simulation est de 16,7  $\mu\text{H}$ . La Figure 1-10 représente les lignes de champ observées dans cette micro-inductance, la taille des flèches étant proportionnelle à l'importance du flux. Les lignes de champ sont importantes autour des métallisations et sont les plus intenses dans les zones représentées par un cercle sur la Figure 1-10. Le même modèle simulé sans matériau magnétique donne une inductance de 0,18  $\mu\text{H}$ , ce qui montre l'importance du matériau magnétique pour augmenter la valeur de l'inductance.

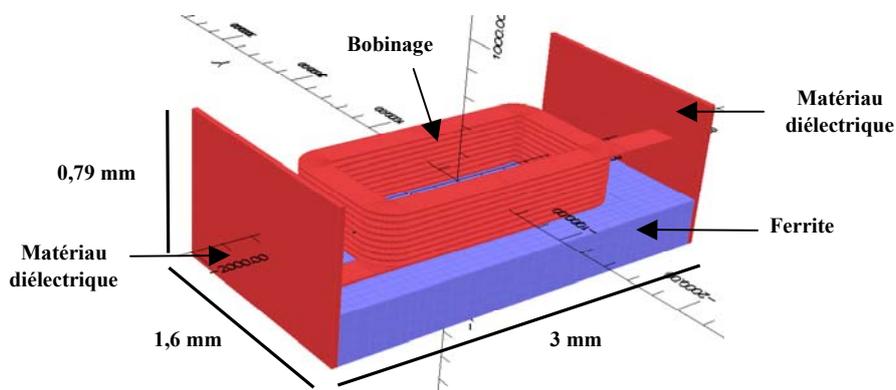


Figure 1-9 : Structure modélisée d'une micro-inductance.

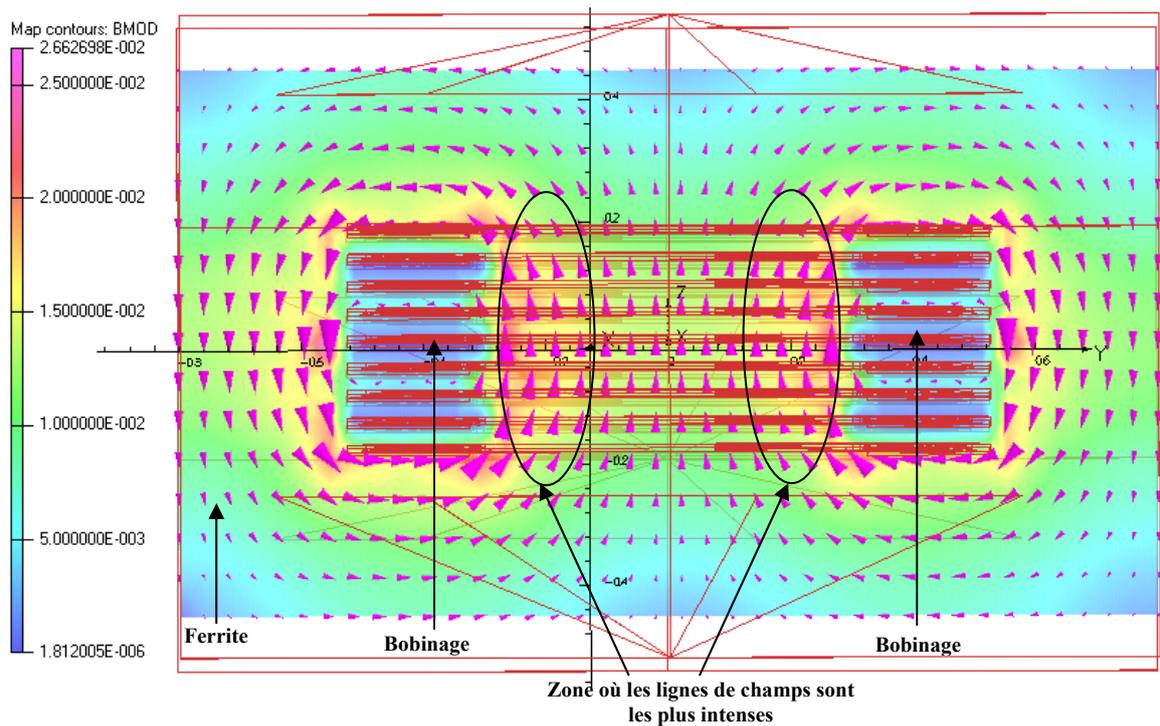


Figure 1-10 : Représentation des lignes de champ à l'intérieur d'une micro-inductance.

## 22. Composants céramiques de type LTCC

Contrairement à la technologie MLC, les composants de type LTCC sont enterrés dans une structure en 3 dimensions. Cette technologie permet l'intégration de plusieurs fonctions passives dans le même composant (figure 1-3).

### 22.1. Description du procédé LTCC

Le procédé LTCC est une technologie qui permet la fabrication de module de circuits en 3 dimensions par empilement de bandes coulées céramiques. Le procédé de fabrication se divise en deux étapes,

- la formation d'une bande céramique crue également appelée « green tape » par le procédé de coulage en bandes décrit dans le *paragraphe 1*.
- la fabrication par co-frittage de céramiques multicouches à partir de bandes coulées.

Les bandes coulées obtenues par « tape casting » sont tout d'abord découpées. Après perforation des plaques, on procède au remplissage des vias avec de la pâte métallique de conducteur. Les vias permettent les connexions entre les couches. Les circuits sont ensuite sérigraphiés sur la surface des plaques avant de former un multicouche par laminage de plusieurs films empilés. Les différentes unités sont découpées puis co-frittées avant de mettre en place les connexions qui permettront de relier le module au reste du circuit. Les étapes finales sont des étapes d'ajustement et de caractérisations électriques (figure 1-11).

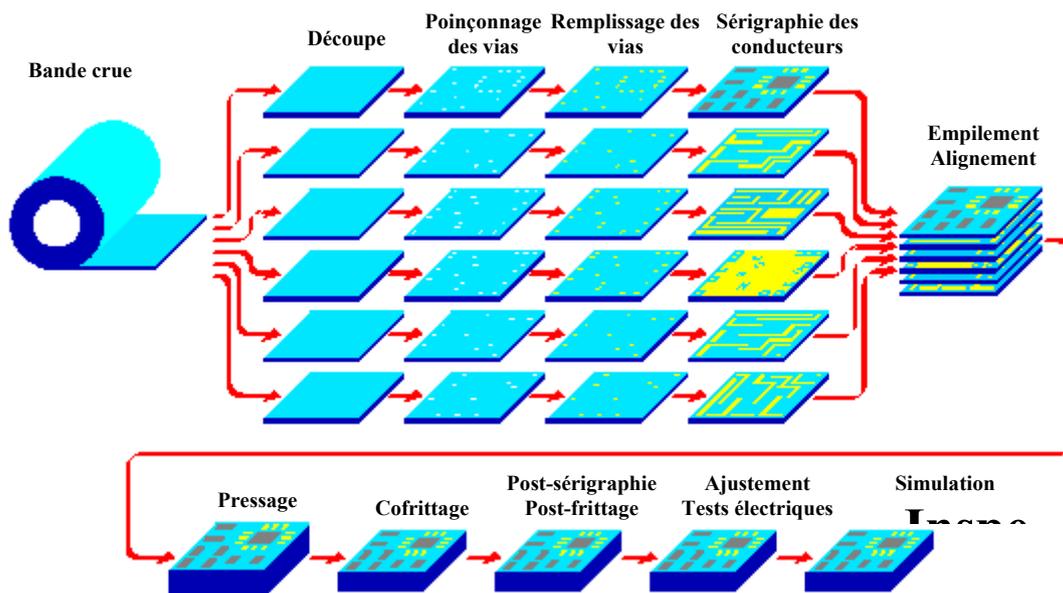


Figure 1-11 : Schéma du procédé de fabrication des LTCC.

Une attention particulière doit être apportée aux étapes de lamination et de frittage. Les paramètres de lamination, température, pression et temps, doivent être soigneusement contrôlés. La température de lamination, généralement comprise entre 70 et 90°C dépend du type et de la quantité de plastifiant et de liant contenus dans la bande [mis]. La durée imposée doit être suffisamment longue pour permettre l'adhésion de l'ensemble des couches. Une pression suffisante, comprise entre 100 et 120 bars, doit être appliquée pour assurer le contact entre toutes les couches sans distorsion.

L'étape finale de cofrittage doit être précisément contrôlée. Le départ des produits organiques doit se produire sans perturber la structure et avant d'atteindre la température de frittage. Le cycle de cofrittage utilisé par Thales Microelectronics (TMI) est présenté en figure 1-12. Ce cycle rapide est réalisé dans un four à passage, avec une durée totale de 210 minutes et un palier à 875°C pendant 15 minutes.

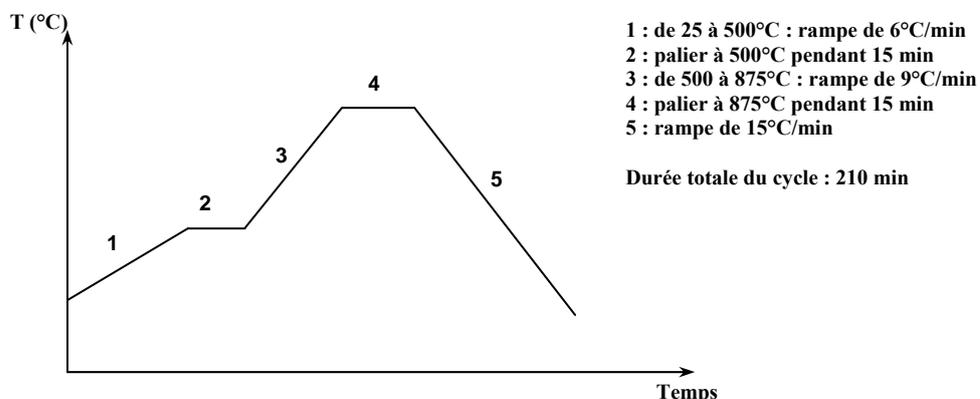


figure 1-12 : Cycle de cofrittage utilisé par Thales Microelectronics.

## 222. Avantages de la technologie LTCC

La technologie LTCC requiert un procédé de fabrication simple basé sur l'utilisation de bandes coulées. Facilement industrialisable et automatisable, elle peut être utilisée à grande échelle et est déjà présente dans de nombreux domaines : téléphonie mobile, automobile, médical et militaire.

Cette technique est à bas coût de par l'unique étape de frittage, la faible température appliquée ainsi que l'utilisation d'électrodes en argent. Elle diffère du HTCC (High Temperature Cofired Ceramics) par la température de frittage et par le choix des électrodes. La gamme de température appliquée pour le LTCC, entre 850 et 900°C, permet l'utilisation d'électrodes en argent ( $T_{\text{fusion}} = 962^{\circ}\text{C}$ ) ou en or ( $T_{\text{fusion}} = 1064^{\circ}\text{C}$ ) [han]. Les températures appliquées pour le HTCC, supérieures à 1200°C, limitent le choix des électrodes, généralement en tungstène ( $T_{\text{fusion}} = 3410^{\circ}\text{C}$ ) ou en molybdène ( $T_{\text{fusion}} = 2610^{\circ}\text{C}$ ) [han]. Il s'ensuit des différences tant au niveau des coûts que des performances électriques. La technologie LTCC est moins onéreuse avec des conducteurs de meilleure qualité mais une moins bonne conductivité thermique comparée à la technologie HTCC en raison de la phase vitreuse ajoutée à l'alumine à base de silice.

L'utilisation de matériaux céramiques, stables en température, hermétiques, avec un faible coefficient de dilatation thermique et des électrodes conductrices permet d'obtenir une structure à la fois fiable et performante électriquement.

Enfin, cette technologie peut être qualifiée de flexible de part la compatibilité avec de nombreuses techniques d'assemblage (technologie du « flip Chip » ou du « wire bonding »), les différentes possibilités de connexion au circuit externe (BGA (« Ball Grid Array »)) (Figure 1-13), et de part la possibilité d'insérer des cavités.

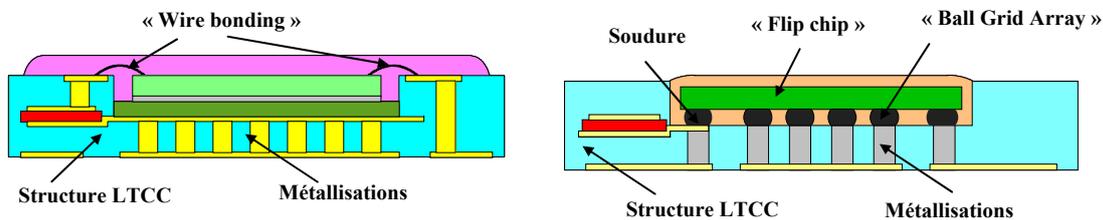


Figure 1-13 : Combinaison des technologies « wire bonding » (à gauche), « flip chip » (à droite) et LTCC [ber].

## 223. Limites de la technologie LTCC

La technologie LTCC actuelle se limite à l'empilement de céramiques à faible permittivité, généralement à base d'alumine avec des électrodes d'argent (Figure 1-14). L'ajout de phase vitreuse (mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ ...) rend possible le cofrittage à basse température.

Le choix de l'alumine se comprend très bien par ses pertes et son coefficient de dilatation thermique faibles ainsi que sa stabilité en température. A titre d'exemple, le substrat LTCC choisi pour l'étude, le matériau « DP 951 », présente une permittivité relative de 7,8, des pertes diélectriques de l'ordre de  $6.10^{-3}$  à 3 GHz et un coefficient de dilatation thermique (CTE) entre 25 et 300°C de 5,8 ppm/°C.

Les bandes coulées et les encres LTCC disponibles sur le marché font l'objet d'une présentation en *annexe B*.

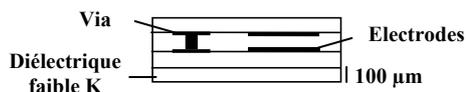


Figure 1-14 : Exemple de circuit obtenu pour la technologie LTCC actuelle.

Dans sa forme présente, la technologie LTCC permet l'intégration d'inductances à air, de résonateurs LC et quart d'onde « stripline ». Cependant, les faibles valeurs de permittivité du diélectrique (entre 6 et 9) conduisent à de longs résonateurs quart d'onde (2,5 cm à 1 GHz) et limitent les valeurs de capacités des condensateurs à approximativement 10 pF. D'autre part, l'absence de matériau magnétique conduit à des inductances de faibles valeurs et de grandes dimensions ainsi qu'à des problèmes de couplages électromagnétiques parasites. L'introduction de matériaux diélectriques à forte constante et de matériaux magnétiques permettrait d'obtenir des structures plus performantes. Cependant, les matériaux doivent répondre à plusieurs critères.

Le premier critère est la température de frittage. Les céramiques pour l'électronique conventionnelles densifient au-delà de 1100°C, ce qui exclut totalement l'utilisation d'électrodes en argent. A ces températures, les seuls conducteurs internes possibles seraient le platine, le tungstène ou encore le molybdène, métaux à la fois chers et présentant de mauvaises performances électriques. La réduction de la température de frittage des céramiques en deçà de 900°C est donc primordiale pour envisager le cofrittage avec l'argent et les alliages palladium/argent.

Le second critère est la compatibilité avec les bandes LTCC d'alumine. Les matériaux à fortes constantes doivent présenter des vitesses de retrait ainsi que des coefficients de dilatation thermique proches de ceux du matériau commercial pour éviter tout problème de délamination et de contrainte au moment du cofrittage. Les problèmes d'adhésion et de diffusion doivent être également étudiés.

### 3. Améliorations possibles de la technologie LTCC

Pour rendre la technologie LTCC plus fonctionnelle, il est important de développer de nouveaux matériaux diélectriques et magnétiques possédant des permittivités et perméabilités élevées. Ces matériaux doivent être compatibles avec les matériaux LTCC existants ainsi qu'avec les encres de sérigraphie à base d'argent qui sont utilisées pour les pistes conductrices, les plans de masse et les vias.

#### 31. Augmentation de la capacité

L'amélioration des performances d'un condensateur implique dans certains cas une capacité surfacique maximale.

Celle-ci, exprimée en  $\text{pF}/\text{mm}^2$ , est déduite de la formule :  $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e}$ .

Il existe deux possibilités pour accroître la capacité surfacique d'un condensateur : réduire l'épaisseur de diélectrique et/ou utiliser un matériau ayant une permittivité élevée. Par souci de miniaturisation, la surface de l'électrode doit être minimisée.

La technologie LTCC actuelle résulte de l'empilement d'alumine vitreuse et d'électrodes en argent. En considérant que l'épaisseur d'une bande frittée est de  $95 \mu\text{m}$ , les valeurs de capacité surfacique sont faibles, soit  $0,7 \text{ pF}/\text{mm}^2/\text{couche}$  (Figure 1-15.A).

En réduisant l'épaisseur de diélectrique à  $20 \mu\text{m}$  (épaisseur après frittage obtenue pour des encres), les valeurs de capacités sont multipliées par 5, soit  $3,5 \text{ pF}/\text{mm}^2/\text{c}$  (Figure 1-15.B).

En insérant un diélectrique à forte permittivité ( $\epsilon_r = 400$ ) sous la forme de bandes coulées d'épaisseur  $95 \mu\text{m}$ , on arrive à des capacités de  $37 \text{ pF}/\text{mm}^2/\text{c}$  (Figure 1-15.C).

Enfin, l'insertion d'un diélectrique de permittivité 400 et d'épaisseur  $20 \mu\text{m}$  permet l'obtention de capacités de  $177 \text{ pF}/\text{mm}^2/\text{c}$  (Figure 1-15.D).

L'insertion d'un diélectrique à forte permittivité et de faible épaisseur est donc la solution pour augmenter la capacité du condensateur. Il faut toutefois travailler avec des épaisseurs suffisantes pour éviter de dégrader la précision sur la capacité.

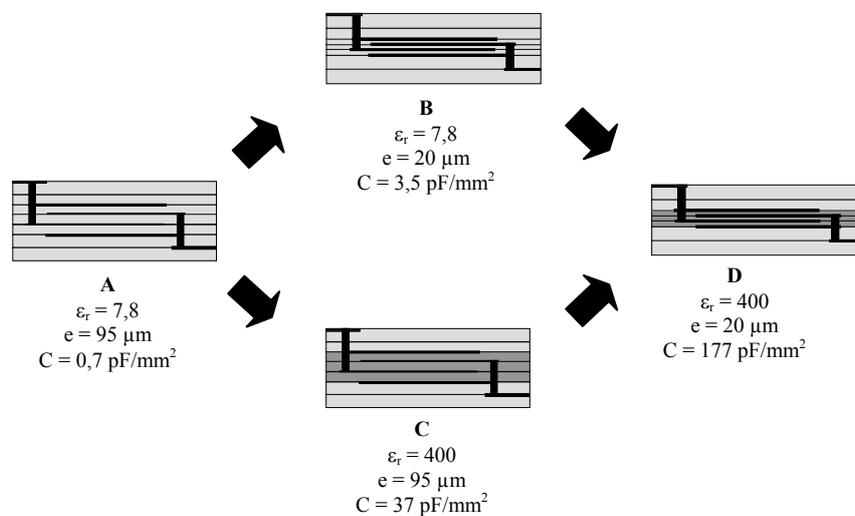


Figure 1-15 : Augmentation de la capacité surfacique dans la technologie LTCC.

Les différentes configurations possibles sont présentées en Figure 1-16. On peut imaginer l'insertion du matériau diélectrique sous forme de bandes avec les techniques dites « full high K layer » « High K inserts » et « High K confetti » ou sous forme d'encres avec la technique dite « High K print ». Cette dernière technique présente l'avantage de réduire l'épaisseur du diélectrique et donc d'augmenter la valeur de capacité. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients décrits dans les paragraphes suivants.

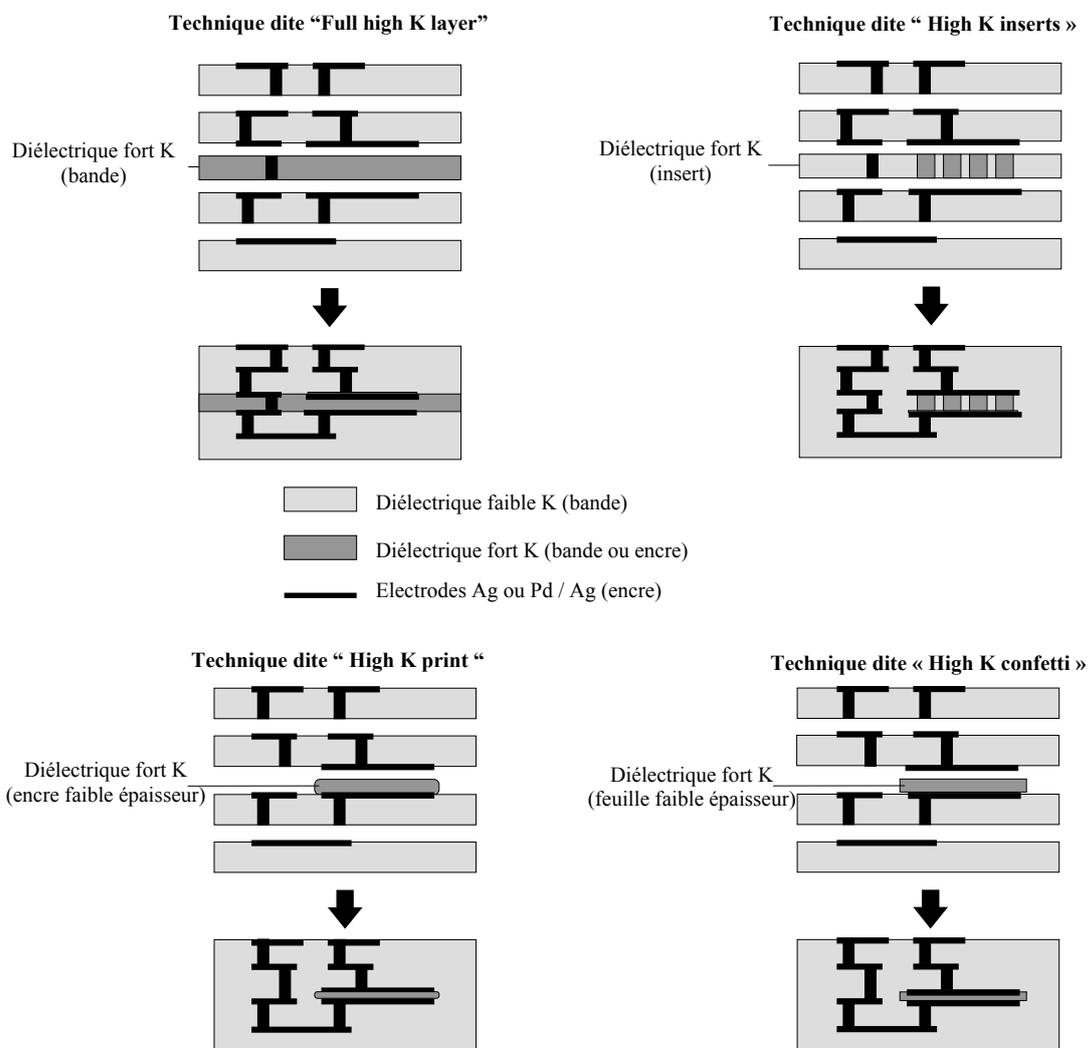


Figure 1-16 : Géométries envisageables pour l'insertion du diélectrique fort K [ber] :  
 1<sup>ère</sup> ligne : (à gauche) Full high K layer - (à droite) High K inserts.  
 2<sup>ème</sup> ligne : (à gauche) High K print - (à droite) High K confetti.

### 311. Technique dite « full high K layer »

Dans la technique dite « Full high K layer », le matériau diélectrique à forte permittivité se présente sous forme de bandes ce qui permet d'avoir un contrôle sur l'épaisseur et d'éviter les risques de distorsion dans l'axe z. Cependant, la réalisation d'un empilement symétrique est obligatoire pour limiter les risques de déformations. Les inconvénients majeurs sont la capacité parasite et la distorsion importante dans le plan qui peut être évitée par la technique du zéro retrait en utilisant des bandes de céramique ne frittant pas comme support [rab]. Le retrait n'a alors lieu que dans l'épaisseur.

### 312. Technique dite « high K inserts »

Dans la configuration dite « high K inserts », le matériau diélectrique est inséré sous forme de disques par perforation. Le procédé d'insertion rend la méthode onéreuse et difficilement industrialisable (Figure 1-17). La faisabilité de cette méthode a cependant été démontrée lors du projet européen PIDEA IBCAR (Integration of Buried CAPacitor and Resistors in ceramic substrates). Les diélectriques faible et fort K se présentent sous forme de bandes. Après avoir perforé le diélectrique faible K, on procède au dépôt du diélectrique fort K. Une seconde perforation permet d'insérer le diélectrique fort K dans la bande faible K.

Cette technique présente l'avantage d'être précise en évitant les capacités parasites. Les inconvénients majeurs sont la faible valeur de capacité et la forte distorsion dans le plan.

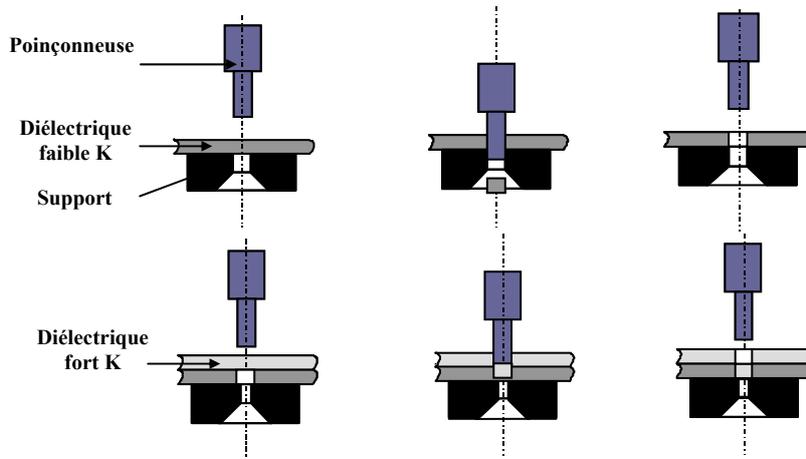


Figure 1-17 : Procédé d'insertion du diélectrique fort K par la technique High K inserts.

### 313. Technique dite « high K print »

La technique dite « high K print » est réalisée à partir d'encre déposée par sérigraphie, technique faisant l'objet d'une étude dans le *chapitre 4-paragraphe 4*. Ce procédé, à la fois simple et flexible, permet la réalisation de diélectrique de plus faible épaisseur (environ 20  $\mu\text{m}$  après frittage) entraînant des capacités plus élevées. Cependant, les difficultés de contrôle de l'épaisseur des encres engendrent des risques de court-circuit et des problèmes de distorsion dans l'épaisseur.

### 314. Technique dite « high K confetti »

La configuration dite « high K confetti » requiert l'utilisation de bandes de faible épaisseur (de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$  avant frittage) encore appelées feuilles ou confettis. Les valeurs de capacité sont donc élevées et l'insertion des bandes en des endroits bien localisés rend cette méthode très flexible. Cependant, cette technique est difficilement industrialisable de part la fabrication des feuilles de faible épaisseur et les appareillages spécifiques de découpe et de placement des confettis. Des problèmes de distorsion dans l'épaisseur sont également à craindre.

Le tableau 1-1 récapitule les avantages et les inconvénients des quatre méthodes [ber]. Les deux techniques dites « Full high K layer » et « High K print » facilement réalisables, sont les deux méthodes qui ont été choisies pour l'étude.

Techniques	diélectrique fort K forme & épaisseur avant frittage	Avantages	Inconvénients
« Full high K layer »	Bande e ~ 100 µm	- Procédé simple - Épaisseur régulière	- Distorsion dans le plan - Capacité parasite - Empilement symétrique
« High K inserts »	Bande sous forme de disque e ~ 100 µm	- Bonne précision - Pas de capacité parasite	- Distorsion dans le plan - Capacité faible - Difficile à industrialiser - Procédé onéreux
« High K print »	Encre e ~ 40 µm	- Faible e => ↑ capacité - Grande flexibilité - Procédé simple - Pas de capacité parasite	- Épaisseur non contrôlée - Risque de court-circuit - Distorsion dans l'épaisseur
« High K confetti »	Bande sous forme de confetti e ~ 40 µm	- Grande flexibilité - Précision élevée - Capacité élevée - Pas de capacité parasite	- Fabrication bande faible e - Difficile à industrialiser - Distorsion dans l'épaisseur

Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients des différentes techniques [ber].

Le choix du matériau diélectrique utilisé à très haute fréquence est guidé par la valeur de permittivité mais aussi des pertes diélectriques aux fréquences d'utilisation et la stabilité de la permittivité avec la température. Toutes ces propriétés font l'objet d'une présentation dans le chapitre 2.

Classiquement, à très haute fréquence, on trouve trois familles de diélectriques suivant la valeur de la permittivité relative :

- inférieure à 30 avec des facteurs de mérite supérieurs à 200000 GHz, propriété définie dans le *chapitre 2 - paragraphe 12*.
- comprise entre 30 et 40 avec des facteurs de mérite entre 50000 et 100000 GHz.
- comprise entre 80 et 90 avec des facteurs de mérite de l'ordre de 5000 GHz.

On remarque que plus la permittivité augmente, plus le facteur de mérite diminue. Il s'agit donc de trouver un compromis entre une permittivité élevée et des propriétés diélectriques convenables. En extrapolant cette tendance, on peut estimer qu'un matériau ayant une permittivité de 400 devrait présenter un facteur de mérite environ égal à 30 GHz.

Comme nous le verrons dans le chapitre 2, le matériau  $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  présente pour une permittivité d'environ 400, un facteur de mérite pouvant atteindre 600 GHz [leb]. C'est une composition originale en ce sens où elle pourrait être utilisée comme condensateurs de filtrage et de découplage.

### 32. Introduction de propriétés magnétiques

Dans les modules LTCC fonctionnant dans la gamme des radiofréquences ( $f > 900$  MHz), la fonction inductance est réalisée simplement à l'aide d'une piste métallique déposée directement sur le diélectrique. L'inductance la plus simple peut être obtenue en déposant une spire carrée ou circulaire (Figure 1-18).

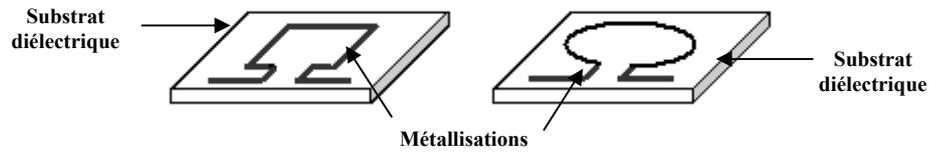


Figure 1-18 : Inductances planaires simples :  
(à gauche) spirale carrée - (à droite) spirale circulaire.

Comme la capacité pour les condensateurs multicouches, il est possible d'augmenter l'inductance qui en considérant une structure magnétique fermée de section  $S_m$ , de longueur magnétique  $\ell_m$ , de perméabilité  $\mu_r$ , de perméabilité du vide  $\mu_0$  et constituée de  $N$  spires, est définie par la relation suivante :

$$L = N^2 \cdot \mu_0 \mu_r \cdot \frac{S_m}{\ell_m}$$

Il existe deux possibilités pour accroître la valeur de l'inductance, en augmentant le nombre de spires et/ou en insérant un matériau magnétique.

Augmenter le nombre de spires conduit soit à empiler des spires sur plusieurs niveaux comme dans la technologie des inductances multicouches CMS, soit à réaliser des formes spirales comme dans le cas des structures dites « planar ». On doit alors prévoir une connexion à l'intérieur de l'inductance, soit en réalisant un contact filaire « wire bonding » (Figure 1-19), soit en faisant un via permettant ainsi une reprise du contact sur la face arrière du substrat (Figure 1-20).

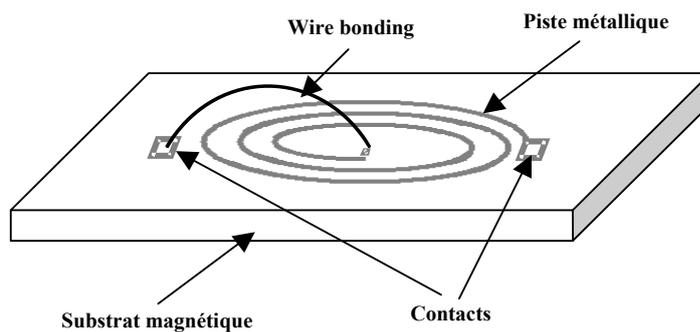


Figure 1-19 : Inductance planaire spirale avec connexion filaire (wire bonding).

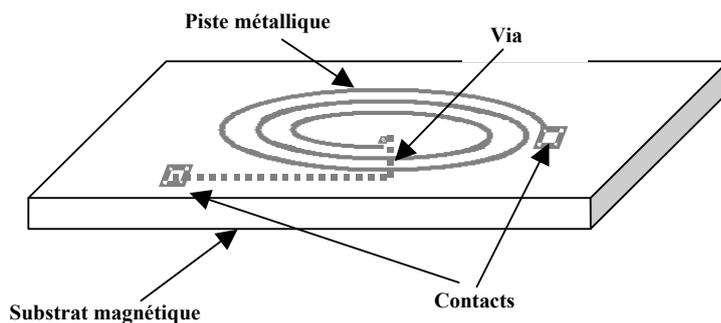


Figure 1-20 : inductance planaire spirale avec connexion en face arrière (via).

Dans le cas d'une structure planaire, l'augmentation de l'inductance grâce à l'apport d'une couche magnétique reste limitée. On montre que quelle que soit l'épaisseur et la perméabilité de la couche, le gain sur l'inductance ne dépasse jamais un facteur 2 [was]. La raison en est que les effets démagnétisants sont prépondérants. Pour contourner ce problème, il faut fermer la structure magnétique en recouvrant par exemple la piste métallique avec une couche de matériau magnétique [gam]. Cela revient à noyer le bobinage dans le ferrite comme dans le cas des inductances multicouches de type MLCI (Figure 1-21).

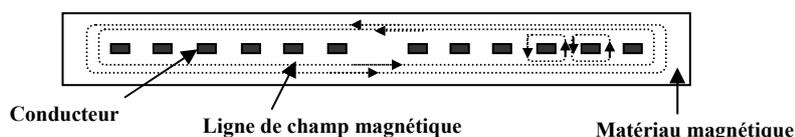


Figure 1-21 : Vue en coupe d'une inductance spirale noyée dans une couche magnétique.

Le choix du matériau magnétique est guidé par la fréquence de fonctionnement et par les caractéristiques électriques souhaitées. Pour réaliser un filtre LC sélectif, on recherchera un matériau magnétique faibles pertes tandis que pour un filtre de mode commun (filtrage de signaux parasites), on cherchera à maximiser l'impédance du composant sans se soucier des pertes. Les inductances multicouches en ferrite NiZnCu ont d'ailleurs été principalement développées pour ce type de filtrage ce qui explique leurs faibles coefficients de surtension.

Comme nous le verrons dans le *chapitre 3*, la perméabilité des ferrites dépend de la fréquence et finit par chuter pour tendre vers 1 à très haute fréquence. Si on désigne par  $f_1$  la fréquence limite à laquelle les pertes magnétiques apparaissent ( $\tan\delta_\mu > 10^{-2}$ ), on a la relation empirique  $\mu_s \cdot f_1 \approx 2$  à 3 GHz suivant la nature du ferrite. La limite de la zone « faibles pertes » des ferrites spinelles NiZnCu se situe à environ 300 MHz [wan]. Pour obtenir des coefficients de surtension élevés à très haute fréquence, il est préférable d'utiliser des ferrites de structure hexagonale (hexaferrites), plus particulièrement les hexaferrites de cobalt de type Z de formule  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . L'inconvénient majeur est que leur température de frittage usuelle se situe aux alentours de 1200°C ce qui rend impossible leur cofrittage avec l'argent. Une solution consiste alors à substituer le cobalt en partie par du cuivre et à ajouter un oxyde fondant pour favoriser leur frittage à plus basse température [zha]. La température de frittage peut ainsi être abaissée vers 900°C pour des perméabilités comprises entre 3 et 6. Les fréquences maximales d'utilisation sont alors comprises entre 400 et 600 MHz.

Les ferrites NiZnCu peuvent être utilisés à bas niveau de puissance pour réaliser des filtres sélectifs ou des filtres de mode commun mais aussi à fort niveau de puissance dans les convertisseurs d'énergie. Leurs faibles pertes à induction élevée et à haute fréquence en font de sérieux candidats pour l'intégration des inductances et des transformateurs dans les alimentations à découpage (cf. *chapitre 3*). De plus, leur aptitude à être cofrittés avec de l'argent ouvre des perspectives de fabrication collective bas coût.

L'objectif principal de ce travail de thèse concernant les matériaux magnétiques est l'optimisation de ferrites à basse température de frittage pour des applications de puissance à haute fréquence. A partir des formulations NiZnCu développées au laboratoire, nous avons cherché à diminuer la température de frittage pour les rendre compatibles des encres à base d'argent sans dégrader leurs performances.

Avant de revenir au chapitre 3 sur les ferrites, nous allons détaillés dans le chapitre suivant l'étude d'un matériau diélectrique à basse température de frittage.

#### 4. Références bibliographiques

- [ber] **J. P. Bertinet**, Buried C in LTCC, *présentation interne powerpoint*, 10/10/02.
- [cah] **Cahn R.W., Haasen P & Kramer E.J.**, *Material science & technology, Vol.17A, in processing Ceramics (Vol. Ed. Brook, R.J.)*.
- [cer] site de **Ceramtec** : <http://www.ceramtec.com>.
- [dup] site de **Dupont** : <http://www2.dupont.com>.
- [esl] site de **ESL** : <http://www.electroscience.com>.
- [fer] site de **Ferro** : <http://www.ferro.com>.
- [gam] **E. Gamet & al.**, Simulation of the contribution of magnetic films on planar inductors characteristics, *JMMM* 288, 2005, pp 121-129.
- [han] *Handbook of chemistry and physics*, 66<sup>th</sup> edition, CRC press (1985-1986).
- [her] site de **Heraeus** : <http://www.heraeus-th.com>.
- [how] **G.N. Howatt, R.G. Breckenridge & J.M. Brownlow**, *Fabrication of thin ceramic sheet for capacitors*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 [8] 237-242, 1947.
- [lag] **A. Lagrange**, *Techniques de l'ingénieur sur les condensateurs, traité d'électronique*.
- [leb] **R. Lebourgeois, M. Paté, S. Duguey**, *Céramique diélectrique à basse température de frittage ayant une permittivité élevée et des pertes faibles pour applications radiofréquences*, E-repository, réf. TPI : 250381, (2005).
- [led] **S. Le Dren**, *Elaboration de couches épaisses piézoélectriques déposées sur des substrats pour des applications microtechniques*, thèse de l'INSA de Lyon, soutenue le 20/09/2000.
- [mis] **R.E. Mistler, E.R. Twiname**, *Tape casting theory and practice*, The American Ceramic Society 2000.
- [mor] **A. Morell Bednarick, M. Paté**, *Procédé de fabrication de structures multicouches céramique à base de poudre céramique présentant une surface spécifique optimisée*, Brevet N° 02 12810, dépôt le 15/10/02.
- [mur1] site de **Murata** : <http://www.murata.com>.
- [mur2] **Brevet U.S. 4,543,553**.
- [ntk] site de **NTK** : <http://www.ntktech.com>.
- [pic] **S. Pichon**, *Modélisation de systèmes magnétiques, rapport de stage*, Ecole des Mines de Nancy (Fev à juin 1999).
- [rab] **T. Rabe, W.A. Schiller, T. Hochheimer, C. Modes & A. Kipka**, *Zero shrinkage of LTCC by self-constrained sintering*, *J. Appl. Ceram. Technol.*, 2 [5] 374-382 (2005).
- [tak] **M. Takeya.**, *Jap. Elec. Eng.* 38, (déc 1986).
- [wan] **X. Wang & al.**, *Formula and preparation method for multilayer chip inductor material used in very high frequency*, Brevet US 6695972 B2, 24 février 2004.
- [was] **Waseem A. Roshen**, *Effect of finite thickness of magnetic substrate on planar inductor*, *IEE Trans. Mag.*, vol. 26, n°1, jan. 1990, pp 270-275.
- [zha] **H. Zhang & al.**, *Low temperature sintering and electromagnetic properties of copper modified Z-type hexaferrite*, *JACS* 85, 5, 2002, pp 1180-1185.

## ***Sommaire du chapitre 2 :*** ***Etude d'une céramique diélectrique à basse température de frittage***

<b>1. Rappel sur les propriétés diélectriques .....</b>	<b>31</b>
11. Permittivité relative ( $\epsilon_r$ ou K).....	31
111. Polarisation spontanée, Susceptibilité [ <i>ber</i> ].....	32
112. Origine des contributions à la polarisation.....	33
113. Comportement en fréquence de la constante diélectrique [ <i>lan</i> ] [ <i>jon</i> ].....	35
12. Pertes diélectriques.....	36
121. Définition .....	36
122. Origine des pertes diélectriques [ <i>mag</i> ] [ <i>wer</i> ].....	37
13. Stabilité de la permittivité en fonction de la température .....	38
<b>2. Choix du matériau diélectrique .....</b>	<b>39</b>
21. Etat de l'art des matériaux diélectriques à basse température de frittage .....	39
22. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .....	40
221. Structure cristallographique .....	40
222. Etat de l'art .....	42
<b>3. Diminution de la température de frittage dans le système <math>\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3</math>.....</b>	<b>46</b>
31. Etude préliminaire .....	46
32. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .....	48
321. Etude de la formation de la phase .....	48
322. Etude de la densification .....	50
3221. Frittage par la méthode conventionnelle .....	50
3222. Frittage par pressage à chaud .....	51
323. Mesures diélectriques.....	52
3231. Mesures à basse fréquence .....	52
3232. Mesures en hyperfréquences .....	52
3233. Mesures en température .....	53
33. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ avec ajout de CuO.....	53
331. Etude de la formation de la phase .....	54
332. Etude de la densification .....	56
333. Mesures diélectriques.....	56
3331. Mesures à basse fréquence .....	56
3332. Mesures en hyperfréquences .....	57
3333. Mesures en température .....	60

34. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ avec ajouts de $\text{CuO}$ et $\text{V}_2\text{O}_5$ .....	61
341. Etude de la formation de la phase .....	61
342. Etude de la densification .....	63
343. Mesures diélectriques .....	65
3431. Mesures à basse fréquence .....	65
3432. Mesures en hyperfréquences .....	65
3433. Mesures en température .....	66
35. Conclusion sur l'abaissement de la température de frittage.....	66
<b>4. Stabilisation de la permittivité en température dans le système ANT .....</b>	<b>68</b>
41. Effet des substitutions au lithium .....	68
411. Etude de la formation de la phase .....	68
412. Etude de la densification .....	69
413. Mesures diélectriques .....	70
42. L'approche composites .....	71
421. Choix des compositions .....	73
422. Réalisation des composites.....	73
423. Conditions de frittage .....	74
424. Propriétés diélectriques .....	74
425. Analyses Auger .....	75
43. Conclusion sur l'optimisation de $\tau_g$ .....	77
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>78</b>
<b>6. Références bibliographiques .....</b>	<b>80</b>

## Chapitre 2 : Etude d'une céramique diélectrique à basse température de frittage

L'intégration de condensateurs de découplage et de filtrage dans les modules radio et hyperfréquence nécessite l'utilisation d'un matériau diélectrique ayant des propriétés diélectriques optimisées jusqu'à 3 GHz. Une forte permittivité sera exigée pour le condensateur de découplage alors que des pertes faibles et une stabilité de la permittivité en température seront à considérer pour le condensateur de filtrage.

En vue de l'intégration dans des structures de type LTCC, le matériau doit également densifier à basse température et être cofrifiable avec des métallisations en argent et le matériau LTCC à base d'alumine. Ce second chapitre est consacré à l'étude de ce matériau diélectrique à basse température de frittage.

Le premier paragraphe s'attache à définir les trois propriétés diélectriques pertinentes pour les applications, à savoir la permittivité relative, les pertes diélectriques et la stabilité de la permittivité en température.

Le second paragraphe débute par l'établissement d'un cahier des charges des caractéristiques visées pour le matériau diélectrique. Une forte permittivité, de faibles pertes diélectriques et une basse température de frittage sont des exigences requises pour le matériau diélectrique. Un état de l'art des diélectriques à basse température de frittage existants est tout d'abord établi avant d'introduire le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (ANT) choisi pour l'étude.

Les troisième et quatrième paragraphes sont entièrement dédiés à l'étude et l'optimisation du système  $\text{Ag}_x\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ . Deux axes majeurs sont envisagés : la diminution de la température de frittage avec les ajouts de  $\text{CuO}$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans le troisième paragraphe et la stabilisation de la permittivité en température avec l'effet des ajouts de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et le matériau composite dans le quatrième paragraphe.

### 1. Rappel sur les propriétés diélectriques

Dans ce premier paragraphe, on s'attachera à définir les trois grandeurs physiques qui caractérisent le matériau diélectrique à faible température de frittage : la permittivité relative  $\epsilon_r$ , les pertes diélectriques  $\tan\delta_\epsilon$  et le coefficient  $\tau_\epsilon$  qui caractérise la stabilité de la permittivité en température.

#### 1.1. Permittivité relative ( $\epsilon_r$ ou K)

La permittivité  $\epsilon$  d'un milieu linéaire et isotrope est définie par :  $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$  avec  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ ,  $\vec{E}$  le champ électrique et  $\vec{D}$ , le déplacement électrique.

Dans le vide,  $\epsilon = \epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \text{F.m}^{-1}$

d'où le nom de permittivité relative, ou constante diélectrique, qui est donné à  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ .

La permittivité relative  $\epsilon_r$ , également notée K, a été introduite afin d'obtenir une grandeur indépendante de tout système d'unité. Bien qu'étant sans dimension, la permittivité relative dépend notamment de la température, de la tension appliquée et de la fréquence.

La capacité d'un condensateur est proportionnelle à cette grandeur. Dans le cas d'un condensateur plan, la capacité est égale à :

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{S}{e} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$$

avec Q, la charge électrique totale exprimée en coulomb.

V, la tension appliquée en volt.

$\epsilon_0$ , la permittivité du vide en  $F.m^{-1}$ .

$\epsilon_r$ , la permittivité relative du matériau, sans dimension.

e, l'épaisseur du diélectrique en m.

La permittivité relative tient son origine dans l'existence du phénomène de polarisation au sein des matériaux diélectriques, phénomène expliqué dans les paragraphes suivants.

### 111. Polarisation spontanée, Susceptibilité [ber]

Les propriétés des diélectriques peuvent être interprétées à l'échelle macroscopique par la présence en volume d'une polarisation, parfois permanente, mais le plus souvent induite par le champ électrique. Dans un matériau diélectrique linéaire, la polarisation et le champ électrique sont liés par la relation suivante :  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$

$\chi_e$  est la susceptibilité électrique (nombre sans dimension).

Dans le cas de matériaux non isotropes,  $\chi_e$  est un tenseur qui permet de rendre compte de l'anisotropie de la matière, liée soit à la structure cristalline, soit à un paramètre extérieur (échantillon polarisé).

On définit le vecteur « Déplacement Electrique »  $\vec{D}$  comme la somme du champ électrique et de la polarisation par la relation suivante :  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$

La permittivité  $\epsilon$  d'un milieu linéaire et isotrope est définie en fonction du champ macroscopique  $\vec{E}$  par :  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  avec  $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e)$

Dans le vide,  $\epsilon = \epsilon_0$  et la permittivité relative, ou constante diélectrique,  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , soit  $\epsilon_r = 1 + \chi_e$ .

Sous l'application d'un champ électrique variable, le diélectrique peut présenter une polarisation qui ne suit pas instantanément le champ électrique. La constante diélectrique devient alors dépendante de la fréquence (appelé phénomène de dispersion) et on observe également une absorption et une dissipation de l'énergie dans le milieu, phénomène à associer aux pertes diélectriques. Les formules précédentes restent valables à la différence que la susceptibilité et la permittivité deviennent des grandeurs complexes dépendantes de la température et de la fréquence.

On a alors,  $\chi^* = \chi' - i\chi''$  et  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$

Aux parties réelles ( $\epsilon'$ ,  $\chi'$ ) et imaginaires ( $\epsilon''$ ,  $\chi''$ ) de ces grandeurs sont associées respectivement les phénomènes de dispersion et de dissipation d'énergie.

## 112. Origine des contributions à la polarisation

Dans un matériau, le phénomène de polarisation résulte de l'apparition de moments dipolaires sous l'action d'un champ électrique extérieur. La conséquence est le déplacement du centre de gravité des charges positives par rapport à celui des charges négatives. Ce déplacement est considéré faible dans le cas des matériaux diélectriques en raison des électrons fortement localisés.

La compréhension des propriétés électriques dans le matériau passe par la connaissance de l'origine des contributions à la polarisation. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action d'un champ électrique variable.

La polarisation totale  $P$  se décompose en cinq contributions, schématisées par la Figure 2-1 :  $P = P_e + P_i + P_d + P_s + P_{int}$ ,

- Avec
- $P_e$ , la polarisabilité électronique
  - $P_i$ , la polarisabilité ionique
  - $P_d$ , la polarisabilité dipolaire ou orientationnelle
  - $P_s$ , la polarisabilité de charge d'espace
  - $P_{int}$  la polarisabilité interfaciale

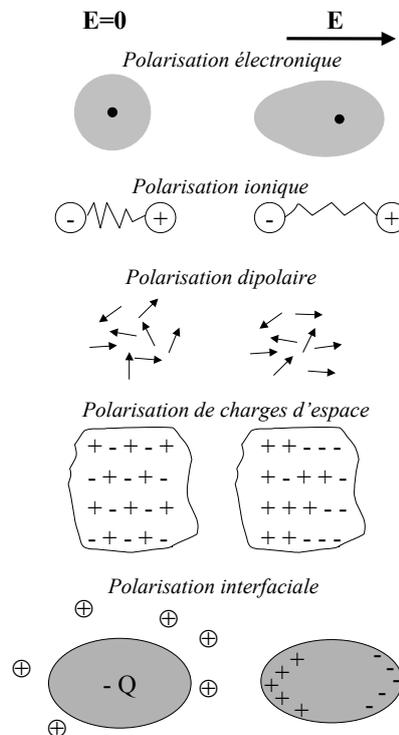


Figure 2-1 : Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation d'après [kin].

**La polarisation électronique** provient de la déformation du nuage électronique des atomes. Elle se manifeste à basse fréquence et ne peut plus suivre le champ oscillant à partir de  $10^{17}$  Hz environ.

**La polarisation ionique** est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Comme la polarisation électronique, elle intervient à basse fréquence et disparaît à partir de  $10^{17}$  Hz environ.

Egalement appelée polarisation de Debye, la **polarisation orientationnelle ou dipolaire** est due à l'orientation des dipôles permanents dans le champ électrique. Cette polarisation, peu rencontrée dans les céramiques, n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à  $10^8$  Hz.

On peut assimiler à ce mécanisme la contribution de certains complexes de défauts chargés, par exemple la formation d'une paire de Schottky par association d'une lacune d'oxygène et d'une lacune cationique.

Les charges d'espace, de mobilités réduites, peuvent être des porteurs qui ne se sont pas recombinaés aux électrodes ou encore des impuretés piégées dans la céramique, par exemple aux joints de grains. **La polarisation de charges d'espaces** n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à  $10^3$  Hz.

**La polarisation interfaciale** apparaît dans des céramiques hétérogènes présentant des variations de résistivité; par exemple, une céramique composée de grains semi-conducteurs séparés par des joints de grains isolants. Dans le modèle de Maxwell-Wagner, le grain est associé à une résistance série faible  $R_g$  et le joint de grain à une forte résistance  $R_j$  en parallèle avec une capacité  $C_j$  (Figure 2-2).

Pour  $\omega \ll 1/R_g C_j$ , le matériau fonctionne comme un diélectrique.

Pour  $\omega \approx 1/R_g C_j$ , la résistance série du grain n'est plus négligeable, la céramique présente alors une relaxation associée à un maximum de pertes diélectriques.

La Figure 2-3 illustre la dépendance en fréquence des différentes contributions à la polarisabilité et par conséquent à la permittivité. Dans le domaine des hyperfréquences, on notera que la constante diélectrique provient presque uniquement de la polarisabilité électronique et ionique.

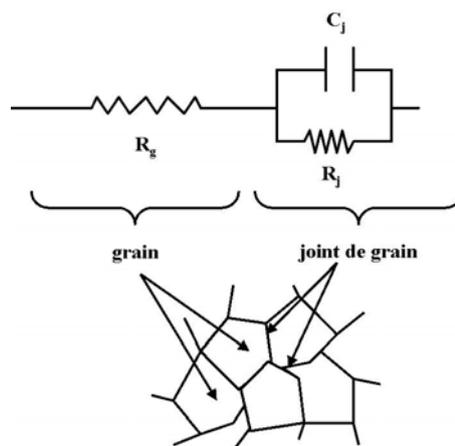


Figure 2-2 : Modèle de Maxwell-Wagner.

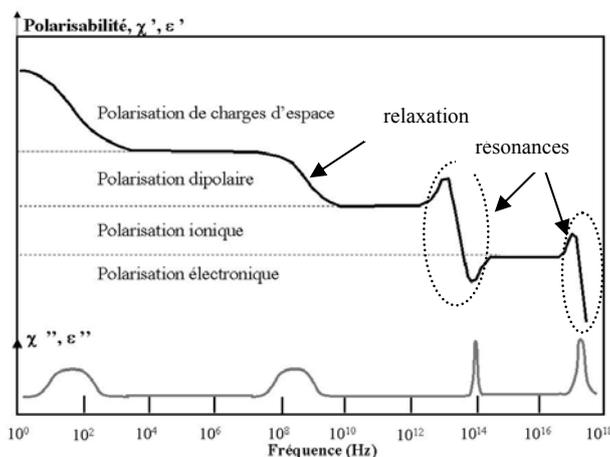


Figure 2-3 : Dépendance en fréquence des différentes contributions à la polarisation. Conséquences sur le comportement en fréquence de la susceptibilité et de la permittivité complexe, d'après [kin] [kaz].

### 113. Comportement en fréquence de la constante diélectrique [lan] [jon]

En fonction du temps, la relation entre le déplacement  $\vec{D}(t)$  et le champ électrique  $\vec{E}(t)$  peut être décrite par :

$$D(t) = \varepsilon_0 E(t) + \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau$$

La réponse  $D(t)$  est assimilée à une superposition de réponses qui sont produites à des instants antérieurs  $\tau$  au temps de l'observation  $t$ .

La fonction  $f(\tau)$  est finie pour toutes les valeurs de son argument, y compris pour  $\tau = 0$ . Aux instants suffisamment antérieurs, les valeurs de  $E(t)$  ne peuvent influencer sur les valeurs de  $D(t)$ . Le mécanisme physique à la base de cette relation est l'établissement de la polarisation électrique. Par conséquent, l'intervalle des valeurs dans lequel la fonction  $f(\tau)$  est différente de zéro est de l'ordre de grandeur du temps de relaxation qui caractérise la vitesse du processus de polarisation.

En appliquant la transformée de Fourier à la relation précédente, on arrive à la permittivité complexe dans l'espace des fréquences :

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

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

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

Plus connues sous le nom de Kramers-Kronig, ces équations montrent qu'une variation de permittivité en fonction de la fréquence est forcément associée à des pertes.

La réponse diélectrique est caractérisée par le fait que les pertes diélectriques deviennent importantes uniquement dans certaines gammes de fréquences (Figure 2-3).

En tenant compte de ces relations et des équations qui régissent le mouvement des charges dans le matériau, le comportement de la susceptibilité en fonction de la fréquence se traduit par trois modèles :

-  $\omega = 0$ ,

à fréquence nulle, il peut exister de la conductivité dans le matériau.

- *Relaxation de type Debye* :  $\chi^* = \chi' - j\chi'' = \Delta\chi / (1 + j\omega\tau)$ ,  
correspondant aux phénomènes de polarisation  $P_d$  et  $P_s$ .

La suppression brutale du champ électrique entraîne l'apparition d'une relaxation diélectrique. Le temps nécessaire pour que le matériau retourne dans son état de désordre de départ est appelé temps de relaxation  $\tau$ .

- *Résonance à la fréquence  $\omega_0$*  :  $\chi^* = \chi' - j\chi'' = \Delta\chi / ((\omega_0 + j\omega\tau)^2 - \omega^2)$ ,  
correspondant aux processus de polarisation  $P_e$  et  $P_i$ .

Les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements sont considérées comme des oscillateurs harmoniques amortis. Les dispersions associées à ces déplacements localisés de charges présentent un caractère de résonance.

## 12. Pertes diélectriques

Dans ce paragraphe, nous allons définir les relations faisant intervenir les pertes ainsi que leur origine.

### 121. Définition

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie qui est dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [*mag*] [*kit*]. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel et le schéma équivalent (Figure 2-4). Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

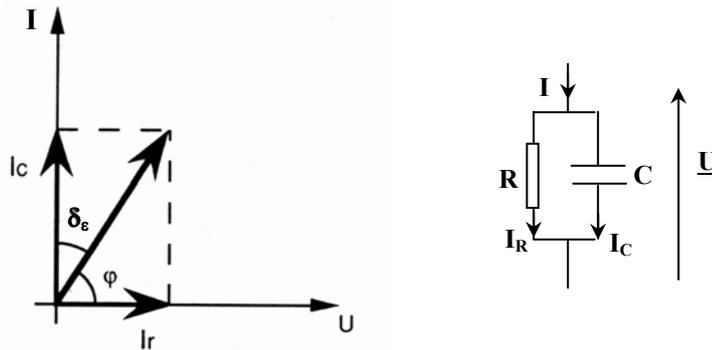


Figure 2-4 : Diagramme de Fresnel (à gauche) - schéma équivalent (à droite).

D'après le diagramme de Fresnel, on a  $\tan \delta_\epsilon = \frac{I_R}{I_C}$

D'après le schéma équivalent, on a bien :  $\vec{I} = \vec{I}_R + \vec{I}_C$

$$\underline{U} = R \cdot \underline{I}_R \quad \underline{U} = \frac{1}{j\omega C} \cdot \underline{I}_C$$

On a donc :  $\tan \delta_\epsilon = \frac{U/R}{U \cdot C \cdot \omega} = \frac{1}{R \cdot C \cdot \omega}$

Dans le cas d'un dipôle idéal,  $R$  tend vers l'infini et le schéma équivalent n'est plus représenté que par une capacité.

Les pertes diélectriques d'un condensateur sont donc caractérisées par la tangente de l'angle des pertes  $\delta_\epsilon$ . Pour des pertes très faibles,  $\tan \delta_\epsilon \approx \cos \varphi$ .

Il est à noter que les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté  $Q_\epsilon$ , est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q_\epsilon = \frac{1}{\tan \delta_\epsilon}$$

On définit également le facteur de mérite par le produit  $Q_\epsilon \cdot f$  qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de mesure. Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence dans le domaine des hyperfréquences, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelle que soit la fréquence [*mag*]. En pratique, le produit  $Q_\epsilon \cdot f$  est considéré comme une constante pour des fréquences supérieures à 5 GHz.

## 122. Origine des pertes diélectriques [mag] [wer]

A basses fréquences, les pertes diélectriques sont associées à la polarisation de charges d'espace (pertes par conductivité) et à la polarisation dipolaire (Figure 2-3).

Aux fréquences des micro-ondes, seule la polarisation ionique est responsable des pertes alors que dans la gamme des térahertz ( $10^{12}$  Hz), les polarisations électronique et ionique sont responsables des résonances. Cet écart de fréquence (3 gammes) n'influe pas que sur la partie réelle de la permittivité. Pour la partie imaginaire qui croît régulièrement avec la fréquence, ce comportement peut être expliqué comme une sous-structure du spectre infrarouge. En effet, celui-ci comporte d'une part des raies d'absorption principales correspondant aux phonons optiques transverses, d'autre part des raies secondaires qui sont liées à des interactions additives ou soustractives entre les différentes branches de phonons. Ces dernières contribuent aux pertes diélectriques.

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

La présence de défauts ponctuels tels que les dopants ou les impuretés, les lacunes, les paires de défauts (paire de Schottky ou de Frenkel) peut être la cause de *rupture de périodicité* dans le réseau. Ces défauts conduisent à des termes de diffusion de phonons ou à de l'atténuation.

Enfin, les *pertes extrinsèques* sont dues aux dislocations étendues, aux joints de grains, aux inclusions et aux phases secondaires dans les céramiques. Plusieurs causes sont à l'origine de ces pertes, les relaxations dipolaires des impuretés ( $P_d$ ), les relaxations des charges d'espace ( $P_s$ ), les relaxations dues aux déplacements des parois de domaines à  $90^\circ$  ou l'effet Maxwell-Wagner, phénomènes dus aux porteurs de charges présents aux interfaces.

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

$$\varepsilon'' \propto \varepsilon^x \quad (x = 2,5 \text{ à } 5)$$

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

### 13. Stabilité de la permittivité en fonction de la température

La stabilité de la permittivité en température exprime la variation relative de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température. Cette propriété diélectrique est définie comme suit :

$$\tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \times \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{d \ln(\varepsilon)}{dT}$$

La stabilité en température, exprimée en ppm/°C, sera définie dans la suite de l'étude entre - 25 et + 150°C par la relation suivante :

$$\tau_\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon_r}{\varepsilon_{20} \cdot \Delta T} \cdot 10^6 \quad \text{avec } \Delta\varepsilon_r = \varepsilon(150^\circ\text{C}) - \varepsilon(-25^\circ\text{C}) \quad \text{et } \Delta T = 150 + 25 = 175^\circ\text{C}$$

Cette formule s'applique dans le cas d'une variation de  $\varepsilon_r = f(T)$  strictement croissante ou décroissante entre - 25 et + 150°C (Figure 2-5 de gauche). Dans le cas d'une courbe non monotone (Figure 2-5 de droite) présentant une transition de type ferroélectrique-paraélectrique, il convient de définir deux valeurs de  $\tau_\varepsilon$  entre [- 25 ;  $T_{\varepsilon_r \max}$ ] et entre [ $T_{\varepsilon_r \max}$  ; + 150°C].

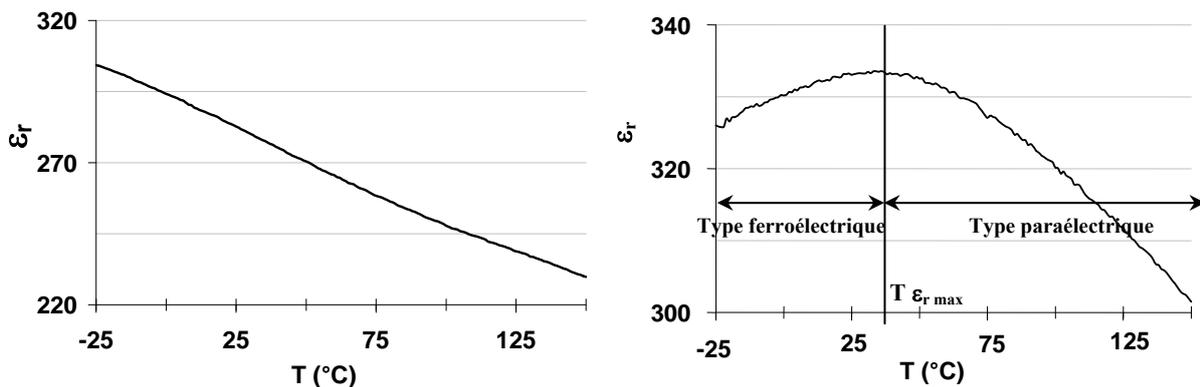


Figure 2-5 : Différentes géométries de courbes  $\varepsilon_r = f(T)$  entre - 25 et + 150°C :  
(à gauche) courbe monotone - (à droite) courbe en « cloche ».

## 2. Choix du matériau diélectrique

L'étude a débuté par une recherche bibliographique sur les matériaux à basse température de frittage existants. Le but est de pouvoir disposer d'un diélectrique pouvant servir à la fois à la réalisation des condensateurs de filtrage et de découplage dans les circuits de type LTCC.

Les performances requises pour le matériau sont donc multiples :

- une basse température de frittage, proche de 850 et 875°C, gamme de température exigée pour le frittage des bandes commerciales Dupont « DP 951 ».
- une permittivité relative élevée, de quelques centaines.
- de faibles pertes diélectriques ( $\tan\delta_\epsilon \leq 5.10^{-3}$  à 1,5 GHz, soit un produit  $Q_\epsilon.f \geq 300$  GHz).
- une stabilité de la permittivité avec la température doit également être prise en compte entre [- 25 ; + 150°C].

### 2.1. Etat de l'art des matériaux diélectriques à basse température de frittage

Les céramiques conventionnelles ont des températures de frittage très souvent supérieures à 1200°C. Il existe cependant des exceptions comme les matériaux à base de bismuth qui par la formation d'eutectique possèdent des températures de frittage relativement basses. Les systèmes Bi-Zn-Ta-O (BZT) ou encore Bi-Zn-Nb-O (BZN) permettent des densifications en deçà de 900°C [gan]. Des travaux antérieurs ont été menés au laboratoire sur deux compositions du système BZN. Les phases orthorhombique,  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$  et cubique,  $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$  densifient respectivement vers 875°C et 900°C. Les propriétés diélectriques en hyperfréquence sont indiquées dans le Tableau 2-1. La phase orthorhombique présente des pertes faibles, tandis que la phase cubique possède des pertes élevées dues au caractère « relaxor » de cette phase. Bien que présentant des propriétés intéressantes, la permittivité de ces deux compositions reste limitée (inférieure à 150).

Phase	Composition	Frittage	$\epsilon_r$ @ 3,5 GHz	$\text{Tan}\delta_\epsilon$ @ 3,5 GHz	$\tau_\epsilon$ en ppm/°C [-50; +115°C]
Orthorhombique	$\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$	875°C - 2 h - air	80	$10^{-3}$	+ 220
Cubique	$\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$	900°C - 2 h - air	150	$40.10^{-3}$	- 500

Tableau 2-1 : Caractéristiques diélectriques des BZN orthorhombique et cubique [gan].

Les oxydes diélectriques conventionnels présentent des températures de frittage élevées. L'ajout d'une phase fondante ou vitreuse peut être une solution pour abaisser les températures. L'alumine Dupont « DP 951 » utilisée comme matériau de base dans les structures LTCC en est un exemple. Ce matériau fait l'objet d'une étude dans le chapitre 4-paragraphe 2112. La phase vitreuse, constituée principalement de silice, de PbO et de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , contenue dans le matériau « DP 951 » permet un abaissement des températures de frittage de 1500 à 875°C. Ce matériau bien que présentant des pertes modérées, possède une permittivité trop faible (7,8 à 3 GHz) pour être utilisé comme diélectrique pour les condensateurs de découplage.

Les titanates de baryum-strontium notés BST présentent des températures de frittage conventionnelles de l'ordre de 1350°C [hu]. L'ajout de fondants, à base de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ , dans des proportions bien définies, permet des densifications dès 890°C, température encore un peu trop élevée pour envisager le cofrittage avec le matériau « DP 951 » et les encres d'argent. Ces matériaux possèdent des valeurs de permittivité et des pertes diélectriques élevées à 1 kHz mais n'ont pas été envisagés comme condensateur de découplage en raison des problèmes de vieillissement engendrés par l'utilisation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## 22. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$

Les solutions solides de type  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  ou **ANT** sont des formulations originales en ce sens où elles sont intermédiaires aux diélectriques de types I et II. Ces compositions ont été sélectionnées car elles présentent un bon compromis entre une permittivité élevée (de l'ordre de 400 à 1,5 GHz) et des pertes diélectriques faibles ( $Q_e \cdot f > 300$  GHz à 1,5 GHz). De plus, en jouant sur le rapport Nb/Ta, il est possible de faire varier la permittivité et de décaler les courbes  $\epsilon_r = f(T)$  vers les hautes ou basses températures.

Les matériaux ANT peuvent être de bons candidats à la fois pour la réalisation des condensateurs de filtrage et de découplage (*annexe A*). Les deux choses à déplorer sont la température de frittage élevée (supérieure à 1200°C) et la dépendance de la permittivité avec la température. La température de frittage peut être abaissée par l'ajout d'une aide au frittage, comme nous le verrons dans le *paragraphe 3*. La dépendance de la permittivité avec la température peut être réduite par la formation de matériaux composites, le *paragraphe 4* sera consacré à cette étude.

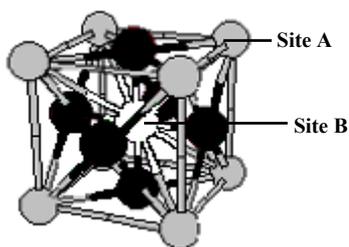
### 22.1. Structure cristallographique

Principalement, deux universitaires ont travaillé sur le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ , l'Institut slovène Jozef Stefan avec Valant & al. et l'université américaine de Pennstate avec Kim & al.. Trois compositions du système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  ont retenu leur attention (Tableau 2-2), pour  $x = 1/4, 1/2$  et  $3/4$ .

x	Formule brute	Appellation
1/4	$\text{AgNb}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$	ANT 13
1/2	$\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	ANT 22
3/4	$\text{AgNb}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	ANT 31

Tableau 2-2 : Symboles des formulations de type  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .

La structure cristalline du système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  est de type perovskite (Figure 2-6). Les atomes d'argent sont situés dans les sites A (en gris) et sont en coordinence 12. Les atomes de niobium et de tantale sont situés dans le site B (en blanc) et possèdent une coordinence égale à 6. Les atomes d'oxygène sont représentés en noir.



Eléments	Sites	Coordinance	Rayons ioniques (Å)
$\text{Ag}^+$	gris A	XII	1,48-1,56 [ <i>gro</i> ]
$\text{Nb}^{5+}$	blanc B	VI	0,64 [ <i>pas</i> ]
$\text{Ta}^{5+}$	blanc B	VI	0,64 [ <i>pas</i> ]
$\text{O}^{2-}$	noir		

Figure 2-6 : Structure perovskite et rayons ioniques du système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .

Suivant la valeur de  $x$ , les paramètres de maille changent légèrement [*val2*] (Tableau 2-3). La composition pour  $x = 0,5$  (ANT 22) a été étudiée par affinement de Rietvelt et est répertoriée dans la fiche JCPDS n° 01-089-7738. De structure monoclinique, cette formulation a pour groupe d'espace P/2m, le volume est de 60,61 Å<sup>3</sup> avec une densité théorique de 8,02 g.cm<sup>-3</sup>.

x	paramètres de maille
$0 < x < 0,4$	$a = c > b, \beta = 90^\circ$
$x = 0,5$	$a = 3,9236 \text{ \AA}$
	$b = 3,9259 \text{ \AA}$
	$c = 3,9302 \text{ \AA}$
	$\beta = 90,49^\circ$
$x > 0,5$	$a = b = c, \beta > 90^\circ$

Tableau 2-3 : Paramètres de maille dans le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  [val2].

En considérant que le volume est sensiblement le même quel que soit x, il est possible de déterminer les densités théoriques des compositions individuelles ANT 13 et 31 (Tableau 2-4).

Compositions	$M_{\text{molaire}} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$d_{\text{théorique}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
ANT 13	314,805	8,62
ANT 22	292,795	8,02
ANT 31	270,785	7,42

Tableau 2-4 : Masses molaires et densités théoriques de trois compositions individuelles du système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .

La Figure 2-7 présente les positions de Bragg de la phase  $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  tiré de la fiche JCPDS n°01-089-7738.

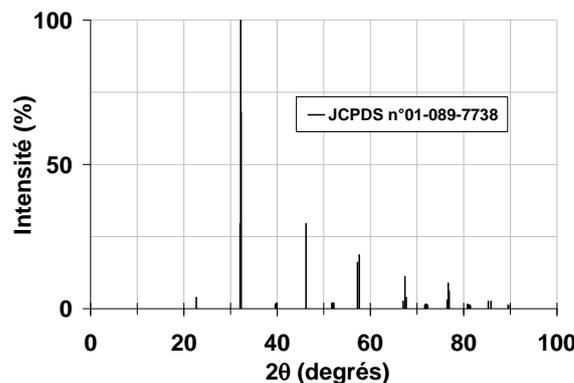


Figure 2-7 : Positions de Bragg de la phase  $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

Suivant le rapport Nb/Ta, les valeurs de permittivité relative en fonction de la température changent (Figure 2-8). Ainsi, entre 300 et 500 K la courbe de permittivité est croissante pour  $\text{AgNbO}_3$  et est décroissante pour  $\text{AgTaO}_3$ . Les accidents observés entre 600 et 700 K sont dus à des changements de structure cristallographique.

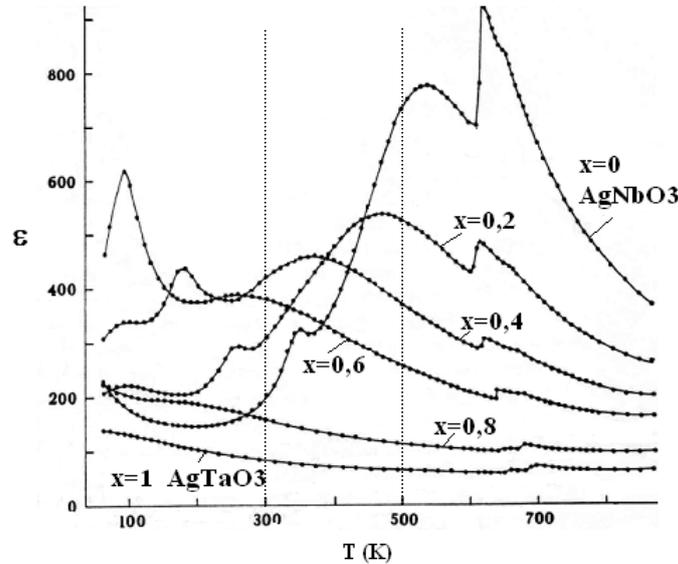


Figure 2-8 : Permittivité relative en fonction de la température dans le système  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  [kan].

### 222. Etat de l'art

En 1998, Valant & al. [vall] ont déposé un brevet sur des ANT citant en exemples quatre compositions (Tableau 2-5). Pour les trois premières formulations qui s'apparentent à la composition ANT 22, les auteurs ont fait varier les taux de niobium et de tantale. Pour la dernière composition, l'élément vanadium a été introduit sous forme d'oxyde pour 2/3 à la place du niobium et pour 1/3 à la place du tantale. Les mélanges d'oxydes étaient chamottés entre 1000 et 1150°C puis frittés entre 1150 et 1250°C sous  $\text{O}_2$ .

Compositions	Frittage	$\epsilon_r$ (1 GHz)	$Q_{1\text{ GHz}} / Q_{0.5\text{ GHz}}$	$\tau_f$ (ppm/°C) [-50;+50°C]
$\text{AgNb}_{0.52}\text{Ta}_{0.48}\text{O}_3$	1200°C - 10 h - $\text{O}_2$	375	> 500 / 1000	-70
$\text{AgNb}_{0.508}\text{Ta}_{0.492}\text{O}_3$		378	> 500 / 1000	0
$\text{AgNb}_{0.48}\text{Ta}_{0.52}\text{O}_3$		377	> 500 / 1000	80
$\text{AgNb}_{0.46}\text{Ta}_{0.48}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$		250	> 700 / 1400	0

Tableau 2-5 : Formulations revendiquées dans le brevet WO 98/03446 de Valant & al. [vall].

Ces quatre compositions présentent des permittivités élevées associées à des pertes faibles. Les valeurs du facteur de surtension données à 0,5 GHz semblent être extrapolées de celles données à 1 GHz en considérant que le produit  $Q_\epsilon \cdot f$  reste constant. La notation  $\tau_f$  représente la stabilité en température de la fréquence de résonance d'un résonateur diélectrique entre - 50 et + 50°C. Dans la publication, aucune formule ne définit précisément cette valeur mais on peut supposer que  $\tau_f = \frac{1}{2} \tau_\epsilon$  puisque  $\sqrt{\epsilon F \cdot D} = \text{constante}$ , ce qui explique les faibles valeurs mesurées. De plus, - 50 et + 50 couvre une gamme où la variation de permittivité est en cloche.

Dans leur brevet, les auteurs revendiquent une diminution de la température de frittage par la présence du vanadium. Pourtant, la composition  $\text{AgNb}_{0.46}\text{Ta}_{0.48}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$  a été frittée à la même température que les trois autres compositions, à savoir 1200°C pendant 10 h sous  $\text{O}_2$  (Tableau 2-5). La composition avec vanadium présente une permittivité et des pertes diélectriques plus faibles que pour les autres compositions.

En 1999, Valant & al. [val2.3] ont publié deux articles sur le système  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  pour  $0,46 < x < 0,54$ . Dans le premier article, ils font référence au rôle des excès de  $\text{Ag}_2\text{O}$  qui permettent de compenser l'éventuelle perte de cet oxyde par évaporation. Les différentes étapes de décomposition de l'ANT 22 sont présentées sur la Figure 2-9. La stabilité de la phase  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$  étant faible à  $1075^\circ\text{C}$ , cette composition est facilement transformée en une nouvelle phase  $\text{Ag}_8(\text{Nb,Ta})_{26}\text{O}_{69}$ .

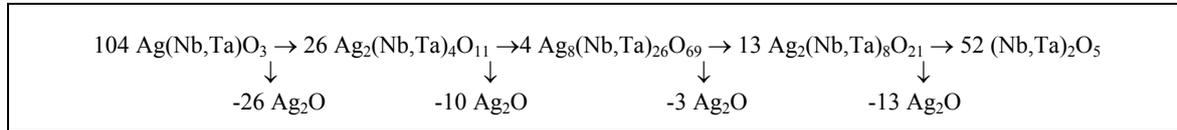


Figure 2-9 : Etapes de décomposition de l'ANT 22 par évaporation de  $\text{Ag}_2\text{O}$  [val2].

Valant & al. ont affirmé que des ajouts appropriés de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (10 % en mol) dans des conditions particulières de synthèse permettaient d'éviter la formation de phases secondaires. Les auteurs recommandent une précalcination à haute température ( $1200^\circ\text{C}$  sous air) des oxydes de niobium et de tantale puis un chamottage à plus basse température (entre  $1100$  et  $1050^\circ\text{C}$  pendant 10 heures sous  $\text{O}_2$ ) après ajout de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Un frittage sous  $\text{O}_2$  dans un espace confiné permet de limiter l'évaporation de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

En 2001, les mêmes auteurs ont étudié la dépendance en température de la permittivité [val4]. Ils ont montré qu'une variation du ratio Nb/Ta permettait de déplacer les courbes  $\epsilon_r = f(T)$  vers les hautes températures lorsque la composition était enrichie en niobium et vers les basses températures lorsque la composition était enrichie en tantale mais aucun effet n'était constaté sur la variation de la permittivité. Ainsi, les compositions enrichies en niobium présentent une valeur de  $\tau_\epsilon$  positive avec une courbe croissante dans la gamme  $[- 50 ; + 115^\circ\text{C}]$ . A l'inverse les compositions enrichies en tantale possèdent des valeurs de  $\tau_\epsilon$  négatives sur cette même plage de température. Les auteurs ont réussi à abaisser les valeurs de  $\tau_\epsilon$  en formant un matériau composite et en respectant des conditions de synthèse particulières. Ainsi, le matériau composé de 45 % en poids de  $\text{Ag}(\text{Nb}_{0,65}\text{Ta}_{0,35})\text{O}_3$  et de 55 % en poids de  $\text{Ag}(\text{Nb}_{0,35}\text{Ta}_{0,65})\text{O}_3$  a permis d'obtenir une valeur de  $\tau_\epsilon$  relativement faible (environ égale à  $40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  entre  $[- 20 ; + 100^\circ\text{C}]$ ) avec une permittivité de 430 et un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  à 1 GHz de 700 GHz. Les auteurs ont montré que la granulométrie des poudres doit être soigneusement contrôlée pour éviter la formation de la solution solide :  $\text{Ag}(\text{Nb}_{0,485}\text{Ta}_{0,515})\text{O}_3$ , composition présentant une valeur de  $\tau_\epsilon$  élevée de  $1675 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  entre  $[- 20 ; + 100^\circ\text{C}]$ .

La même année, Takeda & al. se sont intéressés aux propriétés ferroélectriques dans le système  $(\text{Ag}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  pour y compris entre 0 et 0,3 et x compris entre 0 et 0,8 [tak]. Les compositions ont été synthétisées à partir du mélange  $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$  précalciné à haute température ( $1200^\circ\text{C}$  pendant 20 h sous air) pour former la phase  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$ . Une seconde calcination à plus basse température ( $900$  et  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 h sous  $\text{O}_2$ ) a été réalisée après ajouts de  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  pour éviter l'évaporation de ces deux éléments. Les matériaux ont été frittés pendant 10 heures sous  $\text{O}_2$  entre  $960$  et  $1240^\circ\text{C}$ . Les auteurs ont ainsi étudié la variation de la permittivité dans la gamme  $[- 150; + 300^\circ\text{C}]$  pour les systèmes  $(\text{Ag}_{1-y}\text{Li}_y)\text{Nb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  pour y compris entre 0 et 0,3 (Figure 2-10) et  $(\text{Ag}_{0,9}\text{Li}_{0,1})\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  pour x compris entre 0 et 0,8. Une diminution de la température de Curie était constatée à mesure que les taux de lithium et niobium diminuaient. Les auteurs ont montré qu'une faible substitution de l'argent par le lithium ( $0 < y < 0,05$ ) permettait d'avoir une permittivité à la

fois plus élevée et plus stable dans la gamme [- 150 ; + 300°C]. La limite de solubilité du lithium dans le système  $(Ag_{1-y}Li_y)Nb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  était estimée pour  $y = 0,15$ , valeur au-dessus de laquelle apparaît la phase secondaire  $Li(Nb,Ta)O_3$  qui est détectée par diffraction de rayons X.

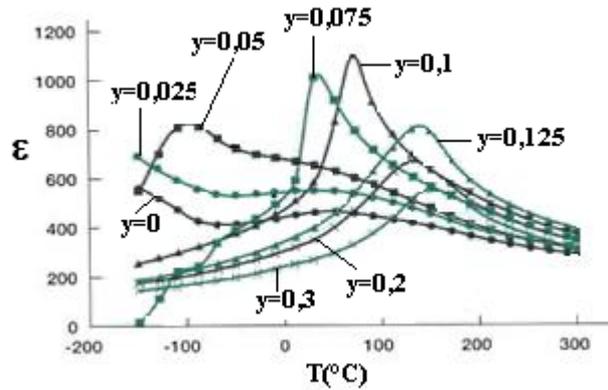


Figure 2-10 :  $\epsilon_r = f(T)$  dans les céramiques de type  $(Ag_{1-y}Li_y)(Nb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  [tak].

En 2002, les auteurs Kim & al. ont étudié l'effet des ajouts d'oxyde de cuivre sur la température de frittage [kim1]. Un taux de 1 % en poids permettait d'obtenir les plus fortes densités à 900°C. Des ajouts supérieurs à 1 % en poids n'apportaient pas d'amélioration sur la densification (Tableau 2-6).

Compositions	ANT 22	ANT 22 - 1 % poids CuO	ANT 22 - 3 % poids CuO	ANT 22 - 5 % poids CuO
Frittage 2 h air	1150°C	900°C	900°C	900°C
d (g.cm <sup>-3</sup> )	6,53	7,27	7,13	6,27

Tableau 2-6 : Densification de la composition ANT 22 avec et sans ajout de CuO [kim1].

Les propriétés diélectriques obtenues par Kim & al. pour la composition sans CuO sont légèrement moins bonnes que celles obtenues par Valant & al., ceci en raison d'une différence au niveau de la préparation (Tableau 2-7). La précalcination des oxydes de niobium et de tantale ainsi que le frittage dans des tubes scellés sous oxygène et pendant une durée prolongée semblent avoir un effet bénéfique. La dégradation des propriétés observée pour la composition avec ajout d'oxyde de cuivre peut s'expliquer par un taux trop important de cet oxyde, à savoir 3 % en poids. Les propriétés diélectriques pour le taux de 1 % ne sont pas données par les auteurs.

Conditions frittage	Valant & al. [val2]	Kim & al. [kim1]	
	$AgNb_{0,52}Ta_{0,48}O_3$ (1150 - 1280°C) - 10 h - O <sub>2</sub> + tubes scellés	ANT 22 1200°C - 2 h - air	ANT 22 - 3 % poids CuO 900°C - 2 h - air
d (g.cm <sup>-3</sup> )	?	?	7,13
f (GHz)	2	2,36	2,25
$\epsilon_r$	415	285	400
$Q_r \cdot f$ (GHz)	430	300	400
$\tau_g$ (ppm/°C) [-20;+120°C]	± 1125 @ 1 MHz	± 1740	± 1110

Tableau 2-7 : Comparaison des caractéristiques diélectriques des trois compositions étudiées par Kim & Valant [kim1] et [val2].

Le Tableau 2-8 présente les caractéristiques des trois compositions ANT 31, 22 et 13 avec ajout de CuO données par Kim et al. [kim1]. La composition ANT 31 présente une permittivité élevée mais un produit  $Q_e.f$  un peu faible. A l'inverse, la composition ANT 13 possède une permittivité plus faible et un produit  $Q_e.f$  plus élevé. La composition ANT 22 est intermédiaire aux formulations précédentes, les propriétés diélectriques entrent dans la gamme des valeurs visées. Cependant, la température de frittage est trop élevée pour le cofrittage avec le matériau « DP 951 » qui densifie entre 850 et 875°C. Les valeurs de  $\tau_\epsilon$  demeurent également trop élevées entre [- 20 ; + 120°C], nettement supérieure à zéro dans le cas du matériau ANT 31 alors que très inférieure à zéro pour l'ANT 13 (Tableau 2-8).

Composés	[kim1]			Valeurs visées
	ANT 22 + 3 % poids CuO	ANT 31 + ≤ 1 % poids CuO	ANT 13 + ≤ 1 % poids CuO	
$T_{\text{frittage}} (\text{°C})$ -2 h - air	900	900	900	875
$d$ (g.cm <sup>-3</sup> )	7,13	?	?	
Fréquence (GHz)	2,25	1,92	2,66	2
$\epsilon_r$	400	465	285	≅ 400
$Q_e.f$ (GHz)	400	230	935	~ 400
$\tau_\epsilon$ (ppm/°C) [-20;+120°C]	± 1110	+ 2710	- 1950	~ 0

Tableau 2-8 : Caractéristiques de trois formulations d'ANT obtenues par Kim et al. en comparaison avec les propriétés souhaitées [kim1].

Pour abaisser les valeurs de  $\tau_\epsilon$ , les auteurs se sont intéressés aux matériaux composites, avec un mélange équimolaire de AgNbO<sub>3</sub> (AN) et AgTaO<sub>3</sub> (AT) et un ajout de 1 % en poids de CuO pour les deux compositions. En raison du caractère réfractaire du tantalate d'argent, il est impossible de former un composite car de trop grandes différences de retrait entre les matériaux AN et AT sont à déplorer.

Les auteurs se sont alors orientés vers les mélanges de solution solide d'ANT qui présentent des courbes de retrait plus proches. Le composite ANT 31:13, constitué de 45 % en mol de ANT 31 et de 55 % en mol de ANT 13 avec ajout de CuO présente une valeur de  $\tau_\epsilon$  beaucoup plus faible, de 270 ppm/°C.

### 3. Diminution de la température de frittage dans le système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$

Les publications sur le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  font état d'une température de frittage relativement élevée (supérieure à  $1200^\circ\text{C}$ ) rendant impossible l'intégration du diélectrique dans les structures LTCC [val2.3]. Ce paragraphe s'attache à étudier l'abaissement de cette température souhaitée entre  $850$  et  $875^\circ\text{C}$  pour envisager le cofrittage avec le matériau « DP 951 » et les électrodes en argent. Les auteurs Kim & al. et Valant & al. revendiquent un abaissement des températures par des ajouts d'oxyde de cuivre et de vanadium [kim1] [val1]. Pour l'étude, nous nous sommes inspirés de ces deux publications en faisant toutefois quelques modifications. Les ajouts d'oxyde de cuivre décrits dans la publication se font après calcination, nous avons décidé d'élargir l'étude en effectuant les ajouts avant et après chamottage. Pour les compositions avec ajout d'oxyde de vanadium décrit par Valant et al. l'effet sur l'abaissement de la température de frittage n'est pas très visible, les frittages se faisant à  $1200^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  [val2]. Nous avons poursuivi l'étude en regardant les effets cumulés cuivre-vanadium dans le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .

Les paragraphes suivants décrivent les travaux effectués successivement sur les systèmes  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  sans ajout, avec ajout de  $\text{CuO}$  et pour finir avec ajouts cumulés de  $\text{CuO}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Avant de caractériser les matériaux, nous allons tenter de comprendre les mécanismes de formation de la phase perovskite et de densification pour les trois systèmes.

Toutes les compositions décrites dans ce paragraphe sont synthétisées selon la méthode par voie solide décrite en annexe C.

#### 31. Etude préliminaire

Ce paragraphe présente les matières premières choisies pour l'étude ainsi que les méthodes d'analyses et de mesures utilisées. Au niveau des matières premières, un compromis doit être trouvé entre une poudre suffisamment réactive pour permettre une densification à basse température et une poudre qui puisse être coulée. L'obtention de poudres présentant des surfaces spécifiques trop élevées peut en effet être problématique dans l'optique du coulage. Les analyses par microscopie électronique à balayage font l'objet d'une présentation en annexe D-paragraphe 32. Les microstructures observées par MEB ainsi que les caractéristiques des oxydes utilisés dans le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  sont présentées sur la Figure 2-11 et dans le Tableau 2-9. Les micrographies montrent clairement deux catégories de poudres. Les poudres  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  HJD présentent une taille de grains submicroniques et des surfaces spécifiques élevées, respectivement de  $2,8$  et  $8,35 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les poudres  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alfa présentent des surfaces spécifiques plus faibles confirmées par microscopie par des tailles de grains plus importantes. Contrairement aux autres oxydes, la poudre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alfa se présente sous forme de grains facettés (cristaux) rendant le broyage plus difficile (Figure 2-11). Pour l'étude, nous avons choisi d'utiliser deux types d'oxyde de niobium, l'un grossier commercialisé par alfa aesar avec une surface spécifique de  $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$  et le second commercialisé par HJD de granulométrie plus fine avec une surface spécifique de  $8,35 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tableau 2-9). Les microstructures des oxydes utilisés en ajout,  $\text{CuO}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont également reportés sur la Figure 2-12. Ces deux oxydes présentent des tailles submicroniques avec des grains extrêmement fins et très agglomérés dans le cas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (courbe de droite).

Oxydes	Fournisseur	Données fournisseurs		Données expérimentales	
		Pureté (%)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille des grains	
$\text{Ag}_2\text{O}$	Alfa	99+	0,35	Quelques $\mu\text{m}$	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	alfa	99,5	0,3	Quelques $\mu\text{m}$	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	HJD	Non connue	8,35	Submicroniques	
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	alfa	99,5	2,8	Submicroniques	

Tableau 2-9 : Caractéristiques des matières premières utilisées dans le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .

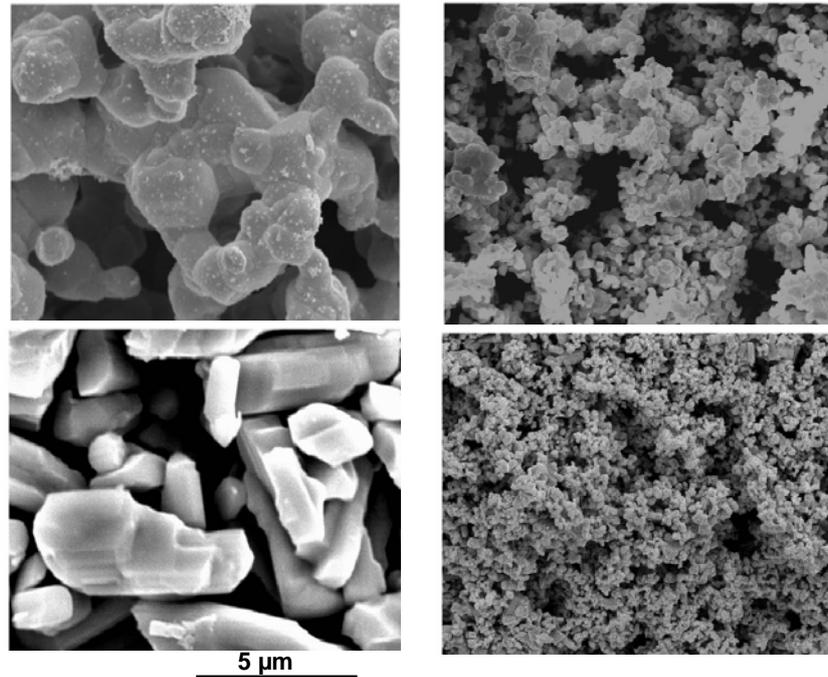


Figure 2-11 : Microstructures observées par MEB des oxydes utilisés pour la synthèse du matériau ANT :  
En haut : (à gauche)  $\text{Ag}_2\text{O}$  - (à droite)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$   
En bas : (à gauche)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alfa - (à droite)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  HJD.

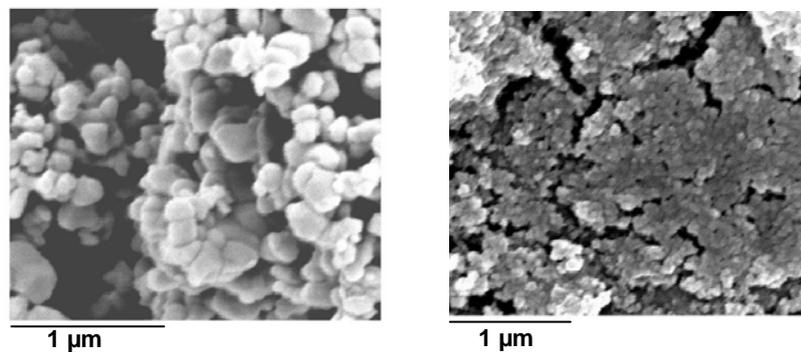


Figure 2-12 : Photos MEB des 2 oxydes utilisés en ajout dans l'ANT : (à gauche)  $\text{CuO}$  - (à droite)  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Le premier mélange s'effectue par attrition pendant 30 min de manière à homogénéiser la poudre (cf. *annexe C-paragraphe 2*). La vitesse de broyage est fixée à 500 tour/min. Les préparations se font par lot de 200 g avec 200 mL d'eau désionisée et 1 kg de billes en zircone stabilisées cérium (YOTI) de diamètre 2 mm.

La formation de la phase a été étudiée par analyses thermo-différentielles et thermo-gravimétriques (ATD/ATG) sous air en appliquant des rampes de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  sur les trois types de mélange.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) après chamottage à différentes températures ont permis de déceler les phases présentes.

La surface spécifique des poudres a également été mesurée à différents stades de la préparation, après les premier et second broyages.

La densification a été étudiée par analyses thermo-mécaniques (TMA) sur des pastilles pressées axialement en appliquant le cycle de frittage présenté en *annexe C*.

Les mesures diélectriques ont été réalisées à basse fréquence et en hyperfréquence. A basse fréquence, les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques ont été déterminées entre 40 Hz et 100 kHz. Les mesures en hyperfréquences ont été réalisées par la méthode de Hakky-Coleman. La stabilité de la permittivité en température a également été mesurée à 100 kHz entre - 25 et + 150°C.

Toutes les méthodes d'analyses et de mesures utilisées sont présentées en *Annexe D et E*.

## 32. Système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$

### 321. Etude de la formation de la phase

Dans un premier temps, nous avons cherché à comprendre les mécanismes de formation de la phase ANT et voir l'influence de la granulométrie de l'oxyde de niobium. Les analyses couplées thermodifférentielles et thermogravimétriques ainsi que des analyses par diffraction des rayons X effectuées sous air ont permis de suivre la formation de la phase ANT.

La Figure 2-13 présente les courbes ATD/ATG du mélange de matières premières :  $0,5 \text{ Ag}_2\text{O} + 0,25 (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$  en utilisant l'oxyde de niobium HJD jusqu'à 900°C (figure de gauche). Les courbes ATD/ATG de l'oxyde d'argent seul ont également été reportées jusqu'à 1000°C (figure de droite). Sur la figure de gauche (courbe noire), deux pertes de masse sont observées ; la première de 20 à 200°C correspond au départ d'eau libre et liée et la seconde de 350 à 460°C correspond à la réduction suivante :  $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Ag}_{\text{métal}} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$ . Cette seconde réduction n'est pas totale (1,75 % en masse), alors que la perte de masse attendue est de 2,75 %. A partir de 460°C, la phase ANT commence à se former en même temps que l'oxyde d'argent continue de se réduire. Il semblerait que l'argent métallique soit l'élément déclencheur à la formation de la phase.

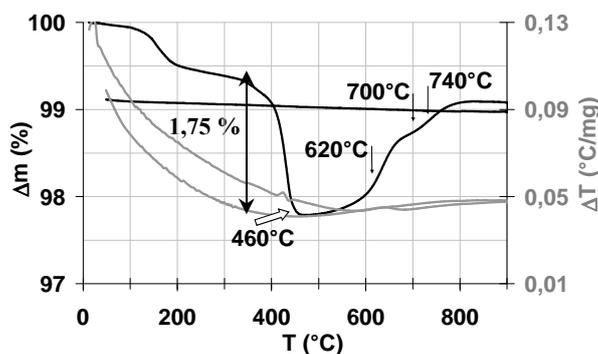


Figure 2-13 : Etude de la formation de la phase par ATD/ATG sur le mélange en utilisant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  HJD :  $0,5 \text{ Ag}_2\text{O} - 0,25 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0,25 \text{ Ta}_2\text{O}_5$  [dug1].

Des photos réalisées par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur de la poudre d'oxyde d'argent après un second broyage et après une calcination à 430 et 590°C (Figure 2-14). La poudre non calcinée présente des grains plus fins (de l'ordre du micron). Les poudres chamottées à 450 et 590°C présentent des microstructures similaires. Il semblerait que dès l'apparition de Ag métal, les grains commencent à fritter.

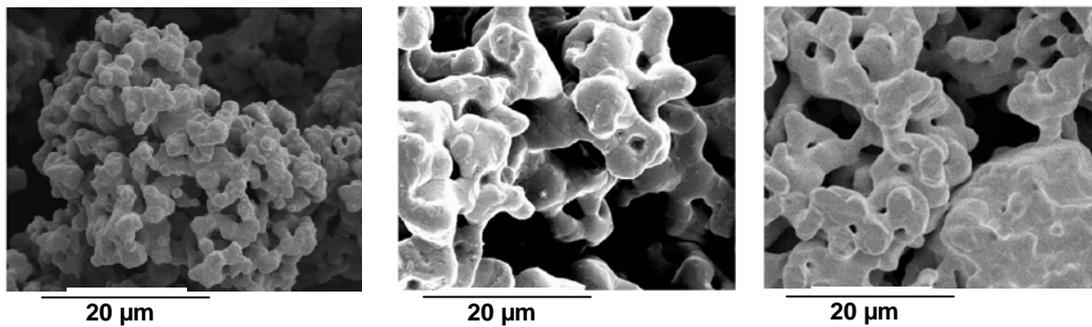


Figure 2-14: Photos MEB de :  
(à gauche)  $\text{Ag}_2\text{O}$  - (au milieu)  $\text{Ag}_2\text{O}$  calciné à  $450^\circ\text{C}$  - (à droite)  $\text{Ag}_2\text{O}$  calciné à  $590^\circ\text{C}$ .

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) après calcination à différentes températures ( $620$ ,  $700$  et  $740^\circ\text{C}$ ) présentées en Figure 2-15 (à gauche) corroborent les analyses ATD/ATG. Après calcination à  $620^\circ\text{C}$ , une partie de la phase ANT est présente avec les matières premières. A  $700^\circ\text{C}$ , la phase ANT est prédominante avec quelques traces de matières premières alors qu'à  $740^\circ\text{C}$ , la phase ANT est uniquement détectée.

Quand le mélange de matières premières est préparé à partir de l'oxyde de niobium alfa, la formation de la phase se termine vers  $1000^\circ\text{C}$ , soit  $200^\circ\text{C}$  au-dessus du mélange précédent. Les analyses par diffraction des rayons X présentées en Figure 2-15 (à droite) montrent la présence d'oxydes ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) n'ayant pas réagi à  $850^\circ\text{C}$  alors qu'à  $990^\circ\text{C}$ , la phase ANT est complètement formée.

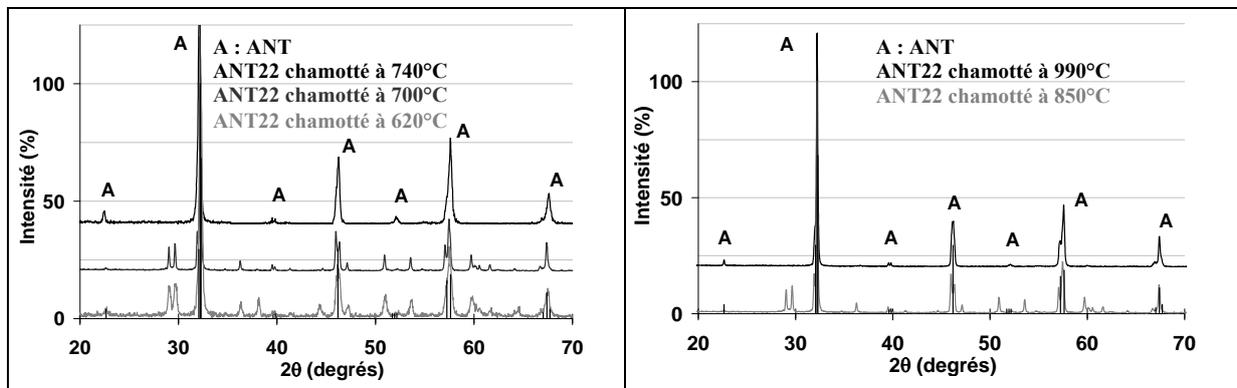


Figure 2-15 : Etude de la formation de la phase par DRX de l'ANT 22 synthétisée à partir de [dug1] :  
(à gauche)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  HJD - (à droite)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alfa aesar.

Sous azote, les analyses thermodynamiques et thermogravimétriques montrent bien la décomposition de l'oxyde d'argent en argent métallique. Par contre, la phase ANT ne se forme pas car il n'y a pas l'apport en oxygène nécessaire.

Au cours du chamottage, il y a eu grossissement des grains. Un second broyage est donc nécessaire pour réduire leur taille et rendre la poudre plus réactive. Ce broyage est effectué dans les mêmes conditions que le premier, comme décrit dans le *paragraphe 311*.

La surface spécifique a été mesurée à différents stades de la préparation : sur le mélange de matières premières et après les premier et second broyage (Tableau 2-10). Des poudres plus grossières sont obtenues sur les mélanges utilisant  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alfa, ce qui est conforme aux microstructures observées. Malgré les deux broyages, un écart de  $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$  est toujours

observé entre les deux mélanges utilisant les deux précurseurs différents. Ces valeurs de surface spécifique obtenues après le second broyage sont dans la gamme des valeurs recommandées par Mistler & al pour le coulage [*mis*] et vérifiées au laboratoire par Morell & al [*mor*]. Après broyage et tamisage, les poudres ont été mises en forme par pressage axial.

	Poudres	S (m <sup>2</sup> /g)
Après 1 <sup>er</sup> broyage	mélange avec Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Alfa	1,7 ± 0,1
	mélange avec Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD	3,5 ± 0,1
Après 2 <sup>ème</sup> broyage	ANT avec Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Alfa	1,3 ± 0,1
	ANT avec Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD	3,1 ± 0,1

Tableau 2-10 : Surfaces spécifiques mesurées à différentes étapes de la préparation à partir du mélange Ag<sub>2</sub>O - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 322. Etude de la densification

Une analyse thermomécanique a été effectuée sur l'ANT 22 jusqu'à 1200°C sous air et sous oxygène. Les mêmes phénomènes étant observés pour les deux oxydes, seules les courbes de retrait du matériau synthétisé à partir de l'oxyde de niobium HJD sont présentées (Figure 2-16). Quelle que soit l'atmosphère appliquée, le frittage débute vers 770°C quand Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD est utilisé contre 870°C avec Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alfa. Cet écart de 100°C s'explique facilement par la différence de taille de grains. Quel que soit l'oxyde de niobium utilisé, le frittage sous air débute en premier. Par contre le retrait final est plus important sous oxygène. La fin de densification a lieu à la température de palier (1200°C) quand l'oxyde de niobium le plus fin est utilisé.

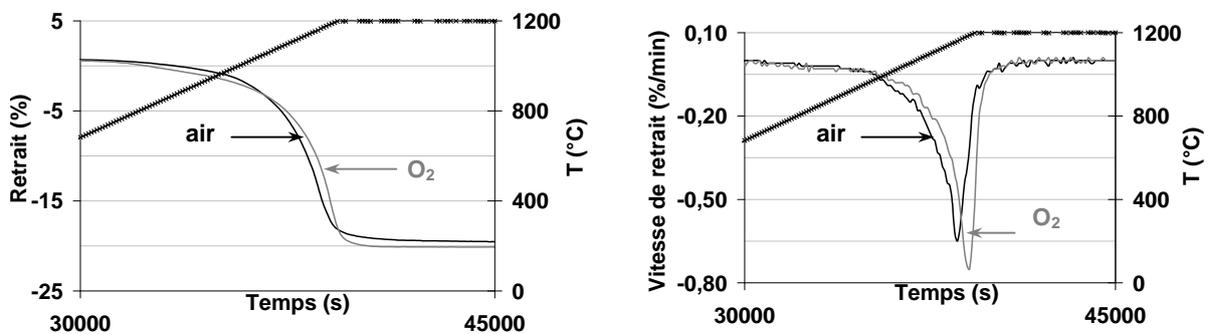


Figure 2-16 : Etude de la densification de l'ANT 22 en utilisant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD : (à gauche) courbe de retrait en %- (à droite) vitesse de retrait en %/min [*dugI*].

#### 3221. Frittage par la méthode conventionnelle

Par la méthode conventionnelle, la densification semble donc impossible à des températures inférieures à 1200°C quel que soit l'oxyde de niobium utilisé. Au moment où les essais de densification de l'ANT sans ajout ont été effectués, nous ne disposions pas de l'oxyde de niobium HJD qui nous a été procuré par Temex Ceramics. Les essais de frittage par la méthode conventionnelle et par pressage à chaud ont donc été réalisés avec l'oxyde de niobium le plus grossier.

Après chamottage à 990°C et rebroyage, les pièces ont été mises en forme par pressage axial puis frittées sous air à 1200°C dans des gazettes recouvertes par une plaque en alumine pour limiter l'évaporation de l'oxyde d'argent. Les densités après frittage ainsi que les taux de densification sont reportés dans le Tableau 2-11. Après frittage à 1200°C sous air, la porosité est ouverte, les densités obtenues sont très faibles et seule la mesure par les cotes a été possible. Pour la composition  $\text{AgNb}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ , la mesure de densité s'est avérée impossible en raison du gonflement de la pastille provoquée par l'évaporation de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

	$d$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	% $d/d_{\text{théorique}}$
	Frittage 1200°C - 2 h - air	
$\text{AgNb}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	5,50	74,1
$\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	5,90	73,6
$\text{AgNb}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$	Gonflement	/

Tableau 2-11 : Densités après frittage par la méthode conventionnelle [dug1].

### 3222. Frittage par pressage à chaud

Le pressage à chaud est une technique qui permet des frittages à plus basse température grâce à l'application d'une pression à la température de palier. Le dispositif est présenté Figure 2-17. Les pastilles, préalablement recouvertes de poudre d'alumine, sont placées dans une matrice dense d'alumine. Une pression de 100 MPa a été appliquée à 1000°C pendant 1 heure. Grâce à cette technique, la densification des matériaux a été possible à plus basse température.

Les densités des pièces pressées à chaud à 1000°C ainsi que les taux de densification sont reportés dans le Tableau 2-12. On obtient des densités avoisinant 96 % de la densité théorique quel que soit le taux de niobium utilisé.

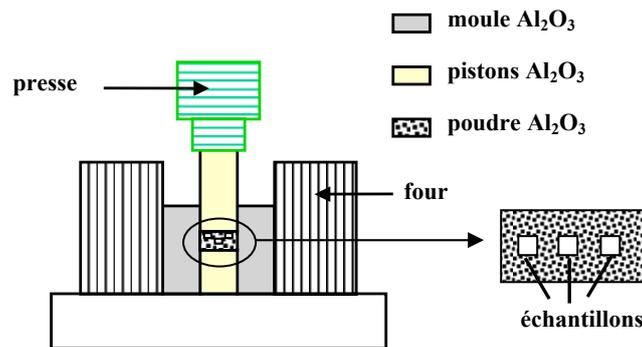


Figure 2-17 : Dispositif utilisé pour le pressage à chaud.

	$d$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$d/d_{\text{théorique}}$ (%)
	1000°C - 1 h - air	
$\text{AgNb}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$	7,1	95,7
$\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$	7,7	96
$\text{AgNb}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$	8,3	96,2

Tableau 2-12 : Densités des pièces pressées à chaud à 1000°C pendant 1 h sous air [dug1].

### 323. Mesures diélectriques

#### 3231. Mesures à basse fréquence

La Figure 2-18 présente les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques entre 40 Hz et 100 kHz. Les mêmes phénomènes étant observés pour les trois compositions, nous avons choisi de présenter les mesures réalisées sur l'échantillon ANT 22 pressé à chaud à 1000°C. Un effet important de relaxation est observé à basse fréquence.

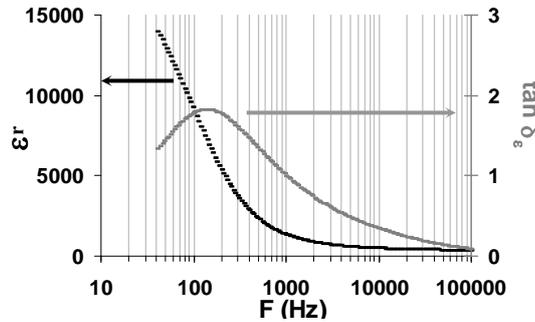


Figure 2-18 : Mesures de la permittivité et des pertes entre 40 Hz et 100 kHz pour la composition ANT 22 pressée à chaud à 1000°C.

Des analyses EDS ont été réalisées pour comprendre ces phénomènes de relaxation. Le matériau pressé à chaud présente une microstructure fine et homogène avec quelques tâches blanches identifiées par EDS comme des zones riches en argent (Figure 2-19). Cette seconde phase pourrait donc expliquer la relaxation à basse fréquence de type Maxwell-Wagner.

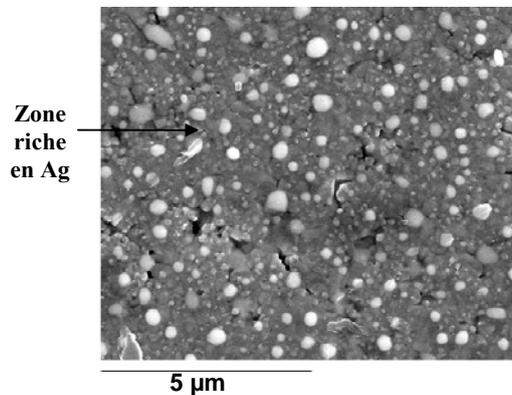


Figure 2-19 : Microstructure observée par MEB sur le matériau ANT 22 pressé à chaud à 1000°C.

#### 3232. Mesures en hyperfréquences

Les matériaux pressés à chaud ont été mesurés par la méthode Hakki Coleman détaillée en *annexe E-paragraphe 11*. Le Tableau 2-13 présente les valeurs de permittivité et le produit  $Q_{\epsilon}.f$  pour les trois matériaux pressés à chaud à 1000°C sous air. Des valeurs de permittivité et de pertes plus élevées sont observées pour les matériaux les plus riches en niobium. Le produit  $Q_{\epsilon}.f$  n'a pas été mesuré pour la composition ANT 31 en raison des pertes trop importantes.

Le Tableau 2-14 présente les propriétés diélectriques pour la composition ANT 22 en comparaison avec les valeurs trouvées dans la littérature [valI] [kimI]. Le matériau pressé à chaud présente une bonne densité et des propriétés intermédiaires à celles indiquées dans la littérature. Cependant, la faible valeur de permittivité obtenue semble assez surprenante et contraire à une bonne densification. Ceci peut toutefois s'expliquer par un effet de taille de grains, plus faible dans le cas du matériau pressé à chaud donc avec une plus forte densité de joints de grains et surtout par l'hétérogénéité chimique observée par EDS.

	ANT 31	ANT 22	ANT 13
<b>Frittage</b>		1000°C - air	
<b>F<sub>mesure</sub> (GHz)</b>	5,3	5,8	8,15
<b>ε<sub>r</sub></b>	410	340	175
<b>Q<sub>e</sub>.f (GHz)</b>	NM	355	885

Tableau 2-13 : Propriétés diélectriques des matériaux pressés à chaud [dugI].  
(NM :Non Mesurable).

	pressés à chaud		littérature
	ANT 22 [dugI]	ANT 22 [valI]	ANT 22 [kimI]
<b>T<sub>frittage</sub> (°C) - atm</b>	1000 - air	1200 - O <sub>2</sub>	1200 - air
<b>d (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	7,7	?	?
<b>F<sub>mesure</sub> (GHz)</b>	5,8	1	2,35
<b>ε<sub>r</sub></b>	340	375	285
<b>Q<sub>e</sub>.f (GHz)</b>	355	400	300

Tableau 2-14 : Comparaison des densités et des propriétés diélectriques de l'ANT 22 pressés à chaud avec les valeurs trouvées dans la littérature.

### 3233. Mesures en température

La variation de la permittivité à 100 kHz a été mesurée entre - 25 et + 150°C avec le dispositif décrit en annexe E-pargraphe 12. Les valeurs de  $\tau_\epsilon$  obtenues pour la composition ANT 22 pressée à chaud en comparaison avec la valeur donnée par valant & al. sont reportées dans le Tableau 2-15. La courbe  $\epsilon_r = f(T)$  pour le matériau pressé à chaud présente un maximum de permittivité à 47°C. Deux valeurs de  $\tau_\epsilon$  ont donc été définies : + 445 ppm/°C entre [- 25 ; 47°C] et - 1775 ppm/°C entre [47 ; 150°C]. Ces valeurs sont dans la gamme des valeurs données par Valant & al. pour la composition  $\text{AgNb}_{0,52}\text{Ta}_{0,48}\text{O}_3$  frittée sous O<sub>2</sub> à 1200°C [valI]. Les valeurs de  $\tau_\epsilon$  demeurent cependant trop élevées dans le cadre des condensateurs de filtrage.

	Frittage	d (g.cm <sup>-3</sup> )	τ <sub>ε</sub> (ppm/°C) [-25;150°C]		
			τ <sub>ε1</sub>	τ <sub>ε2</sub>	T <sub>max</sub> (°C)
ANT 22 pressé à chaud [dugI]	1000°C - 1 h - air	7,7	445	-1755	47
AgNb <sub>0,52</sub> Ta <sub>0,48</sub> O <sub>3</sub> [valI]	1200°C - 1 h - O <sub>2</sub>	?	585	-1125	40

Tableau 2-15 : Valeurs de τ<sub>ε</sub> mesurées sur le matériau ANT 22 pressé à chaud en comparaison avec les valeurs trouvées dans la littérature.

### 33. Système AgNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> avec ajout de CuO

L'étude menée par Kim & al. sur l'oxyde de cuivre s'est avérée concluante : un ajout de 1 % en poids permet un frittage à 900°C, soit un gain de 300°C sur la température de frittage

[kim1]. Nous avons choisi d'élargir cette étude en explorant la voie des ajouts de CuO avant chamottage [dug2]. Les rayons ioniques de chacun des éléments sont donnés dans le Tableau 2-16. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  peut théoriquement s'insérer en site A ou B.

Eléments	Site	Coordinnence	Rayons ioniques (Å)
$\text{Ag}^+$	A	XII	1,48 - 1,56 [gro]
$\text{Nb}^{5+}$	B	VI	0,64 [pas]
$\text{Ta}^{5+}$	B	VI	0,64 [pas]
$\text{Cu}^{2+}$		VI	0,73 [pas]

Tableau 2-16 : Rayons ioniques et coordinnence des éléments.

Les substitutions ont été effectuées sur chacun des sites de la perovskite en se basant sur un taux de 1 % en poids de CuO, soit 0,037 atomes par formule (Tableau 2-17). Pour comparaison, une composition avec un ajout de 1 % en poids de CuO après chamottage a également été synthétisée. Dans la suite de l'étude, on notera par convention  $\text{Cu}_X\text{-ANT}$  (avec X : l'élément substitué), les compositions pour lesquelles l'oxyde de cuivre est ajouté avant chamottage et  $\text{ANT-CuO}$  les compositions pour lesquelles CuO est ajouté après chamottage. Les deux premières compositions ont été synthétisées de telle sorte que le cuivre soit inséré en site B, soit totalement à la place du niobium ou totalement à la place du tantale. Dans la troisième composition, le cuivre est localisé en site A à la place de l'argent. Dans la quatrième composition, l'insertion du cuivre pour 50 % en site A et 50 % en site B à la place du niobium et du tantale a été envisagée.

Sites	Eléments substitués	Mélange de matières premières	Compositions visées	Appellations
B	Nb	0,5 $\text{Ag}_2\text{O}$ + 0,232 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 0,25 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ + 0,037 $\text{CuO}$	$\text{Ag}(\text{Nb}_{0,463}\text{Cu}_{0,037})\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Cu}_{\text{Nb}}\text{-ANT}$
B	Ta	0,5 $\text{Ag}_2\text{O}$ + 0,25 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 0,232 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ + 0,037 $\text{CuO}$	$\text{AgNb}_{0,5}(\text{Ta}_{0,463}\text{Cu}_{0,037})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Cu}_{\text{Ta}}\text{-ANT}$
A	Ag	0,482 $\text{Ag}_2\text{O}$ + 0,25 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ + $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) + 0,037 $\text{CuO}$	$(\text{Ag}_{0,963}\text{Cu}_{0,037})\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{3+\delta}$	$\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$
A & B	Ag, Nb, Ta	0,491 $\text{Ag}_2\text{O}$ + 0,245 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ + $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) + 0,037 $\text{CuO}$	$(\text{Ag}_{0,981}\text{Nb}_{0,491}\text{Ta}_{0,491}\text{Cu}_{0,037})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Cu}_{\text{Ag, Nb, Ta}}\text{-ANT}$
	ANT-Cu	0,5 $\text{Ag}_2\text{O}$ + 0,25 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ + $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )	$\text{AgNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ + 1% poids $\text{CuO}$	ANT-CuO

Tableau 2-17 : Compositions ANT avec ajout de CuO avant et après chamottage.

### 331. Etude de la formation de la phase

La formation de la phase ANT a été étudiée par analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) sur le mélange de matières premières jusqu'à 900°C sous air (Figure 2-20) et par diffraction de rayons X (DRX) sur des poudres chamottées (Figure 2-21). Les analyses concernent le mélange de matières réalisées à partir de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  HJD et avec CuO pour comprendre le rôle joué par cet oxyde sur la formation de la phase.

Comme pour le mélange de matières premières sans CuO (Figure 2-13 et 2-15), deux pertes de masse sont observées, la première correspondant au départ d'eau libre et liée et la seconde à partir de 200°C attribuée à la décomposition suivante :  $\rightarrow 2 \text{Ag}_{\text{m\u00e9tal}} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . Sans oxyde de cuivre, la réduction n'était que partielle à 460°C alors qu'avec CuO, la réduction est totale à 430°C. A partir de cette température, la phase ANT commence à se former

Les analyses par diffraction de rayons X (DRX) révèlent qu'à 500°C, la phase ANT est déjà présente et est complètement formée à 610°C (Figure 2-21).

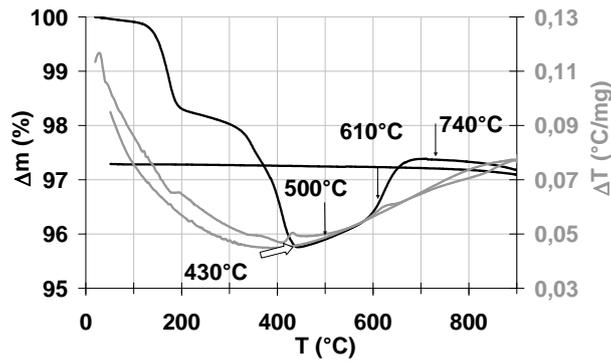


Figure 2-20 : Etude de la formation de la phase par ATD/ATG sur le mélange en utilisant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD : 0,5 Ag<sub>2</sub>O - 0,232 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,25 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,037 CuO [dug1].

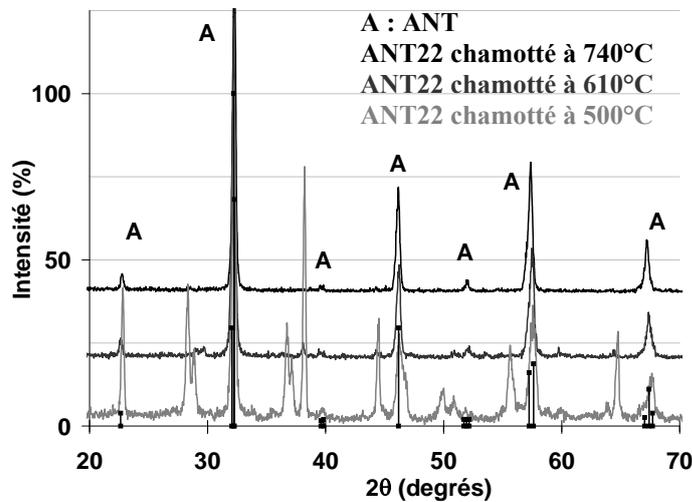


Figure 2-21 : Etude de la formation de la phase par DRX sur le mélange utilisant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD : 0,5 Ag<sub>2</sub>O - 0,232 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,25 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,037 CuO chamotté à différentes températures.

L'ajout d'oxyde de cuivre permet de former la phase à plus basse température. Pour comprendre ce phénomène, les réactions et changements d'état des quatre oxydes sont reportés dans le Tableau 2-18. L'oxyde de cuivre seul se réduit à 1035°C sous air en Cu<sub>2</sub>O qui fond à 1235°C. De plus, les oxydes de niobium et tantale sont stables à haute température. Le diagramme de phase Ag-CuO montre bien la formation d'un eutectique mais à 942°C, température nettement supérieure à la température de formation de la phase [kim2]. Ce n'est donc pas l'apparition d'une phase liquide qui est à l'origine de cette plus grande réactivité. Il est donc légitime de penser que l'ion Cu<sup>2+</sup> s'insère dans le réseau cristallin et que sa mobilité favorise les déplacements d'ions donc la formation de la phase.

Comme précédemment (paragraphe 332), la poudre après chamottage subit un second broyage puis est mise en forme par pressage axial. Les surfaces spécifiques mesurées avant et après chamottage sont identiques à celles du mélange sans CuO (Tableau 2-10). L'ajout de CuO, compte tenu des proportions, n'affecte donc pas les valeurs de surface spécifique.

Oxydes	Comportements sous air
Ag <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> O → 2Ag <sub>met</sub> + ½O <sub>2</sub> à 460°C (figure 2-13)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fusion à 1485°C [han]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fusion à 1872°C [han]
CuO	2 CuO → Cu <sub>2</sub> O + ½O <sub>2</sub> à 1035°C fusion à 1235°C [han]

Tableau 2-18 : Réactions observées sous air pour chacun des quatre oxydes.

### 332. Etude de la densification

Une étude par analyse thermomécanique (TMA) permet de comparer les courbes de densification des compositions Cu-ANT et ANT-CuO. La Figure 2-22 présente les courbes de retrait (à gauche) et les vitesses de retrait (à droite) pour ces deux compositions synthétisées à partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD. La densification de la composition ANT-CuO démarre plus tôt vers 625°C contre 685°C pour Cu-ANT mais se termine plus tard, au début de palier à 900°C pour la composition Cu-ANT et vers la fin du palier pour la composition ANT-CuO. Cette différence de densification se confirme avec les vitesses de retrait plus importantes quand l'oxyde de cuivre est ajouté avant chamottage. Le maximum de retrait est obtenu à 900°C dans les deux cas avec des vitesses maximales de retrait de - 1,24 %/min pour les compositions de type Cu-ANT et de - 1,13 %/min pour la composition ANT-CuO. Pour les deux compositions, les retraits relatifs sont de 18,55 %.

Quand Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alfa est utilisé, les mêmes différences sont observées avec un décalage des courbes vers les plus hautes températures. L'oxyde de cuivre favorise bien le frittage de l'ANT. Son effet demeure, qu'il soit ajouté avant ou après chamottage.

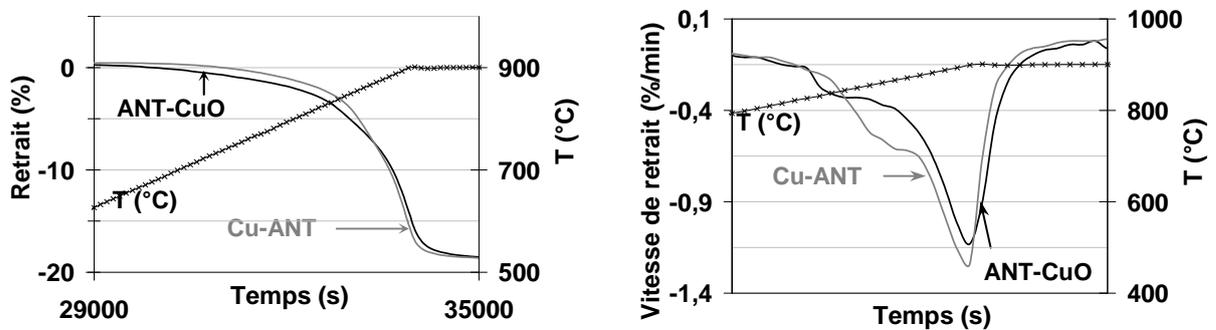


Figure 2-22 : Comparaison des courbes de retrait (à gauche) et vitesses de retrait (à droite) pour des compositions avec ajout de CuO et synthétisées à partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD.

### 333. Mesures diélectriques

#### 3331. Mesures à basse fréquence

Des mesures de permittivité et de pertes diélectriques ont été réalisées entre 40 Hz et 100 kHz pour des compositions frittées pendant 2 heures à 880°C sous air et 910°C sous oxygène. La Figure 2-23 présente les courbes pour deux compositions frittées sous air avec ajout de CuO, avant (figure de gauche) et après chamottage (figure de droite). Pour les deux compositions, on observe une décroissance de la permittivité et des pertes avec la fréquence, décroissance plus marquée pour les compositions de type Cu-ANT mais cependant beaucoup moins accentuée que pour les échantillons pressés à chaud (Figure 2-18).

La Figure 2-24 présente les courbes de permittivité et de pertes diélectriques de la composition avec ajout de CuO avant chamottage frittée sous air et sous O<sub>2</sub> à 880°C. La décroissance de la permittivité est moins marquée et des pertes plus faibles sont observées quand le frittage est effectué sous oxygène (Figure 2-24).

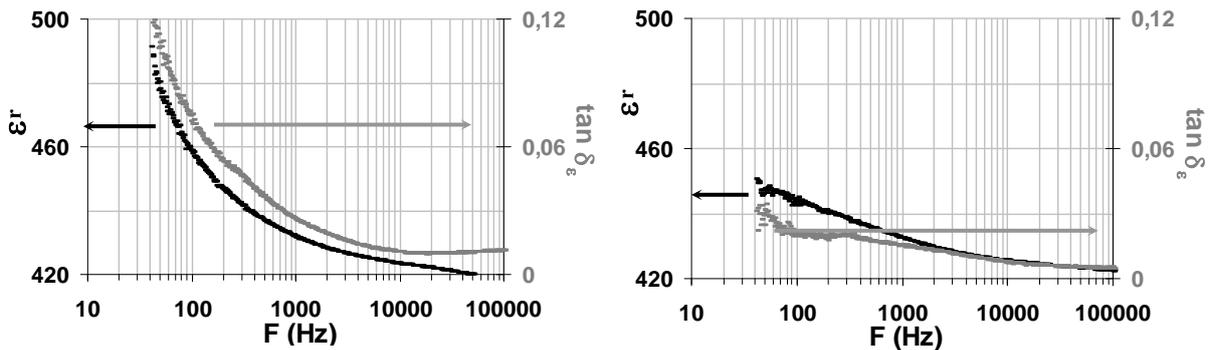


Figure 2-23 : Permittivité et pertes entre 40 Hz et 100 kHz après frittage à 880°C 2 h sous air : (à gauche) Cu<sub>Ag</sub>-ANT - (à droite) ANT-CuO.

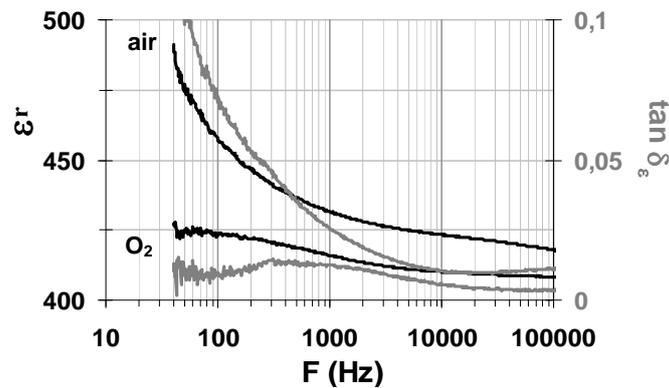


Figure 2-24 : Propriétés diélectriques entre 40 Hz et 100 kHz sur la composition Cu<sub>Ag</sub>-ANT frittée à 880°C sous air et 910°C sous O<sub>2</sub>.

### 3332. Mesures en hyperfréquences

Le Tableau 2-19 présente les propriétés diélectriques des compositions de type ANT, Cu-ANT et ANT-CuO en utilisant l'oxyde de niobium alfa aesar. Le produit  $Q_\epsilon \cdot f$  diminue légèrement pour la composition de type ANT-CuO, mais augmente pour la composition de type Cu-ANT substituée en site A et B, prouvant que l'oxyde de cuivre ne dégrade pas les propriétés diélectriques du matériau ANT.

Compositions	ANT 22	ANT-CuO	Cu <sub>Ag, Nb, Ta</sub> -ANT
Frittage	Pressé à chaud 1000°C - 1 h - air	900°C - 2 h - air	900°C - 2 h - air
d (g.cm <sup>-3</sup> )	7,7	7,7	7,55
F <sub>mesure</sub> (GHz)	5,8	1,6	1,6
ε <sub>r</sub>	340	415	415
Q <sub>ε</sub> ·f (GHz)	355	310	410

Tableau 2-19 : Comparaison des propriétés diélectriques des compositions de type ANT, ANT-CuO et Cu-ANT en utilisant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alfa aesar.

Le Tableau 2-20 présente les mesures à 1,6 GHz des compositions avec ajout de CuO (Cu-ANT et ANT-CuO) synthétisées à partir de l'oxyde de niobium fin (HJD) et frittées sous air à 880°C. Le meilleur compromis entre un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  et une permittivité élevés est obtenu pour la composition pour laquelle le cuivre substitue l'argent. Les deux compositions pour lesquelles les substitutions ont été effectuées en site B présentent des pertes plus importantes que pour la composition avec ajout de CuO.

Compositions		Cu <sub>Ta</sub> -ANT	Cu <sub>Nb</sub> -ANT	Cu <sub>Ag</sub> -ANT	Cu <sub>Ag, Nb, Ta</sub> -ANT	ANT-CuO
Frittage		880°C - air	880°C - air	880°C - air	880°C - air	880°C - air
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD	d (g,cm <sup>-3</sup> )	7,45	7,35	7,55	7,7	7,35
	ε <sub>r</sub> (1,6GHz)	455	440	395	425	390
	Q <sub>ε</sub> .f (GHz)	260	260	530	355	405

Tableau 2-20 : Propriétés diélectriques à 1,6 GHz des compositions avec ajout de CuO (Cu-ANT et ANT-CuO) synthétisées à partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD et frittées sous air à 880°C.

Des analyses DRX et EDS ont permis de comprendre ces résultats. La Figure 2-25 présente l'allure générale du diffractogramme du système Ag<sub>1-α</sub>Nb<sub>1/2-γ</sub>Ta<sub>1/2-γ</sub>O<sub>3-δ</sub>. Pour 2θ ~ 38°, un pic peut apparaître correspondant à de l'argent métallique (fiche JCPDS n°01-089-3722). La Figure 2-26 présente le diffractogramme entre 2θ = 36,5 et 39,5°, des compositions avec ajout de CuO avant et après frittage. A l'exception des compositions pour lesquelles le cuivre est substitué à l'argent, tous les matériaux contiennent de l'argent métallique visible après calcination et après frittage. Le pourcentage en poids d'oxyde d'argent contenu dans chaque composition est indiqué dans le tableau de la Figure 2-26. La composition pour laquelle le cuivre substitue l'argent possède bien évidemment le taux d'oxyde d'argent le plus bas. Les compositions substituées en site B présentent les taux d'oxyde d'argent les plus élevés avec un pic d'argent métallique plus marqué par DRX. C'est pour ces deux compositions que les pertes étaient les plus importantes et qui peuvent s'expliquer par la présence d'une phase secondaire (tableau 2-20).

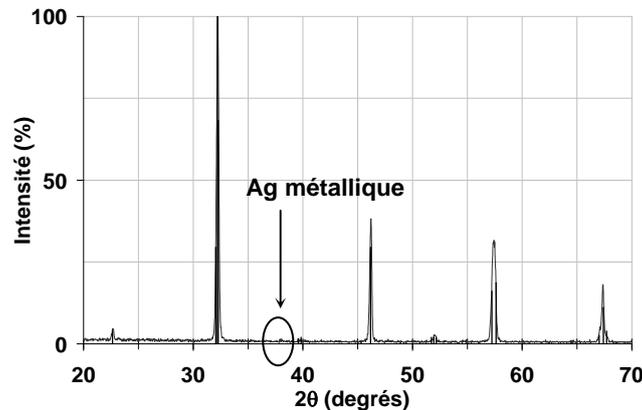


Figure 2-25 : Diffractogramme du système Ag<sub>1-α</sub>Nb<sub>1/2-γ</sub>Ta<sub>1/2-γ</sub>O<sub>3-δ</sub>.

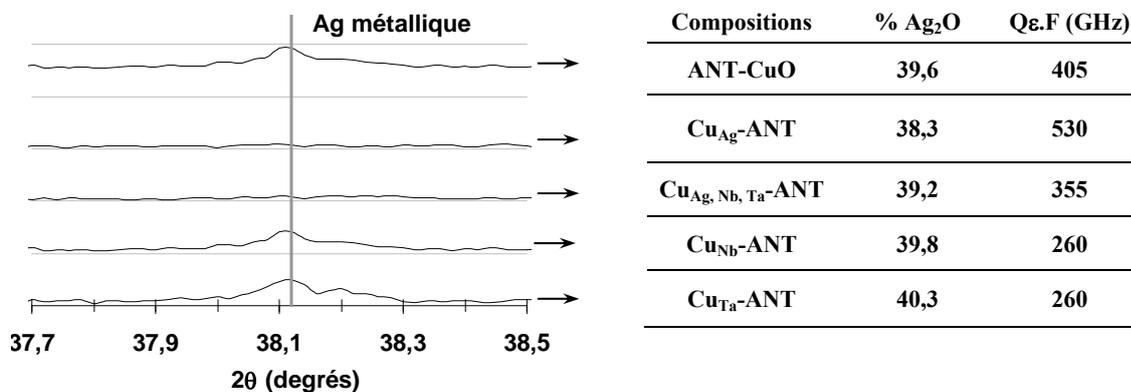


Figure 2-26 : Mise en évidence de la présence d'argent métallique.

Pour confirmer la présence d'argent métallique, des analyses EDS ont été effectuées sur deux compositions Cu-ANT polies puis attaquées thermiquement :

- \* Cu<sub>Ag</sub>-ANT (Figure 2-27 à gauche).
- \* Cu<sub>Nb</sub>-ANT (Figure 2-27 à droite).

Sur cette dernière composition, une cartographie du cuivre a également été effectuée à plus fort grossissement après un second polissage.

Pour la composition déficiente en argent, seules quelques traces d'argent métallique sont visibles. La seconde composition montre clairement la présence de larges particules d'argent métallique (30 µm), l'intensité du pic d'argent permet d'estimer la teneur en argent à 4,22 %. On voit clairement sur les cartographies qu'il n'y a pas d'oxygène, de niobium et de tantale dans les zones riches en argent. Pour le cuivre, c'est plus difficile à voir en raison d'un contraste moins important mais des analyses EDS ont prouvé l'absence de cuivre dans les zones enrichies en argent. La cartographie du cuivre à plus fort grossissement effectuée directement après polissage montre la distribution homogène du cuivre à l'intérieur des grains. L'absence de concentration de cuivre aux joints de grains confirme que l'élément entre dans le réseau.

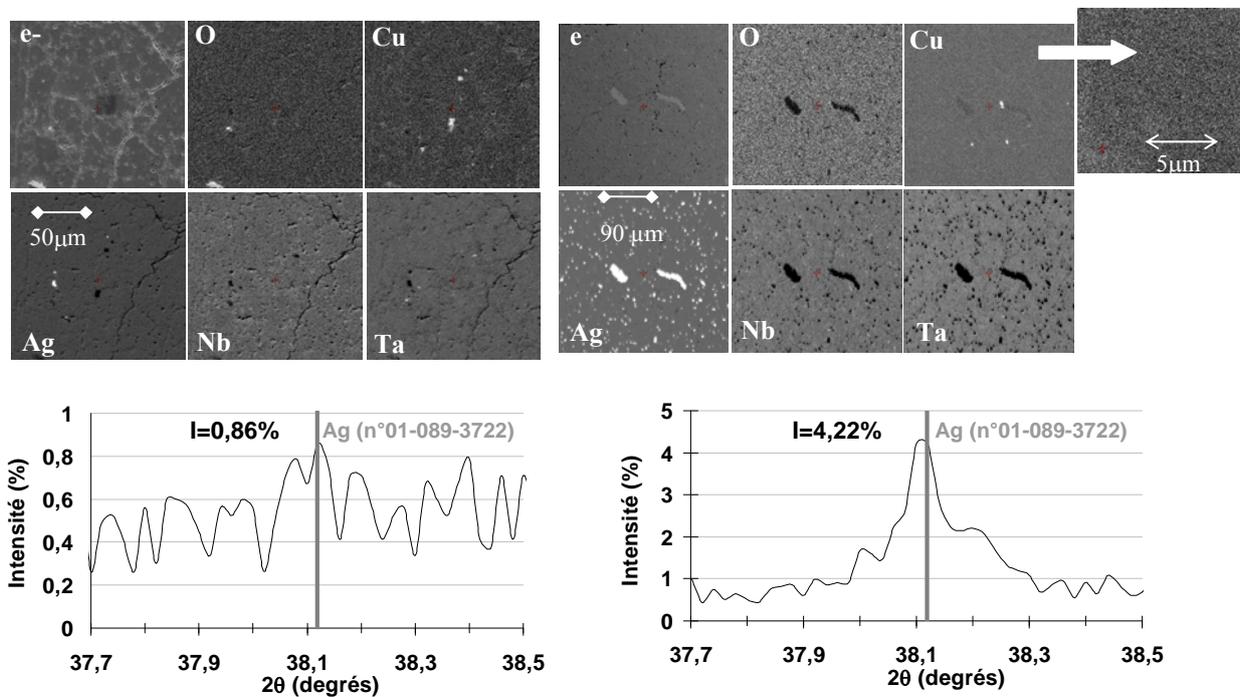


Figure 2-27 : Cartographies EDS (image électronique, O, Cu, Ag, Nb, Ta) et analyses DRX après frittage : (à gauche) Cu<sub>Ag</sub>-ANT - (à droite) Cu<sub>Nb</sub>-ANT.

Les quatre compositions avec ajout d'oxyde de cuivre avant chamottage ne sont pas stœchiométriques. Pour ces compositions, on a soit supposé des lacunes d'oxygène pour Cu<sup>2+</sup> uniquement en site B, soit des sites vacants pour Cu<sup>2+</sup> uniquement en site A. Si on respecte l'électronéutralité, on trouve une formulation « stable » pour l'insertion de Cu<sup>2+</sup> dans les sites A et B : Ag<sub>1-a</sub>Cu<sub>a</sub>Nb<sub>1-b</sub>Cu<sub>b</sub>O<sub>3</sub> avec (1-a) + 2a + 5(1-b) + 2b = 6, soit a = 3b, il y aurait donc 3 fois plus de Cu<sup>2+</sup> en site A qu'en site B.

En considérant 0,037 atomes de cuivre, la formule devient : Ag<sub>0,972</sub>Nb<sub>0,495</sub>Ta<sub>0,495</sub>Cu<sub>0,037</sub>O<sub>3</sub>, soit 38,75 % en poids de Ag<sub>2</sub>O. A l'exception de la composition où le cuivre est substitué en site A, toutes les compositions contiennent trop d'argent.

De nouvelles compositions ont été synthétisées en tenant compte de la stœchiométrie et en diminuant le taux d'argent (Tableau 2-21). La composition présentant les meilleures propriétés du Tableau 2-20 a également été reportée (composition notée référence). Les frittages ont été effectués sous air à 880°C et sous oxygène à 915°C. Quelle que soit la composition, les pertes les plus faibles sont obtenues pour les frittages sous O<sub>2</sub>, résultat en accord avec les mesures à basse fréquence. On remarque que les compositions stœchiométriques ne présentent pas de meilleures propriétés comparées à la composition de référence. La composition extrême constituée de 0,275 Ag<sub>2</sub>O-0,6 CuO-0,2125 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,2125 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente des permittivités et des pertes diélectriques plus faibles se rapprochant des propriétés obtenues pour la composition ANT 13 (Tableau 2-13). Par contre, des pertes plus faibles sont observées pour les compositions déficientes en argent ; ceci confirme que l'argent métallique est en majeure partie responsable des pertes diélectriques.

	Mélange de matières premières	880°C air			915°C O <sub>2</sub>		
		d g.cm <sup>-3</sup>	ε <sub>r</sub> @ 1,6 GHz	Q <sub>e,f</sub> (GHz)	d g.cm <sup>-3</sup>	ε <sub>r</sub> @ 1,6 GHz	Q <sub>e,f</sub> (GHz)
<b>Référence</b>	<b>0,482 Ag<sub>2</sub>O-0,037 CuO-0,25 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,25 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,55	395	530	7,7	415	610
<b>Compositions stœchiométriques</b>	<b>0,488 Ag<sub>2</sub>O-0,032 CuO-0,248 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,248 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,65	395	445	7,75	425	430
	<b>0,486 Ag<sub>2</sub>O-0,037 CuO-0,248 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,248 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,45	395	425	7,75	425	530
	<b>0,485 Ag<sub>2</sub>O-0,04 CuO-0,2475 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,2475 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,5	410	455	7,6	420	570
	<b>0,275 Ag<sub>2</sub>O-0,6 CuO-0,2125 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,2125 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	6,45	140	745	6,85	165	725
<b>Diminution du taux d'argent</b>	<b>0,482 Ag<sub>2</sub>O-0,048 CuO-0,247 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,247 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,55	405	525	7,75	430	620
	<b>0,48 Ag<sub>2</sub>O-0,04 CuO-0,2475 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,2475 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,7	420	535	7,8	420	615
	<b>0,475 Ag<sub>2</sub>O-0,04 CuO-0,2475 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,2475 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,7	410	550	7,7	425	665
	<b>0,47 Ag<sub>2</sub>O-0,04 CuO-0,2475 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,2475 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	7,6	405	585	7,7	425	680

Tableau 2-21 : Densités et propriétés diélectriques obtenues sur des compositions stœchiométriques et déficientes en argent.

### 3333. Mesures en température

Des mesures de permittivité en fonction de la température ont été effectuées à 100 kHz. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 2-22. Les résultats sont assez dispersés ce qui montre que les propriétés sont très sensibles à des écarts à la stœchiométrie. On observe toujours des courbes en cloche semblables à celles observées dans le cas des transitions ferroélectrique - paraélectrique. La valeur de τ<sub>ε</sub> la plus élevée est obtenue pour la composition déficiente en argent, alors que la composition substituée au niobium présente le coefficient le plus faible.

Compositions	880°C 2 h air			900°C 2 h O <sub>2</sub>		
	$\tau_{g1}$	$\tau_{g2}$	$T\epsilon_{r\max}$ (°C)	$\tau_{g1}$	$\tau_{g2}$	$T\epsilon_{r\max}$ (°C)
<b>Cu<sub>Ta</sub>-ANT</b>	415	-710	22	835	-795	32
<b>Cu<sub>Nb</sub>-ANT</b>	165	-390	17	255	875	9
<b>Cu<sub>Ag</sub>-ANT</b>	1215	-1235	54	440	-955	9
<b>Cu<sub>Ag, Ta, Nb</sub>-ANT</b>	740	-1000	55	NM	NM	NM
<b>ANT-CuO</b>	370	-845	36	810	-1430	48

Tableau 2-22 : Valeurs de  $\tau_g$  mesurées à 100 kHz entre -25 et 150°C pour des compositions de type ANT-CuO et Cu-ANT préparées avec Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> HJD (NM : Non Mesuré).

### 34. Système AgNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> avec ajouts de CuO et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Avec une température de fusion de 690°C, l'oxyde de vanadium est utilisé pour son action de fondant, permettant ainsi une diminution de la température de frittage. Les ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le système ANT ont déjà été étudiés par Valant & al. [val1] (paragraphe 22). Dans leur brevet, les auteurs revendiquent une diminution de la température de frittage, pourtant cette dernière reste élevée (1150-1200°C) et identique aux compositions sans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous nous sommes intéressés aux ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur des compositions contenant du cuivre. Les formulations ont été établies en se basant sur la composition : (Ag<sub>0,95</sub>Nb<sub>0,495</sub>Ta<sub>0,495</sub>Cu<sub>0,04</sub>)O<sub>3- $\delta$</sub>  et en utilisant l'oxyde de niobium fin (HJD). Les ajouts ont été effectués avant chamottage (noté Cu-V-ANT) et après chamottage (noté Cu-ANT-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Pour les ajouts avant chamottage, l'ion V<sup>5+</sup> a été substitué à l'ion Ta<sup>5+</sup> : (Ag<sub>0,95</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>Cu<sub>0,04</sub>V<sub>z</sub>)O<sub>3- $\delta$</sub>  de telle sorte que x/y+z = 1, avec z = 0,01 - 0,05 - 0,1 tout en respectant l'électronéutralité. Les rayons ioniques en coordinence VI de V<sup>5+</sup> et Ta<sup>5+</sup> sont proches, respectivement de 0,54 et 0,64 Å [pas]. Pour les ajouts après chamottage, trois taux ont été étudiés : 0,1 - 0,2 - 0,3 % en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le Tableau 2-23 présente l'ensemble des compositions synthétisées avec les pourcentages en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Mélange matières premières	Compositions visées	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% pds)	Appellations
0,475 Ag <sub>2</sub> O-0,2475 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-0,04 CuO	(Ag <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,495</sub> Ta <sub>0,495</sub> Cu <sub>0,04</sub> )O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0	Cu-ANT
0,475 Ag <sub>2</sub> O-0,2485 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,2435 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,04 CuO-0,005 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(Ag <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,497</sub> Ta <sub>0,487</sub> Cu <sub>0,04</sub> V <sub>0,01</sub> )O <sub>3</sub>	0,3	
0,475 Ag <sub>2</sub> O-0,2485 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,2235 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,04 CuO-0,025 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(Ag <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,497</sub> Ta <sub>0,447</sub> Cu <sub>0,04</sub> V <sub>0,05</sub> )O <sub>3</sub>	1,6	Cu-V-ANT
0,475 Ag <sub>2</sub> O-0,2485 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,1985 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -0,04 CuO-0,05 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(Ag <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,497</sub> Ta <sub>0,397</sub> Cu <sub>0,04</sub> V <sub>0,1</sub> )O <sub>3</sub>	3,3	
		0,1	
0,475 Ag <sub>2</sub> O-0,2475 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-0,04 CuO	(Ag <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,495</sub> Ta <sub>0,495</sub> Cu <sub>0,04</sub> )O <sub>3-<math>\delta</math></sub> □ + x % pds V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	Cu-ANT-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		0,3	

Tableau 2-23 : Compositions avec ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avant et après chamottage.

#### 341. Etude de la formation de la phase

Une étude par DRX a permis de définir les températures de chamottage des trois compositions avec ajout d'oxyde de vanadium avant chamottage (Cu-V-ANT) (Figure 2-28). Pour le plus faible taux d'oxyde de vanadium (0,3 % en poids), la phase est obtenue à 590°C alors que pour les deux autres taux (1,6 et 3,3 % en poids), le matériau est pur à 535°C. Les

compositions avec ajout après chamottage (Cu-ANT-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ont été calcinées à 740°C (paragraphe 312).

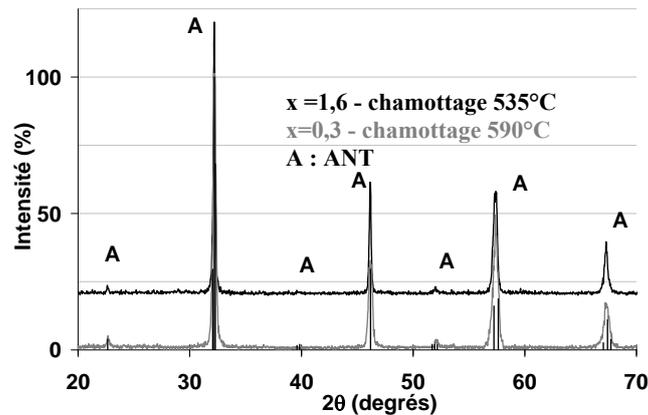


Figure 2-28 : Etude de la formation de la phase par DRX sur deux compositions Cu-V-ANT avec x% en poids d'oxyde de vanadium.

La présence du vanadium sous forme d'oxyde a un effet spectaculaire sur l'abaissement de la température de chamottage. La présence d'une transformation à point eutectique entre V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Ag et entre V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CuO pourrait servir d'explication. Dans la littérature, seul le diagramme de phase de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag<sub>2</sub>O est défini (Figure 2-29 à gauche), il serait pourtant plus judicieux de se référer à celui de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag en raison de la décomposition de Ag<sub>2</sub>O dès 460°C. Le diagramme de phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / CuO révèle la formation de plusieurs eutectiques mais à des températures supérieures à la température de début de formation de la phase ACVNT (Figure 2-29 à droite). La composition au point eutectique le plus bas est observé pour des taux de 30 % en mole de CuO et 70 % en mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une température de 630°C, alors que la phase ANT est complètement formée à 535 et 590°C suivant le taux d'oxyde de vanadium. Le diagramme de phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag<sub>2</sub>O révèle des très bas points de fusion mais pour des taux d'oxyde d'argent inférieurs à 63 % en mole alors que pour les trois compositions, les taux de Ag<sub>2</sub>O sont supérieurs à 90 % en mole. Toutefois, lorsque Ag<sub>2</sub>O se réduit vers 400°C, il est possible qu'une phase liquide se forme.

Après chamottage, les poudres sont rebroyées puis mises en forme par pressage axial. Les ajouts cumulés de CuO et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne changent en rien les valeurs de surface spécifique (Tableau 2-10).

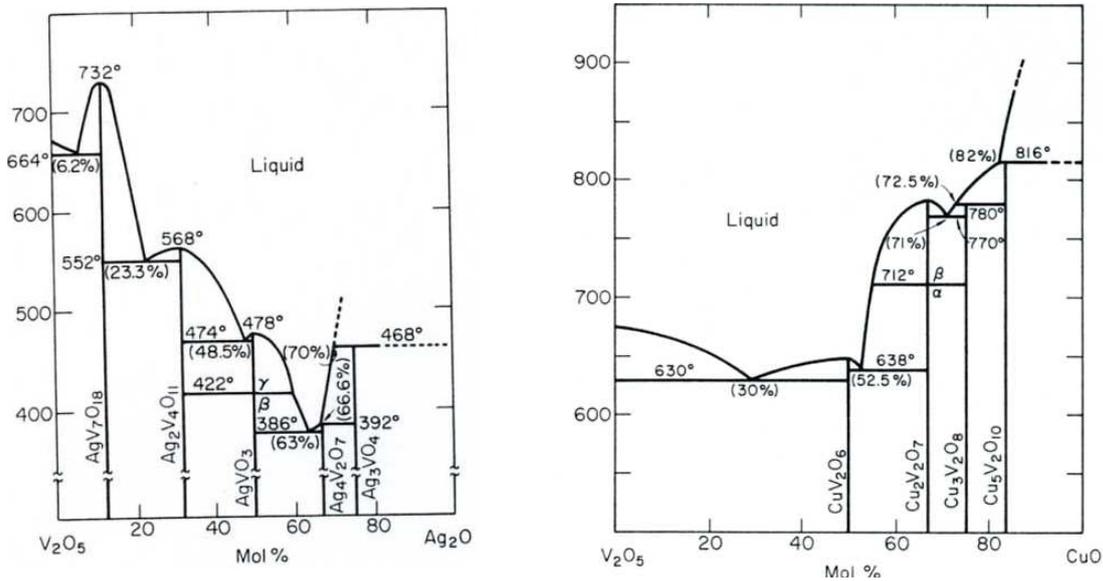


Figure 2-29 : Diagrammes de phase tirés de la littérature :  
(à gauche)  $V_2O_5 / Ag_2O$  [fle1] - (à droite)  $V_2O_5 / CuO$  [fle2].

### 342. Etude de la densification

La Figure 2-30 présente les valeurs de densités en fonction de la température de frittage des compositions Cu-V-ANT et Cu-ANT- $V_2O_5$  frittées sous air. Les compositions Cu-V-ANT présentent les températures de densification les plus basses. De plus, le maximum de densification est décalé vers les basses températures à mesure que le taux d'oxyde de vanadium augmente :

- au-delà de 800°C pour l'ajout de 0,3 % en poids.
- vers 700°C pour l'ajout de 1,6 % en poids.
- et entre 680 et 700°C pour l'ajout de 3,3 % en poids.

Au-delà de ces températures, la densité chute pour les taux de 3,3 et 1,6 % en poids signifiant que le matériau se dégrade.

Pour les compositions Cu-ANT- $V_2O_5$ , l'effet du vanadium est moins spectaculaire en raison des taux plus faibles. A taux égal (soit 0,3 % en poids), une plus forte densification est cependant observée pour la composition Cu-V-ANT frittée à 800°C. Pour les compositions de type Cu-ANT- $V_2O_5$ , la densification a lieu à 855°C, contre 880°C sans oxyde de vanadium.

Sous oxygène, les mêmes phénomènes sont observés avec un décalage de 20°C vers les hautes températures.

Une étude par TMA a permis de comparer la densification des compositions Cu-V-ANT et Cu-ANT- $V_2O_5$ . Cette comparaison a été effectuée pour des taux équivalents d'oxyde de vanadium : 0,3 % en poids. Les courbes de retrait du matériau sans oxyde de vanadium ont également été reportées (Figure 2-31). La présence du vanadium accélère bien la densification des Matériaux.

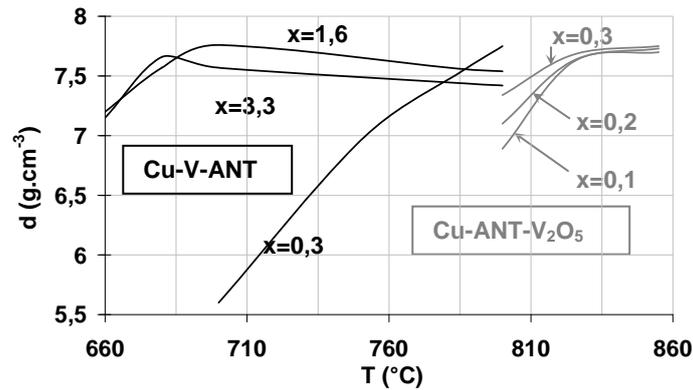


Figure 2-30 : Etude de la densification sous air pour des compositions Cu-V-ANT et Cu-ANT-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec x % en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

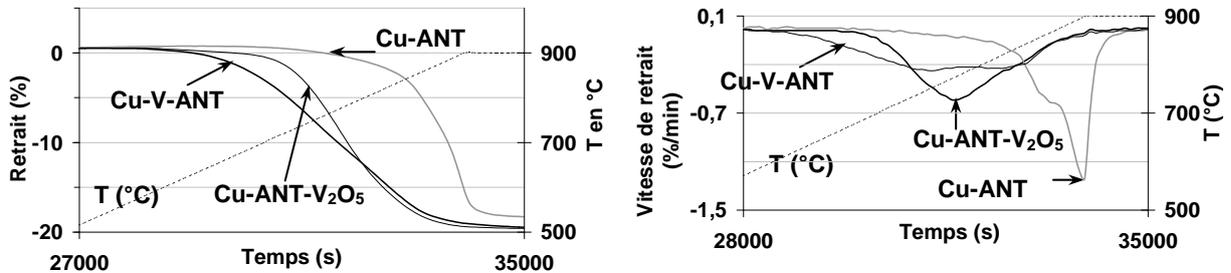


Figure 2-31 : Etude de la densification par TMA pour des compositions Cu-ANT et Cu-V-ANT et Cu-ANT-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour un taux de 0,3% en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : (à gauche) courbe de retrait - (à droite) vitesse de retrait.

Des micrographies et des analyses EDS ont été effectuées sur les compositions Cu-V-ANT (Figure 2-32). On observe une croissance exagérée des grains quand le taux d'oxyde de vanadium passe de 0,3 à 1,6 % en poids alors que la taille reste constante entre 1,6 et 3,3 % en poids. La présence de cristallites sous forme de plaquettes est également à noter pour les deux compositions présentant les plus forts taux d'oxyde de vanadium. Des analyses pointées sur ses zones ont révélé des zones riches en vanadium au niveau des grandes plaquettes. Il est possible qu'elles soient constituées d'une seconde phase qui n'a pu être identifiée aux RX.

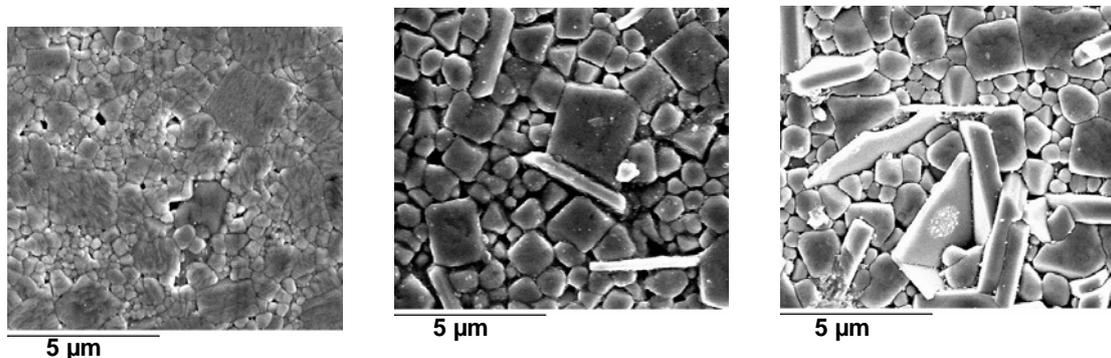


Figure 2-32 : Photos MEB des compositions avec ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avant chamottage : (à gauche) 0,3 % pds - (au milieu) 1,6 % pds - (à droite) 3,3 % pds.

### 343. Mesures diélectriques

#### 3431. Mesures à basse fréquence

Des mesures à basse fréquence ont été réalisées sur les compositions avec et sans ajout d'oxyde de vanadium frittées sous air et sous  $O_2$ . Les mêmes phénomènes sont observés sous les deux atmosphères. La Figure 2-33 présente les valeurs de permittivité et de pertes entre 40 Hz et 100 kHz après frittage sous  $O_2$  à 820°C pour les compositions avec  $V_2O_5$  et 915°C pour les compositions sans  $V_2O_5$ . Pour les compositions (Cu-V-ANT), les valeurs de  $\epsilon_r$  et  $\tan\delta_e$  sont très élevées à 40 Hz, valeurs qui décroissent avec la fréquence. Ce phénomène s'amplifie avec le taux d'oxyde de vanadium. Pour les compositions Cu-ANT- $V_2O_5$  et Cu-ANT, les valeurs de permittivité et de pertes sont constantes avec la fréquence. Les différences observées pour les formulations avec oxyde de vanadium ajouté ou substitué indique que l'élément rentre très probablement dans la structure.

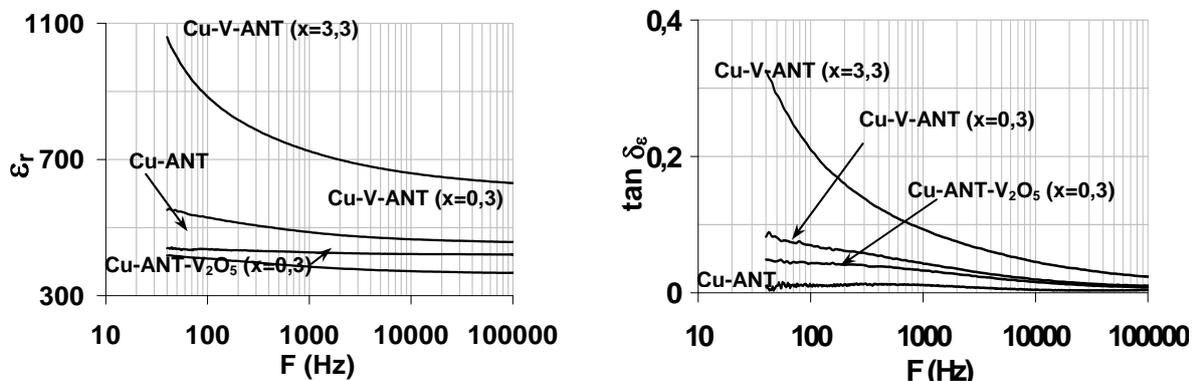


Figure 2-33 : Mesures de permittivité (à gauche) et de pertes diélectriques (à droite) entre 40 Hz et 100 kHz pour les compositions Cu-ANT, Cu-V-ANT et Cu-ANT- $V_2O_5$  avec x% en poids de  $V_2O_5$  frittées sous  $O_2$  à 820 et 915°C.

#### 3432. Mesures en hyperfréquences

Les propriétés diélectriques à 1,6 GHz sont reportées dans le Tableau 2-24 pour les trois types de compositions, Cu-V-ANT, Cu-ANT- $V_2O_5$  et Cu-ANT, frittées à différentes températures. Pour les compositions Cu-V-ANT avec les plus forts taux d'oxyde de vanadium, les mesures n'ont pas été réalisables en raison de pertes trop élevées. La permittivité augmente légèrement avec le taux d'oxyde de vanadium alors qu'une dégradation des pertes est systématiquement observée ceci est conforme au décalage de la pseudo température de Curie vers les hautes températures. Les frittages sous  $O_2$  présentent les pertes les plus faibles. Pour les compositions Cu-ANT- $V_2O_5$ , des taux plus faibles ont été appliqués. La température de 800°C sous air semble donc trop basse pour densifier le matériau. On observe une augmentation de la densité, de la permittivité et une diminution des pertes avec le taux d'oxyde de vanadium. A taux de  $V_2O_5$  égal, la composition Cu-V-ANT présente une plus forte densification et de meilleures propriétés diélectriques que la composition Cu-ANT- $V_2O_5$ . Ces observations iraient dans le sens de l'insertion du vanadium dans le réseau et d'un mécanisme de frittage dû à la mobilité accrue du vanadium et du cuivre sans forcément la formation d'une phase liquide. Après frittage à 825°C sous air, de plus fortes densités et permittivité sont obtenues, valeurs qui augmentent avec le taux d'oxyde de

vanadium. Les pertes plus faibles obtenues pour le taux de 0,2 % pourraient s'expliquer par l'augmentation de la pseudo température de Curie.

ajout V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% pds)	800°C 2 h air				820°C 2 h O <sub>2</sub>		
	d	ε <sub>r</sub> (1,6 GHz)	Q <sub>g</sub> .f (GHz)		d	ε <sub>r</sub> (1,6 GHz)	Q <sub>g</sub> .f (GHz)
Cu-V-ANT	0,3	7,8	390	300	7,75	530	500
	1,6	7,50	NM		7,7	NM	
	3,3	7,40			7,5		
800°C 2h air				820°C 2h O <sub>2</sub>			
Cu-ANT-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	7,0	290	180	7,4	340	180
	0,2	7,1	305	245	7,5	350	280
	0,3	7,35	340	260	7,65	360	280
825°C 2h air							
Cu-ANT-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	7,65	370	215			
	0,2	7,65	370	310			
	0,3	7,7	395	110			
880°C 2h air				915°C 2h O <sub>2</sub>			
Cu-ANT	0	7,7	410	550	7,7	425	665

Tableau 2-24 : Densités et propriétés diélectriques à 1,6 GHz de Cu-V-ANT, Cu-ANT-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Cu-ANT. (NM : non mesurable).

### 3433. Mesures en température

Des mesures en température ont été effectuées à 100 kHz sur les compositions Cu-V-ANT frittées 820°C sous O<sub>2</sub> (Tableau 2-25). Pour comparaison, les valeurs obtenues pour une composition sans ajout ont été reportées. Les compositions Cu-V-ANT avec 0,3 et 1,6 % en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possèdent les mêmes courbes en cloche que la composition Cu-ANT. Les coefficients restent élevés mais ne sont pas si importants avec les ajouts d'oxyde de vanadium. La courbe ε<sub>r</sub> (T) pour la composition Cu-V-ANT avec 3,3 % en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est strictement croissante dans la gamme [- 25;150°C], une valeur de τ<sub>ε</sub> plus élevée (1185 ppm/°C) est ainsi observée. Le vanadium semble donc augmenter la pseudo température de Curie mais ne modifie pas la pente de la courbe ε<sub>r</sub> = f(T).

ajout V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% pds)	Frittage	τ <sub>ε</sub> ppm/°C [- 25;150°C]		
		τ <sub>ε1</sub> [- 25; Tε <sub>r max</sub> ]	τ <sub>ε2</sub> [Tε <sub>r max</sub> ; + 150]	Tε <sub>r max</sub> (°C)
Cu-V-ANT	0,3	505	- 575	39
	1,6	600	- 440	75
	3,3	1185		150
Cu-ANT	0	440	- 955	9

Tableau 2-25 : Valeurs de τ<sub>ε</sub> mesurés à 100 kHz entre -25 et 150°C pour des compositions avec et sans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 35. Conclusion sur l'abaissement de la température de frittage

Le système AgNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> nécessite des températures de frittage supérieures à 1200°C par la méthode conventionnelle, entraînant la décomposition de l'oxyde d'argent et la dégradation du matériau. Les températures requises pour le cofrittage avec le matériau « DP 951 » sont de l'ordre de 850 et 875°C.

La technique du pressage à chaud permet d'avoir un matériau dense à 1000°C.

Les ajouts d'aide au frittage CuO et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permettent une densification du matériau à une température encore plus basse.

Bien qu'ayant une température de réduction élevée, l'oxyde de cuivre abaisse les températures de formation de la phase. La formation d'un eutectique avec  $\text{Ag}_2\text{O}$  pourrait expliquer cet effet mais un mécanisme par déplacement d'ions en phase solide reste possible. Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques montrent que la phase ANT est formée à  $740^\circ\text{C}$  et  $610^\circ\text{C}$  quand l'oxyde de cuivre est présent. Un taux de 0,037 atomes ajouté avant (Cu-ANT) ou après chamottage (ANT-CuO), permet d'obtenir une densification maximale à  $880^\circ\text{C}$  sous air et  $915^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ . La composition Cu-ANT substituée en site A présente le produit  $Q_{e,f}$  le plus élevé, la présence d'argent métallique étant à l'origine des pertes diélectriques. Les compositions peuvent être encore optimisées en considérant un défaut d'argent. Les analyses EDS effectuées sur un échantillon poli révèlent que le cuivre rentre dans la structure.

L'oxyde de vanadium a un effet plus marqué que le cuivre sur l'abaissement des températures de formation de la phase ( $535$  et  $590^\circ\text{C}$ ). La formation d'un eutectique entre Ag et  $\text{V}_2\text{O}_5$  pourrait être à l'origine de ce phénomène. Contrairement à CuO, plus le taux de  $\text{V}_2\text{O}_5$  augmente et plus la densification a lieu à basse température. Cependant, l'ajout de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en quantité trop importante entraîne une dégradation des propriétés du matériau. La composition Cu-ANT avec ajout de 0,3 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  après chamottage permet d'avoir un bon compromis entre une température de frittage basse ( $800^\circ\text{C}$  sous air et  $820^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ ) et des propriétés diélectriques satisfaisantes. Etant donné les effets observés sur l'abaissement de la température de frittage et sur l'augmentation des pertes diélectriques, il serait intéressant d'étudier des taux d'oxyde de vanadium plus faibles dans le système Cu-V-ANT.

Que ce soit avec ou sans CuO et  $\text{V}_2\text{O}_5$ , la variation de la permittivité avec la température est croissante puis décroissante avec des valeurs de  $\tau_e$  élevées. Dans le paragraphe suivant, nous nous attacherons à étudier la stabilisation de la permittivité avec la température.

## 4. Stabilisation de la permittivité en température dans le système ANT

Les valeurs de  $\tau_c$  observées dans le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  sont trop élevées pour les applications de type condensateur de filtrage. Ce paragraphe s'attache à étudier la stabilisation de la permittivité en température entre  $[- 25 ; + 150^\circ\text{C}]$ . Les auteurs Takeda et al. et Kim et al. revendiquent la stabilisation de la permittivité par le biais des compositions au lithium et des matériaux composites [tak] [kim1]. Nous nous sommes inspirés de ces deux publications pour l'étude en gardant à l'esprit la diminution de la température de frittage. Les compositions au lithium et les matériaux composites ont donc été envisagés sur des compositions substituées au cuivre et en utilisant l'oxyde de niobium fin.

### 41. Effet des substitutions au lithium

Les sels de lithium ont déjà prouvé leur efficacité en tant qu'aide au frittage dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$  [hau1] [ben] mais aussi de diverses autres perovskites [hu] [hau2] [pol].

Utilisés sous différentes formes, les composés au lithium présentent de basses températures de fusion :  $\text{LiF}$  ( $T_{\text{fusion}} = 845^\circ\text{C}$ ),  $\text{LiNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 264^\circ\text{C}$ ) et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 723^\circ\text{C}$ ) [han].

Takeda & al. ont utilisé le carbonate de lithium pour réaliser des substitutions dans les ANT [tak]. Dans leur publication, les auteurs ne font pas état d'un abaissement des températures de frittage mais revendiquent une augmentation de la permittivité et une stabilisation de la permittivité avec la température (paragraphe 22.).

#### 411. Etude de la formation de la phase

L'étude a été menée à partir d'une composition présentant des propriétés diélectriques optimisées (Tableau 2-20) :  $\text{Ag}_{0,95}\text{Nb}_{0,498}\text{Ta}_{0,498}\text{Cu}_{0,037}\text{O}_3$ . Le lithium remplace partiellement l'argent de manière à respecter la composition suivante :  $(\text{Ag}_{0,95-y}\text{Li}_y)\text{Nb}_{0,498}\text{Ta}_{0,498}\text{Cu}_{0,037}\text{O}_3$  pour trois taux  $y = 0 ; 0,0125 ; 0,025$ . Ces compositions seront notées Cu-Li-ANT (Tableau 2-26).

Mélange matières premières	Compositions visées	$y_{\text{Li}}$	% en poids de $\text{Li}_2\text{CO}_3$	Appellations
0,475 $\text{Ag}_2\text{O}$ -0,249 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$ )- 0,037 $\text{CuO}$	$\text{Ag}_{0,95}\text{Nb}_{0,498}\text{Ta}_{0,498}\text{Cu}_{0,037}\text{O}_3$	0	0	Cu-ANT
0,46875 $\text{Ag}_2\text{O}$ -0,249 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$ )- 0,037 $\text{CuO}$ -0,00625 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$(\text{Ag}_{0,9375}\text{Li}_{0,0125})\text{Nb}_{0,498}\text{Ta}_{0,498}\text{Cu}_{0,037}\text{O}_{3+\delta}$	0,0125	0,16	Cu-Li-ANT
0,4625 $\text{Ag}_2\text{O}$ -0,249 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$ )- 0,037 $\text{CuO}$ -0,0125 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$(\text{Ag}_{0,925}\text{Li}_{0,025})\text{Nb}_{0,498}\text{Ta}_{0,498}\text{Cu}_{0,037}\text{O}_{3+\delta}$	0,025	0,32	

Tableau 2-26 : Compositions avec et sans ajouts de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

La méthode de préparation diffère de celle utilisée par Takeda & al. (paragraphe 22). Les moyens de broyage par attrition n'étaient pas disponibles au moment de cette étude, les mélanges ont été réalisés à sec au turbula avec les matières premières décrites dans le paragraphe 311. Les principales différences avec l'attritor sont que les mélanges sont réalisés en milieu sec sans être broyés.

Comme dans la publication, le lithium a été introduit sous forme de carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) dont une photo MEB est présentée en Figure 2-34. Notons que cette poudre est beaucoup plus grossière que les autres oxydes utilisés. Le mélange des précurseurs ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) a été chamotté à  $810^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous air. La Figure 2-35 présente les diffractogrammes pour deux taux de lithium ( $y_{\text{Li}} = 0$  et  $0,025$ ). Après chamottage à  $810^\circ\text{C}$ , un pic parasite est observé pour  $2\theta \sim 30^\circ$  correspondant à aux oxydes de niobium et de tantale n'ayant pas réagis lors du chamottage. Ce pic parasite n'est plus visible après frittage.

Un second mélange est nécessaire après calcination pour désagglomérer la poudre. Ce second mélange est effectué dans les mêmes conditions que le premier mélange. Les poudres sont ensuite mises en forme par pressage axial.

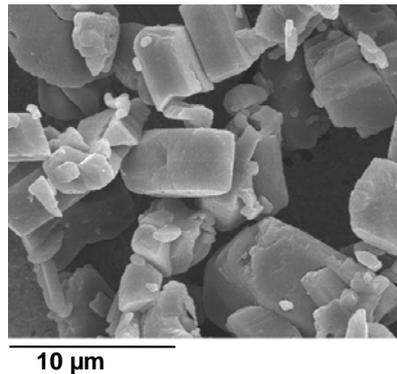


Figure 2-34 : Photo MEB de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

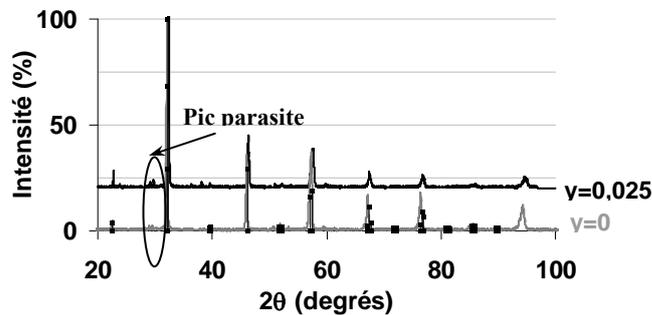


Figure 2-35 : Diffractogrammes de compositions Cu-Li-ANT avec y % en poids de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  préparées par mélange à sec et chamottées à  $810^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous air.

#### 412. Etude de la densification

Les analyses thermomécaniques ont permis de comparer, d'une part la densification des compositions sans lithium préparées à sec à celles préparées par attrition et d'autre part, des compositions avec différents taux de lithium préparées par simple mélangeage.

La Figure 2-36 présente les courbes et vitesses de retrait en fonction de la température appliquée. La composition préparée par attrition présente une densification plus rapide que celle préparée à sec, résultat prévisible dans la mesure où un broyage de 30 minutes par attrition est plus efficace qu'un simple mélangeage. D'autre part, la présence de lithium ralentit la densification ce qui est contraire aux résultats escomptés. A ce stade, on peut supposer que les matières premières présentes après le chamottage freinent la densification.

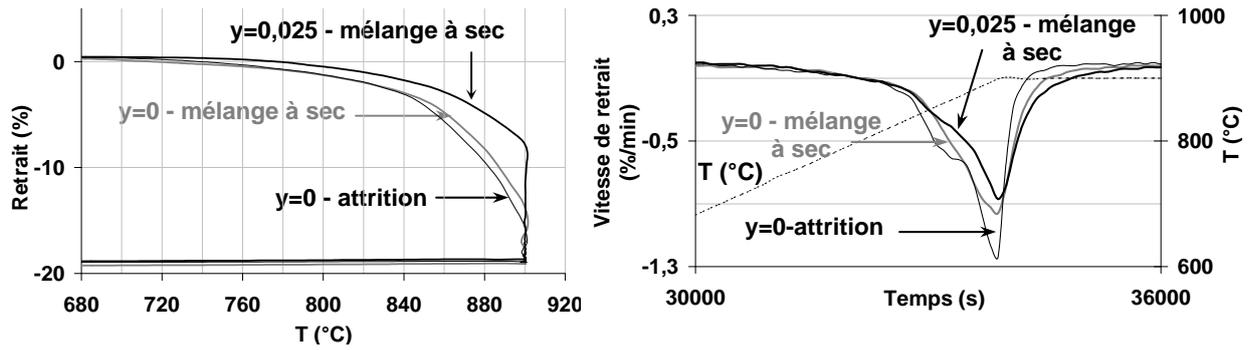


Figure 2-36 : Etude de la densification par TMA pour trois compositions avec et sans lithium : (à gauche) courbe de retrait - (à droite) vitesse de retrait.

### 413. Mesures diélectriques

Les propriétés diélectriques des trois compositions frittées à 885 et 900°C pendant 2 h sous air sont reportées dans le Tableau 2-27. Pour comparaison, les propriétés du matériau préparé par attrition ont été indiquées pour le frittage à 885°C.

Méthode	y	d	885°C - 2 h - air		900°C - 2 h - air					
			$\epsilon_r$ 2,1GHz	$Q_e \cdot f$ GHz	d	$\epsilon_r$ 2,1GHz	$Q_e \cdot f$ GHz	$\tau_e$ en ppm/°C [- 25; + 150°C]		$T\epsilon_{r\_max}$ (°C)
							$\tau_{e1}$	$\tau_{e2}$		
Attrition	0	7,7	410	550						
	0	7,15	365	420	7,3	385	420	555	- 785	41
Mélange simple	0,0125	7,15	370	320	7,35	410	380	760	- 660	53
	0,025	7,2	375	260	7,4	415	295	890	- 670	54

Tableau 2-27 : Densité et propriétés diélectriques des formulations ( $Ag_{0,95-y}Li_yNb_{0,498}Ta_{0,498}Cu_{0,037}O_3$ ).

Pour le frittage à 885°C, la porosité du matériau préparé par mélange à sec est à l'origine des mauvaises propriétés obtenues alors que la même composition synthétisée par attrition présente une bonne densification, un produit  $Q_e \cdot f$  et une permittivité élevée.

Quelle que soit la température de frittage, les compositions préparées par mélange à sec présentent des valeurs de densité proches mais des propriétés différentes. En effet, le produit  $Q_e \cdot f$  diminue alors que la permittivité croît légèrement quand le taux de lithium augmente. La valeur de  $\tau_e$  a été mesurée entre - 25 et + 150°C pour les compositions préparées au mélangeur à sec et frittées à 900°C. Dans les trois cas, la courbe  $\epsilon_r(T)$  présente un maximum de permittivité à  $T_{max}$  qui augmente avec le taux de lithium. Cela confirmerait que le lithium s'insère bien dans le réseau et augmente le caractère ferroélectrique du matériau. La valeur de  $\tau_e$  augmente avec le taux de lithium, ce qui va à l'encontre de la publication.

Des photos MEB ont été réalisées sur quatre compositions frittées, polies puis attaquées thermiquement pour révéler les joints de grains (Figure 2-37). Les deux figures du haut présentent les microstructures d'un échantillon sans lithium, préparé par attrition (figure de gauche) et préparé au mélangeur à sec (figure de droite). Par attrition, on observe une taille de grains hétérogène avec la présence de gros grains prouvant un début de densification alors que pour la composition synthétisée par mélange à sec, les grains restent de petite taille.

Les deux figures du bas présentent les microstructures d'un échantillon avec différents taux de lithium,  $y = 0,0125$  pour la figure de gauche et  $y = 0,025$  pour la figure de droite. Une structure plus hétérogène est observée avec une taille de grains qui augmente avec le taux de lithium, ce qui prouve que le lithium favorise la croissance cristalline.

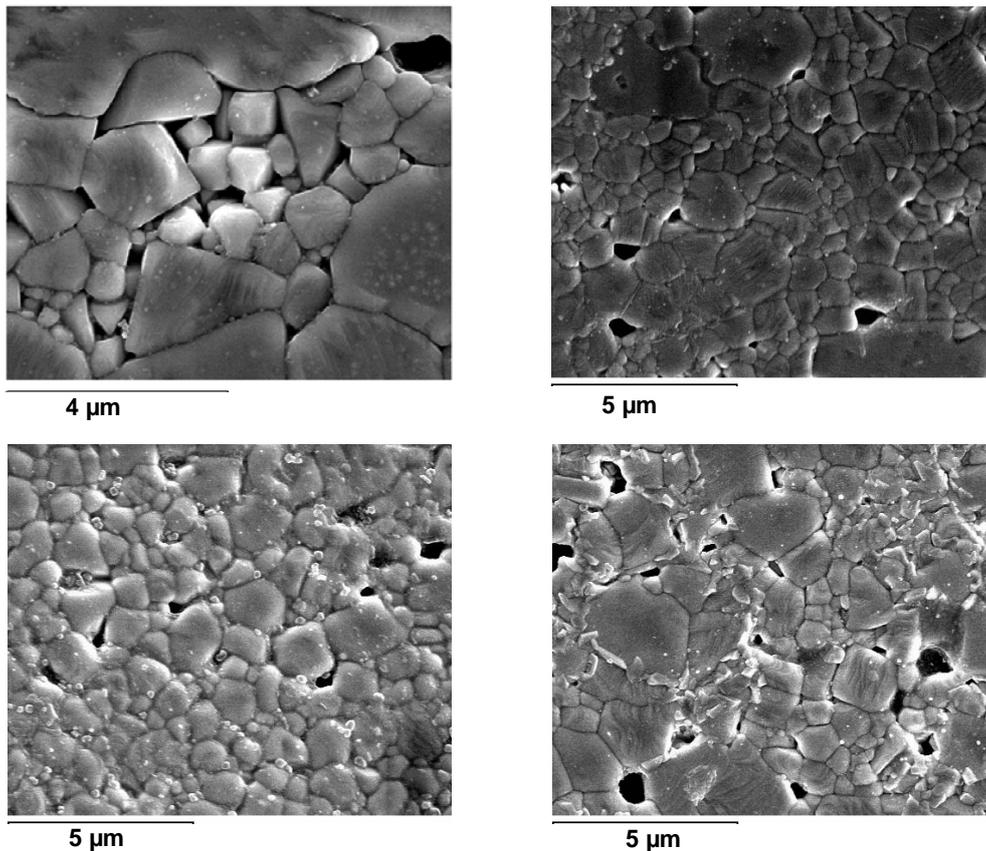


Figure 2-37 : Photos MEB de  $(Ag_{0,95-y}Li_y)Nb_{0,498}Ta_{0,498}Cu_{0,037}O_3$  frittées à  $900^\circ C$  pendant 2 h sous air :  
 1<sup>ère</sup> ligne (à gauche) :  $y = 0$  préparée par attrition - (à droite)  $y = 0$  préparée par mélange à sec.  
 2<sup>ème</sup> ligne (à gauche) :  $y = 0,0125$  préparée par mélange à sec - (à droite)  $y = 0,025$  préparée par mélange à sec.

#### 42. L'approche composites

Après les substitutions au lithium, l'approche composite a été envisagée pour stabiliser la permittivité avec la température. Les deux matériaux ANT 13 et ANT 31 présentent des courbes  $\epsilon_r(T)$  quasi-linéaires dans la gamme  $[-25; +150^\circ C]$ . Le premier a une valeur de  $\tau_\epsilon$  négative alors que le second a une valeur de  $\tau_\epsilon$  positive. Les compositions de type Cu-ANT suivent la même loi. La Figure 2-38 présente la variation de permittivité en fonction de la température pour les compositions Cu-ANT 13 ( $Ag_{0,95}Nb_{0,249}Ta_{0,746}Cu_{0,037}O_3$ ) et Cu-ANT 31 ( $Ag_{0,95}Nb_{0,746}Ta_{0,249}Cu_{0,037}O_3$ ). Le premier a une valeur de  $\tau_\epsilon$  de  $-1495$  ppm/ $^\circ C$  alors que le second a une valeur de  $+1775$  ppm/ $^\circ C$ .

Les auteurs Kim & al ont montré que la formation du matériau composite ANT 31 / ANT 13 dans des proportions bien choisies permettait de compenser et diminuer la valeur de  $\tau_\epsilon$ . La courbe simulée  $\epsilon_r = f(T)$  du matériau composite 50 % en mole de Cu-ANT 31 et 50 % en mole de Cu-ANT 13 est présentée en Figure 2-39. La simulation a été établie en se basant sur la loi de mélange décrite dans la publication :  $\ln \epsilon_r = V_{ANT\ 31} \ln (\epsilon_{r\ ANT\ 31}) + V_{ANT\ 13} \ln (\epsilon_{r\ ANT\ 13})$ , avec  $V_x$ , la fraction volumique et  $\epsilon_{rx}$  la constante diélectrique obtenue expérimentalement. La Figure 2-39 confirmerait les observations de Kim & al, la variation maximale observée entre  $-25$  et  $+150^\circ C$  étant de  $420$  ppm/ $^\circ C$ .

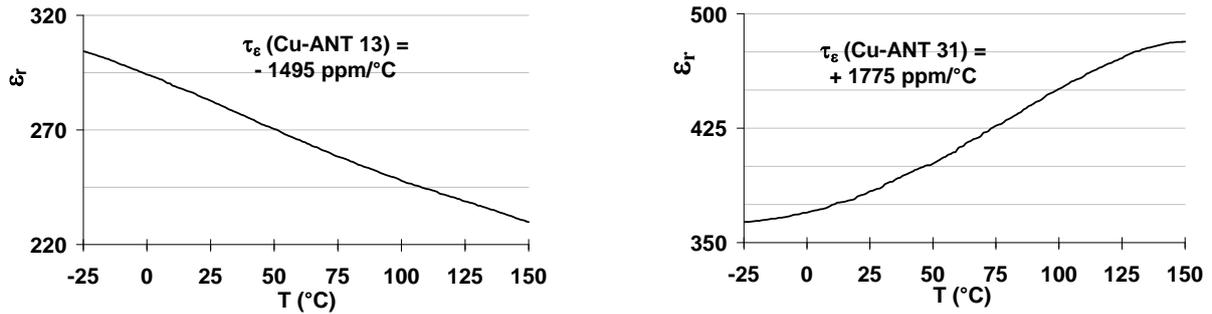


Figure 2-38 : Variation de la permittivité entre - 25 et + 150°C pour les compositions : Cu-ANT 13 (à gauche) et Cu-ANT 31 (à droite).

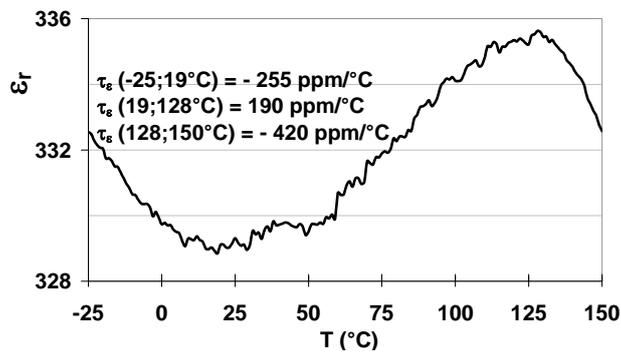


Figure 2-39 : Courbes simulées  $\epsilon_r = f(T)$  entre [- 25;+ 150°C] pour le composite « 50/50 ».

L'interdiffusion est un paramètre qui doit être soigneusement contrôlé lors de la synthèse des composites. En effet, le mélange des deux compositions individuelles peut conduire dans le cas extrême à la formation de la composition Cu-ANT 22. La courbe  $\epsilon_r(T)$  obtenue pour ce matériau n'est pas linéaire : on observe une courbe croissante puis décroissante avec des valeurs de  $\tau_\epsilon$  plus élevées que pour le matériau composite (Figure 2-40), à savoir une variation maximale de 1235 ppm/°C entre - 25 et + 150°C.

Plusieurs paramètres sont à considérer pour maîtriser l'interdiffusion et éviter la formation du matériau Cu-ANT 22 :

- la proportion en compositions individuelles
- la taille des grains
- les conditions de frittage

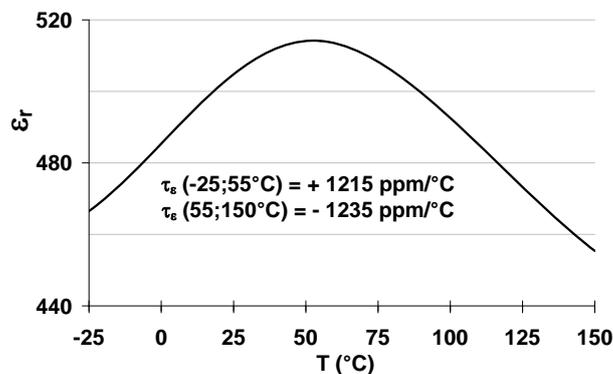


Figure 2-40 : Courbes expérimentales obtenues pour la composition 0,482 Ag<sub>2</sub>O - 0,245 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,245 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,037 CuO frittée à 880°C pendant 2 h sous air.

#### 421. Choix des compositions

La quantité respective des compositions Cu-ANT 31 et Cu-ANT 13 à mélanger doit être étudiée pour compenser au mieux les deux valeurs de  $\tau_\epsilon$ . Le choix des compositions (Tableau 2-28) a été établi en se basant sur la publication de Kim & al et en faisant une étude par simulation des courbes  $\epsilon_r = f(T)$  grâce à la loi de mélange:  $\ln \epsilon_r = V_1 \ln \epsilon_{r1} + V_2 \ln \epsilon_{r2}$ . La Figure 2-41 présente les courbes modélisées  $\epsilon_r(T)$  pour les trois composites. Toutes ces courbes suivent la même allure, décroissante, croissante puis décroissante. Le composite « 49/51 » présente par modélisation la valeur de  $\tau_\epsilon$  la plus stable.

Compositions	% mol Cu-ANT 31	% mol Cu-ANT 13
55 / 45	55	45
50 / 50	50	50
49 / 51	49	51

Tableau 2-28 : Composites étudiés.

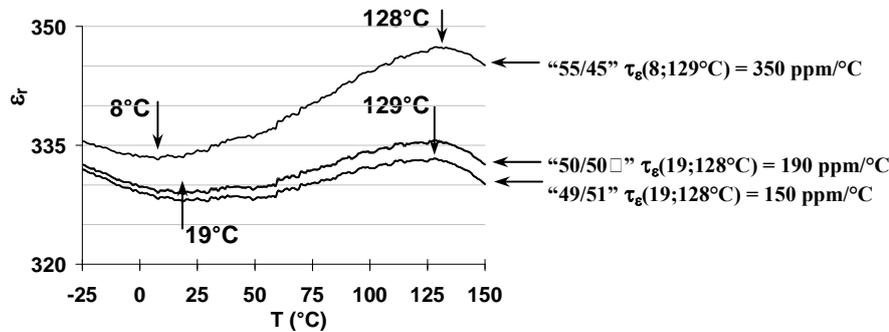


Figure 2-41 : Courbes modélisées  $\epsilon_r = f(T)$  pour les trois composites.

#### 422. Réalisation des composites

Pour éviter ou minimiser tout problème d'interdiffusion, il est primordial d'utiliser des poudres à la fois grossières pour réduire la surface d'échange et fines pour permettre la densification. La solution est de former de gros agglomérats de grains fins, pour éviter l'interdiffusion entre les agglomérats et assurer la bonne densification du matériau composite. Le mode de préparation des composites est présenté en Figure 2-42.

Pour obtenir de gros agglomérats, des températures de chamottage supérieures aux valeurs habituelles ont été appliquées, à savoir 755 et 805°C pour les matériaux Cu-ANT 31 et Cu-ANT 13. La sélection des grains a ensuite été établi par tamisage en séparant les agglomérats inférieurs à 100  $\mu\text{m}$  (notée poudre fine) à ceux compris entre 100  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  (notée poudre grossière). Les composites ont été préparés à partir de poudre fine de Cu-ANT 13 et de poudre grossière de Cu-ANT 31. Ce choix arbitraire a été établi pour permettre à la poudre fine d'activer le frittage de la poudre plus grossière tout en limitant l'interdiffusion par la présence de gros agglomérats. Le mélange des deux constituants s'effectue à la spatule pour éviter de casser les grains. Après enrobage, les poudres sont pressées axialement puis frittées.

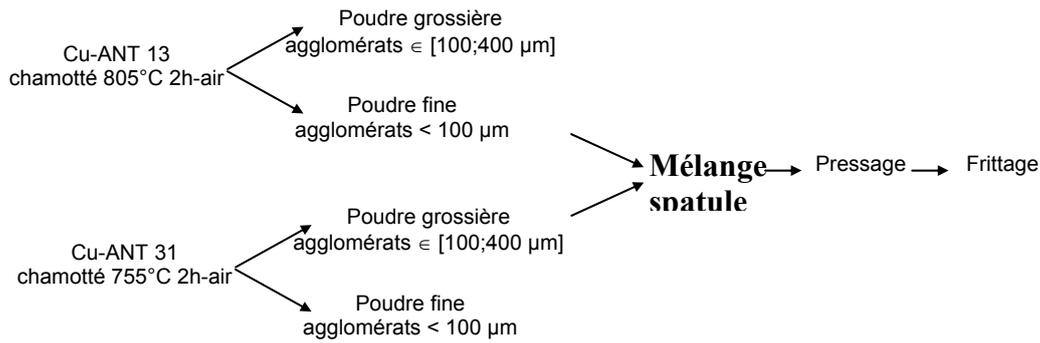


Figure 2-42 : Mode de préparation des composites.

### 423. Conditions de frittage

Les paramètres de frittage (température, temps de palier et vitesse) sont des paramètres qui influent sur l'interdiffusion.

Pour la température de frittage, un compromis doit être trouvé entre une température suffisamment basse pour éviter la formation de la solution solide Cu-ANT 22 mais suffisamment élevée pour assurer la densification. Les températures de frittage des matériaux Cu-ANT 31 et Cu-ANT 13 sont respectivement de 880 et 895°C. Cet écart de 15°C s'explique par le caractère plus réfractaire de l'oxyde de tantale comparée à l'oxyde de niobium. Le frittage des composites a été effectué à 880 et 895°C.

Le second paramètre est la durée de palier à la température de frittage. Il s'agit là encore de trouver un compromis entre une durée assez longue pour densifier le matériau et suffisamment courte pour éviter ou limiter les problèmes d'interdiffusion. La durée habituelle est de 2 heures. Des frittages plus courts de 1 heure et 15 minutes ont également été appliqués pour se rapprocher des conditions de frittage du matériau « DP 951 ».

La vitesse de frittage est le dernier paramètre sur lequel on peut influencer. Une vitesse de montée suffisamment rapide limitera les problèmes d'interdiffusion. Une vitesse de frittage de 60°C/h est d'abord appliquée de 20°C et 450°C pour permettre le déliantage des pastilles. La vitesse pour le reste du cycle est de 200°C/h.

### 424. Propriétés diélectriques

Le Tableau 2-29 présente les valeurs de densité, de permittivité à 1,5 GHz, et du produit  $Q_e \cdot f$  ainsi que les valeurs de  $\tau_e$  mesurées à 100 kHz entre - 25 et 150°C obtenues pour les trois composites. Les valeurs des deux compositions individuelles ont été reportées.

Les composites, bien que frittés à des températures et des durées de palier différentes présentent des valeurs de densités et de permittivités similaires. Des valeurs un peu plus faibles sont toutefois observées pour les frittages à basse température et pour des paliers plus courts.

Les propriétés diélectriques permettent quant à elles de valider la démarche composite : les valeurs de  $\tau_e$  obtenues pour les composites sont nettement plus faibles que la valeur obtenue pour la composition Cu-ANT 22.

	Frittage	d (g,cm <sup>-3</sup> )	$\epsilon_r$ 1,5 GHz	Q <sub>e</sub> f (GHz)	$\tau_e$ (ppm/°C)	T $\epsilon_r$ max (°C)	
	<b>Cu-ANT 31</b>	8,2	455	175	1775		
	<b>Cu-ANT 22</b>	7,7	425	355	1215;-1235	36	
	<b>Cu-ANT 13</b>	7	270	1500	-1495		
Composites		880°C - 15 min - air	7,4	330	370	210	
	55/45	880°C - 2 h - air	7,55	390	340	90;-360	95
		895°C - 15 min - air	7,5	385	305	155;-240	113
		895°C - 2 h - air	7,5	390	340	240;-303	85
	50/50	880°C - 15 min - air	7,3	320	405	120;-200	48
		880°C - 2 h - air	7,5	375	405	50;-390	62
		895°C - 15 min - air	7,65	390	325	85;-120	97
	49/51	895°C - 2 h - air	7,6	385	380	140;-430	47
		895°C - 1 h - air	7,5	375	355	295	
		895°C - 2 h - air	7,6	380	370	110	

Tableau 2-29 : Densités et propriétés diélectriques obtenues pour les composites et les compositions individuelles.

#### 425. Analyses Auger

Les composites « 50/50 » frittés sous air à 880°C pendant 2 heures (Figure 2-43) et 895°C pendant 15 minutes (Figure 2-44) ont été analysés par microscopie Auger. Nous avons voulu étudier l'effet de la durée et de la température de frittage sur la microstructure des matériaux. Des cartographies électroniques et élémentaires du niobium et du tantale ont été réalisées pour chacun des composites. Au microscope optique, des zones claires et foncées sont visibles pour les deux conditions de frittage. Des analyses pointées révèlent un taux plus élevé de tantale dans la zone claire correspondant au matériau Cu-ANT 13 alors que la zone plus foncée est plus riche en niobium correspondant au matériau Cu-ANT 31. Les cartographies élémentaires confirment les analyses pointées : le matériau est constitué de deux zones, l'une riche en niobium et l'autre riche en tantale pour les deux conditions de frittage.

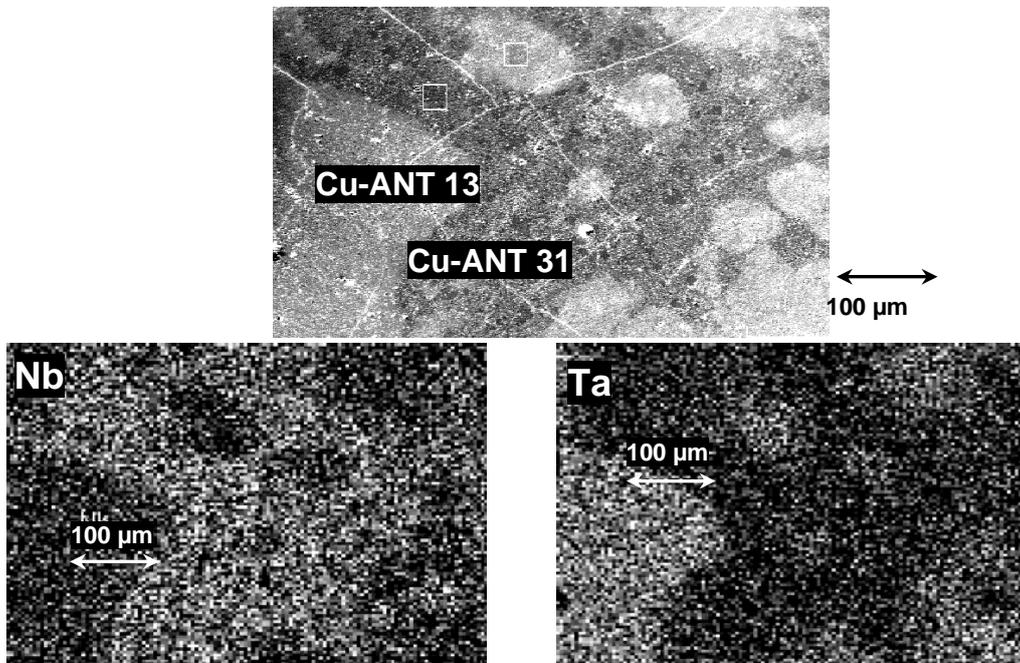


Figure 2-43 : Cartographies électroniques (en haut) et élémentaires du niobium et du tantale (en bas) obtenues pour le composite « 50/50 » fritté à 880°C pendant 2 h sous air.

La Figure 2-45 présente un agrandissement de la zone frontière « Cu-ANT 31/Cu-ANT 13 » du composite « 50/50 » fritté pendant 2 heures à 880°C sous air. On observe une différence au niveau de la taille des grains, la zone blanche est composée de grains plus fins que la zone noire. Ces informations viennent corroborer la thèse de la présence du matériau Cu-ANT 31 dans la zone noire et du matériau Cu-ANT 13 dans la zone blanche. En effet, le matériau Cu-ANT 13 n'a pas atteint sa complète densification à 880°C, les grains n'ont donc pas « fini » de croître, contrairement au matériau Cu-ANT 31 qui a vu ses grains grossir.

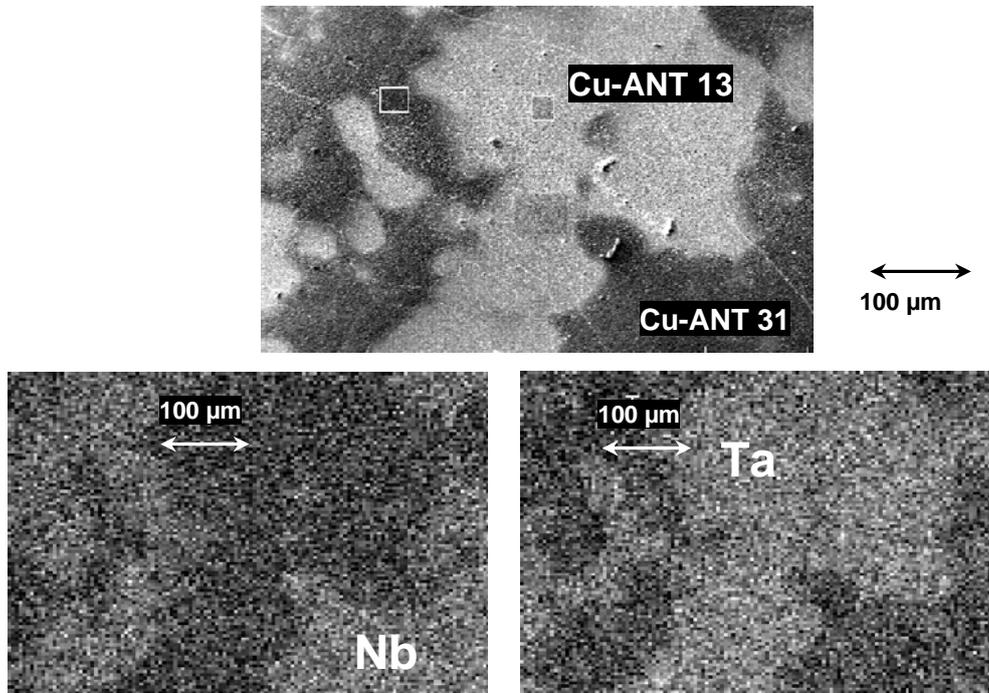


Figure 2-44 : Cartographies électroniques (en haut) et élémentaires du niobium et du tantale (en bas) obtenues pour le composite « 50/50 » fritté à 895°C pendant 15 minutes sous air.

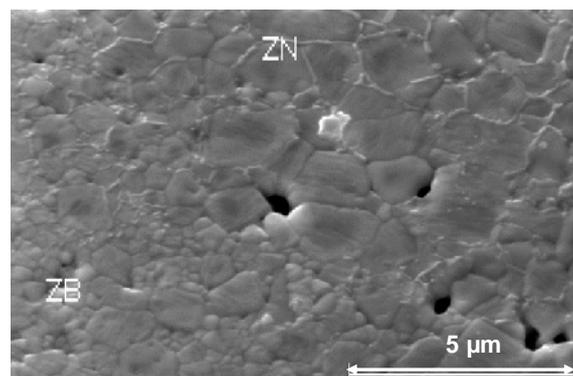


Figure 2-45 : Image MEB de la zone frontière « zone blanche » (ZB) et « zone noire » (ZN) pour le composite « 50/50 » fritté à 880°C pendant 2 h sous air.

Des analyses complémentaires à plus fort grossissement ont été effectuées sur le composite « 50/50 » fritté sous air à 880°C pendant 2 heures pour localiser le cuivre dans la structure (Figure 2-46). Avant observation, l'échantillon a été poli puis attaqué thermiquement. Les analyses Auger révèlent que le cuivre est situé aux joints de grains après avoir subi une attaque thermique. Il semble donc que le cuivre soit l'élément le plus mobile et qu'à haute température, il diffuse par les joints de grains.

Des analyses ont également été effectuées sur le composite « 50/50 » fritté à 895°C pendant 2 heures sous air. Les analyses révèlent qu'en appliquant à la fois, température et durée de palier élevées, on atteint le cas extrême en formant le matériau Cu-ANT 22.

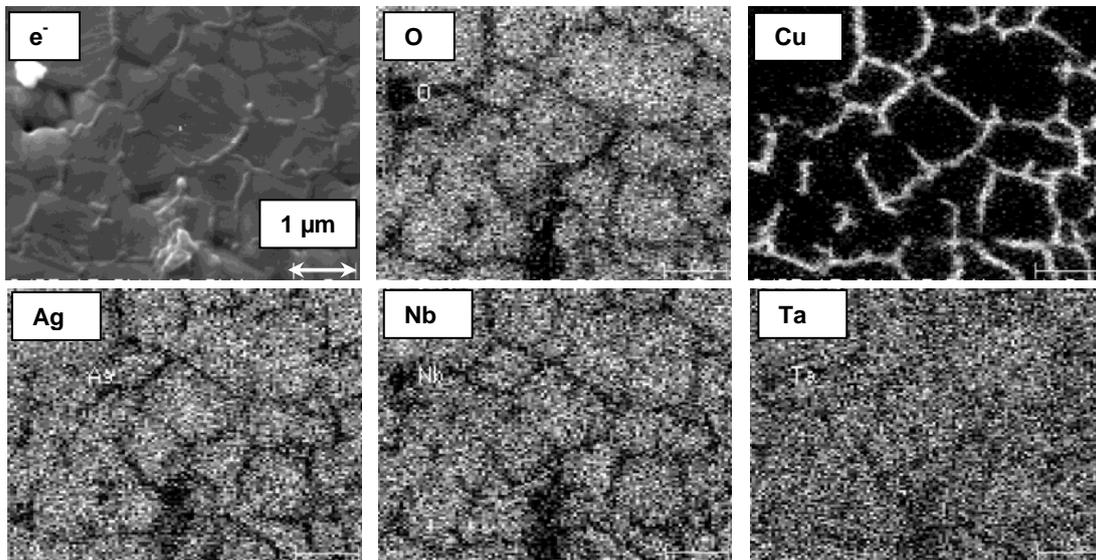


Figure 2-46 : Cartographies élémentaires (e-, O, Cu, Ag, Nb, Ta) obtenues par analyses Auger sur le matériau composite « 50/50 » fritté à 880°C pendant 2 h sous air.

#### 43. Conclusion sur l'optimisation de $\tau_\epsilon$

L'optimisation de  $\tau_\epsilon$  a été étudiée au travers des compositions au lithium (Cu-Li-ANT) et des matériaux composites.

Pour les compositions de type Cu-Li-ANT, l'effet du lithium n'a pas été concluant en raison du mode de préparation utilisé. Un simple mélangeage ne permet pas d'avoir des poudres suffisamment réactives pour densifier le matériau à 900°C sous air. De plus, la variation de la permittivité avec la température suit la même allure que les compositions ANT 22 et Cu-ANT 22. Un maximum de permittivité est observé à  $T_{max}$ . On observe une augmentation de  $\tau_\epsilon$  avec le taux de lithium, résultat qui va à l'encontre de la littérature. De nouvelles compositions devront être synthétisées par attrition pour vérifier l'augmentation de la permittivité et éventuellement la stabilisation de la permittivité en température.

L'étude menée sur les matériaux composites s'est avérée très encourageante. Les trois composites synthétisés : « 55/45 », « 50/50 » et « 49/51 » présentent des valeurs de  $\tau_\epsilon$  nettement plus faibles que la composition Cu-ANT 22. En optimisant les conditions de frittage, il est possible de diminuer la valeur de  $\tau_\epsilon$ .

Les composites « 55/45 » et « 50/50 » présentent des courbes en cloche alors que le composite « 49/51 » présente une courbe strictement croissante. C'est pour ce matériau que les plus faibles valeurs de  $\tau_\epsilon$  sont observées, de 295 et 110 ppm/°C pour un frittage à 895°C pendant 1 et 2 heures avec des propriétés diélectriques intéressantes à 1,5 GHz, à savoir une permittivité relative de 375 et un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  de 355 GHz pour le frittage de 1 heure et une permittivité relative de 380 et un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  de 370 GHz pour le frittage de 2 heures.

Une cartographie Auger effectuée sur le composite « 50/50 » fritté à 880°C pendant 2 heures poli et attaqué thermiquement a révélé la présence de cuivre aux joints de grains. Cette observation confirme la mobilité de l'élément.

## 5. Conclusion

Le matériau  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  présente des propriétés intermédiaires à celles des diélectriques de type I et II. C'est donc un bon candidat pour la réalisation de condensateurs de filtrage et de découplage pour son utilisation dans des structures de type LTCC. Les valeurs élevées de la température de frittage et du  $\tau_\epsilon$  restent cependant problématiques.

Sans aide au frittage, le matériau  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  densifie à des températures supérieures à 1200°C, entraînant des problèmes d'évaporation d'argent. Le pressage à chaud permet de densifier à plus basse température (1000°C).

L'oxyde de cuivre, bien qu'ayant une température de décomposition élevée, est une bonne solution pour densifier le matériau à basse température. Ainsi, des ajouts avant chamottage ont permis de former la phase perovskite dès 610°C contre 740°C sans oxyde de cuivre. Les températures de frittage ont été abaissées à 880°C sous air. La composition pour laquelle le cuivre se substitue à l'argent (0,482  $\text{Ag}_2\text{O}$  - 0,037  $\text{CuO}$  - 0,25  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  - 0,25  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) présente les meilleures propriétés, à savoir une permittivité relative de 395 et un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  de 530 GHz à 1,6 GHz pour un frittage à 880°C pendant 2 h sous air. Ces propriétés peuvent être améliorées en augmentant le défaut d'argent (0,47  $\text{Ag}_2\text{O}$  - 0,04  $\text{CuO}$  - 0,2475  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  - 0,2475  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) et en frittant sous oxygène. On obtient alors une permittivité de 405 avec un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  de 585 GHz à 1,6 GHz pour un frittage à 880°C pendant 2 h sous air et une permittivité de 425 avec un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  de 680 GHz à 1,6 GHz pour un frittage à 915°C sous oxygène. Des analyses EDS et DRX ont effectivement montré que la présence d'argent métallique était à l'origine des pertes diélectriques. Les analyses EDS effectuées sur un échantillon poli de type Cu-ANT ont révélé que le cuivre rentre dans la structure.

Les substitutions cumulés  $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$  permettent un frittage à plus basse température, au détriment d'une augmentation des pertes diélectriques. La phase Cu-V-ANT est observée entre 535 et 590°C suivant le taux d'oxyde de vanadium. La composition Cu-V-ANT avec ajout de 0,3 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  permet de bonnes densifications à 800°C sous air. Pour ces conditions, la permittivité relative est satisfaisante, de 390 et le produit  $Q_\epsilon \cdot f$  un peu faible, de 300 à 1,6 GHz. Il serait maintenant intéressant d'étudier de plus faibles taux d'oxyde de vanadium pour augmenter le produit  $Q_\epsilon \cdot f$  et se rapprocher de la température de frittage de l'alumine Dupont.

La stabilisation de la permittivité avec la température a été étudiée au travers des compositions au lithium et des matériaux composites.

L'étude avec le lithium a été effectuée sur des matériaux n'ayant pas subi de broyage en raison de l'indisponibilité de l'attritor. Les mélanges effectués à sec n'ont pas permis d'avoir des poudres suffisamment fines pour densifier le matériau à basse température. De plus, les effets observés sur les valeurs de  $\tau_\epsilon$  ne sont pas exploitables en raison du manque de réactivité de la poudre. Pour conclure à un quelconque effet du lithium dans les compositions Cu-ANT, il faudra synthétiser de nouvelles compositions en effectuant des broyages par attrition.

L'étude sur les composites a permis d'abaisser nettement le coefficient en température de la composition Cu-ANT. L'idée du composite était de compenser les valeurs de  $\tau_\epsilon$  des deux compositions individuelles Cu-ANT 31 et Cu-ANT 13 qui présentent des coefficients de signe opposé, le premier égale à + 1775 ppm/°C et le second égale à - 1495 ppm/°C. Trois types de composite ont été étudiés. Les deux premiers « 55 / 45 » et « 50 / 50 » présentent des courbes croissantes puis décroissantes entre - 25 et + 150°C, alors que le composite « 49 / 51 » présente une courbe strictement croissante. La valeur de  $\tau_\epsilon$  la plus faible (100 ppm/°C) est obtenue pour le matériau composite constitué de 49 % en mol de Cu-ANT 31 et 51 % en mol

de Cu-ANT 13 fritté pendant 2 h à 895°C sous air, ce matériau présente une permittivité relative de 380 et un produit  $Q_{\epsilon} \cdot f$  de 370 GHz à 1,5 GHz. Ces valeurs peuvent être encore améliorées puisque les compositions Cu-ANT 31 et 13 utilisées pour la réalisation des composites n'étaient pas suffisamment déficitaires en argent. Le mode de préparation ainsi que les conditions de frittage influent beaucoup sur les problèmes de diffusion et les valeurs de  $\tau_{\epsilon}$ . Jusqu'à présent, les essais n'ont été réalisés que sur le matériau massif. Pour le matériau en bandes coulées, on peut envisager le cofrittage de bandes de Cu-ANT 13 et Cu-ANT 31, ce qui limiterait encore davantage les problèmes de diffusion.

## 6. Références bibliographiques

- [ben] **L. Benziada, J. Ravez**, *Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at low temperature with the aid of a mixture of CaF<sub>2</sub> and LiF*, J. of fluorine chemistry, 73, 69-71. (1995).
- [ber] **M. Bertin, J.P. Faroux, J. Renault**, *Electromagnétisme 4, Cours de physique*, Dunod, Ed., pp. 70, (1994).
- [dug1] **S. Duguey, R. Lebourgeois, J.P. Ganne, J.M. Heintz**, *High frequency dielectric properties of hot-pressed AgNb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions substitutions*, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1087-1091 (2007).
- [dug2] **S. Duguey, R. Lebourgeois, C. Grattepain, J.M. Heintz, J.P. Ganne**, *Study of copper substitutions in Ag(Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> solid solutions*, J. Eur. Ceram. Soc., 27 1171-1175 (2007).
- [fle1] **P. Fleury**, *Sytem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Ag<sub>2</sub>O*, Rev. Chim. Miner., 6 [5] 819 51969).
- [fle2] **P. Fleury**, *Sytem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - CuO in O<sub>2</sub>*, C. R. Acad Sci., Ser. C, 263 [22] 1375 (1966).
- [gan] **J.P. Ganne, M. Pate, O. Durand, C. Grattepain**, *Dielectric properties of high-K LTCC materials*, J. Am. Ceram. Soc., Baltimore, (2005).
- [gro] **L.A. Groat, J.L. Jambor, B.C. Pemberton**, *The crystal structure of argentojarosite AgFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH<sub>6</sub>*, Can. Mineral, vol. 41 (4), pp 921-928, (2003).
- [han] *Handbook of chemistry and physics*, 66<sup>th</sup> edition, CRC press (1985-1986).
- [haul] **J.M. Haussonne, G. Desgardin, P. Bajolet, B. Raveau**, *Barium titanate perovskite sintered with lithium fluoride*, J. Am. Ceram. Soc., 66, 11, 801-807. (1983).
- [hau2] **J.M. Haussonne, O. Regreny, J. Lostec**, *Sintering of various perovskites with lithium salts*, 6<sup>th</sup> CIMTEC World Congress on Hightech Ceramics. Milan, (1986).
- [hu] **T. Hu**, *BST-based low temperature co-fired ceramic (LTCC) modules for microwave tunable components*, Université de Oulu, Finland, these, (2004).
- [jon] **A. K. Jonscher**, *Dielectric relaxation in solids*, London : Chelsea Dielectric Press, (1983).
- [kan] **A. Kania**, *AgNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions - dielectric properties and phase transitions*, Phase transitions, vol. 3, pp. 131-140, (1983).
- [kaz] **S. Kazaoui, J. Ravez, C. Ellisalde, M. Maglione**, *High frequency dielectric relaxation in BaTiO<sub>3</sub> derived materials*, Ferroelectrics, vol. 135, pp. 85-99, (1992).
- [kim1] **H. T. Kim, T. Shrout, C. Randall, M. Lanagan**, *Low-temperature sintering and dielectric properties of Ag(Nb.Ta)O<sub>3</sub> composite ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 85 [11] 2738-44, (2002).
- [kim2] **J. Y. Kim, J. S. Hardy, K. S. Weil**, *Effect of CuO content on the wetting behaviour and mechanical properties of a Ag - CuO braze for ceramic joining*, J. Am. Ceram. Soc., 88 [9] 2521-2527, (2005).
- [kin] **W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann**, *Introduction to Ceramics*, vol. Second edition. New-York, (1976).
- [kit] **C. Kittel**, *Introduction to solid state physics.*, John Wiley and son, New York, 1961.
- [lan] **L. Landau, E. Lifchitz**, *Electrodynamique des milieux continue*, Moscou, (1969).
- [leb] **R. Lebourgeois, M. Paté, S. Duguey**, *Céramique diélectrique à basse température de frittage ayant une permittivité élevée et des pertes faibles pour applications radiofréquences*, E-repository, réf. TPI : 250381, (2005).

- [mag] **J.C. Mage, M. Labeyrie**, *Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences*, l'onde électrique, vol. 70, pp. 6-13, (1990).
- [mis] **R.E. Mistler, E.R. Twiname**, *Tape casting theory and practice*, The American Ceramic Society, (2000).
- [mor] **A. Morell Bednarick, M. Paté**, Procédé de fabrication de structures multicouches céramiques à base de poudre céramique présentant une surface spécifique optimisée, Brevet n° 02 12810, dépôt le 15/10/02.
- [pas] **H. Pascard**, *Matériaux ferrimagnétiques*, Ecole polytechnique, (1996).
- [pol] **M. Pollet, S. Marinel, G. Desgardin**, *CaZrO<sub>3</sub>. a Ni-cosinterable material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 119-127, (2004).
- [tak] **T. Takeda, Y. Ogiso, N. Wada, Y. Sakabe**, *Ferroelectric Properties of (Ag,Li)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> Ceramics*, Metamorphosis n°9. 38-39, (2004).
- [tan] **A. Tagantsev**, *Mechanisms of dielectric loss in microwave materials*, Materials Issues for Tunable RF and microwave devices, Boston, (1999).
- [val1] **M. Valant, D. Suvorov**, *Microwave dielectric ceramics based on silver, niobium and tantalum oxides*, Patent WO 98/033446, (1998).
- [val2] **M. Valant, D. Suvorov**, *New high-permittivity AgNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> microwave ceramics : part I. crystal structures and phase-decomposition relations*, J. Am. Ceram. Soc., 82 [1] 81-87, (1999).
- [val3] **M. Valant, D. Suvorov**, *New high-permittivity AgNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> microwave ceramics : part II. crystal structures and phase-decomposition relations*, J. Am. Ceram. Soc., 82 [1] 88-93, (1999).
- [val4] **M. Valant, D. Suvorov, C. Hoffmann, H. Sommariva**, *Ag(Nb,Ta)O<sub>3</sub>-based ceramics with suppressed temperature dependence permittivity*, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2647-2651 (2001).
- [wer] **W. Wersing**, *Microwave ceramics for resonators and filters*, Current Opinion in Solid State and Material Science, vol.1, pp. 715-731, (1996).



## ***Sommaire du Chapitre 3 : Etude d'un ferrite doux à basse température de frittage***

<b>1. Etat de l'art.....</b>	<b>85</b>
11. Les ferrites spinelles de Nickel-Zinc-Cuivre (NiZnCu).....	85
12. Ferrites NiZnCu avec ajout de fondants.....	86
121. Ajout de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
122. Ajout de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	88
<b>2. Propriétés des ferrites spinelles NiZnCu.....</b>	<b>89</b>
21. Composition chimique et structure cristallographique.....	89
22. Propriétés magnétiques .....	91
221. Aimantation à saturation .....	91
222. Température de Curie.....	94
223. Magnétostriction.....	95
224. Perméabilité magnétique.....	96
2241. Perméabilité initiale.....	96
2242. Perméabilité initiale complexe.....	97
2243. Perméabilité réversible.....	98
2244. Perméabilité d'amplitude .....	99
225. Pertes totales.....	99
2251. Pertes par hystérésis .....	99
2252. Pertes par courant de Foucault .....	100
2253. Pertes par résonance-relaxation.....	100
23. Propriétés diélectriques .....	100
231. Résistivité électrique .....	100
232. Permittivité diélectrique ou constante diélectrique .....	101
233. Pertes diélectriques.....	101
<b>3. Optimisation d'un ferrite spinelle NiZnCu à basse température de frittage.....</b>	<b>102</b>
31. Présentation des compositions étudiées .....	103
32. Etude d'un Ferrite NiZnCu sans aide au frittage.....	105
321. Etude de la formation de la phase .....	105
322. Mécanismes de densification .....	106
323. Caractérisation du matériau sans fondant.....	106
324. Influence de la stœchiométrie en fer sur la densification.....	107
325. Effet de la granulométrie sur la densification .....	108

33. Etude d'un ferrite NiZnCu avec ajout de fondants .....	109
331. Ajouts de $H_3BO_3$ et $B_2O_3$ .....	110
3311. Analyses thermomécaniques .....	110
3312. Propriétés magnétiques .....	110
332. Ajouts de $Bi_2O_3$ et $V_2O_5$ .....	111
3321. Analyses thermomécaniques .....	111
3322. Propriétés magnétiques .....	112
333. Optimisation des ajouts de $V_2O_5$ .....	112
3331. Influence du milieu de mélange des ajouts .....	113
3332. Effets du défaut de fer .....	113
3333. Effet de la granulométrie .....	114
3334. Effet de la durée de palier .....	115
334. Optimisation des ajouts de $Bi_2O_3$ .....	115
3341. Influence du milieu de mélange des ajouts .....	115
3342. Influence de la durée de palier .....	116
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>117</b>
<b>5. Références bibliographiques .....</b>	<b>118</b>

## **Chapitre 3 : Etude d'un ferrite doux à basse température de frittage**

L'intégration de fonctions inductives (inductances et transformateurs) dans les alimentations à découpage haute fréquence nécessite l'utilisation d'un matériau magnétique présentant des pertes faibles en puissance et de bonnes propriétés magnétiques jusqu'à quelques dizaines de MHz. De plus, dans l'optique de l'intégration dans les structures de type LTCC, le matériau magnétique doit densifier à basse température et être cofrifiable avec des métallisations en argent ou en cuivre et le matériau LTCC à base d'alumine. Pour parvenir à cet objectif, nous avons envisagé d'ajouter une aide au frittage sous la forme d'un oxyde fondant. Ce troisième chapitre est consacré à l'étude de ce matériau magnétique à basse température de frittage.

Dans le premier paragraphe, un état de l'art des ferrites NiZnCu avec et sans ajout de fondants est établi. Ces ajouts sont nécessaires pour abaisser les températures de frittage en deçà de 900°C.

Le second paragraphe est consacré à définir les propriétés du ferrite NiZnCu. La composition chimique et la structure cristallographique du matériau sélectionné sont tout d'abord données. Suit ensuite, la définition des propriétés magnétiques des ferrites.

La troisième partie est dédiée à l'optimisation du ferrite NiZnCu sous forme massive. Les études sur la formation de la phase et sur la densification du ferrite permettent de mieux comprendre les limitations du matériau. Viennent ensuite les travaux menés sur la diminution de la température de frittage avec notamment l'influence de certains oxydes à bas points de fusion, de la stœchiométrie en fer et de la granulométrie.

### **1. Etat de l'art**

#### **1.1. Les ferrites spinelles de Nickel-Zinc-Cuivre (NiZnCu)**

Les ferrites NiZnCu dérivent de la famille des ferrites NiZn de composition chimique :  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Ce sont des oxydes ferrimagnétiques doux très résistifs ( $\rho > 10^6 \Omega.m$ ) largement employés dans des systèmes fonctionnant à hautes et très hautes fréquences. Cette spécificité provient du fait qu'ils peuvent conserver des perméabilités élevées jusqu'à pratiquement quelques centaines de mégahertz.

Ces matériaux sont fabriqués industriellement depuis de nombreuses années. Les procédés de fabrication s'appuient sur les méthodes conventionnelles de synthèse des céramiques. Ces matériaux polycristallins sont obtenus à haute température, supérieure à 1250°C, nécessaire à l'obtention de la phase ferrimagnétique et d'une céramique dense.

L'ajout de cuivre dans les ferrites NiZn permet d'abaisser les températures de synthèse et de les amener en deçà de 950°C. Il est donc possible d'obtenir des matériaux possédant la même densité que les ferrites NiZn mais à des températures nettement inférieures, ce qui permet l'obtention de microstructures plus fines que seules des techniques de pressage à chaud permettent d'obtenir.

La densité et la microstructure sont deux paramètres qui influencent notablement les performances d'un ferrite polycristallin. Pour une composition chimique donnée, une faible densité se traduit par une faible perméabilité. De même, les pertes magnétiques à haute fréquence sont d'autant plus importantes que les grains sont de grandes dimensions (diamètre supérieur à 15  $\mu\text{m}$ ). Pour optimiser un matériau, il est donc nécessaire d'obtenir des céramiques magnétiques denses et possédant une microstructure fine, caractéristiques qu'il est délicat d'obtenir simultanément et simplement avec les procédés industriels conventionnels. Une minimisation des pertes magnétiques est également possible par des substitutions chimiques appropriées. Dans les ferrites NiZn et NiZnCu, des substitutions par le cobalt se révèlent très efficaces pour réduire les pertes à bas niveau de puissance mais aussi à fort niveau.

## 12. Ferrites NiZnCu avec ajout de fondants

L'ajout de cuivre dans les ferrites NiZn permet d'abaisser la température en deçà de 950°C, température encore trop élevée pour envisager le cofrittage avec des électrodes d'argent. Des ajouts de fondants dans les ferrites NiZnCu sont donc nécessaires pour envisager des frittages à plus basses températures pour l'utilisation des encres conductrices à l'argent employées dans la technologie LTCC. Les fondants peuvent être des oxydes simples ou une combinaison de plusieurs oxydes (appelée fritte de verre) présentant une température de fusion inférieure à la température de frittage du ferrite NiZnCu. Parmi les oxydes simples, on compte l'hydroxyde de bore ( $T_{\text{fusion}}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 170^\circ\text{C}$ ), l'oxyde de bore ( $T_{\text{fusion}}(\text{B}_2\text{O}_3) = 450^\circ\text{C}$ ), l'oxyde de bismuth ( $T_{\text{fusion}}(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 820^\circ\text{C}$ ) et l'oxyde de vanadium ( $T_{\text{fusion}}(\text{V}_2\text{O}_5) = 690^\circ\text{C}$ ) [han]. Les verres couramment employés sont principalement à base de PbO, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 121. Ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En 1994, Hsu & al. ont étudié l'effet de la granulométrie et des ajouts de fondants après chamottage sur la densification d'un ferrite NiZnCu ayant une perméabilité statique de 500 à 1 MHz [hsu1]. Le but étant de cofritter le ferrite avec des électrodes en argent pour la réalisation de microinductances intégrées.

Ils ont dans un premier temps étudié l'effet de la granulométrie sur la densification du ferrite non dopé présentant une taille de grains moyenne de 1,5 et 0,6  $\mu\text{m}$  obtenue en jouant sur les conditions du broyage après chamottage. La plus faible taille était obtenue par mélangeage en jarres pendant 72 h alors que l'autre était obtenue par centrifugeage pendant 1 heure.

Les auteurs ont dans un second temps étudié l'effet des ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de verre au plomb (constitué de 80 à 85 % en poids de PbO, de 10 à 15 % en poids de SiO<sub>2</sub>, de 5 à 8 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0 à 3 % en poids de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur la densification du ferrite. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3-1.

Des grains fins (0,6  $\mu\text{m}$ ) ou un ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettent une densification à 875°C. Les verres au plomb ont un effet plus modéré sur l'abaissement de la température de frittage. Les ajouts de fondants permettent une amélioration de la densification des matériaux mais diminuent la perméabilité. Les échantillons dopés présentent des facteurs de qualité plus élevés que les échantillons non dopés, en raison de plus fortes valeurs de densité.

Des analyses par microscopie ont révélé la présence d'une phase riche en bismuth (BiCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pour les ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la présence d'une phase riche au plomb pour les ajouts de verre au plomb.

Le cofrittage du ferrite NiZnCu avec des électrodes d'argent a été réalisé à 875 et 900°C. Ces essais ont été effectués sur le ferrite sans ajout avec une taille de grains moyenne de 0,6 µm et sur le ferrite avec ajout de 2 % en poids de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bien qu'étant en-dessous de la température de fusion de l'argent, des problèmes de diffusion avec l'argent sont à déplorer pour le matériau avec ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occasionnés par la formation d'une phase liquide.

	Caractéristiques	T <sub>frittage</sub> (°C) 2 h - air	d (g.cm <sup>-3</sup> )	µ' (1 MHz)	Q @ 1 MHz	Induction à saturation B <sub>s</sub> (T)
Sans fondants	Taille grains 1,5 µm	950	5,05	505	69	0,34
	Taille grains 0,6 µm	875	5,08	228	88	0,34
Avec ajout de fondants	1 % poids verre Pb	925	5,08	230	104	0,31
	4 % poids verre Pb	900	5,16	131	99	0,22
(taille grains 1,5 µm)	2 % poids Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	875	5,21	219	104	0,32
	4,3 % poids Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	875	5,24	185	103	0,31

Tableau 3-1 : Effet de la granulométrie et des ajouts de fondants sur la densité et les propriétés magnétiques d'un ferrite NiZnCu [hsu1].

En 1999, Jean & al. ont étudié l'influence des ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de 0 à 2,5 % en poids) sur la densification, la microstructure et les propriétés d'un ferrite NiZnCu présentant une perméabilité statique de 130 [jea1]. La formation d'une phase liquide pour un taux de 2 % en poids de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet la densification du ferrite dès 900°C. Ils ont observé la dissolution mutuelle du ferrite dans Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le ferrite entraînant une diminution de la perméabilité statique. Une augmentation de la taille des grains avec le taux de oxyde de bismuth était également à noter.

En 2000, Wang & al. ont étudié l'influence de la méthode de synthèse sur la densification d'un ferrite NiZnCu présentant une perméabilité statique de 390 dopé au Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 à 2 % en poids) [wan]. Quatre méthodes de préparation étaient étudiées : la méthode conventionnelle par voie solide (appelée « solid state mixing ») et trois méthodes par voie chimique : « ammonia precipitation coating », « urea precipitation coating » et « solution coating ». Ces différentes méthodes de mélange ont peu d'impact sur l'évolution de la microstructure, on observe une augmentation de la taille des grains avec les ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par contre, des différences sont observées sur la densification et les propriétés magnétiques. Les matériaux préparés par précipitation présentent les perméabilités et facteur de qualité les plus élevés.

En 2000, Chen & al. ont étudié l'abaissement des températures de frittage du ferrite (Ni<sub>0,28</sub>Zn<sub>0,53</sub>Cu<sub>0,24</sub>Fe<sub>1,95</sub>)O<sub>4</sub> par des ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 à 6 % en poids) pour la réalisation de micro-inductances intégrées [che]. Le Tableau 3-2 présente les densités relatives et les propriétés magnétiques obtenues après frittage à 850 et 900°C pendant 1 h sous air pour des ferrites avec ajout de 2 et 6 % en poids de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les densités élevées obtenues à 850 et 900°C montrent que les ajouts d'oxyde de bismuth ont un effet sur l'abaissement de la température de frittage. Les ajouts de 6 % en poids présentent les valeurs les plus élevées de densité, de perméabilité et de facteur de qualité, il en est de même quand la température de frittage augmente. Les auteurs associent les plus faibles valeurs de perméabilité à des effets démagnétisants dus à une forte porosité. Les fortes perméabilités sont attribuées au mouvement des parois de domaines.

Echantillons	Frittage 1 h air	Densité relative (%)	µ' (1 MHz)	Q (1 MHz)
NiZnCu + 2 % poids Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850	86	75	71
	900	90	156	139
NiZnCu + 6 % poids Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850	92	183	132
	900	93	302	233

Tableau 3-2 : Densité relative et propriétés magnétiques de ferrites NiZnCu avec ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [che].

En 2005, Töpfer & al. ont étudié l'influence des ajouts de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans les ferrites  $\text{NiZnCu}$  [töp]. Ces travaux ont débuté par l'optimisation du ferrite sans ajout de fondant. Les effets du cuivre, du fer, du zinc et l'influence la taille des grains ont été successivement étudiés. Le Tableau 3-3 résume les différentes études menées.

L'augmentation du taux de cuivre de 0 à 0,2 et la diminution du taux de fer de 2 à 1,98 permettent d'améliorer la densification. La teneur en zinc a peu d'effet sur la densification, par contre une augmentation de  $\mu'$  est constatée due à une diminution de l'anisotropie magnétocristalline. L'effet de la taille des grains a été étudiée sur un ferrite  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_{3,99}$ . Deux modes de synthèse ont été utilisés, par voie normale et par décomposition thermique. Le dernier mode de préparation permet d'avoir des tailles de particules plus fines et donc une densification à plus basse température.

Des ajouts compris entre 0 et 1 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  permettent d'améliorer la densification, l'optimum étant obtenu pour un taux de 0,75 % en poids avec une densité après frittage à  $900^\circ\text{C}$  de  $5,15 \text{ g.cm}^{-3}$ . La microstructure des échantillons a été étudiée pour trois taux : 0 - 0,375 - 1 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Des grains plus fins sont obtenus pour le premier taux, le second taux présente une taille de grains hétérogène alors que pour le dernier une taille de particules plus homogène et plus grande est obtenue.

Etude	Effet du cuivre	Effet du fer	Effet du zinc	Effet taille des grains
<b>Ferrites</b>	$\text{Ni}_{0,4-y}\text{Cu}_y\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,6+z}\text{Fe}_{2-z}\text{O}_{4-z/2}$	$\text{Ni}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_{3,99}$
<b>Conditions</b>	y = 0 - 0,1 - 0,15 - 0,2	z = 0 - 0,02	x = 0,4 - 0,5 - 0,6	Synthèse - par voie normale - par décomposition thermique
<b>Conclusions</b>	↓ $T_{\text{frittage}}$ quand taux de Cu ↑	↓ $T_{\text{frittage}}$ quand déficit de Fe ↑	Pas d'effets sur la densification - ↑ $\mu'$ quand taux de zinc ↑	↓ $T_{\text{frittage}}$ quand taille de grains ↓

**Tableau 3-3 : Effets des taux de cuivre, fer , zinc et de taille de grains sur la densification des ferrites  $\text{NiZnCu}$  [töp].**

## 122. Ajout de $\text{V}_2\text{O}_5$

En 1995, Hsu & al. ont regardé l'influence des ajouts après chamottage de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sur la température de frittage et sur les propriétés magnétiques d'un ferrite  $\text{NiZnCu}$  [hsu2]. Des ajouts de 0,1 à 1 % en mole soit 0,076 à 0,76 % en poids ont été effectués sur un ferrite ayant une perméabilité de 500. Pour les taux les plus faibles (0,1 et 0,25 % en mole soit 0,076 et 0,19 % en poids), peu d'effets sont à noter sur la diminution de la température de frittage. A partir de 0,5 % en mole de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (soit 0,38 % en poids), de bonnes densifications sont obtenues à  $875^\circ\text{C}$ . La présence d'une phase secondaire riche en vanadium est constatée aux joints de grains, ce qui dégrade les propriétés magnétiques des matériaux.

En 2000, Jean & al. ont étudié les ajouts après chamottage de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (de 0 à 2 % en poids) pour des ferrites  $\text{NiZnCu}$  présentant une perméabilité statique de 25 [jea2]. Des ajouts de 1 et 2 % en poids permettent d'obtenir de bonnes densités à  $875^\circ\text{C}$ . L'ajout de  $\text{V}_2\text{O}_5$  permet la formation d'une phase liquide vers  $690^\circ\text{C}$  qui accélère la densification. Des analyses EDS ont révélé la présence de  $\text{NiO}$  aux joints de grains et la dissolution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans le ferrite, entraînant une diminution de la perméabilité statique.

## 2. Propriétés des ferrites spinelles NiZnCu

### 21. Composition chimique et structure cristallographique

La formule générale des ferrites spinelles est  $MeFe_2O_4$  où Me représente un ou, dans le cas des ferrites mixtes, plusieurs ions divalents appartenant en général à la série des métaux de transition :  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Me peut aussi représenter un ensemble d'ions dont la valence moyenne est égale à deux : c'est le cas du ferrite de lithium  $(Li^+)_{0,5}(Fe^{3+})_{2,5}O_4$ .

La structure spinelle, observée au début du siècle indépendamment par Nishikawa [*nis*] et Bragg [*bra*] est cubique. La maille élémentaire contient huit motifs  $MeFe_2O_4$  où les ions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées. Les ions métalliques, plus petits (Tableau 3-4) viennent se placer dans les deux types de sites interstitiels disponibles, les sites tétraédriques (sites A) au nombre de 64 et les sites octaédriques (sites B) au nombre de 32.

Ions	Coordinance	Rayons ioniques (Å)	Ions	Coordinance	Rayons ioniques (Å)
$Fe^{2+}$	IV	0,63	$Co^{3+}$	VI	0,61
	VI	0,78		$Cu^{2+}$	IV
$Fe^{3+}$	IV	0,49	$Zn^{2+}$		VI
	VI	0,65		$Mn^{2+}$	IV
$Ni^{2+}$	IV	0,55	$Mn^{3+}$		VI
	VI	0,69			IV
$Co^{2+}$	IV	0,58			VI
	VI	0,75		VI	0,65

Tableau 3-4: Rayons ioniques de quelques ions entrant dans la composition des ferrites spinelles en fonction de leur coordinance [*leb1*].

Les facteurs influençant la répartition des différents ions métalliques sur les sites sont nombreux et dépendent de la structure électronique de l'ion considéré. Il existe deux types de structure spinelle :

- la structure dite normale (cas du minéral  $MgAl_2O_4$  qui a donné son nom à la structure) : les ions divalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents les sites octaédriques. Cette structure est aussi celle du ferrite de zinc  $ZnFe_2O_4$  [*has*].
- la structure dite inverse : la structure normale n'est pas, a priori, la plus commune étant donné que les ions divalents, plus gros que les trivalents, se retrouvent dans les sites tétraédriques qui sont les plus petits. Ainsi, il existe un grand nombre de ferrites spinelles inverses où les ions divalents sont en position B, les ions trivalents se répartissant par moitié sur les sites B, et par moitié sur les sites A. C'est le cas du ferrite de nickel  $NiFe_2O_4$ .

Les ferrites de structure normale et les ferrites de structure inverse représentent deux extrêmes entre lesquels toute une gamme de répartitions est possible. Afin de rendre compte de la distribution cationique la plus générale, la formule du ferrite peut s'écrire de la façon suivante :  $(Me_{1-\beta}^{+2} Fe_{\beta}^{+3})^{tétra} [Me_{\beta}^{+2} Fe_{2-\beta}^{+3}]^{octa} O_4$

Les ions en position octaédrique et tétraédrique sont respectivement indiqués entre crochets et entre parenthèses.  $\beta$  représente le degré d'inversion. Dans le cas d'un ferrite normal,  $\beta = 0$  et pour un ferrite inverse,  $\beta = 1$ . La valeur du degré d'inversion dépend, pour certains ferrites, du mode de préparation. C'est en particulier le cas du ferrite de cuivre  $CuFe_2O_4$ .

L'étude cristallographique des ferrites est réalisée par diffraction X et diffraction de neutrons. La diffraction X permet d'identifier la phase spinelle et de déterminer le paramètre de maille mais ne permet pas la détermination précise de la répartition cationique car les ions ont généralement des facteurs de diffusion trop proches pour être résolus. Dans le cas de la

diffraction de neutrons, les sections efficaces sont suffisamment différentes pour permettre, par affinement de Rietvelt, d'accéder à la position des atomes dans la maille. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le Tableau 3-5. Pour différents ferrites, on donne la répartition des ions métalliques, le paramètre de maille, la masse molaire et et la densité théorique obtenue aux rayons X. La densité théorique, exprimée en  $\text{g/cm}^3$  est déduite de la masse molaire M et du paramètre de maille a par la formule :

$$d_x = \frac{8M}{Na^3} \quad \text{M : masse molaire (g/mol).}$$

N : nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).  
a : paramètre de maille ( $\text{cm}^3$ ).

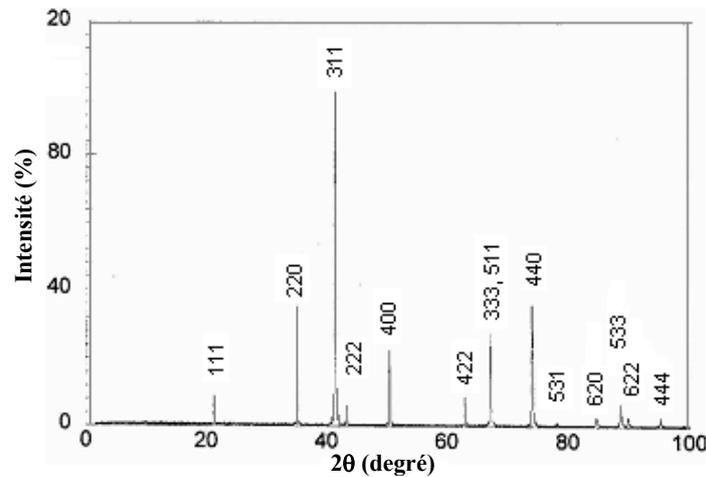
Ferrite	Distribution des ions	Structure	a (Å)	M (g/mol)	$d_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	inverse	8,39	231,6	5,24
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	inverse	8,38	234,6	5,29
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	inverse	8,34	234,4	5,38
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}]$	normale	8,44	241,1	5,33
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Voir texte ci-dessous			239,2	
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}_{0,2}\text{Mn}^{2+}_{0,8}[\text{Mn}^{2+}_{0,2}\text{Fe}^{3+}_{1,8}]$	$\beta = 0,2$	8,50	230,6	5,00

**Tableau 3-5 : Distribution cationique, structure, paramètre de maille, masse molaire, et densité pour quelques ferrites spinelles [smi].**

La répartition cristallographique et la répartition cationique du ferrite de cuivre  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dépendent du traitement thermique. A haute température la structure est cubique. Dans le cas d'un refroidissement lent, le ferrite de cuivre présente une déformation tétragonale. La température de transition a été observée à  $760^\circ\text{C}$  par E. Prince et al. [pri] et L. Weil [wei]. La maille élémentaire est caractérisée par un rapport c/a de 1,05. D'autres études ont établi cette transition à  $415^\circ\text{C}$  [tor] et  $390^\circ\text{C}$  [ino]. La répartition cationique dépend évidemment de la structure cristallographique. L. Weil et al. ont mis en évidence un ferrite partiellement inverse dans sa structure cubique et inverse dans sa structure tétragonale [wei].

La structure cristallographique des ferrites mixtes de cuivre-zinc et cuivre-nickel dépend du taux de cuivre. Les ferrites  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sont de structure tétragonale pour x respectivement supérieur à 0,95 [ohi] et 0,8 [kir].

Pour terminer ce paragraphe relatif à la composition chimique et à la cristallographie des ferrites spinelles nous présentons Figure 3-1, un diagramme de diffraction X obtenu sur le ferrite mixte  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4,8}$  de structure cubique. Ce diagramme sera utilisé comme référence dans les prochains chapitres.



**Figure 3-1 : Diagramme de diffraction X et indexation des raies du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4,8}$  ( $\lambda_{\text{Co}}=1,78897 \text{ \AA}$ ).**

## 22. Propriétés magnétiques

### 221. Aimantation à saturation

Les ferrites sont des matériaux ferrimagnétiques. Parmi eux, les ferrites spinelles présentent la même structure cristallographique que le spinelle  $MgAl_2O_4$ . Les sites tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B) de la structure spinelle forment deux sous-réseaux occupés par des atomes magnétiques en nombre différent. L'interaction d'échange entre ces deux sous-réseaux est du type superéchange dont l'amplitude dépend de la distance entre les ions métalliques A et B, ainsi que de l'angle A-O-B. La Figure 3-2 montre les angles et les distances entre les différentes paires d'ions AA, AB, BB où A et B sont respectivement les ions en sites A et B. L'interaction d'échange est la plus forte pour un angle de  $180^\circ$  et décroît avec la distance. Ainsi, l'interaction A-B est la plus importante. Néel dans sa théorie du ferrimagnétisme [née1] postula une énergie d'échange négative ce qui fut démontré expérimentalement par diffraction de neutrons sur un grand nombre de ferrites [shu], [has], [bac], [cor]. Une énergie d'échange négative signifie un couplage antiparallèle des deux sous-réseaux.

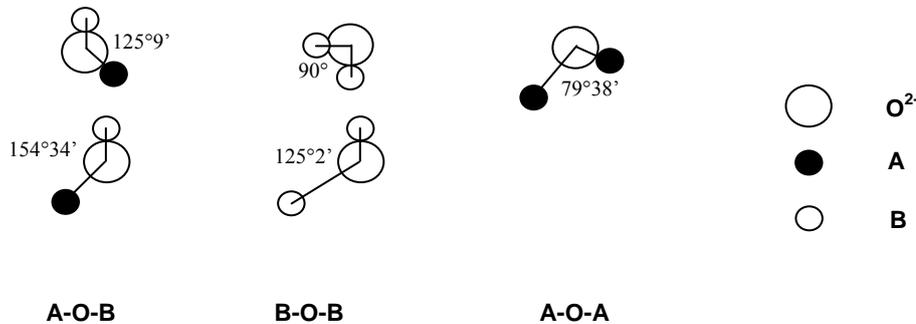


Figure 3-2 : Angle entre les différentes paires d'ions dans la structure spinelle. Les atomes A sont en sites tétraédriques (site A) et les atomes B en sites octaédriques (sites B) [chi].

Le Tableau 3-6 regroupe pour les principaux ferrites spinelles les valeurs théoriques et expérimentales du nombre de magnétons de Bohr à 0 K. Les deux colonnes de droite donnent les valeurs de l'aimantation à saturation  $M_s$  exprimée en mT à 0 K et à  $20^\circ C$ . Le nombre de magnétons de Bohr par molécule et l'aimantation à saturation en Tesla sont reliés par la

relation :  $n = \frac{M_s \cdot a^3}{8 \cdot \mu_B}$ , avec  $M_s$ , l'aimantation à saturation en T.

a, paramètre de maille en m.

$\mu_B$ , magnéton de Bohr ( $1,1654 \cdot 10^{-29}$  Wb.m).

Les écarts observés peuvent avoir plusieurs explications. Tout d'abord, l'alignement des deux sous-réseaux peut ne pas être rigoureusement antiparallèle. Deuxièmement, la répartition des ions, qui dépend du traitement thermique et de la vitesse de refroidissement peut ne pas être exactement celle d'un ferrite inverse. C'est en particulier le cas du ferrite de cuivre. Enfin, la dernière hypothèse réside dans le fait que le moment cinétique orbital n'est pas totalement bloqué.

La substitution des ions  $Me^{2+}$  par des ions  $Zn^{2+}$  permet d'augmenter l'aimantation bien que l'ion zinc ne soit pas magnétique. Ces matériaux de type  $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  sont donc particulièrement intéressants.

Nous savons que les ions  $Zn^{2+}$  se placent préférentiellement sur les sites A [*has*]. Lorsque l'on place les ions  $Me^{2+}$  en position octaédrique, la formule du ferrite mixte  $Me_{\beta}Zn_{1-\beta}Fe_2O_4$  peut s'écrire, en incluant la répartition cationique :

$(Zn_{1-\beta}^{2+}Fe_{\beta}^{3+})^{tétra}[Me_{\beta}^{2+}Fe_{2-\beta}^{3+}]^{octa}O_4$  avec  $x=1-\beta$  et  $\beta$  le degré d'inversion.

L'aimantation à saturation est égale à :  
 $M=[(\beta).n\mu_B + (2 - \beta).5\mu_B]^{octa} - ((\beta).5\mu_B)^{tétra} = \{(10 - n).(1 - \beta) + n\}.\mu_B = \{(10-n)x+n\}\mu_B$

L'aimantation augmente de façon linéaire avec le taux molaire de zinc (x) tendant vers  $10 \mu_B$  pour  $x=1$ .

Ferrite	Moment magnétique théorique ( $\mu_B$ )	Moment magnétique expérimental (0 K)	$M_S$ (mT) à 0 K	$M_S$ (mT) à 293 K
<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	5	4,6	700	500
<b>FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	4	4,1	640	600
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	3	3,7	600	530
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	2	2,3	380	340
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1	1,3	200	170
<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	0	0	0	0

Tableau 3-6 : Moment magnétique théorique et expérimental, aimantation à saturation  $M_S$  (mT) à 0 K et 293 K pour quelques ferrites spinelles [*leb1*].

La Figure 3-3 montre les variations de l'aimantation à saturation en fonction de x pour différents ferrites mixtes de zinc [*gui*]. Pour les faibles taux de zinc, cette variation est effectivement linéaire et l'extrapolation à  $x = 1$  donne bien  $10\mu_B$ .

Pour les taux de zinc plus élevés, cette loi linéaire n'est plus vérifiée. Cette déviation est généralement interprétée comme l'apparition d'une configuration triangulaire dite de Yaffet-Kittel [*yaf*] dans laquelle le réseau B se divise en deux sous-réseaux  $B_1$  et  $B_2$  de même aimantation mais pas de même direction. Les ions  $Fe^{3+}$  dans les sites A ne sont plus suffisamment nombreux pour assurer un couplage antiparallèle avec le réseau B. C'est alors l'interaction de type BB qui devient prépondérante. Cet arrangement triangulaire a été observé par diffraction de neutrons par Satya Murthy & al. [*sat*].

Pour un taux de zinc supérieur à 0,8 il n'existe plus de couplage entre les deux sous-réseaux, les interactions prépondérantes sont celles du type AA et BB. Toutefois, le matériau n'est pas antiferromagnétique mais paramagnétique [*smi*].

Les variations de l'aimantation en fonction de la température des matériaux ferrimagnétiques peuvent présenter des formes très diverses étant donné que la variation globale en fonction de la température est la résultante des variations de chacun des deux sous-réseaux. Dans le cas des spinelles, les courbes  $M_S(T)$  sont semblables (Figure 3-4) [*paul*]. L'aimantation à saturation décroît lorsque la température augmente et s'annule à une température  $T = T_c$  définie comme la température de Curie.

Dans le cas du ferrite de cuivre, les courbes d'aimantation en fonction de la température dépendent fortement du mode de préparation : Néel [*néel*] a montré que l'aimantation à saturation d'un ferrite de cuivre trempé est supérieure à celui d'un ferrite recuit. Il propose l'interprétation suivante : le degré d'inversion  $\beta$  est une fonction de la température à laquelle ce ferrite est porté. Une trempe brutale depuis une température T maintient un faux

équilibre à température ambiante. Il a été déterminé que  $\beta$  suit une variation du type [ber],

$$[n\acute{e}e2], [pau2] : \frac{(1-\beta)(2-\beta)}{\beta^2} = e^{\theta/kT_{\text{trempe}}}$$

avec  $T_{\text{trempe}}$  (K) : température à partir de laquelle le ferrite est refroidi par trempé.  $\theta$  représente l'énergie nécessaire pour faire passer un ion d'un site A à un site B.

La température de Curie  $T_c$ , définie ci-après, dépend de la composition chimique et de la grandeur de l'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux A et B. Ainsi dans le cas des ferrites mixtes  $MeZn$ ,  $T_c$  est d'autant plus faible que le taux de zinc est important. La Figure 3-5 montre les résultats obtenus sur quelques ferrites mixtes [for].

La Figure 3-6 présente l'aimantation des ferrites  $Ni_xZn_yCu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{1,96}O_4$  faisant l'objet de notre étude. Un taux de zinc d'environ 0,45 permet d'obtenir le maximum d'aimantation, soit 75 uem/g. Le taux de zinc choisi dans la suite de l'étude est proche de 0,55, le moment magnétique attendu est de 70 uem/g. Le dispositif utilisé pour cette mesure est présenté en annexe E-paragraphe 21.

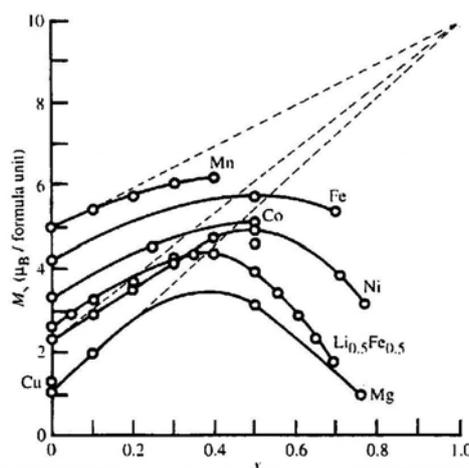


Figure 3-3 : Aimantation à saturation de certains ferrites mixtes de zinc  $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  en fonction du taux de zinc [val], [gor].

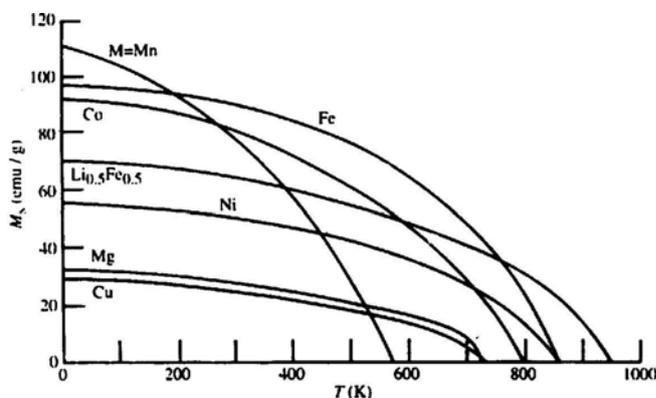


Figure 3-4 : Aimantation à saturation en fonction de la température pour différents ferrites spinelles [smi].

$M_s$  est ici exprimée en Unités Electromagnétiques par gramme (uem/g). Pour obtenir l'aimantation à saturation par unité de volume en mT il faut appliquer la relation :  $M_s (T) = \mu_0 \cdot d_x \cdot \sigma_s \cdot 10^3$  où  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  ( $H \cdot m^{-1}$ ),  $d_x$  est la densité théorique ( $g/cm^3$ ) et  $\sigma_s$  moment magnétique à saturation par gramme (uem/g).

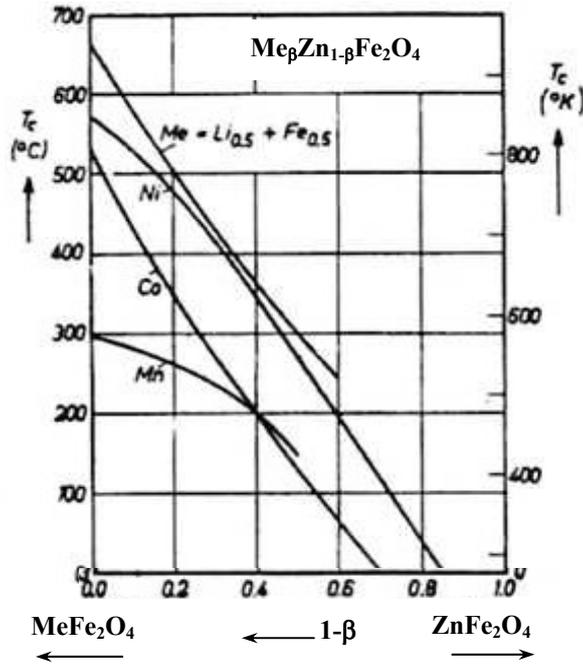


Figure 3-5 : Température de Curie pour quelques ferrites mixtes  $Me_\beta Zn_{1-\beta} Fe_2 O_4$  en fonction de  $\beta$  [smi].

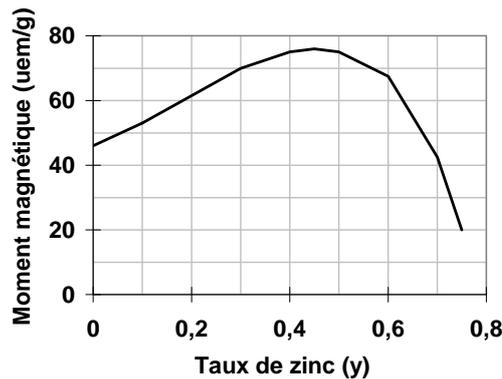


Figure 3-6 : Moment magnétique à saturation par gramme en fonction du taux de zinc pour des ferrites  $Ni_x Zn_y Cu_{0.2} Co_{0.021} Fe_{1.96} O_4$ .

## 222. Température de Curie

La température de Curie, notée  $T_c$ , est la température pour laquelle le ferrite passe d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Dans l'état paramagnétique, la perméabilité est pratiquement égale à 1 et le matériau se comporte comme un diélectrique. Avant d'atteindre cette température, on observe systématiquement une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des perméabilités élevées lorsque la température augmente.

Les ferrites actuellement utilisés pour les transformateurs des alimentations à découpage sont les ferrites de MnZn car ils peuvent fonctionner jusqu'à 100°C sans dégradation des performances : leur température de Curie est proche de 250°C.

Les températures de Curie des principaux ferrites spinelles « simples » sont données dans le Tableau 3-7. Lorsqu'on ajoute du zinc, on augmente l'aimantation à saturation et on diminue la température de Curie (cf. Figure 3-5 et 3-7). Si on remplace une partie du nickel dans un ferrite Ni-Zn par du cuivre ou du magnésium, on diminue l'aimantation et la température de Curie. Avec du cobalt, on augmente l'aimantation et on diminue légèrement la température de Curie.

Ferrite	Aimantation à saturation (T)		T <sub>curie</sub> (°C)
	à 0 K	à 293 K	
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,64	0,6	585
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,6	0,53	520
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,38	0,34	585
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,20	0,17	455
LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	0,42	0,39	670
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,7	0,5	300

Tableau 3-7 : Température de Curie et aimantation à saturation à 0 K et 293 K pour quelques ferrites à structure spinelle [leb1].

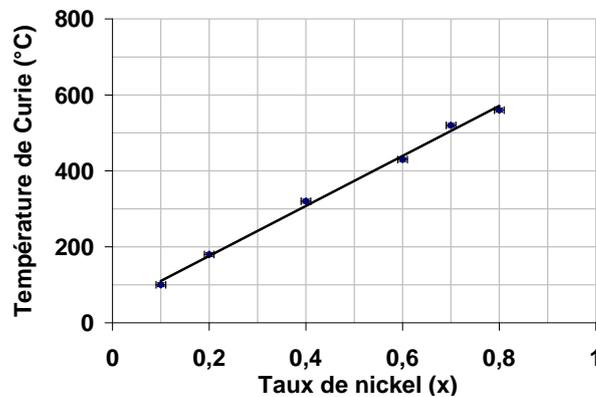


Figure 3-7 : Température de Curie en fonction du taux de nickel pour les ferrites  $Ni_xZn_{0,78-x}Cu_{0,2}Co_{0,02}Fe_2O_4$ .

### 223. Magnétostriction

La magnétostriction se caractérise par la déformation d'un matériau magnétique sous l'effet d'un champ magnétique ou inversement l'apparition d'un moment magnétique sous l'effet d'une contrainte mécanique. Elle est représentée par un coefficient dit de magnétostriction  $\lambda$  défini comme la déformation relative du matériau pour un champ ou une induction donnée ( $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$ ).

Lorsque le matériau est aimanté à saturation ( $B = B_s$ ), sa déformation relative est maximale et vaut  $\lambda_s$  : c'est le coefficient de magnétostriction à saturation qui peut être négatif (contraction) ou bien positif (allongement). La majorité des ferrites spinelles doux ont une magnétostriction linéaire négative : ils se contractent parallèlement à l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique.

Les ferrites Ni-Zn présentent des coefficients compris entre  $-26 \cdot 10^{-6}$  (ferrite de nickel) et  $-1 \cdot 10^{-6}$  pour les compositions riches en zinc. L'introduction du cuivre ne modifie pas cette tendance.

Cette propriété est importante dans la pratique car les ferrites sont le plus souvent bobinés pour la réalisation d'inductances ou de transformateurs : l'action mécanique du bobinage peut provoquer des contraintes dans le matériau et de ce fait dégrader ses propriétés initiales (chute de la perméabilité ou augmentation des pertes magnétiques). De plus, une magnétostriction importante donne lieu à une énergie magnéto-élastique interne importante, surtout si des contraintes mécaniques apparaissent au sein du matériau lors de la densification, comme on peut s'y attendre pour des structures cofrittées.

## 224. Perméabilité magnétique

On définit la perméabilité magnétique  $\mu$  d'un matériau comme le rapport entre l'induction magnétique  $B$  et le champ magnétique  $H$  existant dans le matériau :

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad \text{avec } \mu_0 : \text{perméabilité du vide } (\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}).$$

$$\mu_r : \text{perméabilité relative (sans dimension).}$$

Suivant les applications, on la désigne différemment, perméabilité initiale, perméabilité initiale complexe, perméabilité réversible ou perméabilité d'amplitude. Dans ce qui suit, on laissera de côté la constante  $\mu_0$  et on appellera perméabilité, la perméabilité relative de façon à ne pas alourdir les notations.

### 2241. Perméabilité initiale

La perméabilité initiale est le rapport entre l'induction magnétique  $B$  et le champ magnétique  $H$  existant dans le matériau pour des champs et des inductions faibles ( $B < 1 \text{ mT}$ ) :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial B}{\partial H} \right)_{H=0}$$

C'est la pente à l'origine de la relation  $B(H)$  décrite par un cycle d'hystérésis. Elle met en jeu deux types de mécanismes d'aimantation qui sont les déplacements de parois magnétiques et les rotations de spins à l'intérieur des domaines suivant la direction du champ appliqué (Figure 3-8).

Pour des faibles valeurs du champ  $H$  externe, le mouvement des parois est réversible, c'est-à-dire qu'elles reviennent à leur position d'équilibre lorsque le champ est supprimé. Au delà d'une certaine valeur du champ, la paroi quitte sa position d'équilibre initiale. Ce processus est irréversible et se traduit par un phénomène d'hystérésis. Lorsque le champ est supprimé, le matériau se trouve dans un état rémanent caractérisé par une induction rémanente  $B_r$ . Pour l'annuler, il est nécessaire d'appliquer un champ  $H$  négatif. Le champ pour lequel l'aimantation est nulle est le champ coercitif  $H_c$ . L'ensemble de ce processus décrit le cycle d'hystérésis dont un exemple caractéristique est donné à la Figure 3-9. A la saturation, l'induction augmente de façon linéaire avec le champ magnétique  $H$  puisque  $B = \mu_0 \cdot (H + M)$ .

Le second mécanisme, la rotation de spin, intervient lorsqu'il n'existe plus de parois ou qu'elles ne peuvent plus se déplacer. Ce mécanisme est prépondérant dans la dernière partie de la courbe de première aimantation.

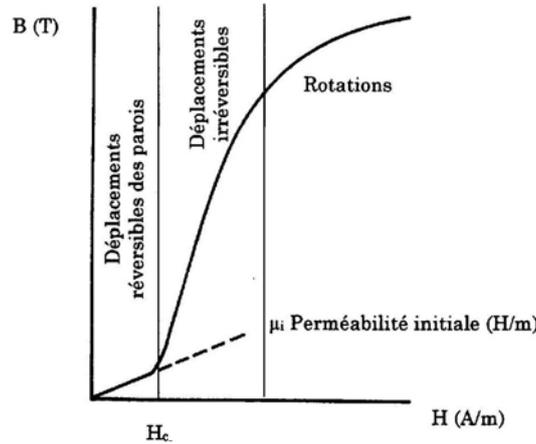


Figure 3-8 : Courbe de première aimantation B(H). La pente à l'origine est égale à la perméabilité initiale statique.

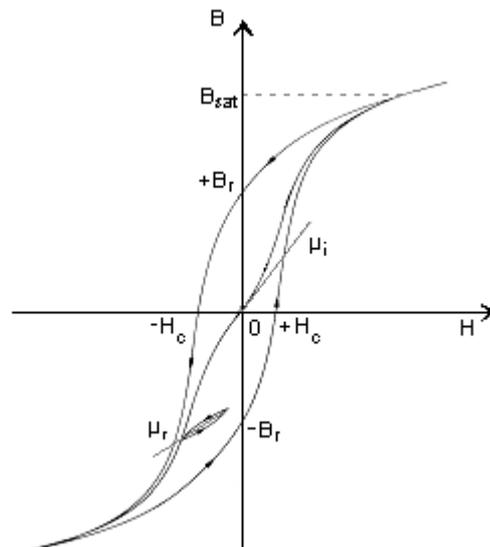


Figure 3-9 : Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis.  $H_c$ ,  $B_r$ ,  $B_{sat}$ , représentent dans cet ordre le champ coercitif, l'induction rémanente et l'induction à saturation.

La perméabilité initiale intervient dans toutes les applications dites « à bas niveau » (puissance volumique  $< 1\text{mW/cm}^3$ ). Les valeurs typiques sont comprises entre 10 et 800 pour les ferrites NiZnCu. Néanmoins, les hautes perméabilités correspondent systématiquement à des températures de Curie basses.

#### 2242. Perméabilité initiale complexe

La perméabilité initiale complexe est la représentation complexe de la perméabilité initiale  $\mu_i$  en fonction de la fréquence :  $\mu^*(f) = \mu'(f) - j.\mu''(f)$   
Elle peut être décrite de façon approchée par un phénomène de relaxation du type Debye :

$$\mu^*(f) = \frac{\mu_s}{1 + j \frac{\omega}{\omega_r}} \quad \text{où } \omega_r = 2\pi.f_r \quad \text{et } f_r \text{ est la fréquence de relaxation.}$$

La partie réelle  $\mu'(f)$  représente la partie réactive de la perméabilité et la partie imaginaire  $\mu''(f)$  représente la partie dissipative (pertes magnétiques) à une fréquence donnée et pour des champs magnétiques faibles. Celles-ci apparaissent lorsque la perméabilité  $\mu'$  commence à varier et sont maximales à une fréquence que l'on appelle fréquence de résonance ou de relaxation  $f_r$  (Figure 3-10).

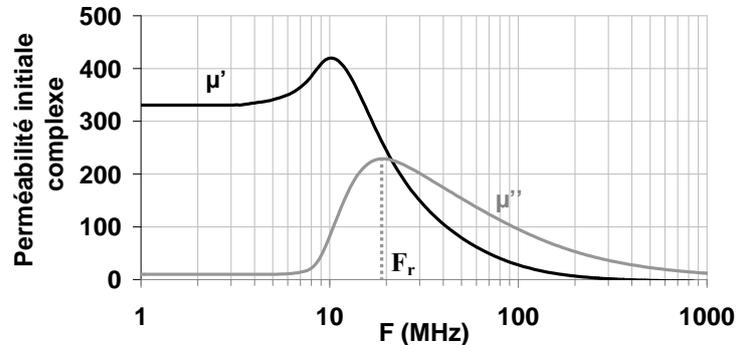


Figure 3-10 : Spectre de la perméabilité initiale complexe  $\mu^*(f)$  d'un ferrite en fonction de la fréquence.

A très basse fréquence ( $f = 0$ ), la perméabilité complexe est réelle ; on l'appelle perméabilité statique  $\mu_s$ .

Pour la plupart des matériaux magnétiques, le produit  $\mu_s \cdot f_r$  est en première approximation proportionnel à l'aimantation à saturation du matériau. Pour les ferrites spinelles, ce produit vaut quelques gigahertz (3 à 10 GHz). Pour des fréquences supérieures à 1 GHz, la perméabilité de ces matériaux est proche de l'unité. Les mécanismes d'aimantation responsables de la perméabilité initiale complexe sont principalement les déplacements réversibles des parois des domaines magnétiques et la précession gyromagnétique de l'aimantation. Ces mécanismes dépendent :

- de l'aimantation à saturation  $M_s$
- de l'anisotropie magnétique (anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique)
- de la taille des grains et de la porosité

A basse fréquence ( $f \leq 20$  MHz), les déplacements de parois sont souvent majoritaires, à plus haute fréquence c'est l'inverse.

La perméabilité complexe est mesurée au laboratoire en fonction de la fréquence et de la température. Ces méthodes de mesure font l'objet d'une présentation en *annexe E-paragraphe 22 et 23*.

#### 2243. Perméabilité réversible

La perméabilité réversible est la perméabilité à faible induction ( $B < 1$  mT) mesurée avec un champ statique superposé au champ de mesure :

$$\mu_{\text{rev}} = \left( \frac{\partial B}{\partial H} \right)_{H=H_0}$$

Elle décroît de la perméabilité initiale ( $H_0 = 0$ ) à 1 ( $H_0 > 10 \cdot H_c$ ) lorsque le matériau est saturé. Pour  $H_0$  faible ( $H_0 \leq \frac{1}{10} H_c$ ), on observe dans certains cas que  $\mu_{\text{rev}} \geq \mu_i$ .

Sa connaissance est utile dans le cas où le courant d'excitation du composant inductif a une composante continue.

### 2244. Perméabilité d'amplitude

La perméabilité d'amplitude est définie comme le rapport de l'induction sur le champ magnétique en valeur crête pour des excitations sinusoïdales de forte amplitude ( $0 \leq B \leq 400$  mT) :  $\mu_a = \frac{B_{crête}}{H_{crête}}$ .

Elle est indiquée systématiquement pour les ferrites doux utilisés dans les applications de puissance (alimentations à découpage, convertisseurs). Trois domaines sont considérés :

- le domaine des champs faibles où l'on retrouve la perméabilité initiale pour  $H = 0$ .
- le domaine des champs moyens ( $0 < H < 50$  A/m) où  $\mu_a$  augmente rapidement pour atteindre un maximum ;
- enfin le domaine des champs élevés où la perméabilité diminue notablement lorsque l'on s'approche de la saturation ( $B \rightarrow B_{sat}$ ).

L'induction de fonctionnement des ferrites de puissance moyennes fréquences (10 à 100 kHz) est ajustée à 200 mT qui correspond au maximum de la perméabilité d'amplitude. A haute fréquence, l'induction de fonctionnement est inférieure à 50 mT.

### 225. Pertes totales

Les pertes considérées dans le *paragraphe 2242*. par l'intermédiaire de  $\mu''$  sont relatives aux pertes dites bas niveaux, c'est à dire lorsque le matériau est le siège d'induction faible (inférieure à 1 mT). Au-delà, lorsque l'induction est telle que l'on sort du domaine linéaire de la courbe de première aimantation (Figure 3-8), il est nécessaire de prendre en considération d'autres phénomènes de pertes dont la somme représente les pertes totales.

Les pertes dans les matériaux ferrimagnétiques peuvent être divisées en trois parties qui sont les pertes par hystérésis, les pertes par courant de Foucault et les pertes par résonance-relaxation des parois de domaines.

La mesure des pertes totales fait l'objet d'une présentation détaillée en *annexe E-paragraphe 25*. Cette mesure est très spécifique et les laboratoires capables de réaliser ce type de caractérisations sont rares.

#### 2251. Pertes par hystérésis

Les pertes par hystérésis correspondent à l'énergie dissipée au cours de chaque cycle d'hystérésis. La densité volumique d'énergie dissipée  $w_h$  est exprimée par la surface du cycle. Un échantillon de volume  $V$  soumis à un champ alternatif  $H = H_{max} \cdot \cos(\omega t)$  est donc le siège d'une puissance dissipée par hystérésis égale à :

$$P_h = w_h \cdot V \cdot \frac{\omega}{2\pi} \text{ (W)} \quad \text{avec } w_h \text{ qui est donnée par : } w_h = \frac{4 \cdot \nu \cdot B_{max}^3}{3 \cdot \mu_0^2 \cdot \mu_a^3}.$$

Le coefficient de proportionnalité  $\nu$  a été introduit par Lord Rayleigh en 1887 pour décrire le cycle lorsque  $H_{max}$  tend vers zéro.  $\mu_a$  représente la perméabilité d'amplitude c'est à dire le rapport entre  $B_{max}$  (induction maximale dans le matériau) et  $H_{max}$  lorsque le matériau fonctionne en dehors de son domaine linéaire.

De faibles pertes par hystérésis sont obtenues pour des champs coercitifs faibles. Cela signifie pour les paramètres intrinsèques qu'il faut augmenter l'aimantation à saturation  $M_s$ , diminuer l'anisotropie magnétique qui est la somme de l'anisotropie magnétocristalline ( $H_a$  faible) et de l'anisotropie magnétoélastique ( $\lambda_s$  faible). Concernant les paramètres extrinsèques reliés à la microstructure, on cherchera à augmenter la taille des grains sans apparition de porosité inter et intragranulaire.

### 2252. Pertes par courant de Foucault

Les pertes par courant de Foucault sont généralement négligées dans l'évaluation des pertes des ferrites spinelles du fait de leur très haute résistivité électrique. En effet, nous avons, pour la densité de puissance dissipée par courant de Foucault, la relation suivante :

$$P_F = C \cdot \frac{B^2 \cdot f^2}{\rho}$$

C étant un coefficient de proportionnalité qui dépend de la forme du noyau et de la forme du signal alternatif. Les pertes par courant de Foucault sont donc inversement proportionnelles à la résistivité  $\rho$  et proportionnelles à l'induction B et à la fréquence f au carré.

De faibles pertes par courant de Foucault sont donc obtenues pour des résistivités électriques élevées ce qui est largement le cas pour des ferrites NiZnCu ( $\rho > 10^5 \Omega.m$ ).

### 2253. Pertes par résonance-relaxation

Dans le cas de matériaux dont la fréquence de résonance naturelle (maximum de  $\mu''(f)$ ) est proche de la fréquence à laquelle les pertes totales sont mesurées, les pertes sont liées aux phénomènes de relaxation ou de résonance de parois et aux résonances gyromagnétiques.

De faibles pertes sont donc obtenues lorsque les fréquences de résonance-relaxation sont suffisamment élevées. La fréquence limite pour le bon fonctionnement d'un ferrite est celle correspondant au début de la chute de  $\mu'$  (Figure 3-10).

## 23. Propriétés diélectriques

### 231. Résistivité électrique

Concernant les applications pratiques des matériaux magnétiques, l'aimantation à saturation des ferrites (inférieure à 0,6 T) est inférieure à celle des matériaux magnétiques métalliques (2,2 T pour le fer doux). En revanche, la résistivité électrique est bien supérieure (pour les ferrites NiZnCu, elle peut atteindre  $10^9 \Omega.m$ ), ce qui en fait des matériaux irremplaçables pour les applications à haute fréquence.

Les ferrites sont des composés ioniques constitués d'ions oxygène et de cations métalliques. Leur résistivité dépend de la nature des cations et de leur valence mais également des défauts prédominants qui définissent les écarts par rapport à la stœchiométrie. Ces défauts sont les lacunes cationiques et anioniques ainsi que les cations et les anions en positions interstitielles. Ils ont pour conséquence des conductivités de type p ou n. Les conditions de synthèse jouent un rôle important dans la résistivité des ferrites : des traitements thermiques sous oxygène conduisent le plus souvent à des résistivités élevées et sous gaz neutre (azote ou argon) à des résistivités faibles.

Dans la gamme des moyennes fréquences (10 kHz à 1 MHz), les ferrites Mn-Zn sont les plus performants malgré une résistivité modeste ( $\rho < 1 \Omega.cm$ ) en raison de leur anisotropie magnétocristalline faible ( $K_1(20^\circ C) = -3 \cdot 10^2 J/m^3$  pour  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ) permettant l'obtention de perméabilités très élevées (plusieurs dizaines de milliers dans certains cas) et de pertes magnétiques à forte puissance très faibles. A plus haute fréquence ( $f > 1 MHz$ ), on préférera les ferrites NiZn ou NiZnCu qui sont plus résistifs ( $\rho > 10^5 \Omega.m$ ).

### 232. Permittivité diélectrique ou constante diélectrique

Suivant leur composition chimique et leur état d'oxydation, les ferrites se comportent comme des diélectriques isolants ou comme des semi-conducteurs. On mesure la permittivité des ferrites en fonction de la fréquence pour des champs électriques faibles (~100 V/m). Un terme dissipatif est introduit en utilisant la notation complexe :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r^*(f) \quad \text{avec } \varepsilon_r^*(f) = \varepsilon_r'(f) - j \varepsilon_r''(f), \text{ permittivité relative complexe.}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \cdot 10^{-9} \text{ F.m}^{-1}, \text{ permittivité du vide.}$$

Tout comme la résistivité, la permittivité des ferrites dépend des cations constituant le matériau et des écarts par rapport à la stœchiométrie. Lorsqu'il n'y a pas d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (ferrites hyperfréquences),  $\varepsilon_r'(f)$  est pratiquement constant (14 à 16) et  $\varepsilon_r''(f) \sim 0$ . On mesure alors :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r'(f) \text{ et } \tan \delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon_r''(f)}{\varepsilon_r'(f)} \text{ où } \delta_\varepsilon \text{ est l'angle de pertes diélectriques.}$$

Les variations de la partie réelle de la permittivité relative  $\varepsilon_r'$  et de la conductivité électrique  $\sigma$  en fonction de la fréquence peuvent être décrites par un phénomène de relaxation. Si  $\omega = 2\pi f$  représente la pulsation du champ électrique, on a :

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{et } \sigma(\omega) = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}$$

avec  $\varepsilon_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_\infty$  et  $\sigma_\infty$  respectivement permittivités et conductivités à fréquence nulle et à fréquence infinie et  $\tau$  le temps de relaxation.

La partie imaginaire de la permittivité est liée à la conductivité électrique haute fréquence par la relation :  $\sigma_{ac}(f) = 2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r''(\omega)$ .

$$\text{Des relations précédentes, on tire : } \varepsilon_r''(\omega) = \frac{\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\varepsilon_0} \omega \tau^2}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Pour la grande majorité des ferrites, les temps de relaxation sont faibles ( $1/\tau$  de quelques kilohertz). Les valeurs de  $\varepsilon_r$  des ferrites à basse fréquence varient de quelques dizaines pour les plus résistifs ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) à plusieurs centaines de milliers pour les ferrites contenant du fer divalent (ferrites de manganèse-zinc). A très haute fréquence, la permittivité tend vers une valeur comprise entre 10 et 15. Les ferrites les plus résistifs ont une permittivité imaginaire pratiquement nulle du continu aux hyperfréquences. A 10 GHz, on mesure sur ces matériaux des  $\tan\delta_\varepsilon$  de quelques  $10^{-4}$ .

Le dispositif utilisé pour cette mesure est détaillé en *annexe E-paragraphe 24*.

### 233. Pertes diélectriques

Les pertes d'origine diélectrique sont la conséquence de la présence d'ions d'un même élément dans deux états de valence et situés dans des sites cristallographiques proches. Le cas le plus important est celui du couple ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) qui conduit à des augmentations spectaculaires de la conductivité électrique et des pertes diélectriques.

Dans les applications de puissance moyenne fréquence (10 kHz à 1 MHz), le paramètre à considérer est la conductivité électrique à la fréquence de fonctionnement alors que dans les applications hyperfréquences, le paramètre important est  $\tan\delta_\varepsilon$  mesuré à la fréquence de fonctionnement et pour de faibles niveaux de puissance.

### 3. Optimisation d'un ferrite spinelle NiZnCu à basse température de frittage

Le matériau magnétique à synthétiser doit avoir une basse température de frittage mais également une perméabilité élevée (>300) et des pertes faibles en puissance jusqu'à quelques MHz et jusqu'à 100°C.

Dans les ferrites NiZnCu, un taux de 0,2 atome de cuivre par formule permet une diminution de la température de frittage tout en limitant la dégradation des propriétés magnétiques. Un taux de 0,02 atome de cobalt permet une diminution des pertes à basse et à forte puissance, tout en conservant une perméabilité élevée [age]. D'autre part, une sous-stœchiométrie en fer favorise la densification, diminue les pertes magnétiques et améliore les propriétés à haute fréquence [age]. On estime à environ 1,98 le taux de fer par formule maximal ce qui représente un défaut minimum de 1%.

Des études menées en 2002 au Laboratoire ont mis en évidence que des substitutions du nickel par du magnésium dans les ferrites NiZnCu permettaient d'obtenir des ferrites moins coûteux à produire, plus faciles à densifier et avec des performances presque identiques que sans substitutions [leb2]. La formulation  $\text{Ni}_{0,195}\text{Zn}_{0,589}\text{Mg}_{0,015}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$  avait été retenue à l'époque en raison de sa perméabilité élevée et de ses faibles pertes à 20°C. Des mesures complémentaires avaient ensuite montré que les pertes augmentaient très rapidement à partir de 50°C (Figure 3-11). Ce résultat a pu être corrélé à la température de Curie du ferrite, trop basse pour espérer conserver des pertes faibles à haute température. Les substitutions par le magnésium ont donc été abandonnées puisque celui-ci diminue la température de Curie (cf. paragraphes 221 et 222).

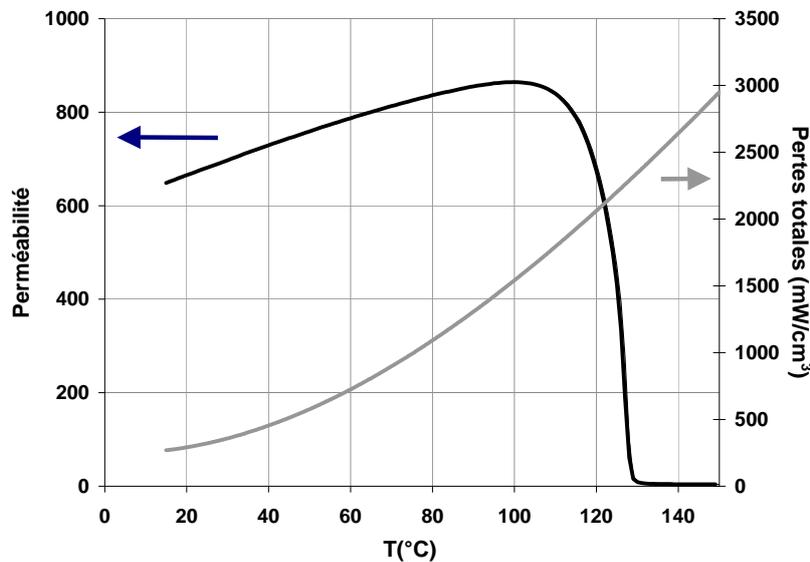


Figure 3-11 : Perméabilité initiale à 100 kHz et pertes totales mesurées à 1,5 MHz et 25 mT, en fonction de la température de la composition  $\text{Ni}_{0,195}\text{Zn}_{0,589}\text{Mg}_{0,015}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,006}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$ .

S'inspirant des travaux de J. Ageron, nous avons montré que la formulation :  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$ , présentait un bon compromis entre une perméabilité élevée (~ 300 à 1 MHz) et une température de Curie élevée (~ 200°C) (Figure 3-6 et 3-7). Les Figure 3-12 et 3-13 présentent les variations de la perméabilité et des pertes totales en fonction de la température de ce ferrite. On observe une augmentation de la perméabilité avec la température. Le passage d'une température de frittage de 920 à 950°C entraîne une augmentation de la densité, de la taille des grains et de la perméabilité augmente également. Les pertes totales

augmentent légèrement avec la température de mesure mais demeurent relativement faibles à condition que la température de fonctionnement soit suffisamment éloignée de la température de Curie.

Toutes les compositions décrites dans ce paragraphe sont synthétisées selon la méthode par voie solide présentée en *annexe C*. Les méthodes d'analyse et de mesures utilisées sont détaillées en *annexes D et E-paragraphe 2*.

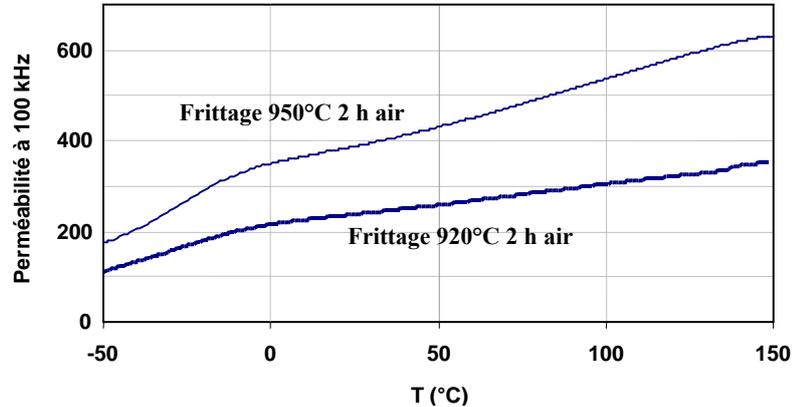


Figure 3-12 :  $\mu(T)$  entre - 50 et + 150°C du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4,8}$  fritté à 920 et 950°C pendant 2 heures sous air.

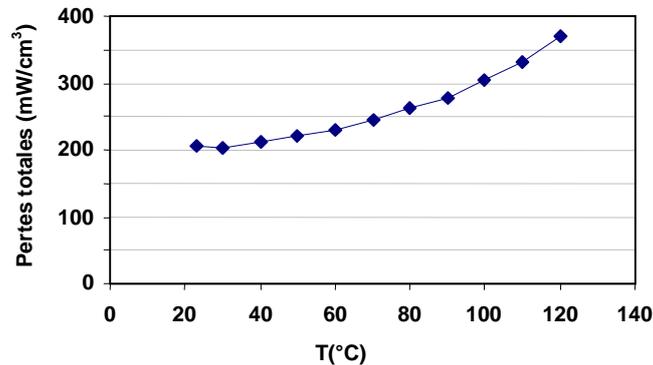


Figure 3-13 : Pertes totales mesurées à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la température du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4,8}$  fritté à 920°C pendant 2 heures sous air.

### 31. Présentation des compositions étudiées

Dans l'optique de l'abaissement de la température de frittage, différentes études ont été envisagées. Dans un premier temps, les effets de la stœchiométrie en fer et de la granulométrie sur la densification ont été étudiés sur un ferrite NiZnCu sans ajout. Les travaux sur la granulométrie ont été menés en faisant varier la quantité de poudre broyée lors du broyage par attrition. Dans un second temps, les ajouts d'aide au frittage ont été envisagés. Ces ajouts ont été effectués au moment du second broyage en milieu humide et en milieu sec après le second broyage. Comme pour le matériau sans aide au frittage, l'influence de la stœchiométrie en fer et de la granulométrie sur la densification ont été étudiées. La durée du palier de frittage a également été contrôlée. La Figure 3-15 regroupe les différentes études menées.

Les matières premières ont initialement été broyées en jarre pendant 24 heures. Ce broyage est réalisé sur des lots de 300 g avec une reprise en oxyde de fer estimée à 4,5 g. Les poudres subissent ensuite un chamottage à 800°C pendant 2 h sous air au cours duquel la phase spinelle se forme. Un second broyage par attrition pendant 30 min est nécessaire pour désagglomérer la poudre. Dans les conditions habituelles, le second broyage est réalisé sur 200 g de poudre, la reprise en oxyde de fer est alors estimée à 1g. Les broyages en jarre et par attrition sont réalisés en milieu humide dans l'eau déminéralisée.

Pour le choix des matières premières, la problématique est la même que pour les ANT : un compromis doit être trouvé entre une poudre suffisamment réactive pour permettre le frittage à basse température et une poudre qui puisse être déposée par coulage facilement. Pour l'étude, nous avons choisi d'utiliser deux oxydes de fer différents : l'un issu de la production des ferrites doux de TPC (Thomson Passive Components) qui a servi aux études antérieurs à ce travail de thèse et l'autre utilisé par Temex Ceramics qui est notre partenaire industriel. La Figure 3-14 présente les morphologies des oxydes utilisés pour la synthèse des ferrites NiZnCu et le Tableau 3-8 présente leurs caractéristiques. A l'exception des oxydes de cuivre et de nickel, les matières premières utilisées sont submicroniques. Bien qu'ayant des tailles de grains importantes, ces deux oxydes se broient facilement comme nous le verrons plus tard.

Oxydes	provenance	BET (m <sup>2</sup> /g)	Taille particules (µm)
NiO	TPC Beaune	76,5	quelques µm à 15 µm
ZnO	Vieille montagne	11,5	< 1 µm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TPC Beaune	2,5	< 1 µm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temex ceramics	4	< 1 µm
CuO	Erachem	2,8	de 10 µm à 30 µm
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Merck	37,4	< 1 µm

Tableau 3-8 : Caractéristiques des matières premières utilisées pour l'étude des ferrites NiZnCu.  
NM : Non Mesuré.

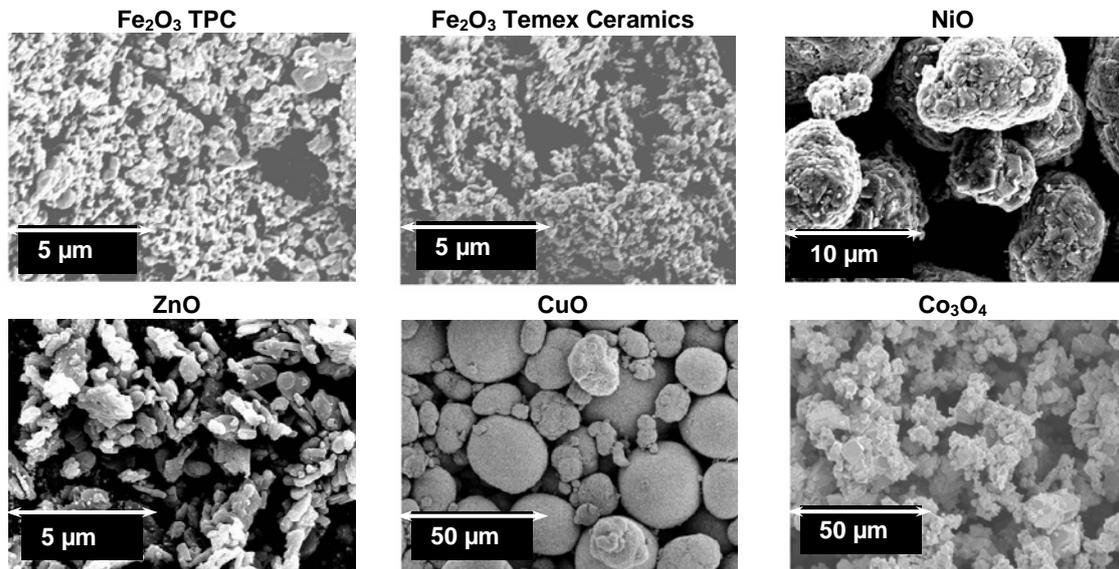


Figure 3-14 : Photos MEB des 5 oxydes utilisés pour la synthèse des ferrites NiZnCu.

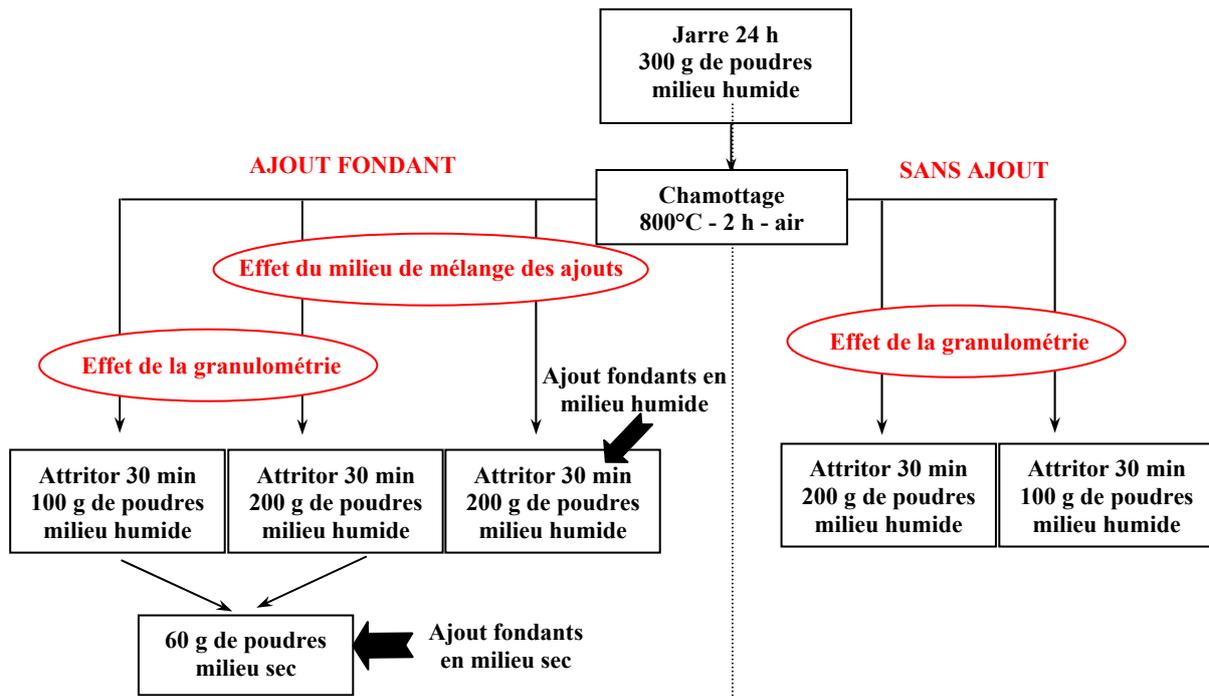


Figure 3-15 : Présentation des différentes compositions synthétisées.

## 32. Etude d'un Ferrite NiZnCu sans aide au frittage

### 321. Etude de la formation de la phase

La formation de la phase spinelle a été étudiée au laboratoire par J. Ageron [age]. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, une étude successive des ferrites simples ( $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ) puis des ferrites mixtes ( $\text{NiO-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO-ZnO-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ) a été réalisée par l'intermédiaire d'analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques. Les vitesses de réaction obtenues pour les trois ferrites simples sont regroupées dans le Tableau 3-9.

Ferrites élémentaires	Début de réaction	Fin de réaction	Vitesse de réaction
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	750°C	850°C	rapide
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	750°C	1000°C	lente
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	650°C	850°C	intermédiaire

Tableau 3-9 : Comparaison des vitesses de réaction pour la formation de trois ferrites élémentaires.

La formation du ferrite mixte de cuivre-zinc ( $\text{Cu}_{0,33}\text{Zn}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) débute dès 650°C par la formation du ferrite de zinc. Le cuivre diffuse ensuite à l'intérieur de la structure spinelle déjà présente sans accélérer la réaction. La synthèse se termine à 850°C, température de fin de réaction des deux ferrites simples.

La formation du ferrite de cuivre-nickel ( $\text{Cu}_{0,33}\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) débute par la formation du ferrite de cuivre qui est la réaction la plus rapide. Lorsque l'oxyde de cuivre a totalement réagi, l'augmentation du taux de nickel dans la solution fixe la phase spinelle. La cinétique de cette réaction est lente à cause de la présence de nickel mais s'effectue à plus basse température. A 800°C, le ferrite mixte est formé.

Pour le ferrite de Nickel-Zinc ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), la réaction la plus lente entre NiO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  limite la formation du ferrite mixte. La présence du ferrite de zinc ne permet pas d'accélérer la réaction, contrairement au mélange CuO-NiO.

Pour finir, la formation du ferrite NiZnCu débute dès 650°C par la formation de la phase spinelle ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). La réaction entre CuO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui est la plus rapide et à basse température accélère la réaction de NiO avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Des analyses par diffraction des rayons X réalisés sur des échantillons de ferrites NiZn et NiZnCu trempés à 850°C mettent en évidence la présence d'oxyde de fer et de nickel n'ayant pas réagi mais en quantité moins importante dans le cas du ferrite NiZnCu que dans le cas du ferrite NiZn.

### 322. Mécanismes de densification

La densification des ferrites NiZnCu se termine vers 950°C, température nettement inférieure à celle des ferrites NiZn mais cependant trop élevée pour envisager le cofrittage avec le matériau « DP 951 » et les électrodes d'argent. La présence du cuivre est à l'origine de la diminution de la température de frittage dans les ferrites NiZnCu. Des études antérieures au laboratoire ont prouvé que le frittage des ferrites NiZnCu n'est pas un frittage en phase liquide [age]. Cette étude a été menée en comparant la densification d'un ferrite NiZnCu à celle d'un ferrite NiZn classique en présence d'une phase fondante : l'oxyde de bismuth. Des analyses EDS sur les deux types d'échantillon ont révélé la présence de phase riche en bismuth dans le cas du ferrite NiZn-Bi, alors que le ferrite NiZnCu ne présente pas de zones riches en cuivre. De plus, les quantités importantes de CuO (0,2 atomes par formule, soit 6,75 % en poids) nécessaires à un abaissement significatif de la température de frittage confirment qu'une phase liquide n'est pas à l'origine de cet abaissement. Outre la diminution des températures de chamottage, la présence de cuivre permet une accélération des déplacements de matière qui sont à l'origine du frittage.

### 323. Caractérisation du matériau sans fondant

Le Tableau 3-10 présente les valeurs de densité, de perméabilité et le facteur de mérite du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-8}$  fritté à différentes températures pendant 2 heures sous air. La densité théorique est de 5,3 g.cm<sup>-3</sup>. Le ferrite synthétisé présente une réactivité médiocre, une température de 1000°C est nécessaire pour obtenir une densité de 4,8 g.cm<sup>-3</sup>, les températures habituelles étant de l'ordre de 950°C pour une densité de 5 g.cm<sup>-3</sup>. Les analyses thermomécaniques effectuées sur un ferrite NiZnCu conventionnel et sur le ferrite utilisé pour les ajouts confirment ses remarques (Figure 3-16).

La granulométrie n'est pas à remettre en cause car la surface spécifique de la poudre est celle habituellement mesurée (3 m<sup>2</sup>/g). De plus, l'analyse aux rayons X confirme la formation de la phase spinelle (Figure 3-17). L'explication de cette mauvaise densification est un excès de fer observé lors d'analyses quantitatives par EDS. Une dérive de la quantité de fer due à un arrêt prolongé de nos moyens de préparation a conduit à une reprise inhabituelle plus importante que celle estimée.

T <sub>frittage</sub> (°C)	d <sub>cotes</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	% d/d <sub>théorique</sub>	μ' (1 MHz)	μ'.f (GHz)
930	3,7	70,0	60	3,10
950	4,05	76,5	115	3,90
970	4,4	83,0	210	4,95
1000	4,8	90,5	365	5,85

Tableau 3-10 : Densité et propriétés magnétiques du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-8}$ .

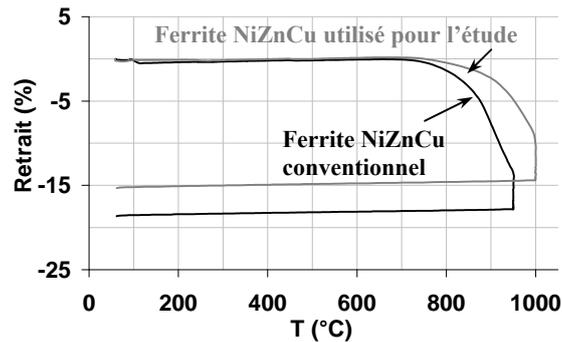


Figure 3-16 : Comparaison des courbes de retrait de deux ferrites  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$  conventionnel et celui utilisé pour l'étude des fondants.

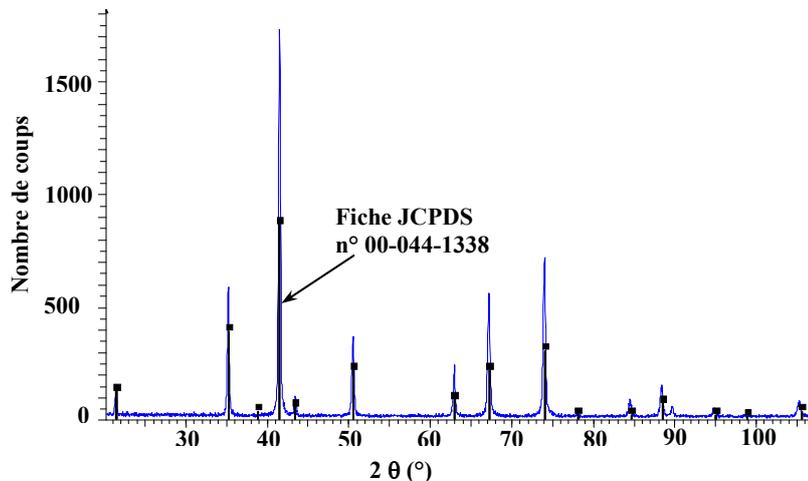


Figure 3-17 : Diffractogramme du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$  utilisé pour l'étude des ajouts de fondant.

### 324. Influence de la stœchiométrie en fer sur la densification

La stœchiométrie en fer est un paramètre important car il influe sur la densification des matériaux. Le Tableau 3-11 présentent les propriétés magnétiques du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_a\text{O}_{4-\delta}$  en considérant différents taux de fer, variant de 1,991 à  $1,942 \pm 0,002$ . En raison du déménagement de TRT en juin 2005, tous les matériaux n'ont pu être pressés isostatiquement. Les deux premières séries (de 1,991 à 1,958) ont été pressées isostatiquement alors que la dernière série (de 1,958 à 1,942 g) a été pressée axialement. Les pièces ont été frittées 2 heures sous air à  $950^\circ\text{C}$ .

Le pressage isostatique permet de mettre en forme des matériaux avec des densités en crues plus élevées et plus homogènes, ce qui a une répercussion sur les densités après frittage. Par conséquent, les compositions pressées isostatiquement présentent les meilleures densifications, les perméabilités les plus élevées et les pertes les plus faibles. Pour les deux premières séries, on remarque que plus le défaut de fer augmente et meilleures sont les propriétés magnétiques. La composition avec un taux de fer de 1,958 pressée isostatiquement présente les pertes les plus faibles. La même composition pressée uniaxialement présente des pertes plus élevées en raison d'une densité plus faible et d'une microstructure plus hétérogène. Pour la troisième série, on remarque également que les pertes diminuent à mesure que le défaut de fer augmente. Les pertes les plus faibles sont obtenues pour la composition ayant un taux de fer de 1,942, de bonnes propriétés sont également obtenues pour les taux de 1,958 et 1,947.

Série	Taux de fer ( $\alpha$ ) $\pm 0,002$	Pressage	d (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu'_{1\text{ MHz}}$	$\mu'.f$ (GHz)	Pertes (mW/cm <sup>3</sup> ) 25 mT 1,5 MHz
1 <sup>ère</sup>	1,991	isostatique	4,5	180	5,65	380
	1,988		4,55	200	6,0	300
	1,984		4,6	230	6,1	230
	1,979		4,85	255	6,0	200
2 <sup>ème</sup>	1,974	isostatique	4,9	270	6,1	180
	1,969		4,9	275	6,15	125
	1,963		4,95	300	6,3	100
	1,958		5,0	325	6,6	95
3 <sup>ème</sup>	1,958	uniaxial	4,9	280	5,85	205
	1,953		4,85	265	5,75	225
	1,947		4,9	270	5,85	210
	1,942		4,95	280	5,85	190

Tableau 3-11 : Densité et propriétés magnétiques après frittage à 950°C pendant 2 h sous air du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_\alpha\text{O}_{4-\delta}$  avec différents taux de fer.

### 325. Effet de la granulométrie sur la densification

La granulométrie d'une poudre est un paramètre qui influe sur la température de frittage. Nous avons choisi de faire varier la granulométrie en utilisant d'une part deux oxydes de fer de granulométrie différente (Tableau 3-8) et d'autre part en jouant sur les conditions du broyage par attrition. Les compositions ont été synthétisées à partir des oxydes de fer Temex et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  TCR présentant des surfaces spécifiques respectives de 4 et 2,5 m<sup>2</sup>/g. Deux taux de fer qui donnaient de bons résultats ont été considérés : 1,958 et 1,947 (Tableau 3-10).

Après un broyage en jarre de 24 heures, les poudres ont été calcinées puis rebroyées par attrition pendant 30 minutes. Les broyages par attrition ont été réalisés sur 100 et 200 g de poudre (Figure 3-15). La surface spécifique des poudres a ensuite été mesurée par BET (Tableau 3-12). Cette méthode fait l'objet d'une présentation en *annexe D-paragraphe 12*. On remarque que les conditions de broyages ont un impact plus important sur la valeur de surface spécifique que la granulométrie de l'oxyde de fer.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Taux de Fe ( $\alpha$ ) $\pm 0,002$	$m_{\text{broyée}}$ (g)	S (m <sup>2</sup> /g)
TCR	1,958	200	2,5
	1,947		
Temex	1,958		3,0
	1,947		
TCR	1,958	100	5,0
	1,947		
Temex	1,958		5,85
	1,947		

Tableau 3-12 : Surfaces spécifiques des ferrites  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_\alpha\text{O}_{4-\delta}$  après le second broyage.

Après une mise en forme par pressage uniaxial, les tores ont été frittés pendant 2 heures sous air à 950°C, les propriétés magnétiques obtenues sont reportées dans le Tableau 3-13. Les faibles densifications obtenues après frittage à 950°C s'expliquent par une mise en forme par pressage uniaxial. Néanmoins, plus la surface spécifique est élevée, meilleures sont la densification et la perméabilité et plus faibles sont les pertes.

S (m <sup>2</sup> /g)	Taux de Fe ( $\alpha \pm 0,002$ )	d (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu'_{1\text{MHz}}$	$\mu'.f$ (GHz)	Pertes (mW/cm <sup>3</sup> ) 25 mT - 1,5 MHz
2,5	1,958	4,7	245	4,9	300
	1,947	4,75	250	5,1	285
3,0	1,958	4,75	250	5,0	260
	1,947	4,8	255	5,05	240
5,0	1,958	4,95	320	5,45	200
	1,947	5,0	330	5,5	180
5,85	1,958	4,95	315	5,45	190
	1,947	5,0	330	5,55	155

Tableau 3-13 : Densité et propriétés magnétiques après frittage à 950°C pendant 2 h sous air de ferrites  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$  présentant différentes surfaces spécifiques et pour différents défauts de fer.

### 33. Etude d'un ferrite NiZnCu avec ajout de fondants

L'ajout de composés ayant une température de fusion suffisamment basse (appelés fondants) est une solution couramment employée pour abaisser la température de frittage des céramiques. Comme pour le matériau diélectrique, le fondant doit être ajouté en quantité suffisante pour diminuer la température de frittage mais suffisamment faible pour ne pas dégrader les propriétés du ferrite. Nous avons choisi d'étudier l'influence de quatre fondants sur la densification du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$  (Tableau 3-14); le choix ainsi que les taux étudiés pour les oxydes de bismuth et de vanadium font suite à l'étude bibliographique détaillée dans le *paragraphe 12*. Les oxydes et hydroxydes de bore ont été sélectionnés en raison de leur bas point de fusion. Le Tableau 3-14 présente les quatre fondants avec leur température de fusion ainsi que les taux étudiés.

Fondants	T <sub>fusion</sub> (°C)	Taux étudiés (% poids)
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	170	1 - 2 - 3 - 4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	690	0,6 - 0,8 - 1 - 1,2
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	820	0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5

Tableau 3-14 : Fondants étudiés pour l'abaissement de la température de frittage des ferrites  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$ .

Les ajouts ont été réalisés sur le ferrite de base  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-\delta}$  qui densifie sous air à des températures supérieures à 1000°C (*paragraphe 313*).

Dans un premier temps, nous avons étudiés les ajouts de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui présentent les plus bas points de fusion puis les ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour chaque série, des analyses thermomécaniques ont été réalisées avant de procéder aux mesures magnétiques. Une présentation détaillée de l'analyse TMA est donnée en annexe D-*paragraphe 21*.

Les analyses thermomécaniques ont été réalisées sur des pastilles pressées uniaxialement, les taux les plus pertinents sont présentés. Le cycle thermique appliqué est divisé en quatre segments. Un déliantage de 60 à 450°C à la vitesse de 1°C/min est tout d'abord effectué suivi d'une vitesse de montée de 200°C/h jusqu'à la température de frittage. Un palier de 2 h est appliqué puis une rampe de 200°C/h jusqu'à 60°C. Les températures de frittage appliquées pour les ajouts de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont de 1000°C et 870°C pour les ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pour les mesures magnétiques, la perméabilité à 1 MHz ainsi que le produit  $\mu'.f$  ont été déterminés. Pour la deuxième série d'ajout, les pertes totales en puissance à 1,5 MHz ont également été mesurées. Les mesures spécifiques aux ferrites sont présentées en annexe E-*paragraphe 2* avec une attention particulière pour les pertes totales.

### 331. Ajouts de $H_3BO_3$ et $B_2O_3$

Ces ajouts ont été effectués pendant le second broyage en milieu humide (Figure 3-15) sur le ferrite  $Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{1,979}O_{4-\delta}$ .

#### 3311. Analyses thermomécaniques

Pour la série avec  $H_3BO_3$ , la densification du ferrite seul débute vers  $720^\circ C$  avant celle des compositions avec ajout qui commence vers  $735^\circ C$  (Figure 3-18 à gauche). Par contre, le retrait des matériaux avec ajout d'hydroxyde de bore est légèrement plus rapide que celui sans ajout. La vitesse maximale de retrait est observée vers  $950^\circ C$  pour les compositions avec ajout et  $995^\circ C$  pour la composition sans ajout. Le retrait final de 15,4 % observé pour le matériau sans ajout semble indiquer que la densification n'est pas totalement terminée à  $1000^\circ C$ . Des retraits plus importants respectivement de 18,4 et 17,1 % sont observés pour les ajouts de 1 et 2 % en poids. D'autre part, lorsque le taux de fondant passe de 1 à 2 % en poids, la densification est déplacée vers les hautes températures, ce qui va à l'encontre des performances souhaitées.

Pour la série avec  $B_2O_3$ , la densification débute vers  $720^\circ C$  pour tous les matériaux à l'exception du taux de 2% où un début de densification est observé vers  $735^\circ C$  (Figure 3-18 à droite). L'oxyde de bore a un effet sur la densification, la vitesse maximale de retrait est observée vers  $940^\circ C$  pour les matériaux avec ajout contre  $995^\circ C$  pour le matériau sans ajout. Le retrait final est de 15,4 % pour le matériau sans ajout et respectivement de 16,2 - 17,5 et 17,8 % pour les ajouts de 2 - 0,5 et 1 % en poids.

On constate pour ces deux types de fondant un faible gain sur la diminution de la température de frittage, qui peut s'expliquer par un écart trop important entre la température de fusion du fondant et le début de densification du ferrite.  $H_3BO_3$  et  $B_2O_3$  fondent respectivement à 170 et  $450^\circ C$ . A ces températures, la densification du ferrite n'a pas débuté, rendant ainsi impossible l'activation du frittage. On peut supposer alors que lorsque le point de fusion est dépassé, il se produit une réaction chimique avec le ferrite consommant ainsi l'oxyde fondant. L'activation du frittage pourrait alors être due à des défauts cristallins.

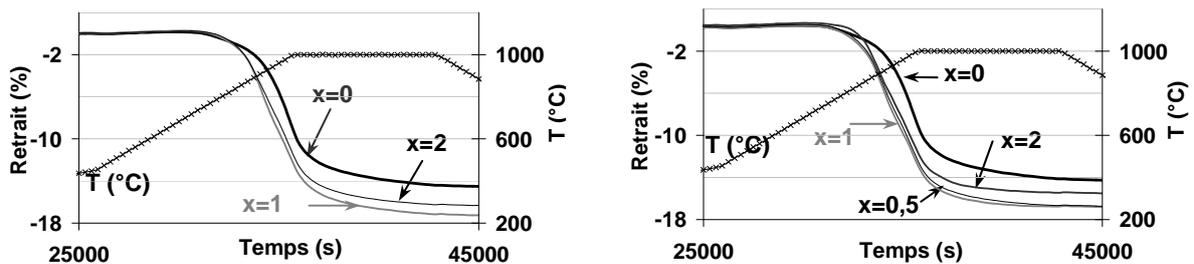


Figure 3-18 : Courbes de retrait des ferrites  $Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{1,979}O_{4-\delta}$  avec x % en poids de fondant : (à gauche)  $H_3BO_3$  - (à droite)  $B_2O_3$ .

#### 3312. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du ferrite  $Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{1,979}O_{4-\delta}$  avec ajout d'oxyde et d'hydroxyde de bore ont été mesurées après frittage à  $970$  et  $1000^\circ C$  sous air pour les deux premières séries de fondant (Tableau 3-15). Dès les premiers ajouts, on observe une chute de la perméabilité, ceci confirme que ces derniers ont pollué le ferrite.

Les ajouts de  $H_3BO_3$  et  $B_2O_3$  ont peu d'effet sur la diminution de la température de frittage. Une température respective de  $1000^\circ C$  est nécessaire pour densifier les matériaux. Or,

pour obtenir une perméabilité maximale, il est nécessaire d'avoir un matériau dense. De plus forts taux de fondants ne permettent pas un gain sur la densification des matériaux, ce qui est en accord avec les analyses thermomécaniques.

Fondant	% poids	Frittage 970°C - 2h - air			Frittage 1000°C - 2h - air		
		d (g.cm <sup>-3</sup> )	μ' 1MHz	μ'.f (GHz)	d (g.cm <sup>-3</sup> )	μ' 1MHz	μ'.f (GHz)
Référence	0	/	210	4,95	4,9	365	5,9
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1	4,55	300	5,0	5,05	340	6,4
	2	4,55	280	5,05	5,0	320	6,0
	3	4,5	275	4,75	5,0	310	6,0
	4	4,5	255	4,8	4,95	275	5,9
	0,5	4,9	305	4,95	5,15	325	6,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	4,9	295	5,3	5,1	320	6,7
	1,5	4,75	290	5,8	5,1	315	6,5
	2	4,0	295	5,2	5,1	300	6,6

Tableau 3-15 : Effet des ajouts de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la densité et les propriétés magnétiques du ferrite Ni<sub>0,234</sub>Zn<sub>0,545</sub>Cu<sub>0,2</sub>Co<sub>0,021</sub>Fe<sub>1,979</sub>O<sub>4-δ</sub>.

### 332. Ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Les oxydes de bismuth et de vanadium présentent des températures de fusion plus proches de la température de frittage du ferrite, à savoir 820°C pour Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 690°C pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Comme pour l'oxyde et l'hydroxyde de bore, les ajouts ont été effectués pendant le second broyage en milieu humide (Figure 3-15) sur le ferrite Ni<sub>0,234</sub>Zn<sub>0,545</sub>Cu<sub>0,2</sub>Co<sub>0,021</sub>Fe<sub>1,979</sub>O<sub>4-δ</sub>.

#### 3321. Analyses thermomécaniques

Pour la série avec Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le début de densification est observé vers 720°C pour toutes les compositions à l'exception de l'ajout de 0,3 % en poids qui présente une densification plus tardive vers 750°C (Figure 3-19 à gauche). D'autre part, on remarque que les ajouts d'oxyde ont peu d'effet sur la température de vitesse de retrait maximale qui est observée vers 995°C pour tous les échantillons. Par contre, on remarque une différence au niveau du retrait final, de 15,3 % pour la composition sans ajout et de 18,6 et 17,1 % pour les ajouts de 0,2 et 0,3 % en poids, laissant présager un effet de l'oxyde de bismuth.

Avec les ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un effet plus important sur la diminution de la température de frittage est observé [leb3]. La densification débute vers 750°C pour la composition sans et avec ajout de 1,2 % en poids. Pour les compositions avec ajout de 0,6 et 0,8 % en poids, le début de retrait est plus tardif vers 770°C. La vitesse maximale de retrait est observée vers 805°C pour les compositions avec ajout de 0,6 et 1,2 % en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, vers 820°C pour la composition avec ajout de 0,8 % en poids et vers 995°C pour la composition sans ajout. Les retraits finaux sont respectivement de 18,1 - 19,5 et 18,3 % pour les taux de 0,6 - 0,8 et 1,2 %.

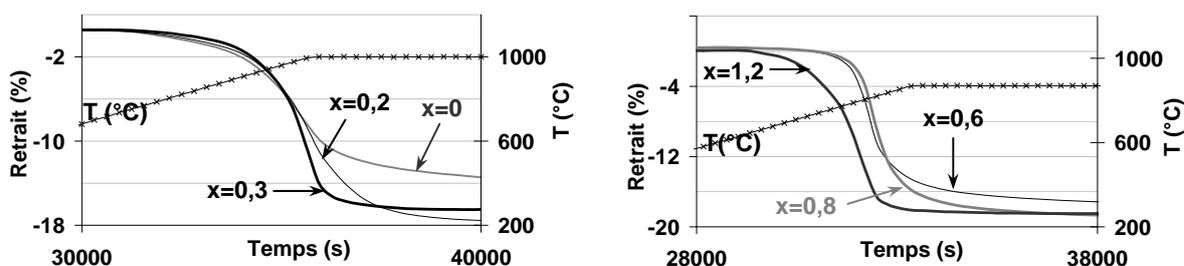


Figure 3-19 : Courbes de retrait des ferrites Ni<sub>0,234</sub>Zn<sub>0,545</sub>Cu<sub>0,2</sub>Co<sub>0,021</sub>Fe<sub>1,979</sub>O<sub>4-δ</sub> avec et sans ajout : (à gauche) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (à droite) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3322. Propriétés magnétiques

Des frittages de 2 heures sous air à 950 et 970°C ont été effectués pour les ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 860 et 870°C pour les ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le Tableau 3-16 et la Figure 3-20 présentent les propriétés magnétiques et les pertes totales en fonction de l'induction obtenues pour les ferrites NiZnCu avec ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une température de 950°C permet d'obtenir une bonne densification, soit un gain de 50°C sur la température de frittage du ferrite seul (Tableau 3-16). Les maxima de perméabilité sont obtenus pour un taux de 0,3 % en poids après frittage à 950°C et 0,2 % en poids après frittage à 970°C. Les pertes totales augmentent avec le taux de fondants (Figure 3-20 à gauche). L'effet de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la température de frittage est plus spectaculaire. Une température de 860°C permet une bonne densification des matériaux (Tableau 3-16). On remarque une diminution de la perméabilité accompagnée d'une augmentation des pertes après frittage à 850°C quand le taux de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmente (Figure 3-20 à droite). Cette dégradation du matériau peut s'expliquer par une croissance exagérée des grains due à la présence d'une phase liquide.

Fondant	% poids	Frittage 950°C - 2 h - air			Frittage 970°C - 2 h - air		
		d (g.cm <sup>-3</sup> )	μ' 1 MHz	μ'.f (GHz)	d (g.cm <sup>-3</sup> )	μ' 1 MHz	μ'.f (GHz)
Référence	0	/	115	3,95	/	210	4,95
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	/	270	5,05	5,15	425	7,05
	0,3	5,05	330	6,6	5,2	305	6,8
	0,4	5,1	280	6,6	5,2	295	6,4
	0,5	5,15	235	6,35	5,2	280	6,0
	0,6	5,15	250	6,25	5,1	305	6,4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,8	5,1	250	6,15	5,15	285	5,9
	1,0	5,15	240	6,2	5,15	255	6,45
	1,2	5,1	210	5,65	5,15	200	5,05

Tableau 3-16 : Effet des ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur les valeurs de densité, de perméabilité et facteur de mérite du ferrite Ni<sub>0,234</sub>Zn<sub>0,545</sub>Cu<sub>0,2</sub>Co<sub>0,021</sub>Fe<sub>1,979</sub>O<sub>4-8</sub> [leb3].

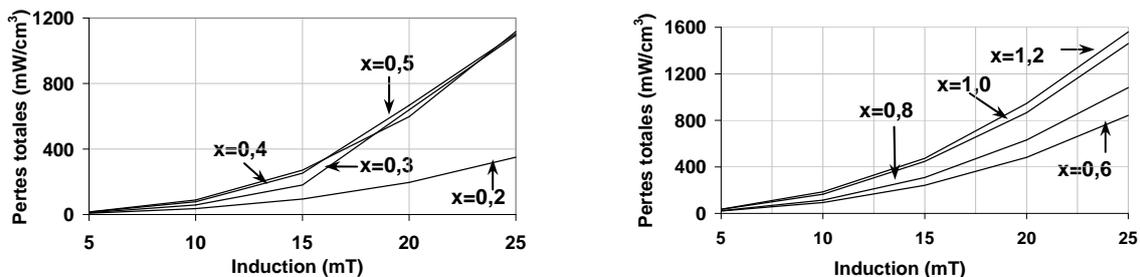


Figure 3-20 : Pertes totales en fonction de l'induction mesurées à 1,5 MHz pour deux ferrites Ni<sub>0,234</sub>Zn<sub>0,545</sub>Cu<sub>0,2</sub>Co<sub>0,021</sub>Fe<sub>1,979</sub>O<sub>4-8</sub> avec ajout de x % en poids : (à gauche) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté à 970°C sous air - (à droite) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fritté à 850°C sous air.

### 333. Optimisation des ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Après les essais concluants sur l'abaissement de la température de frittage, nous avons voulu optimiser les ajouts d'oxyde de vanadium en étudiant l'influence du milieu de mélange, du défaut de fer, de la granulométrie et de la durée de palier sur la densification du ferrite NiZnCu.

### 3331. Influence du milieu de mélange des ajouts

Les ajouts de fondants effectués précédemment ont été réalisés sur 200 g de poudre broyée par attrition en milieu aqueux. Ce milieu n'est pas très favorable aux ajouts, des problèmes de dissolution dans l'eau peuvent être la cause de perte d'oxydes fondants et également la cause de problèmes d'inhomogénéité liés à la décantation pendant l'étuvage. De nouvelles compositions ont été synthétisées en ajoutant le fondant en milieu sec après le broyage par attrition. La durée du mélange est de 30 secondes et les ajouts se font sur des lots de 60 g (Figure 3-21). La principale différence avec l'attritor est que le broyage est inexistant.

La Figure 3-22 présente les courbes de retrait du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_4$  avec ajouts respectifs de 0,4 et 0,6 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  effectués en milieu sec et humide. Malgré le taux plus important de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , le milieu humide présente les plus faibles densifications.

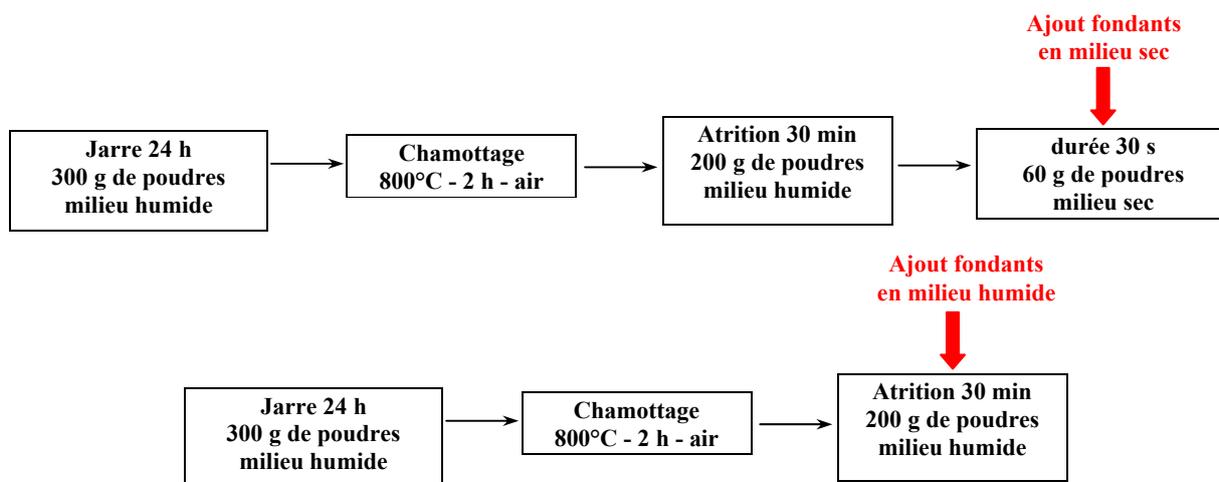


Figure 3-21 : Procédés de synthèse utilisés pour les ajouts de fondants en milieu sec (schéma du haut) et humide (schéma du bas).

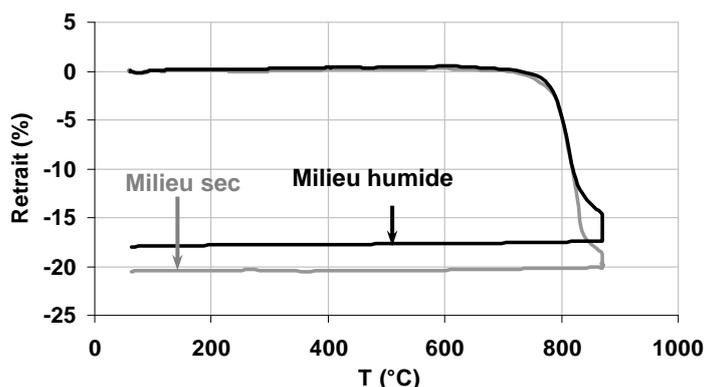


Figure 3-22 : Courbes de retrait d'un ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,979}\text{O}_{4-8}$  avec x % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  : x = 0,4 en milieu sec - x = 0,6 en milieu humide.

### 3332. Effets du défaut de fer

Des ajouts de 0,4 et 0,6 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ont été effectués sur des compositions présentant des défauts de fer compris entre 1,958 et 1,942 (3<sup>ème</sup> série) et sur des défauts de fer compris entre 1,991 et 1,979 (1<sup>ère</sup> série). L'oxyde de vanadium a été introduit en milieu sec pour éviter les risques de dissolution. Le Tableau 3-17 présente la densité et les propriétés

magnétiques obtenues pour des ferrites  $Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{\alpha}O_{4-8}$  avec ajout à sec de 0,4 et 0,6 % en poids de  $V_2O_5$  et pour différents taux de fer. Pour les matériaux présentant de faibles densités, les pertes totales n'ont pas été mesurées.

Un taux de 0,4 % en poids de  $V_2O_5$  n'est pas suffisant pour obtenir un matériau dense à 850°C, quel que soit le défaut considéré. Un ajout de 0,6 % en poids de  $V_2O_5$  permet de densifier le matériau à 820°C. Comparé aux compositions sans oxyde de vanadium, on constate une augmentation des pertes totales (Tableau 3-11). Par contre, peu de différences sont observées entre les deux séries de défaut de fer en raison du mode de pressage. En effet, on peut supposer que la troisième série pressée isostatiquement entraînerait une augmentation des valeurs de densités, de la perméabilité et par conséquent une diminution des pertes.

Série	Taux de fer ( $\alpha$ ) $\pm$ 0,002	Ajouts $V_2O_5$ (% poids)	Frittage	Pressage	d (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu'$ 1 MHz	$\mu' \cdot f$ (GHz)	Pertes (mW/cm <sup>3</sup> ) 25 mT - 1,5 MHz
1 <sup>ère</sup> série	1,991	0,4	850°C 2 h - air	isostatique	4,15	95		NM
	1,988				4,2	105		NM
	1,984				4,2	105		NM
	1,979				4,25	120		NM
	1,991				5,15	225	6,7	500
	1,988	0,6	820°C 2 h - air		5,2	230	6,7	500
	1,984				5,2	235	6,6	495
	1,979				5,25	245	6,5	490
	1,958				4,2	105		NM
3 <sup>ème</sup> série	1,953	0,4	850°C 2 h - air	axial	4,25	115		NM
	1,947				4,3	120		NM
	1,942				4,3	120		NM
	1,958				5,0	230	6,7	540
	1,953	0,6	820°C 2 h - air		5,0	235	6,45	500
	1,947				5,05	235	6,5	500
	1,942				5,05	240	6,45	480

Tableau 3-17 : Densité et propriétés magnétiques obtenues pour des ferrites  $Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{\alpha}O_{4-8}$  avec ajout à sec de 0,4 et 0,6 % en poids de  $V_2O_5$ , pour différents taux de fer - (NM : Non Mesuré).

### 3333. Effet de la granulométrie

Des ajouts à sec de  $V_2O_5$  ont été effectués sur les compositions présentant des surfaces spécifiques de 2,5 à 5,85 m<sup>2</sup>/g (Tableau 3-12). Pour les compositions présentant les deux plus fortes surfaces spécifiques les ajouts sont de 0,4 % en poids alors que pour les surfaces spécifiques les plus faibles les ajouts sont de 0,6 % en poids. Le Tableau 3-18 présente les propriétés magnétiques de ces matériaux. On constate qu'une poudre qui présente une surface spécifique plus élevée nécessite moins de fondants pour obtenir une bonne densification et ainsi obtenir des perméabilités élevées et des pertes plus faibles.

S (m <sup>2</sup> /g)	Taux de fer ( $\alpha$ ) $\pm$ 0,002	Ajout $V_2O_5$ (% poids)	Frittage	d (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu'$ 1 MHz	$\mu' \cdot f$ (GHz)	Pertes (mW/cm <sup>3</sup> ) 25 mT - 1,5 MHz		
2,5	1,958	0,6	835°C - 2h - air	5,05	255	5,5	545		
	1,947			5,00	265	5,5	530		
3,0	1,958			4,95	280	5,65	485		
	1,947			5,0	260	5,2	535		
5,0	1,958			0,4	880°C - 2h - air	4,95	245	5,3	510
	1,947					5,1	330	5,05	365
5,85	1,958	4,9	325			5,0	330		
	1,947	5,15	350			5,2	320		

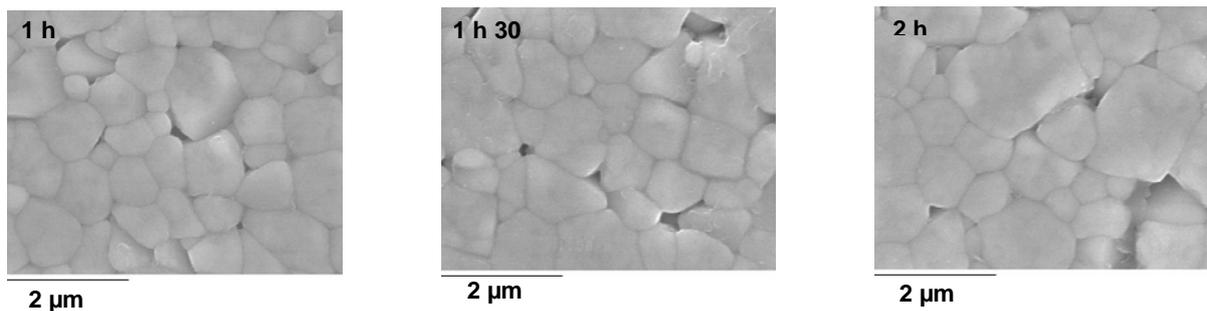
Tableau 3-18 : Influence de la surface spécifique sur la densité et les propriétés magnétiques de ferrites  $NiZnCu-V_2O_5$ .

### 3334. Effet de la durée de palier

L'influence de la durée de frittage a été étudiée sur la composition  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_4$  avec ajout à sec de 0,6 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . La surface spécifique de la composition étudiée est de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tableau 3-12). Le Tableau 3-19 présente les valeurs de densité et les propriétés magnétiques obtenues après frittage à  $835^\circ\text{C}$  pendant 1 h, 1 h 30 et 2 h. On constate une diminution de la densité, de la perméabilité et des pertes quand la durée de palier diminue. Des photos ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les trois échantillons polis et attaqués thermiquement pour révéler les grains (Figure 3-23). Les trois microstructures sont similaires, on constate une faible augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la durée de palier. L'amélioration des propriétés pour des temps de palier réduits est vraisemblablement due à une pollution moindre du ferrite par l'oxyde de vanadium.

	Frittage	$d \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\mu'_{1\text{MHz}}$	$\mu'.f \text{ (GHz)}$	Pertes $\text{(mW/cm}^3\text{)} 25 \text{ mT} - 1,5 \text{ MHz}$
NiZnCu- $\text{V}_2\text{O}_5$	$835^\circ\text{C} - 2 \text{ h} - \text{air}$	4,95	260	5,35	620
	$835^\circ\text{C} - 1 \text{ h } 30 - \text{air}$	4,75	245	5,3	570
	$835^\circ\text{C} - 1 \text{ h} - \text{air}$	4,70	230	5,5	550

**Tableau 3-19 : Influence de la durée de palier sur la densité et les propriétés magnétiques du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_{4-\delta}$  avec ajout de 0,6 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .**



**Figure 3-23 : Photos MEB du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_{4-\delta}$  avec ajout à sec de 0,6 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  fritté à  $835^\circ\text{C}$  pendant : (à gauche) 1 h - (au milieu) 1 h 30 - (à droite) 2 h.**

### 334. Optimisation des ajouts de $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Les ajouts de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  précédemment effectués en milieu humide (paragraphe 332) ont été optimisés sur le ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_{4-\delta}$ .

#### 3341. Influence du milieu de mélange des ajouts

Comme pour l'oxyde de vanadium (Figure 3-21), nous avons voulu étudier l'influence du milieu des ajouts. Des analyses thermomécaniques ont été effectuées sur un ferrite avec ajout de 0,2 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en milieu sec et en milieu humide (Figure 3-24). On constate que le retrait débute et se termine plus tôt lorsque l'oxyde de bismuth est ajouté en milieu sec.

Le Tableau 3-20 présente les propriétés magnétiques obtenues pour deux ferrites  $\text{NiZnCu-Bi}_2\text{O}_3$  préparés en milieu sec et humide. Pour l'ajout en milieu humide, un taux de 0,4 % ne permet pas d'avoir un matériau dense à  $940^\circ\text{C}$  alors que pour un ajout en milieu sec, un taux plus faible (0,2 % en poids) permet d'obtenir un matériau dense dès  $880^\circ\text{C}$ .

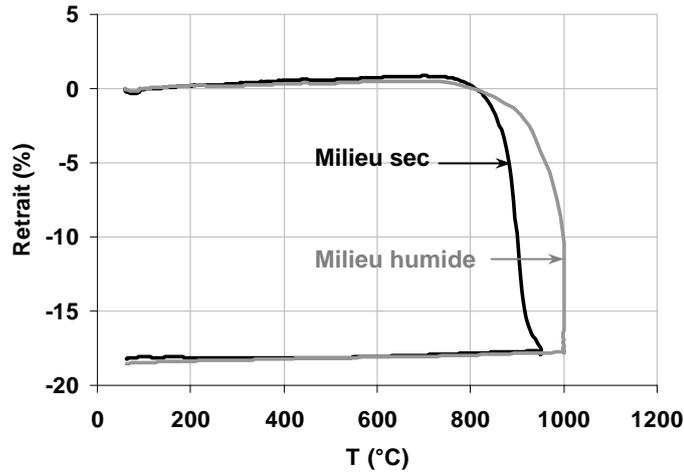


Figure 3-24 : Courbes de retrait du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_{4-8}$  avec ajout en milieu sec et humide de 0,2 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Ajout de $\text{Bi}_2\text{O}_3$		Frittage	d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\mu'_{1\text{MHz}}$	$\mu'\cdot f$ (GHz)	Pertes ( $\text{mW}/\text{cm}^3$ ) 25 mT - 1,5 MHz
% en poids	Milieu					
0,4	humide	900°C 2h air	4,5	120	4,85	735
		940°C 2h air	5,0	225	5,5	340
0,2	sec	880°C 2h air	5,05	205	6,15	640
		900°C 2h air	5,2	230	6,0	905

Tableau 3-20 : Influence des conditions de mélange sur les propriétés magnétiques du ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_{4-8}$  avec ajout en milieu sec et humide de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

### 3342. Influence de la durée de palier

L'influence de la durée de palier a été étudiée sur le ferrite  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,947}\text{O}_{4-8}$  avec ajout en milieu sec de 0,2 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Tableau 3-21). Après frittage à 900°C, une plus faible densification et une plus faible perméabilité sont obtenues logiquement quand la durée de palier passe de 2 heures à 25 minutes. On également constate une diminution des pertes. On peut supposer que les phénomènes de diffusion diminuent avec la durée de palier. Pour le frittage à 885°C pendant 25 minutes, une faible densité est obtenue entraînant une faible perméabilité et des pertes élevées causées par la porosité. Le meilleur compromis est donc une température un peu plus élevée et un temps de palier réduit.

NiZnCu- $\text{Bi}_2\text{O}_3$	Frittage	d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\mu'_{1\text{MHz}}$	$\mu'\cdot f$ (GHz)	Pertes ( $\text{mW}/\text{cm}^3$ ) 25 mT - 1,5 MHz
		900°C 2h air	5,2	230	6,0
	900°C 25 min air	5,10	195	6,2	355
	885°C 25 min air	4,85	150	5,5	500

Tableau 3-21 : Influence de la durée de palier sur les propriétés magnétiques d'un ferrite NiZnCu avec ajout de 0,2 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## 4. Conclusion

Les perméabilités élevées à haute et très haute fréquence font des ferrites NiZnCu des matériaux magnétiques d'intérêt. Ce sont également les meilleurs candidats pour la réalisation de composants inductifs de puissance à haute fréquence. La composition  $\text{Ni}_{0,234}\text{Zn}_{0,545}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{2-\alpha}\text{O}_{4-\delta}$  permet d'allier une perméabilité et une température de Curie élevées de par le ratio Ni/Zn et de faibles pertes en puissance par les substitutions au cobalt. La température de frittage reste cependant problématique pour le cofrittage avec des électrodes d'argent.

Trois études ont été menées pour diminuer la température de frittage. La première concerne les ajouts de fondant, la seconde aborde le problème de la stœchiométrie en fer et enfin la dernière concerne la granulométrie.

Les ajouts de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  se sont avérés inefficaces en raison d'un écart trop important entre les températures de fusion des fondants et la température de densification du ferrite NiZnCu. Les oxydes de vanadium et de bismuth, avec des températures de fusion plus élevées, respectivement de 690 et 820°C, permettent d'activer la densification des ferrites, avec un effet plus marqué pour les ajouts effectués en milieu sec qu'en milieu humide. Des problèmes de dissolution dans l'eau peuvent être la cause de perte de fondants avec également des problèmes d'inhomogénéité liés à la décantation pendant l'étuvage. Ainsi, le frittage des ferrites NiZnCu peut être abaissé respectivement à 835 et 880°C grâce aux ajouts en milieu sec de 0,6 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et 0,2 % en poids  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tout en conservant de bonnes propriétés magnétiques.

La stœchiométrie en fer est un paramètre qui influe sur la densification des matériaux. Les défauts de fer souhaités sont estimés entre 1 et 2 % en poids.

L'étude menée sur la granulométrie a prouvé que les poudres ayant les surfaces spécifiques les plus élevées permettaient une densification à plus basse température.

L'optimisation effectuée sur les compositions avec ajout de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$  a démontré que des ajouts en milieu sec étaient favorables à une bonne densification.

En ajustant le défaut de fer et la surface spécifique, il est possible d'obtenir un ferrite dense présentant de bonnes propriétés magnétiques à environ 835 et 880°C grâce à des ajouts de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ces deux températures sont compatibles avec le cofrittage des matériaux utilisés dans la technologie LTCC (matériau diélectrique et encre conductrice).

## 5. Références bibliographiques

- [age] **J. Ageron**, *Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés*, Thèse de l'I.N.P.G. soutenue en nov. 1999.
- [bac] **G.E. Bacon et F.F. Roberts**, *Acta Cryst.* 6, 65-62, (1953).
- [ber] **F. Bertaut, C.H.**, *J. Phys. Rad.*, 12, pp 252-255, (1951).
- [bra] **W.H. Bragg**, *Nature* 95, 561, (1915).
- [che] **L.S. Chen, C.S. Hsi, S.L. Fu, J.Y. Lin**, *Co-sintering of Ni-Zn-Cu ferrite with low-temperature cofired ceramic substrates*, *J.J.A.P.*, vol 39, pp 150-154 (2000).
- [chi] **S. Chikazumi**, *Physics of ferromagnetism*, Oxford Science Publications.
- [cor] **L.M. Corliss, J.M. Hastings et F.G. Brockman**, *Phys. Rev.* 90, 1013-1018 (1953).
- [for] **H. Forestier**, *Annales Chimie Xe Serie Tome IX*, 316-401 (1928).
- [gor] **E. W. Gorter**, *Philips Research Report*, 9, 235-320 (1954).
- [gui] **C. Guilaud**, *J. Phys. Rad.* 12, 239-284 (1951).
- [han] *Handbook of chemistry and physics*, 66<sup>th</sup> edition, CRC press (1985-1986).
- [has] **J.M. Hastings et L.M. Corliss**, *Rev. Mod. Phys.* 25, 114-119, (1953).
- [hsu1] **J.Y. Hsu, W.S. Ko, H.D. Shen et C.J. Chen**, *Low temperature fired NiCuZn ferrite*, *IEEE Transactions on magnetics*, vol.30, n°6 (1994).
- [hsu2] **J.Y. Hsu, W.S. Ko, C.J. Chen**, *The effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the sintering of NiCuZn ferrite*, *IEEE Transactions on magnetics*, vol.31, n°6 (1995).
- [ino] **T. Inoue, S. Iida**, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 34S, (1959).
- [jea1] **J.H. Jean, C.H. Lee**, *Low-fire NiO-CuO-ZnO ferrite with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *J.J.A.P.*, vol 38, pp 3508-3512, (1999).
- [jea2] **J.H. Jean, C.H. Lee**, *Processing and properties of low-fire Ni-Cu-Zn ferrite with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, *J.J.A.P.*, vol 40, pp 2232-2236, (2001).
- [kir] **H.V. Kiran, A.L. Shashimohan et D.K. Chakrabarty**, *Phys. Stat. Sol.* 66, 743, (1981).
- [leb1] **R. Lebourgeois**, *Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles*, *Techniques de l'ingénieur, traité Electronique*, E 1760-1 à E 1760-20, (2000).
- [leb2] **R. Lebourgeois, G. Peyresoubes**, *Ferrites à faibles pertes et à perméabilité réglable pour applications à forte puissance et large bande en radiofréquence (0,5-600 MHz)*, Brevet n° 0207876 déposé le 25-06-2001.
- [leb3] **R. Lebourgeois, S. Duguey & J-P Ganne**, *Influence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the magnetic properties of nickel-zinc-copper-ferrite*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2006).
- [née1] **L.Néel**, *Ann. de Phys.* , 3, 137-198 (1948).
- [née2] **L.Néel**, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 230, 190-192 (1950).
- [nis] **S. Nishikawa**, *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.* 8, 199-209, (1915).
- [ohi] **H. Ohinishi et T. Teranishi**, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 35, (1961).
- [pau1] **R. Pauthenet**, *C. R. Ac. Sci. Paris*, 230, 1842-1843, (1950).
- [pau2] **R. Pauthenet, L. Bochirol**, *J. Phys. Rad.*, 12, 249-251, (1951).
- [pri] **E. Prince et R.G. Treuting**, *Acta Cryst.* 9, 1025-1028, (1956).
- [sat] **N. S. Satya Murthy, M.G. Natera, S.I. Youssef, R.J. Begun**, *Phys Rev.*, 181, 2, 969-977, (1969).
- [shu] **C.G. Shull, E.O Wollan et W.C. Koehler**, *Phys. Rev.* 84, 912-921, (1951).
- [smi] **Smit et Wijn**, *Les ferrites*, Bibliothèque techniques Philips Dunod, Paris.
- [töp] **J. Töpfer, J. Mürbe**, *Sintering behaviour of Ni-Cu-Zn ferrites for multilayer inductors*, *Proceedings of the 107th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Baltimore, Maryland, USA*, vol 174, (2005).

- [*tor*] **N. A. Toropov, A.I. Borisenko**, J. Appl. Chem. USSR, 23, 1243 (1950).  
[*val*] **R. Valenzuela**, Magnetism ceramics, 12, Cambridge University Press.  
[*wan*] **S.F. Wang, Y.R. Wang, T.C.K. Yang, C.F. Chen, C.A. Lu, C.Y. Huang**,  
*Densification and magnetic properties of low-fire NiCuZn ferrites*, Journal of  
Magnetism and Magnetic Materials 220, pp 129-138, (2000).  
[*wei*] **L. Weil, F. Bertaux, L. Bochirol**, J. Phys. Radium, 11, 208 (1950).  
[*yaf*] **W. A. Yaffet et C. Kittel**, Phys. Rev., 87, 290-294 (1952).



## ***Sommaire du Chapitre 4 :*** ***Etude du cofrittage***

<b>1. Préparation des bandes coulées et des empilements .....</b>	<b>123</b>
11. Dispositif utilisé à TRT .....	123
12. Optimisation de la barbotine .....	125
13. Conditions de coulage et réalisation des empilements .....	126
<b>2. Etude préliminaire des matériaux en bandes coulées .....</b>	<b>127</b>
21. Analyse des matériaux de Dupont : diélectrique faible K et encres d'argent .....	127
211. Le diélectrique faible K : le matériau « DP 951 » .....	128
2111. Détermination de la composition .....	129
2112. Etude du déliantage .....	132
2113. Etude du retrait .....	133
2114. Mesure du coefficient de dilatation thermique (CTE) .....	134
212. Les encres d'argent de Dupont .....	134
22. Caractéristiques des bandes développées à TRT .....	136
221. Le diélectrique fort K : ANT .....	136
2211. Etude du déliantage .....	137
2212. Etude du retrait .....	138
22121. Empilement de bandes ANT-CuO et Cu <sub>Ag</sub> -ANT .....	138
22122. Comparaison des bandes coulées ANT-CuO / DP 951 .....	139
2213. Mesure du coefficient de dilatation thermique .....	140
222. Le matériau magnétique : ferrite spinelle NiZnCu .....	141
2221. Etude du déliantage .....	141
2222. Frittage des bandes ferrites NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et NiZnCu-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	142
2223. Comparaison avec les bandes « DP 951 » .....	143
2224. Mesure du coefficient de dilatation thermique .....	144
<b>3. Etude du cofrittage .....</b>	<b>145</b>
31. Etat de l'art .....	145
311. Dans la littérature .....	145
312. Au laboratoire .....	148
32. Cofrittage à partir d'ANT .....	150
321. Configurations envisagées .....	150
322. Propriétés diélectriques .....	151
323. Analyses EDS .....	152
324. Aspect des échantillons après cofrittage .....	153

33. Cofrittage à partir de ferrite spinelle NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et NiZnCu-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	154
331. Cofrittage de bandes coulées de ferrite spinelle NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	155
3311. Propriétés magnétiques .....	155
3312. Analyses EDS.....	156
33121. Cofrittage DP 951 / ferrite.....	156
33122. Cofrittage ferrite / Ag.....	157
33123. Cofrittage ferrite / Cu .....	159
332. Sous forme massive.....	160
34. Développement d'une encre diélectrique de type Cu <sub>Ag</sub> -ANT par Via Electronic et HITK .....	161
341. Synthèse et caractérisation de la poudre .....	162
342. Développement d'encres de type Cu <sub>Ag</sub> -ANT par HITK .....	162
343. Réalisation des empilements par Via Electronic.....	163
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>166</b>
<b>5. Références bibliographiques.....</b>	<b>167</b>

## Chapitre 4 : Etude du cofrittage

On appelle cofrittage l'opération qui consiste à fritter au moins deux matériaux de nature différente. C'est une étape indispensable lorsque l'on cherche à intégrer plusieurs fonctions diélectriques et magnétiques dans un circuit de type LTCC (cf. *chapitre 1*). Le cofrittage qui nous intéresse ici est celui de couches empilées.

Le premier paragraphe traite de l'élaboration des bandes coulées et de la mise en forme par laminage et par sérigraphie. Le dispositif utilisé à TRT est tout d'abord présenté, suit ensuite l'optimisation de la barbotine puis les conditions de coulage et la réalisation des empilements. Avant d'aborder le cofrittage, les bandes coulées ont été étudiées individuellement dans le second paragraphe. Les matériaux de Dupont, la bande « DP 951 » ainsi que les argentures, sont tout d'abord analysés. Viennent ensuite les caractérisations des bandes développées à TRT, le diélectrique à forte permittivité et le matériau magnétique. Des analyses thermiques permettent de comprendre le comportement des encres et des bandes coulées lors des étapes de déliantage et de frittage. Des analyses complémentaires ont été effectuées sur le matériau « DP 951 » par diffraction des rayons X, par spectroscopie Infra-Rouge et par analyses microstructurales (SIMS et EDS) pour déterminer sa composition.

Le troisième paragraphe concerne le cofrittage de bandes coulées. Un état de l'art des travaux dans la littérature et au laboratoire permet de situer le sujet. Les études respectives de cofrittage réalisées sur le diélectrique ANT et sur le ferrite NiZnCu sont ensuite présentées. Les configurations envisagées avec le matériau « DP 951 » et les métallisations sont tout d'abord décrites, suit ensuite la caractérisation des empilements puis les analyses EDS. Pour finir, sont présentés les travaux menés en partenariat avec Via Electronic et HITK dans Pacific Boat sur le développement d'encres de diélectrique fort K.

### 1. Préparation des bandes coulées et des empilements

Le procédé de coulage en bandes ou tape casting a été précédemment décrit dans le *chapitre 1*. Ce paragraphe s'attache tout d'abord à présenter le dispositif utilisé à TRT puis à détailler l'étape de mise au point de la barbotine. Nous donnerons ensuite les conditions optimales de coulage et décrirons la réalisation des empilements.

#### 1.1. Dispositif utilisé à TRT

Le dispositif général est reporté sur la Figure 4-1 sous la forme d'un schéma et d'une photo. La Figure 4-2 présente les deux pièces maîtresses du banc de coulage, le couteau (agrandissement 1) et la boîte de coulage (agrandissement 2). Ces deux parties sont indiquées sur le dispositif général.

De gauche à droite se trouve la boîte de coulage légèrement inclinée dans laquelle repose la barbotine. Ensuite se situe le couteau, encore appelé doctor blade dont la hauteur peut être

réglée avec une précision de 10  $\mu\text{m}$ . L'ajustement de la hauteur du couteau et la viscosité de la barbotine permettent la réalisation de bandes d'épaisseurs variables.

Le tunnel d'une longueur de 2,4 m et d'une hauteur de 12 cm, parfaitement confiné pour contrôler l'évaporation des solvants, permet de couler de 200 à 250 g de poudre. Vient ensuite, le système de traction du support polymère en mylar d'épaisseur 36  $\mu\text{m}$ , sur lequel est déposé la bande.

Après passage au travers d'un filtre, la barbotine est injectée à l'aide d'une pompe péristaltique dans la boîte de coulage (agrandissement 2). Le banc est mis en route dès que la totalité de la barbotine est déversée. Celle-ci est ensuite coulée sur une surface porteuse en mylar. Grâce à un mécanisme de défilement, la bande en mylar progresse sur toute la surface en passant d'abord sous le couteau puis sous le tunnel. Après coulage, la bande est laissée reposer sur le banc plusieurs heures pour permettre une évaporation progressive des solvants.

Plusieurs essais ont été réalisés avant d'optimiser à la fois les formulations de barbotine et les conditions de coulage.

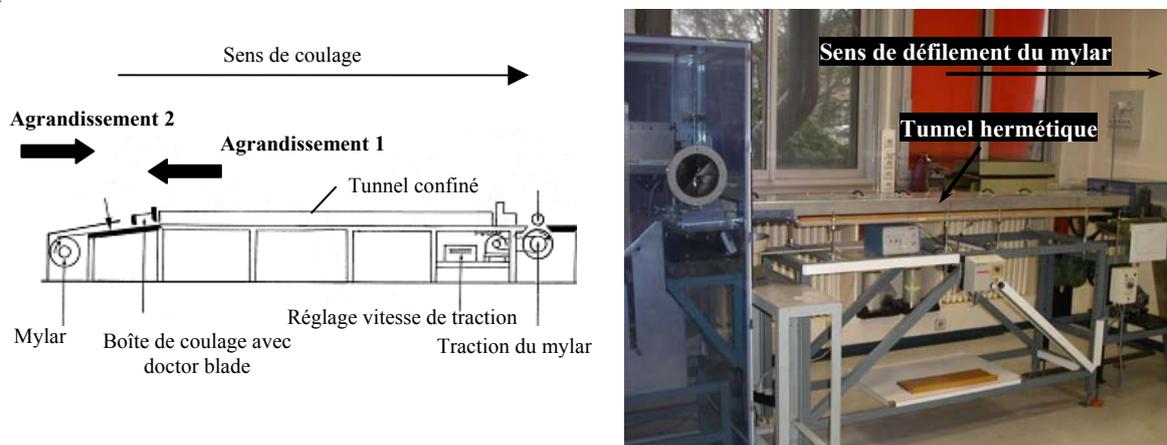


Figure 4-1 : Dispositif du banc de coulage : (à gauche) représentation schématique - (à droite) photo du banc de coulage utilisé à TRT.

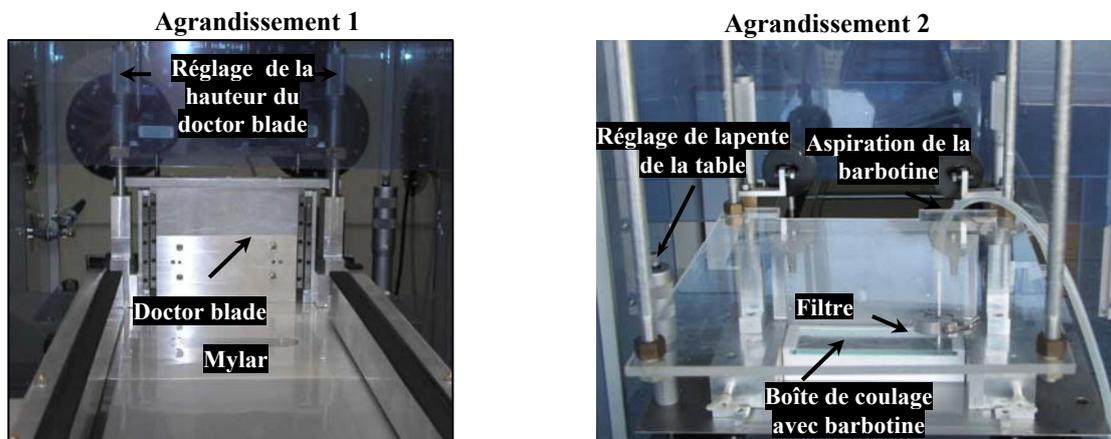


Figure 4-2 : Zones détaillées du banc de coulage : (agrandissement 1) vue sur le couteau - (agrandissement 2) vue sur la boîte de coulage.

## 12. Optimisation de la barbotine

Les premiers coulages effectués à TRT il y a une vingtaine d'années concernaient la production de substrats d'alumine pour l'électronique. La barbotine était à l'origine à base de trichloréthylène (1<sup>ère</sup> barbotine - Tableau 4-1), solvant maintenant interdit par la législation. Plusieurs matériaux ont été coulés à partir de cette barbotine : des grenats ferrimagnétiques de type  $Y_3Fe_5O_{12}$ , des ferrites spinelles de type Ni-Zn et Mn-Zn, et le matériau diélectrique de type BZN. Par la suite, de nouvelles formulations ont été adaptées à l'utilisation du méthyléthylcétone (MEK) venant en substitution au trichloréthylène (2<sup>ème</sup> barbotine). Le Tableau 4-1 présente les compositions optimisées pour le coulage de 200 g d'une poudre d'alumine ayant servi de base comparative.

	1 <sup>ère</sup> barbotine	m(g)	2 <sup>ème</sup> barbotine	m(g)
défloculant	menhaden fish oil	3,6	dibutylamine	3
solvants	éthanol anhydre	78	éthanol anhydre	52,8
	trichloroéthylène	30	méthyléthylcétone	52,8
plastifiants	dibutylphtalate	7,4	dibutylphtalate	6,4
	polyéthylène glycol	8,6		
liants	polyvinylbutyral	8	polyvinylbutyral	13

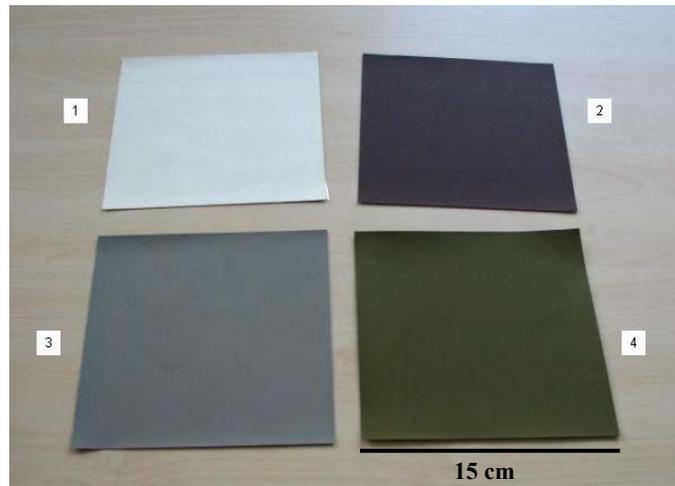
Tableau 4-1 : Composition des barbotines pour 200 g de poudre alumine.

Les essais suivants ont été réalisés sur des diélectriques de type BZN et sur des ferrites de type grenat ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ). En raison d'une différence de taille de grains, les barbotines précédemment optimisées pour 200 g de poudre d'alumine ont été adaptées aux nouvelles compositions. Le Tableau 4-2 présente les nouvelles formulations pour 200 g de poudre. Pour les ferrites grenats de type  $Y_3Fe_5O_{12}$ , la composition de la barbotine est similaire à celle de l'alumine. La taille de grains des matériaux diélectriques de type BZN étant plus grande, les quantités de solvants ont été diminuées. A l'inverse, la quantité de plastifiant a été augmentée alors que les quantités de liants et de défloculant sont restées constantes. La détermination des proportions de produits organiques contenues dans les barbotines de BZN fait suite à différents essais de coulage. La meilleure qualité de bandes a été obtenue pour les quantités reportées dans le Tableau 4-2.

Les poudres de matériaux de type BZN et ANT présentant des tailles de grains proches, la même composition de barbotine a été utilisée (Tableau 4-2). Il en est de même pour les ferrites spinelles de type NiZnCu qui présentent la même granulométrie que les ferrites grenats de type  $Y_3Fe_5O_{12}$  (Tableau 4-2). Les photos de coupons 15\*15 cm<sup>2</sup> de bandes coulées de matériaux diélectriques et magnétiques développés au laboratoire sont présentées en Figure 4-3.

		Magnétiques de type grenat ou spinelle	Diélectriques de type BZN ou ANT
		m en g	m en g
défloculant	dibutylamine	3	3
solvants	méthyléthylcétone	52,8	36,3
	alcool éthylique	52,8	36,3
plastifiants	dibutylphtalate	6,4	7,3
liants	polyvinylbutyral	13	13

Tableau 4-2 : Composition des barbotines pour 200 g de poudre de magnétiques de type grenat ou spinelle et 200 g de poudre de diélectrique de type BZN ou ANT.



**Figure 4-3 : Photos de bandes coulées (15 cm) développées à TRT :**  
 (1)  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$  (BZN) (2) ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0,2337}\text{Zn}_{0,5453}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_3$   
 (3)  $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3 + 1 \%$  poids CuO (4) ferrite grenat  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

### 13. Conditions de coulage et réalisation des empilements

Cette technique, maintenant bien maîtrisée au laboratoire, a nécessité plusieurs ajustements et un contrôle des différentes étapes d'élaboration du matériau.

Un bon parallélisme du banc est primordial pour l'obtention de bandes avec une épaisseur uniforme sur toute la surface. Une ouverture de couteau à 300  $\mu\text{m}$  permet d'avoir des épaisseurs de bande en crue d'environ 100  $\mu\text{m}$ .

La vitesse de défilement du mylar ainsi que la saturation de l'atmosphère du tunnel conditionnent l'évaporation progressive des solvants. Une vitesse de défilement de 165 mm/min ainsi qu'une saturation de l'atmosphère par un mélange constitué de 50 % en poids de méthyléthylcétone et 50 % en poids d'éthanol permet de s'affranchir ou d'éviter la propagation de fissures engendrée par un séchage trop rapide de la bande. La température de la pièce doit se situer entre 20°C et 23°C.

Que ce soit pour les matériaux magnétiques ou diélectriques, le coulage est toujours réalisé sur le côté non siliconé du mylar. En effet, des essais préliminaires ont montré une mauvaise adhérence de la bande sèche lorsque le coulage était effectué sur le côté siliconé.

Une fois coulée et séchée, la bande est découpée au massico sous forme de coupons de 15 cm\*15 cm. Ces coupons sont ensuite découpés pour la réalisation des empilements puis laminés à 70°C pendant 10 min à 120 bars à l'aide d'une presse Weber de pistons carrés 20 × 20 cm. Ces conditions sont recommandées par Mistler & al. [mis].

Pour le frittage, une vitesse de 1°C/min est d'abord appliquée entre 30°C et 450°C pour permettre l'évacuation des produits organiques, puis 3°C/min pour le reste du cycle. Un palier de 2 heures est appliqué à la température de frittage. Nous avons choisi de conserver le même cycle de frittage que celui du matériau massif, à savoir un palier de deux heures pour pouvoir comparer le comportement du matériau sous forme de bandes coulées à celui du matériau massif. Les cycles de cofrittage réalisés à TMI préconisent des paliers plus courts de 15 min, ce qui est favorable à une limitation de la diffusion.

## 2. Etude préliminaire des matériaux en bandes coulées

Ce paragraphe s'attache à analyser individuellement les matériaux utilisés pour le cofrittage :

- les matériaux commercialisés par Dupont : le matériau « DP 951 » sous forme de bandes coulées servant de base pour les structures LTCC ainsi que cinq argentures sous forme d'encre.
- les matériaux développés à TRT sous forme de bandes coulées : le diélectrique fort K, système ANT avec ajout d'oxyde de cuivre, optimisé dans le *chapitre 2* et le matériau magnétique, le ferrite NiZnCu avec ajout d'oxyde de bismuth ou de vanadium, compositions optimisées dans le *chapitre 3*.

Dans l'optique du cofrittage, il est important d'étudier les courbes de déliantage (ATD/ATG) et de retrait (TMA) des bandes individuelles. De même, il est important de déterminer leurs coefficients de dilatation thermique (CTE), indiquant la dilatation du matériau sur une gamme de température considérée. Une incompatibilité au niveau des températures de dégradation des produits organiques et/ou de densification ainsi que des coefficients de dilatation thermique différents peuvent être néfastes pour le cofrittage.

Le cycle thermique appliqué pour les analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) est une simple rampe à 20°C/min jusqu'à 900°C pour les bandes coulées et 850°C pour les encres de sérigraphie.

Les analyses thermogravimétriques (TMA) ont été réalisées sur des empilements de 10 couches en appliquant le cycle thermique de frittage :

- une rampe de 60°C/h de 20°C à 450°C, correspondant au déliantage
- une rampe de 200°C/h jusqu'à 900°C
- un palier de 2 heures à la température de frittage
- une rampe de 200°C/h jusqu'à 20°C

Le coefficient de dilatation thermique a été déterminé en suivant les variations dimensionnelles d'un échantillon massif de 20°C à 800°C à une vitesse de 5°C/min à l'aide d'un dilatomètre de TA Instrument.

Les paragraphes suivants s'attachent à caractériser individuellement par analyses ATD/ATG et TMA des matériaux de Dupont utilisés pour le cofrittage et les deux matériaux développés à TRT. Pour le matériau « DP 951 » des analyses complémentaires (DRX, IR, SIMS et EDS) ont été effectuées pour connaître sa composition.

### 21. Analyse des matériaux de Dupont : diélectrique faible K et encres d'argent

Le fabricant américain Dupont commercialise deux types de substrats à faible K (*Annexe B-tableau B-1*) ainsi que des encres spécifiques à la technologie LTCC. Nous avons analysés le substrat référencé « DP 951 » ainsi que cinq encres à base d'argent.

### 211. Le diélectrique faible K : le matériau « DP 951 »

Le matériau « DP 951 » également appelée “green tape 951” est commercialisé par Dupont et a été choisi comme substrat de base pour les structures LTCC. Disponible sous forme de bandes coulées, ce matériau est composé d’alumine et d’une phase vitreuse permettant un frittage à basse température estimée entre 850 et 875°C pendant 15 minutes d’après le cycle disponible sur le site de Dupont (Figure 4-4) [dup]. Très largement utilisé par le passé dans une autre unité de Thales (TMI) et aujourd’hui chez Via Electronic, le matériau « DP 951 » a été sélectionné en raison de ses faibles pertes ( $\tan\delta_e = 6.10^{-3}$  à 3 GHz) et sa basse température de frittage permettant l’utilisation d’électrodes en argent.

Les données fournisseur, répertoriées dans le Tableau 4-3, concernent les propriétés physiques et électriques de la bande « DP 951 » en comparaison avec celles de l’alumine pure [dup][cen]; par contre, aucune information n’est donnée sur la composition de la bande. Il est intéressant de noter que la phase vitreuse contenue dans le matériau « DP 951 » conditionne les propriétés physiques et électriques de l’alumine. En effet, une diminution des valeurs de CTE, de conductivité thermique, de résistance à la flexion et du module d’Young est observée. Concernant les propriétés diélectriques, la permittivité diminue alors que la tangente de l’angle de pertes augmente avec l’ajout de phase vitreuse.

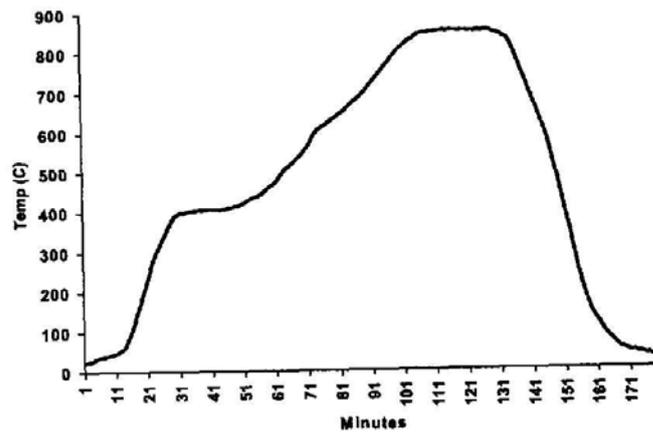


Figure 4-4 : Cycle de cofrittage recommandé pour le matériau « DP 951 » [dup].

	« DP 951 » [dup]	Alumine pure [cen]
<b>Propriétés physiques</b>		
Épaisseur en cru (µm)	114 ± 8	
Retrait en X,Y (%)	12,7 ± 0,3	
Retrait en Z (%)	15 ± 0,5	
CTE (25 to 300°C) (ppm/°C)	5,8	8,0
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,1	3,96 (corindon α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Rugosité, µm	<0,34	
Conductivité thermique, W/m.K à 20°C	3,3	26 - 35
Résistance à la flexion, Mpa	320	380
Module d’Young, GPa	120	300 - 400
<b>Propriétés électriques</b>		
ε <sub>r</sub>	7,8 @ 3 GHz	9,5 à 9,8 @ 10 GHz
Tanδ <sub>e</sub>	6.10 <sup>-3</sup> @ 3 GHz	2.10 <sup>-4</sup> @ 10 GHz
Résistance d’isolement at 100VDC.Ω	> 10 <sup>12</sup>	
Tension de claquage, V/µm	> 1000/25	

Tableau 4-3 : Données fournisseur sur le matériau « DP 951 » en comparaison avec l’alumine pure .

### 2111. Détermination de la composition

Avant d'analyser les courbes de déliantage et de retrait, nous avons tenté de connaître la composition du matériau « DP 951 ». Les parties minérale et organique ont été analysées respectivement par diffraction des rayons X et par spectroscopie Infra-rouge. Ces deux analyses ont été réalisées à TRT avant que ne débute cette thèse. Des analyses complémentaires ont été effectuées par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) et par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) pour déterminer les éléments présents et leur proportion respective.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été menées sur des bandes de « DP 951 » ayant subi un traitement thermique à 550°C pendant 45 min afin de dégrader les produits organiques. Les matériaux obtenus, friables mais assez durs, sont broyés manuellement avant d'être analysés par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure 4-5 [mor1]. L'halo observé aux petits angles, entre  $2\theta = 20$  et  $34^\circ$ , est caractéristique de la présence d'une phase vitreuse. Les pics étroits de diffraction correspondent à une phase inorganique bien cristallisée. La recherche d'identification de cette phase montre qu'il s'agit de corindon, appelée encore  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de structure hexagonale (fiche JCPDS 46-1212).

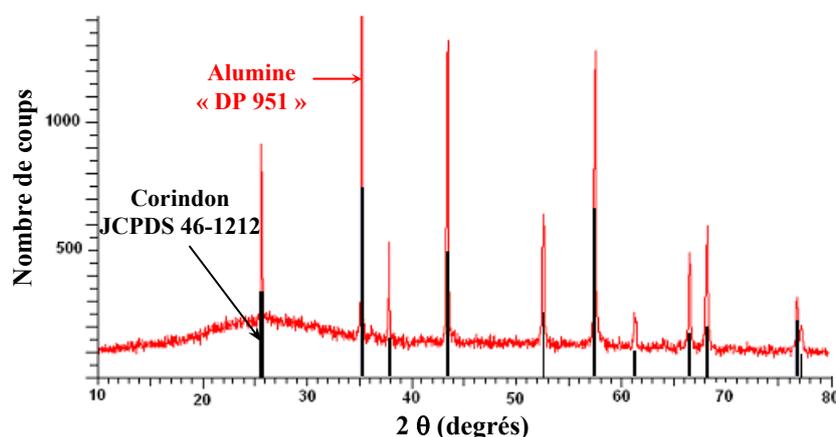


Figure 4-5 : Identification de la phase inorganique contenue dans la bande de « DP 951 » par DRX [mor1].

Des analyses par spectroscopie Infra-rouge (IR) ont permis de déterminer les liants et plastifiants contenus dans la bande « DP 951 ». Cette analyse a nécessité la séparation des phases organiques (liants et plastifiants) de la charge minérale : l'alumine. Cette étape est réalisée par dissolution de la bande dans du chloroforme. Le liant et le plastifiant sont ensuite séparés par précipitation dans l'heptane. Les Figure 4-6 et Figure 4-7 présentent les spectres IR effectués respectivement sur la fraction de liant et de plastifiant [mor1]. Le liant contenu dans les bandes de « DP 951 » semble correspondre au polyéthylméthacrylate et le plastifiant est identifié comme du benzoate de propyle. Pour ces deux produits organiques, l'analyse logicielle donne une probabilité de 9,7 sur 9,9.

Ces résultats sont cohérents avec une étude publiée par Dupont sur les émissions produites lors de la cuisson des bandes coulées [sto]. Le composé principal détecté lors de ces émissions est de l'éthylméthacrylate. Ce monomère provient de la scission des molécules du liant sous l'effet de la chaleur.

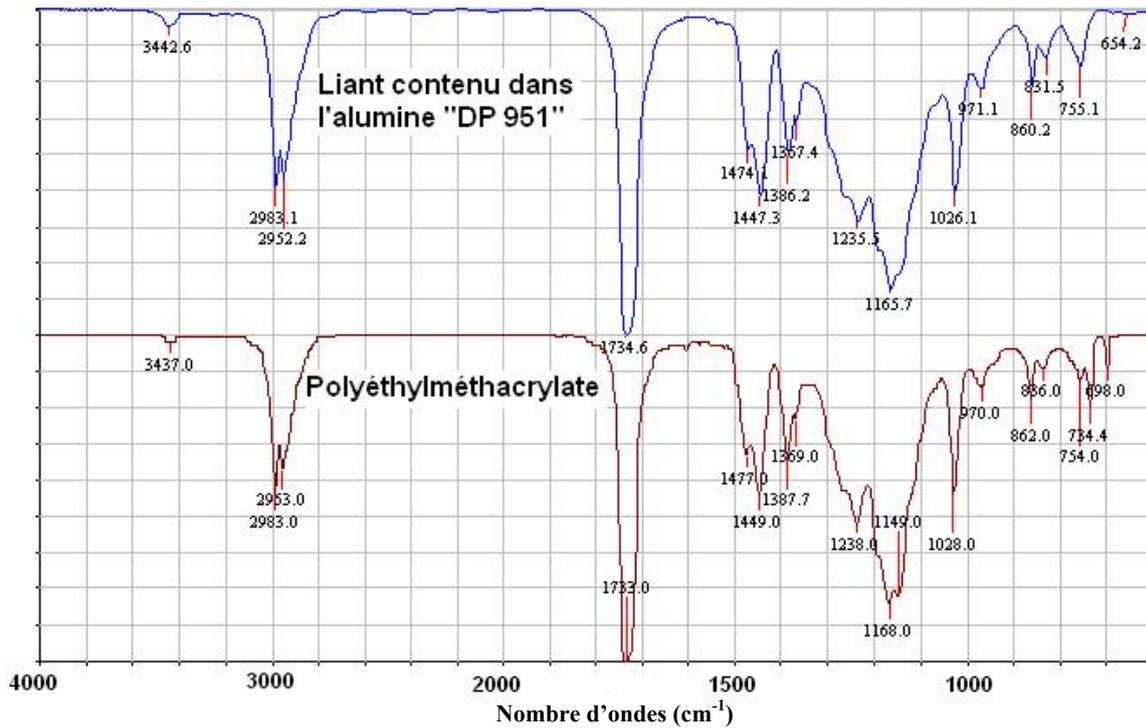


Figure 4-6 : Comparaison du spectre Infra-Rouge du liant contenu dans les bandes de « DP 951 » (spectre du haut) avec celui du polyéthylméthacrylate (spectre du bas) [mor1].

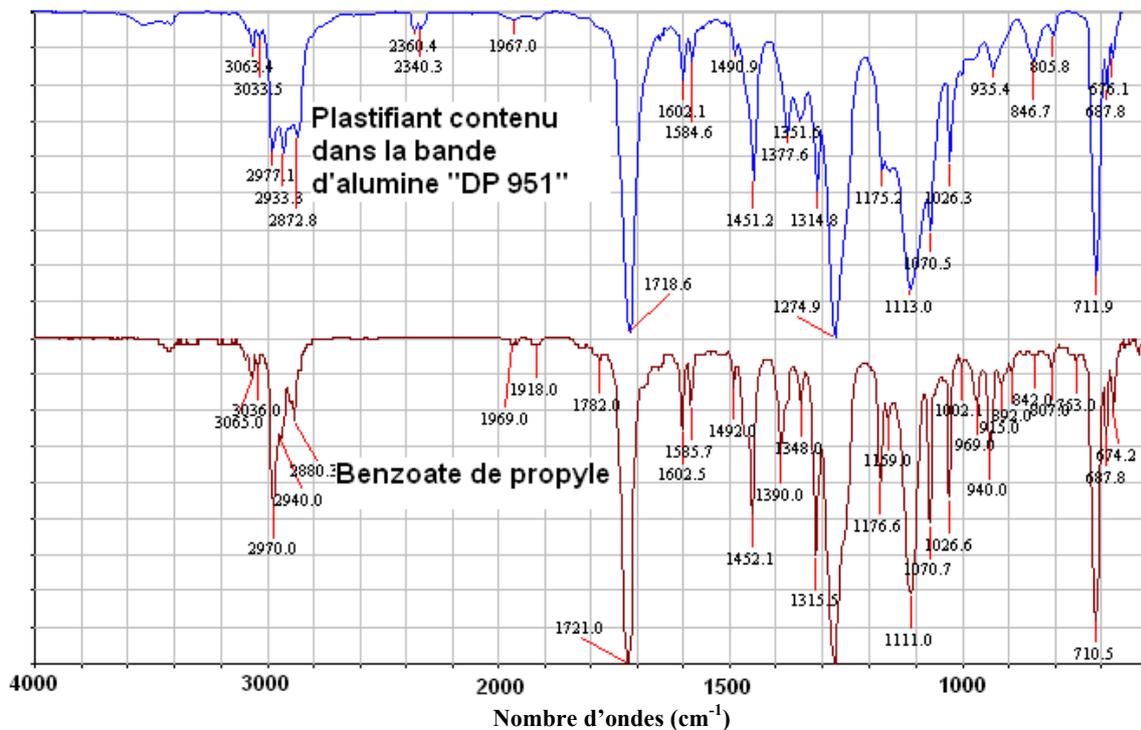


Figure 4-7 : Comparaison du spectre Infra-Rouge du plastifiant contenu dans les bandes du matériau « DP 951 » (spectre du haut) avec celui du benzoate de propyle (spectre du bas) [mor1].

Après avoir déterminé la composition qualitative des parties minérale et organique, nous avons poursuivi l'étude par des analyses par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) et par spectroscopie à dispersion d'énergies (EDS). La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique d'analyse physico-chimique de surface très sensible permettant de détecter les éléments présents jusqu'à quelques parties par million. Ces analyses, effectuées sur la bande crue, ont permis d'obtenir des informations sur les éléments constituant le matériau « DP 951 ». De nombreux ions sont détectés, parmi lesquels par masse molaire croissante : B, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Co, K, Ba, Cr et Pb. On détecte également le carbone, provenant de l'usinage ainsi que les éléments Au et Pd, incorporés au moment de la métallisation. Les éléments majoritaires ( $\geq 10^3$  coups) sont par ordre décroissant, Al, Si, Pb, B, Ca, K et Na. Ces analyses SIMS ont été complétées par des analyses EDS afin de préciser les constituants majoritaires ( $> 1\%$ ). Des analyses pointées ont été réalisées sur les zones riches en phase vitreuse, donc pauvres en aluminium. Le Tableau 4-4 présente la moyenne en pourcentage en poids des oxydes détectés ainsi que leur température de fusion. Les analyses EDS (Tableau 4-4) sont conformes aux analyses SIMS. Le diélectrique est constitué principalement d'alumine (46,8 % en poids), de silice (37,45 % en poids) et d'oxyde de plomb (9,85 % en poids). D'autres oxydes (CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CoO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont identifiés mais en quantité moindre. Le bore présent dans les analyses SIMS, n'a pu être détecté à l'EDS car cet élément est trop léger. Le cobalt, présent en très faible proportion, a été ajouté selon toute vraisemblance pour donner au matériau sa couleur bleue. Le but de cette coloration est de protéger la puce à interconnecter de la lumière car les semi-conducteurs sont souvent photoconducteurs. Cette coloration permet également de limiter l'observation de traces de diffusion au moment du cofrittage avec l'argent.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
% poids bande crue	46,8	37,45	9,85	3,9	0,90	0,7	0,2	0,2	Trop léger
T <sub>fusion</sub> (°C) [han]	2072	1610-1723	886	2614	d 350	1275	1795	2265	450

Tableau 4-4 : Oxydes présents dans le matériau « DP 951 » détectés par analyses EDS.

L'alumine seule a des températures de frittage et de fusion très élevées (supérieure à 1500°C pour la température de frittage et égale à 2072°C pour la température de fusion) (Tableau 4-4). Parmi tous les oxydes, seuls les oxydes de plomb et de bore présentent des bas points de fusion. Ces deux oxydes, combinés aux autres oxydes forment une fritte de verre (CaO - SiO<sub>2</sub> - PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O) et permet l'abaissement de la température de frittage de 1500°C à 850°C. Une cartographie d'éléments permet de voir leur répartition (Figure 4-8). Les zones riches en Al sont pauvres en Si, en Pb et en Ca : on a bien un matériau composite constitué de grains d'alumine dans une matrice vitreuse composée principalement de SiO<sub>2</sub> - PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO. La présence de plomb dans les bandes d'alumine Dupont n'est pour l'instant pas concernée par les normes Rohs.

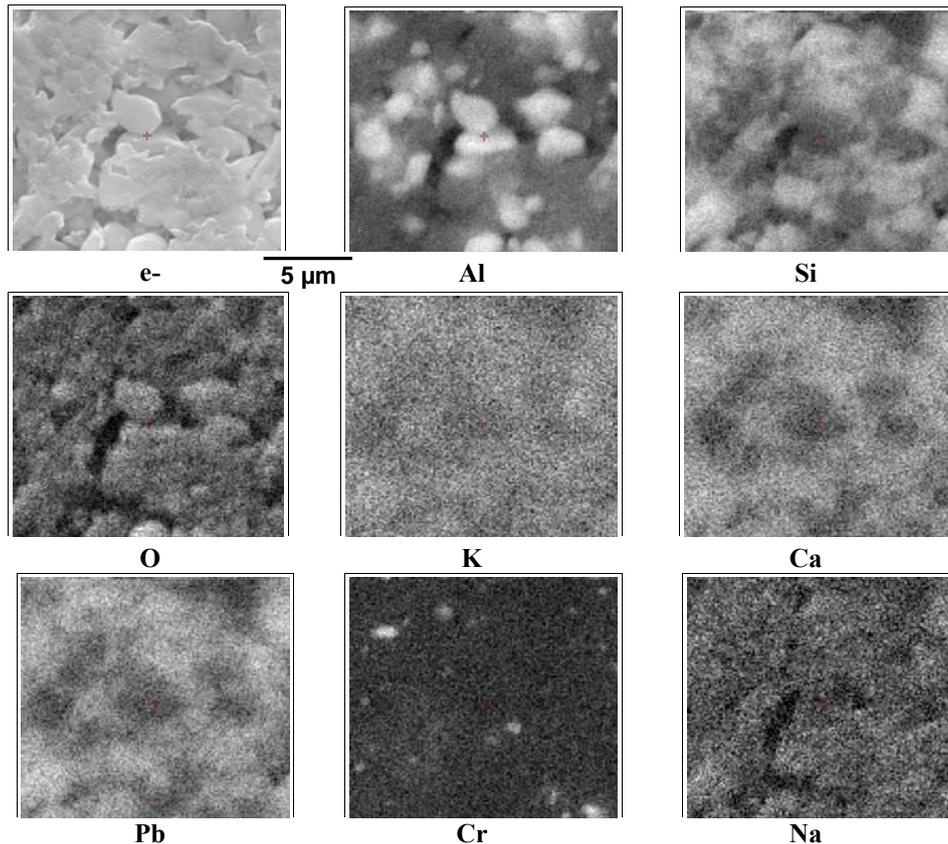


Figure 4-8 : Analyses élémentaires (e-, Al, Si, O, K, Ca, Pb , Cr et Na) réalisées par EDS sur une bande coulée de « DP 951 ».

### 2112. Etude du déliantage

Les analyses ATD/ATG effectuées sur une bande coulée de « DP 951 » permettent de suivre l'évolution de la dégradation des produits organiques. Ces analyses ont été effectuées respectivement sous air (Figure 4-9 à gauche) et sous N<sub>2</sub> (Figure 4-9 à droite) en vue des cofrittages avec l'argent et le cuivre.

Sur la courbe thermodifférentielle (Figure de gauche, courbe noire) effectuée sous air, les deux pics exothermiques identifiés à 215 et 400°C correspondent à un dégagement de chaleur qui commence à 150°C et se termine à environ 400°C. La perte de masse s'effectue en deux temps sur la courbe thermogravimétrique (Figure de gauche, courbe grise). La première perte de 2,7 % est observée de 30°C à 250°C. Une seconde plus importante de 8,65 % est observée de 250 à 450°C. Ces deux pertes de masse sont associées aux deux pics exothermiques précédemment observés par ATD. On peut attribuer la perte de masse la plus faible au départ du plastifiant et la seconde perte de masse au départ de liant. La perte de masse totale est de 11,35 %, correspondant au pourcentage en poids de produits organiques autres que les produits volatils contenus dans la bande coulée commerciale.

Sous azote, la perte de masse totale est sensiblement la même (11,1 % en poids) (Figure 4-9 à droite) et se produit en deux temps. Les produits organiques sont dégradés à plus haute température, de 30°C à 325°C pour la perte de masse de 3,1 % et de 325 à 450°C pour la perte de masse de 8 %. Sur la courbe ATD, un pic endothermique est observé à 400°C.

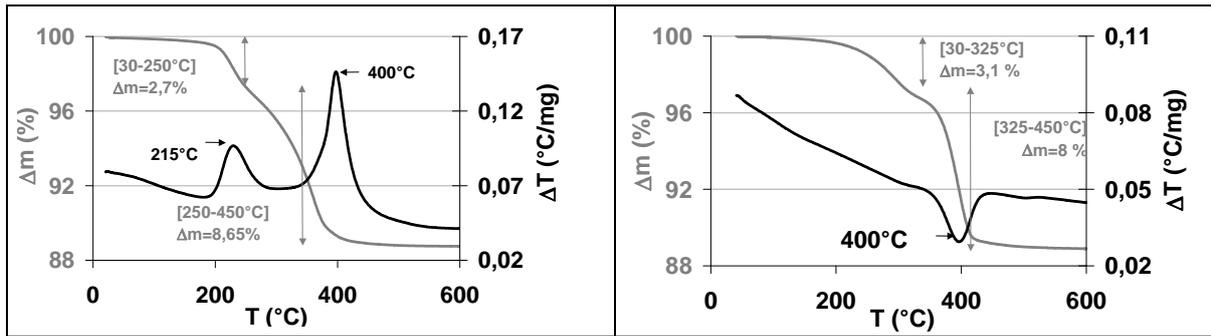


Figure 4-9 : Analyses thermodifférentielle (en noir) et thermogravimétrie (en gris) d'une bande coulée de « DP 951 » : (à gauche) sous air - (à droite) sous azote.

### 2113. Etude du retrait

Le retrait ainsi que la vitesse de retrait du matériau « DP 951 » ont été étudiés sous air (Figure 4-10) et sous azote au moyen de l'analyse thermomécanique (Figure 4-11). A partir de 680°C, on observe un début de densification qui se termine à 885°C avec un retrait final de 19,5 %. Le retrait s'effectue rapidement, similaire à un frittage en phase liquide. La vitesse maximale de retrait, 0,7 %/min, a lieu à 765°C (Figure 4-10 à droite).

L'alumine « DP 951 » ne densifie pas à 900°C sous azote (Figure 4-11). La remontée à 900°C correspond à une déformation de l'empilement sous forme « d'assiette ». Ce matériau ne peut donc pas être utilisé sous atmosphère réductrice. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où la température de fusion d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dépend de l'atmosphère. Dans le cas présent, la réduction d'un ou plusieurs oxydes du mélange déplace le point initial. Les cofrittages réalisés sous azote avec le matériau commercial sont donc à exclure.

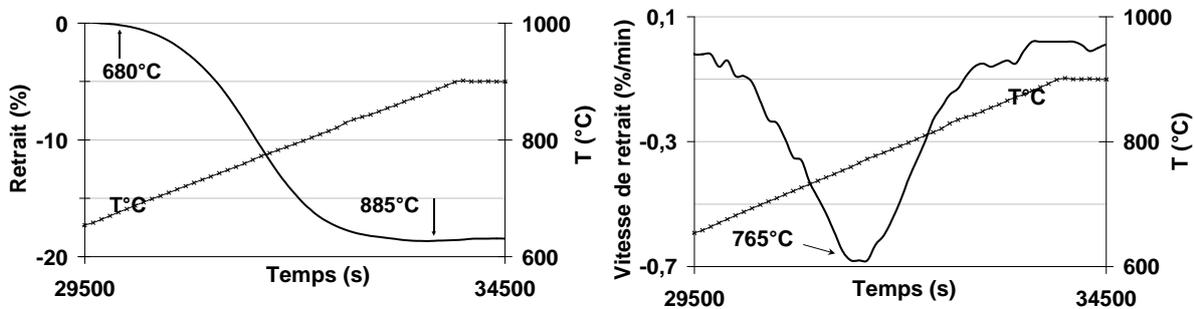


Figure 4-10 : Analyses thermomécaniques sous air jusqu'à 900°C d'un empilement de bandes de « DP 951 » : (à gauche) retrait et température en fonction du temps (à droite) vitesse de retrait en fonction du temps et de la température.

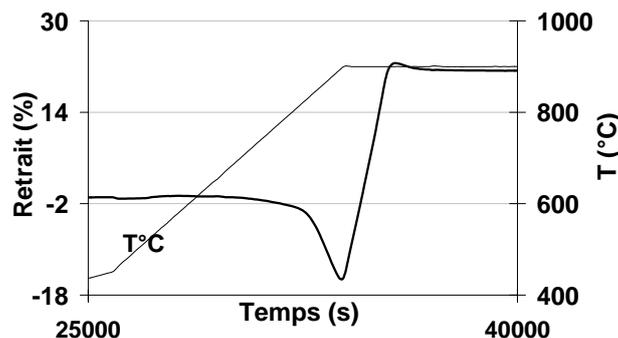


Figure 4-11 : Courbe de retrait sous azote d'un empilement de bandes coulées de « DP 951 ».

### 2114. Mesure du coefficient de dilatation thermique (CTE)

La Figure 4-12 présente la courbe de variations des dimensions d'un échantillon en fonction de la température. La pente de cette courbe correspond à la valeur du coefficient de dilatation thermique. La courbe est linéaire entre [30;575°C] avec un coefficient de 6 ppm/°C, valeur proche de celle donnée par le fournisseur (5,8 ppm/°C entre [25;300°C]) (Tableau 4-3). Entre 575 et 745°C, un accident est observé sur la courbe pouvant s'expliquer par un ramollissement de la phase vitreuse. De 745 à 900°C, la courbe est à nouveau linéaire avec un coefficient de dilatation thermique plus élevé (~9 ppm/°C) et proche de celui de l'alumine pure. De 25 à 900°C, le coefficient est estimé à 7,55 ppm/°C.

Comparée à l'alumine pure qui présente un coefficient de dilatation thermique de 7,8 ppm/°C entre [25;300°C], la valeur obtenue pour le matériau « DP 951 » est faible et s'explique par la forte proportion de silice contenue dans la phase vitreuse (CTE (SiO<sub>2</sub>) < 1 ppm/°C) [han].

Pour les métaux, les coefficients sont plus élevés, donnés respectivement à 19 et 17 ppm/°C pour l'argent et le cuivre purs [han]. Les cofrittages de matériaux présentant des valeurs de CTE différentes sont souvent la cause de problèmes de délamination. Pourtant le cofrittage de l'alumine Dupont et de l'argent sérigraphié est une réalité industrielle, tout comme celui des ferrites NiZnCu (micro-inductances). Les différences observées sur les coefficients ne sont pas un frein au cofrittage, en tout cas pour les épaisseurs d'argent considérées. De plus, les valeurs données pour l'argent et le cuivre considèrent des métaux purs, les métallisations utilisées pour le cofrittage contiennent une phase vitreuse ce qui doit diminuer légèrement la valeur du coefficient. Il faut aussi noter que l'argent et le cuivre sont des métaux qui peuvent se déformer plastiquement, par conséquent ils peuvent accommoder une déformation imposée par les couches de céramique.

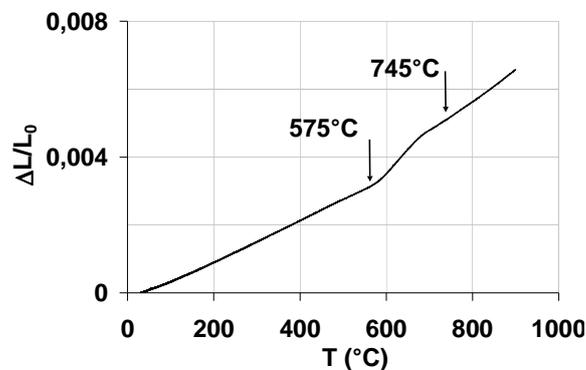


Figure 4-12 : Dilatation relative entre [30;900°C] du matériau « DP 951 » fritté à 875°C sous air.

### 212. Les encres d'argent de Dupont

Il existe plusieurs variétés d'encres utilisables dans les structures LTCC. Suivant leur composition, certaines sont destinées au remplissage des vias, d'autres sont spécifiques à la réalisation de conducteur interne ou externe. Le Tableau 4-5 présente les données fournisseurs de cinq d'entre elles, données obtenues il y a trois ans sur le site de Dupont [dup]. Les données disponibles maintenant sur internet peuvent être différentes en raison d'une évolution possible des compositions. Les encres 6138 et 6141 sont destinées au remplissage des vias, les encres 6146 et 6158 sont spécifiques à la réalisation de conducteur externe et interne pour le plan de masse. Les encres 6142D ont été choisies comme conducteur interne pour les cofrittages décrits dans le *paragraphe 3*.

Réf.	Conducteurs	Utilisation	Composition (% poids)	Propriétés	Diluants
6138	Ag/Pd	Via de transition	Dibutyle phtalate (1-4,9) Argent (80-95)	Viscosité 1500-2800 Pa.s Densité : 6,1 g.cm <sup>-3</sup>	2,2,4-triméthyl- 1,3-pentanediol- monoisobutyrate
6141	Ag	Via	?	Viscosité 1500-2800 Pa.s Densité : 6,2 g.cm <sup>-3</sup>	
6142D	Ag	Conducteur interne	Plomb dans verre (0,5-0,99) Terpineol (25-35) Argent (60-70)	Viscosité 180-270 Pa.s BET : 175-185 g.cm <sup>2</sup>	Terpineol
6146	Ag/Pd	Conducteur externe	?	Viscosité 130-230 Pa.s BET : 95-105 g.cm <sup>2</sup>	
6158	Ag	Conducteur interne pour le plan de masse	Plomb dans verre fritté (0,1-0,49) Terpineol (10-19,9) Argent (70-80)	Viscosité 180-270 Pa.s BET : 90-100 g.cm <sup>2</sup>	

Tableau 4-5 : Données fournisseurs concernant 5 encres commercialisées par Dupont utilisées dans les structures LTCC [dup].

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur ces encres sont rassemblées sur la Figure 4-13. Les deux encres 6138 et 6141 destinées au remplissage des vias, présentent des pertes de poids très proches de l'ordre de 7,5 %. Ces deux encres sont très visqueuses, l'extrait sec proche de l'encre 6138 est de 91,5 % et est bien compris dans la gamme de valeurs données par Dupont (Tableau 4-5).

Les deux encres 6142 et 6146 présentent des pertes de poids beaucoup plus importantes que les précédentes. En effet, l'extrait sec n'est plus que de l'ordre de 70 %, ce qui signifie que lors du cofrittage de bandes avec ces encres, la quantité de phase organique décomposée sera importante pouvant entraîner des risques de délaminations ou de porosités.

Enfin, la 5<sup>ème</sup> encre, 6158 à base d'argent pour conducteurs internes est intermédiaire entre les deux autres groupes d'encres. Il reste 80 % d'extrait sec après dégradation des phases organiques, compris dans la gamme de valeurs données par Dupont (Tableau 4-5).

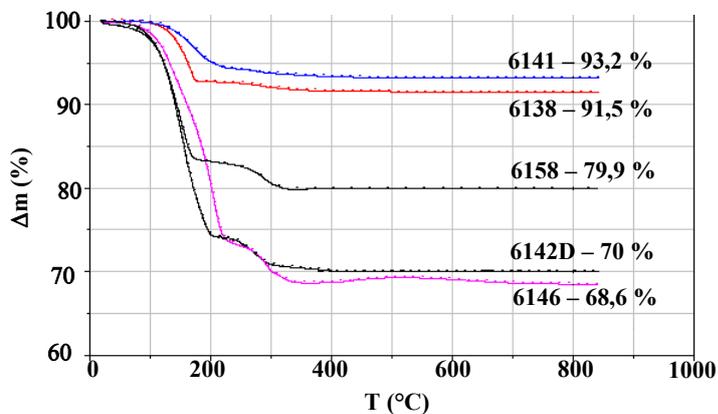


Figure 4-13 : Analyses thermogravimétriques des 5 encres commercialisées par Dupont.

La Figure 4-14 présente les courbes thermodifférentielles des 5 encres. Pour les 2 encres destinées au remplissage des vias (6138 et 6141), aucune réaction exothermique importante n'est observée (une faible réaction est toutefois identifiable à  $T_{max} \sim 320^{\circ}C$  pour l'encre 6138). Ceci est à relier au fait que ces 2 encres contiennent peu d'additifs organiques ( $\sim 7,5\%$  en poids - Figure 4-13). En effet, les ATD des 3 encres utilisées pour les conducteurs présentent un pic exothermique à  $T_{max} \sim 250^{\circ}C$  pour la 6142 et à  $T_{max} \sim 320^{\circ}C$  pour les encres 6146 et 6158, température identique à celle de la 6138. Au vue de ces analyses, il semblerait que le liant contenu dans les 3 encres 6138, 6146 et 6158 soit le même mais différent de celui contenu dans le matériau « DP 951 » (Figure 4-9).

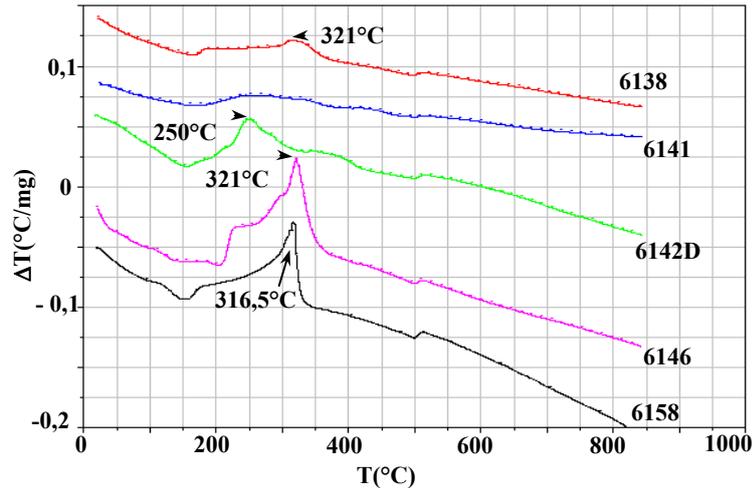


Figure 4-14 : Analyses thermodifférentielles des 5 encres commercialisées par Dupont.

## 22. Caractéristiques des bandes développées à TRT

Ce paragraphe présente les deux bandes coulées développées à TRT :

- le diélectrique fort K, système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  avec ajout de  $\text{CuO}$  avant ou après chamottage, matériaux optimisés dans le *chapitre 2*.
- le matériau magnétique, le ferrite  $\text{NiZnCu}$  avec ajout de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , compositions optimisées dans le *chapitre 3*.

### 22.1. Le diélectrique fort K : ANT

Le système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  présente un bon compromis entre une permittivité élevée et des pertes faibles. Les compositions choisies pour le coulage en bandes font suite à l'étude menée dans le *chapitre 2*. Trois formulations prometteuses présentant à la fois une basse température de frittage (inférieure à  $900^\circ\text{C}$ ) et de bonnes propriétés diélectriques ont été sélectionnées (Tableau 4-6).

Références	Mélange matières premières	Compositions visées	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> utilisé Fournisseur	S (m <sup>2</sup> /g) S (m <sup>2</sup> /g)	S (m <sup>2</sup> /g) Après 2 <sup>ème</sup> broyage
ANT-CuO-alfa	½ Ag <sub>2</sub> O-¼ (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	AgNb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub> + 1%poids CuO	Alfa	0,3	2
ANT-CuO-HJD	½ Ag <sub>2</sub> O-¼ (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	AgNb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub> + 1%poids CuO	HJD	8,35	2,5
Cu <sub>Ag</sub> -ANT	0,48 Ag <sub>2</sub> O- ¼ (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-0,04CuO	Ag <sub>0,96</sub> Cu <sub>0,04</sub> Nb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3-δ</sub>			

Tableau 4-6 : Compositions ANT-CuO et Cu<sub>Ag</sub>-ANT choisies pour l'étude du cofrittage.

Les références ANT-CuO-alfa et ANT-CuO-HJD présentent la même composition avec des surfaces spécifiques qui diffèrent de par l'utilisation de deux oxydes de niobium de granulométrie différente. Ces deux matériaux ont permis d'étudier l'influence de la taille des grains sur la qualité des bandes. La troisième composition référencée Cu<sub>Ag</sub>-ANT dans laquelle l'oxyde de cuivre a été ajouté avant chamottage permet de voir l'influence des ajouts de CuO avant et après chamottage sur les propriétés de la bande coulée. De la même manière que pour l'alumine Dupont, les bandes ont été caractérisées sous air par analyses thermiques (ATD/ATG et TMA) dans les mêmes conditions que celles décrites dans le *paragraphe 2*.

### 2211. Etude du déliantage

Avant d'étudier le déliantage des bandes coulées, nous avons déterminé individuellement par analyses thermiques et thermogravimétriques les températures de décomposition des produits organiques constituant la barbotine. Les gammes de température de décomposition des produits organiques observées par ATD/ATG sont reportées dans le Tableau 4-7 et les courbes correspondantes sont présentées en Figure 4-15.

		ATD/ATG
		Gammes de T correspondant à une perte de masse
défloculant	dibutylamine	[25-130°C]
plastifiants	dibutylphtalate	[150-275°C]
liants	polyvinylbutyral	[225-425°C] [425-530°C]

Tableau 4-7 : Températures de décomposition des produits organiques.

La décomposition du dibutylamine se produit entre 30 et 130°C alors que celle du dibutylphtalate a lieu entre 150 et 275°C. Pour le polyvinylbutyral, la dégradation s'effectue en deux temps, en commençant par l'élimination du n-butanol, et en se poursuivant par l'élimination de plusieurs gaz (acétaldéhyde, 2-butan, dihydrofurane, benzène, propane, etc...) [yam1]. A 530°C, tous les produits organiques contenus dans la barbotine sont dégradés. Nous verrons par la suite qu'ils sont déjà tous décomposés à 450°C.

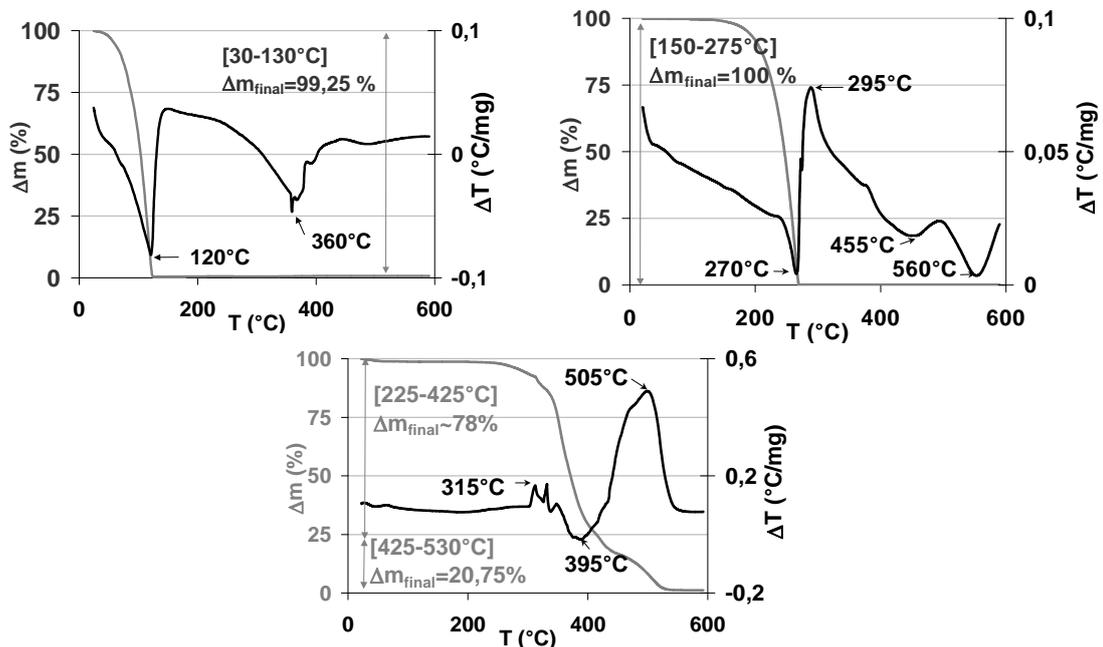


Figure 4-15 : Courbes ATD (en noir) et ATG (en gris) sous air des produits organiques contenus dans les barbotines d'ANT et de ferrite NiZnCu :  
 en haut : (à gauche) dibutylamine - (à droite) dibutylphtalate - en bas : polyvinylbutyral.

La composition de la barbotine des matériaux Cu<sub>Ag</sub>-ANT et ANT-CuO est reportée dans le Tableau 4-8. Pour le calcul des teneurs en produits organiques, nous n'avons pas tenu compte des solvants qui sont évaporés à basse température.

		Diélectriques de type Cu <sub>Ag</sub> -ANT et ANT-CuO	
		m en g	% en masse
défloculant	dibutylamine	3	1,35
solvants	méthyléthylcétone	36,3	/
	alcool éthylique	36,3	/
plastifiants	dibutylphtalate	7,3	3,25
liants	polyvinylbutyral	13	5,85
		% en poids de produits organiques	
		10,45 %	

Tableau 4-8 : Proportions des produits organiques ajoutés à 200 g de Cu<sub>Ag</sub>-ANT et de ANT-CuO pour la réalisation des bandes.

La composition de la barbotine étant la même pour les compositions Cu<sub>Ag</sub>-ANT et ANT-CuO, seules les courbes ATD/ATG sous air du lot ANT-CuO-HJD ont été reportées en Figure 4-16. Sur la courbe thermodifférentielle (courbe noire), deux pics exothermiques sont observés à 275 et 315°C. Sur la courbe thermogravimétrique (courbe grise), la perte de masse totale est de 9,4 %, légèrement inférieure à la valeur théorique (10,45 %) (Tableau 4-8) et s'effectue en trois temps. Une première perte de masse de 3,5 % est observée de 30°C à 225°C, correspondant très probablement à la décomposition du dibutylamine et à une partie du dibutylphtalate. Une seconde perte de masse de 4 % est observée de 225 à 305°C, correspondant à l'élimination du n-butanal contenu dans le polyvinylbutyral et à l'élimination du dibutylphtalate restant. Entre 305 et 410°C, une dernière perte de masse est observée (1,9 % en poids) attribuée à l'élimination des gaz contenus dans le polyvinylbutyral.

Comparée au matériau commercial, les produits organiques contenus dans les formulations Cu<sub>Ag</sub>-ANT et ANT-CuO sont différents et en quantité moindre. De plus, une décomposition plus rapide est observée dans le cas des matériaux de type ANT avec une perte de masse qui se termine vers 410°C contre 450°C pour le matériau commercial.

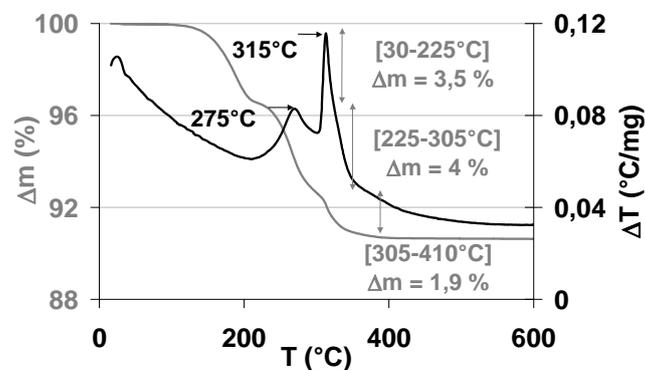


Figure 4-16 : Courbes thermodifférentielles (en noir) et thermogravimétriques (en gris) sous air de la bande ANT-CuO-HJD.

## 2212. Etude du retrait

### 22121. Empilement de bandes ANT-CuO et Cu<sub>Ag</sub>-ANT

La Figure 4-17 présente les courbes de densification sous air des trois bandes coulées. Des retraits finaux différents sont observés (21,15 % pour le matériau ANT-CuO-alfa; 22,45 % pour le matériau ANT-CuO-HJD et 22,7 % pour le matériau Cu<sub>Ag</sub>-ANT) dus à des densités en crue différentes (4,9 g.cm<sup>-3</sup> pour la référence ANT-CuO-alfa contre 4,3 g.cm<sup>-3</sup> pour les références ANT-CuO-HJD et Cu<sub>Ag</sub>-ANT). Les retraits les plus importants sont

obtenus pour les compositions présentant les densités en cru les plus faibles. Ces différences tiennent leur explication dans l'utilisation d'oxydes de niobium de granulométrie différente. Le retrait le plus faible est observé pour la référence ANT-CuO-alfa, seule composition synthétisée à partir de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grossier. Cette composition présente des surfaces spécifiques plus faibles, par conséquent, elle est plus facile à couler et à compacter par pressage uniaxial. Pour les trois matériaux, les densités finales sont proches.

De 30 à 680°C, les courbes sont à peu près superposées. A cette température, tous les additifs organiques contenus dans la barbotine sont éliminés. Un début de retrait est observé à partir de 680°C, plus rapide pour la composition ANT-CuO-HJD, suit ensuite les compositions Cu<sub>Ag</sub>-ANT et ANT-CuO-alfa. Ces observations sont en accord avec l'étude de densification menée dans le *chapitre 2 paragraphe 332*. D'une part, la densification est retardée quand l'oxyde de niobium grossier est utilisé (réf. ANT-CuO-alfa). D'autre part, la densification démarre plus tôt mais se termine plus tard pour les compositions ANT-CuO comparée à la composition Cu<sub>Ag</sub>-ANT.

Enfin, pour les deux compositions à base d'oxyde de niobium fin, le retrait est déjà maximal à la température de palier alors que le retrait se termine pendant le palier de 900°C pour la formulation ANT-CuO-alfa.

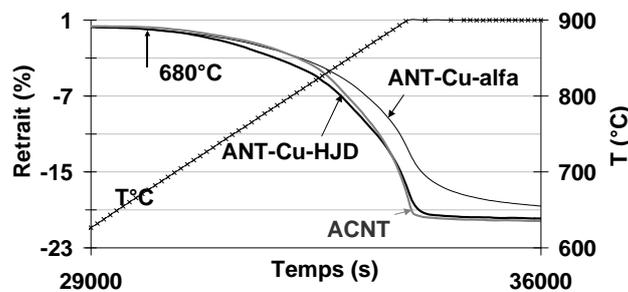


Figure 4-17 : Courbes de retrait sous air jusqu'à 900°C des compositions ANT-CuO et Cu<sub>Ag</sub>-ANT.

#### 22122. Comparaison des bandes coulées ANT-CuO / DP 951

Les courbes de densification des matériaux de type ANT-CuO et « DP 951 » ont été comparées afin de vérifier leur compatibilité. Nous avons choisi de superposer les courbes des matériaux ANT-CuO-HJD et « DP 951 » (Figure 4-18). A partir de 680°C, on observe un début de retrait, progressif pour la bande ANT-CuO-HJD, similaire à celui d'un frittage en phase solide alors que plus rapide dans le cas du matériau « DP 951 ». Les vitesses maximales de retrait sont atteintes à 765°C pour l'alumine Dupont contre 900°C pour la bande ANT-CuO-HJD. Les retraits finaux sont de 18,5 % pour le matériau commercial et 20 % pour le matériau ANT-CuO-HJD. Les retraits précédemment observés pour le matériau massif ANT-CuO-HJD était de 18,55 % à 900°C (*chapitre 2-figure 2-22*), soit un écart de 1,45 %. La mise en forme peut expliquer ces différences, la densité en cru des matériaux sous forme de bandes coulées est plus faible et donc les retraits observés sont plus importants. Ces différences de retrait pourraient laisser craindre des problèmes pour le cofrittage. Pourtant, comme nous le verrons dans la suite, il est possible de cofritter ces deux matériaux à condition de respecter certaines règles.

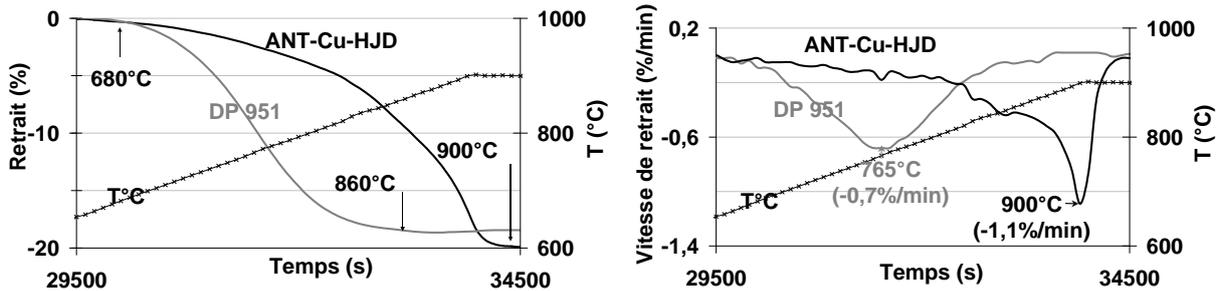


Figure 4-18 : Comparaison des courbes de retrait (gauche) et vitesse de retrait (à droite) sous air jusqu'à 900°C des bandes coulées de ANT-CuO-HJD et de « DP 951 ».

### 2213. Mesure du coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) a été mesuré entre 30 et 800°C sur les compositions massives ( $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT et ANT-CuO-HJD) frittées à 880°C pendant 2 heures sous air (Tableau 4-9). Pour les formulations de type ANT-CuO-HJD, les trois compositions ANT 31, ANT 22 et ANT 13 ont été étudiées pour voir l'influence du rapport Nb/Ta sur la valeur du coefficient de dilatation thermique. Les compositions ANT-CuO-HJD et  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT présentent des coefficients de dilatation thermiques proches. Le coefficient augmente légèrement avec le taux de niobium et varie de 11,8 à 12,3 ppm/°C. Ces valeurs demeurent néanmoins supérieures à celles observées pour l'alumine Dupont qui est de 7,35 ppm/°C entre 30 et 800°C. Pour ces quatre compositions, l'allure générale de la courbe  $\Delta L/L_0 = f(T)$  est identique, la Figure 4-19 présente la courbe obtenue pour la composition  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT. Sur toutes les courbes, deux accidents sont visibles, le premier vers 300°C qui peut correspondre à une transition de phase cristallographique (cf. figure 2-8 du chapitre 2) et le second vers 570°C pourrait s'expliquer par un ramollissement aux joints de grains dû à la présence d'une phase liquide.

Matériaux		CTE (ppm/°C) [30; 800°C]
$\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT	$\text{Ag}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{3,5}$	12
	ANT 31 + 1% poids CuO	12,3
ANT-CuO-HJD	ANT 22 + 1% poids CuO	12,05
	ANT 13 + 1% poids CuO	11,8

Tableau 4-9 : Coefficients de dilatation thermique mesurés entre 30 et 800°C sur des compositions massives de type  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT et ANT-CuO-HJD.

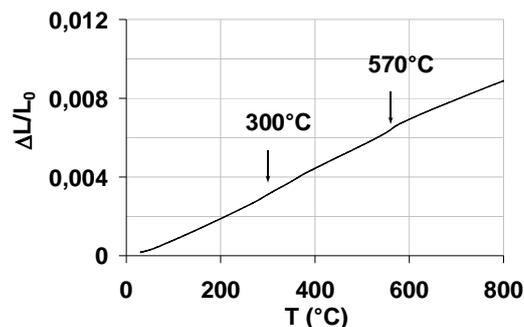


Figure 4-19 : Dilatation relative entre [30;800°C] pour la composition  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT frittée à 880°C sous air.

## 222. Le matériau magnétique : ferrite spinelle NiZnCu

La composition de base choisie pour l'étude présente la formule suivante :  $Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{1,947}O_{3-\delta}$ . Bien que présentant une bonne réactivité, des additions de fondant sont nécessaires pour fritter en-deçà de 900°C. Des ajouts de  $V_2O_5$  ou  $Bi_2O_3$  permettent des densifications à basse température tout en conservant de bonnes propriétés magnétiques. Les essais de cofrittage ont été réalisés sur les compositions optimisées dans le chapitre 3 (Tableau 4-10). Dans la suite de l'étude, la composition avec ajout de 0,6 % en poids de  $V_2O_5$  sera notée NiZnCu- $V_2O_5$  et la composition avec ajout de 0,2 % en poids de  $Bi_2O_3$  sera notée NiZnCu- $Bi_2O_3$ .

RRéférences	Compositions	S (m <sup>2</sup> /g) après le 2 <sup>ème</sup> broyage
NiZnCu- $V_2O_5$	$Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{2-\alpha}O_{3-\delta} + 0,6\%$ poids $V_2O_5$	2,5
NiZnCu- $Bi_2O_3$	$Ni_{0,234}Zn_{0,545}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{2-\alpha}O_{3-\delta} + 0,2\%$ poids $Bi_2O_3$	

Tableau 4-10 : Matériaux magnétiques choisis pour l'étude du cofrittage.

Contrairement aux matériaux diélectriques, l'étude sur les ferrites a été effectuée sous deux atmosphères, l'air pour le cofrittage avec l'argent et l'azote pour le cofrittage avec le cuivre. L'objectif avec le cuivre est de faire des transformateurs intégrés à bas coût. Que ce soit l'argent ou le cuivre, ces deux matériaux sont de bons conducteurs; les conductivités de sont respectivement de  $62 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  pour l'argent pur et  $59 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  pour le cuivre pur. Sous forme sérigraphiée, les conductivités sont cependant un peu plus faibles en raison de la structure polycristalline et d'éventuelles phases vitreuses aux joints de grains.

## 2221. Etude du déliantage

Les produits organiques contenus dans les barbotines de ferrite NiZnCu sont les mêmes que ceux utilisés dans les barbotines de diélectrique, par contre les quantités diffèrent en raison d'une variation de viscosité et de densité. Pour l'interprétation des analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG), nous nous sommes reportés au Tableau 4-7 et à la Figure 4-15 qui présentent les températures de décomposition et les courbes ATD/ATG des produits organiques. La composition de la barbotine étant la même pour les deux compositions NiZnCu- $V_2O_5$  et NiZnCu- $Bi_2O_3$ , nous avons choisi de présenter les analyses thermiques sous air du lot NiZnCu- $V_2O_5$  (Figure 4-20).

		Magnétiques de type NiZnCu- $V_2O_5$ et NiZnCu- $Bi_2O_3$	
		m en g	% en poids
défloculant	dibutylamine	3	1,35
solvants	méthyléthylcétone	52,8	/
	alcool éthylique	52,8	/
plastifiants	dibutylphtalate	6,4	2,9
liants	polyvinylbutyral	13	5,85
% en poids de produits organiques			10,05 %

Tableau 4-11 : Proportions des produits organiques ajoutées à 200g de ferrite spinelle de type NiZnCu- $V_2O_5$  et NiZnCu- $Bi_2O_3$  pour la réalisation des bandes.

Sur les analyses thermodifférentielles (Figure 4-20 courbe noire) effectuées sous air, deux pics exothermiques sont observés à 275 et 345°C. Pour l'ANT, ces deux pics apparaissent à 275 et 315°C (Figure 4-16). A ces pics sont associés deux pertes de masse (Figure 4-20 courbe grise). Une première de 6,85 % observée de 30°C à 280°C, correspondant aux décompositions du dibutylamine, du dibutylphtalate et du n-butanol contenu dans le

polyvinylbutyral (Tableau 4-7). Une seconde perte de masse de 1,96 % est observée de 280 à 337°C, correspondant à l'élimination des gaz contenus dans le polyvinylbutyral. La perte totale de masse observée (8,8 %) est un peu plus faible que la perte de masse théorique (10,05 %) comme dans le cas des matériaux de type ANT-CuO et Cu<sub>Ag</sub>-ANT. Cet écart est certainement dû aux pertes inévitables de matière lors de la préparation de la barbotine. Comparé au matériau « DP 951 », les produits organiques contenus dans les bandes de ferrite sont différents et en proportions différentes. Le ferrite contient moins de produits organiques et ces derniers se décomposent plus rapidement. La perte de masse se termine vers 340°C pour le ferrite contre 450°C pour le matériau commercial.

Sous azote, la perte de masse est légèrement plus faible (8,5 % en poids) et s'effectue à plus haute température (Figure 4-21). De 30°C à 290°C pour la perte de masse de 5,05 % et de 325 à 765°C pour la perte de masse de 3,45 %. Sur la courbe thermodifférentielle (courbe noire), on observe un pic exothermique à 315°C avec un épaulement vers 370°C. L'absence d'oxygène ralentit la décomposition des produits organiques.

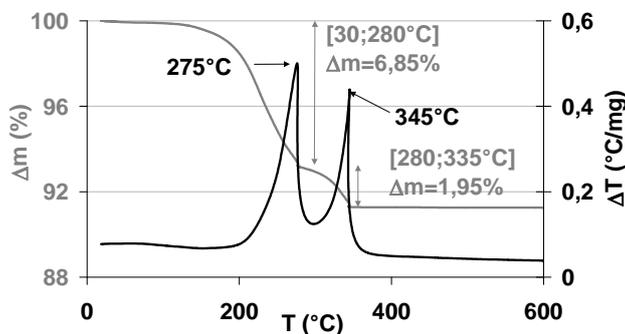


Figure 4-20 : Analyses thermodifférentielle (en noir) et thermogravimétrique (en gris) effectuées sous air sur la bande NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

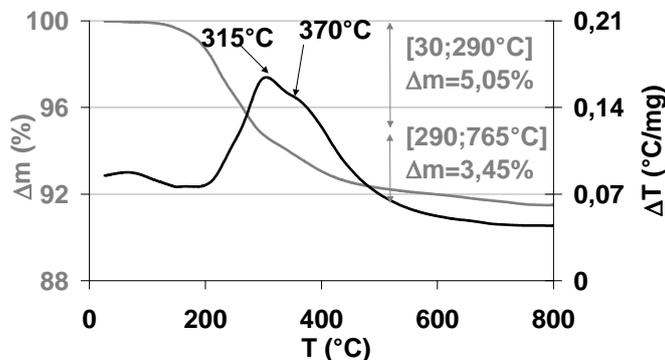


Figure 4-21 : Analyses thermodifférentielle (en noir) et thermogravimétrique (en gris) sous azote de la bande NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 2222. Frittage des bandes ferrites NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les courbes de retrait et de vitesse de retrait sous air des compositions notées NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentées en Figure 4-22. Les retraits obtenus à 900°C sont sensiblement les mêmes (- 19 % pour le ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et - 18 % pour le ferrite NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Figure 4-22 courbe de droite). La densification du matériau NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> débute plus tôt (625°C pour NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contre 760°C pour NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mais se termine plus tard que pour le matériau NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour les deux formulations, le retrait se

termine pendant le palier de 900°C. La densification du matériau NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'apparente à un frittage en phase liquide. La vitesse de retrait du ferrite NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc plus importante (1,3 %/min à 900°C) que celle du ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,55 %/min à 825°C) (Figure 4-22 courbe de gauche).

Contrairement au matériau « DP 951 », un retrait est observé pour les ferrites NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frittés sous N<sub>2</sub>. La Figure 4-23 présente la courbe de retrait du ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La densification sous azote débute 10°C plus tôt que celle sous air et se termine pendant le palier de 900°C. A cette température, le retrait est de 9,2 %, nettement plus faible que pour un frittage sous air (19 %) indiquant que la densification n'est pas complète.

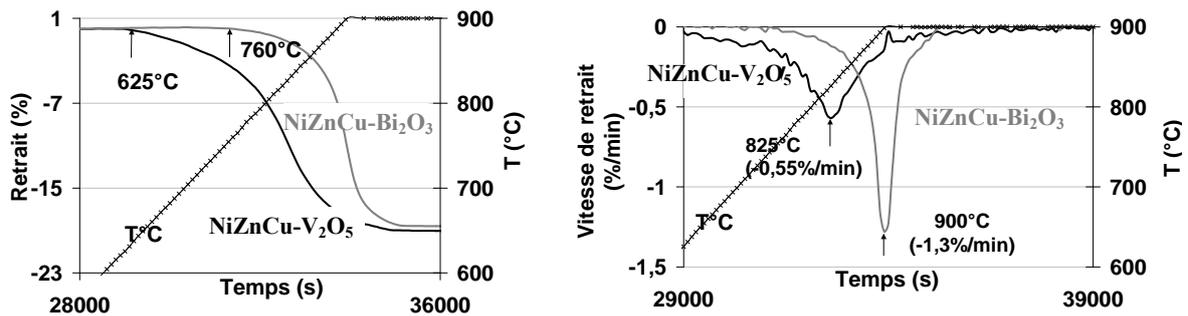


Figure 4-22 : Courbes de retrait (à gauche) et vitesse de retrait (à droite) sous air jusqu'à 900°C des compositions : NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

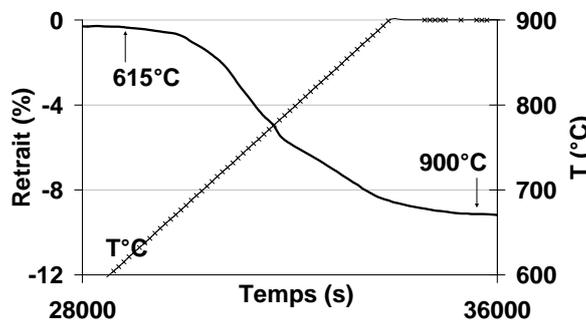


Figure 4-23 : Courbes de retrait sous N<sub>2</sub> du ferrite NiZnCu avec 0,6% en poids de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 2223. Comparaison avec les bandes « DP 951 »

Les courbes de densification des bandes de ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été comparées avec les bandes d'alumine Dupont afin de vérifier leur compatibilité. Nous avons choisi de présenter les courbes du matériau NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui présente une densification plus proche du matériau « DP 951 » (figure 4-23 courbe de gauche). Le retrait pour le ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> débute dès 625°C et se termine pendant le palier de 900°C. Pour le matériau « DP 951 », le retrait débute plus tard (680°C) mais se termine plus tôt (885°C). La vitesse de retrait est donc plus rapide pour le matériau commercial (vitesse maximale de 0,7 %/min à 765°C), comparée à celle du ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vitesse maximale de 0,55 %/min à 825°C) (Figure 4-24 à droite). Les retraits finaux sont de 18,5 % pour l'alumine Dupont et 19 % pour le ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

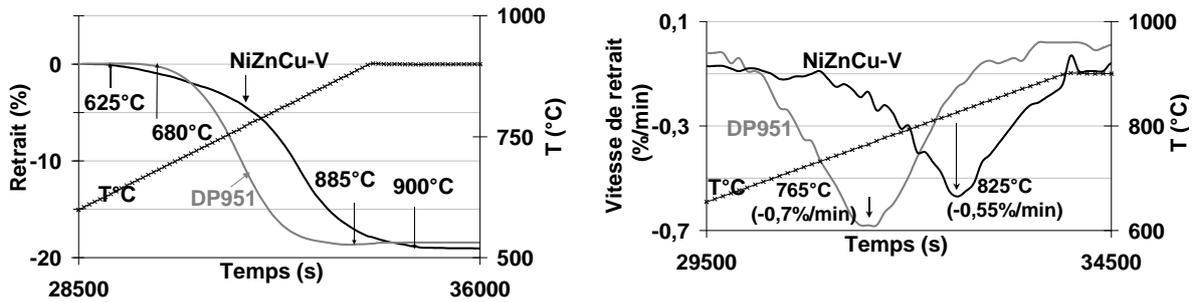


Figure 4-24 : Comparaison des courbes de retrait (à gauche) et de vitesse de retrait (à droite) sous air jusqu'à 900°C des bandes coulées de « DP 951 » et de ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 2224. Mesure du coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique a été mesuré sur un ferrite NiZnCu sans ajout de fondant fritté à 960°C pendant deux heures sous air. Les ajouts de fondant se faisant en faibles quantités, on suppose qu'ils influent peu sur la valeur du coefficient.

La courbe  $\Delta L/L_0$  entre 30 et 900°C pour la composition  $Ni_{0,2337}Zn_{0,5453}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{2-\delta}O_4$  est présentée en Figure 4-25. Contrairement aux matériaux de type ANT et « DP 951 », la courbe est linéaire de 30°C à 900°C. Le coefficient est estimé à 9,7 ppm/°C, valeur plus faible que pour l'ANT mais cependant plus élevée que pour le matériau « DP 951 » (6 ppm/°C).

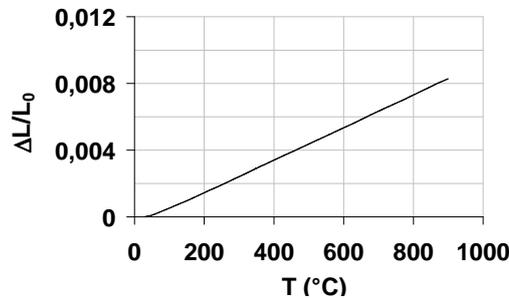


Figure 4-25 : variation de  $\Delta L/L_0$  entre [30;900°C] pour la composition  $Ni_{0,2337}Zn_{0,5453}Cu_{0,2}Co_{0,021}Fe_{2-\delta}O_4$  frittée à 960°C sous air.

### 3. Etude du cofrittage

Le cofrittage a été réalisé en deux temps, tout d'abord sur le matériau diélectrique fort K de type ANT-CuO, puis dans un second temps sur les matériaux magnétiques, les ferrites NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces deux matériaux ont été cofrittés individuellement avec le matériau « DP 951 » et les métallisations.

#### 31. Etat de l'art

##### 311. Dans la littérature

En 1994, Hsu et al. ont étudié le cofrittage de bande coulée de ferrite NiZnCu avec des électrodes en argent pour la réalisation de micro-inductances intégrées de type MLCI [hsu1]. Le ferrite NiZnCu étudié présente une perméabilité statique à 1 MHz d'environ 500. Après avoir étudié la diminution de sa température de frittage, les auteurs ont envisagé le cofrittage du ferrite avec l'argent (*chapitre 3-paragraphe 121*).

Des structures MLCI de dimensions 32 mm × 16 mm × 0,6 mm ont été fabriquées à partir de bandes coulées de matériau magnétique et de sérigraphie à l'argent. Les empilements ont été cofrittés à 875 et 900°C en utilisant un ferrite NiZnCu sans ajout présentant des grains fins (0,6 µm) et un ferrite NiZnCu avec ajout de 2 % en poids de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bien qu'étant en dessous de la température de fusion de l'argent, des problèmes de diffusion étaient à déplorer pour le matériau avec bismuth occasionnés par la formation d'une phase liquide. Des mesures d'inductance et de facteur de qualité étaient réalisées entre 0,1 et 100 MHz. L'inductance du matériau dopé était un peu plus élevée que celle du matériau non dopé, respectivement de 0,6 µH et 0,53 µH à 1 MHz. Les facteurs de qualité du matériau dopé sont cependant plus faibles que ceux du matériau non dopé, respectivement de 80 et 95 à 1 MHz.

En 2000, Chen et al. ont étudié le cofrittage d'un ferrite NiZnCu avec deux substrats LTCC. Le premier a été préparé par les auteurs et est constitué de 50 % en poids de cordierite (2 MgO - 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5 SiO<sub>2</sub>) et 50 % en poids de verre à base de borosilicate. Le second est un matériau commercial constituée de fritte de verre (10 % en poids de CaO, 10 % en poids de Na<sub>2</sub>O, 15 % en poids de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 6 % en poids de SiO<sub>2</sub>) [che]. Avant d'envisager le cofrittage, les auteurs ont étudié l'abaissement de la température de frittage des ferrites Ni<sub>0,28</sub>Zn<sub>0,53</sub>Cu<sub>0,24</sub>Fe<sub>1,95</sub>O<sub>4</sub>. Des ajouts de 6 % en poids de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont permis d'avoir un matériau dense à 900°C avec une perméabilité à 1 MHz de 300.

Les cofrittages ont été réalisés sur des empilements de ferrite et de diélectrique pressés à 60°C pendant 3 min à 205 bars puis frittés à 900°C pendant 1 h. L'interface du ferrite avec le substrat LTCC à base de cordierite a été analysé par microscopie électronique à balayage. Ni fissures, ni problèmes de délamination ne sont à déplorer. Par contre, le cofrittage du ferrite avec le substrat commercial est plus problématique, des trous et des fissures sont visibles au MEB. La différence de retrait des deux matériaux semble à l'origine des problèmes. Des analyses thermomécaniques ont mis en évidence un frittage beaucoup plus rapide pour le substrat commercial que pour le ferrite NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Des ajouts de 10 % en poids de SiO<sub>2</sub> ont permis de retarder la densification du substrat, rendant possible le cofrittage avec le ferrite.

Des mesures d'inductance ont été réalisées sur un empilement constitué de « 1 bande de substrat LTCC à base de cordierite / 1 bande de ferrite NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 1 bande de substrat LTCC à base de cordierite ». Cinq spires ont été reportées par sérigraphie sur le matériau magnétique. La valeur d'inductance obtenue est de 1,2  $\mu$ H à 1 MHz, valeur pratiquement inchangée entre 1 MHz et 40 MHz.

En 2000, T. Yamaguchi & al. ont réussi avec succès le cofrittage de bandes coulées de ferrite NiZnCu avec un matériau diélectrique à base de TiO<sub>2</sub> pour la réalisation de filtres monolithiques dans lesquels les inductances et condensateurs sont cofrittés [yam2]. Le cofrittage des deux matériaux a été réalisé à 900°C. Bien que présentant des courbes de densification similaires, ils ont remarqué l'apparition de fissures dues à des coefficients de dilatation thermique (CTE) différents (11,5 ppm/°C pour le ferrite contre 9,5 ppm/°C pour le diélectrique). Ils ont réussi à supprimer ces fissures en insérant des bandes de ferrite avec des CTE intermédiaires obtenus en faisant varier le rapport Ni/Zn (Tableau 4-12). Ainsi, des coefficients de dilatation thermique respectifs de 10, 10,5 et 11 ppm/°C ont été obtenus pour des ferrites NiZnCu présentant des rapports Ni/Zn de 1,3 - 0,8 et 0,4. Le Tableau 4-12 présente les trois cofrittages réalisés. Le premier présente un taux de fissurations important en raison d'une différence de CTE. L'insertion de bandes présentant des CTE intermédiaires a un effet bénéfique sur la diminution des fissurations (cofrittage 2 et 3).

	NiZnCu à cofritter	Insertion de bandes de NiZnCu			TiO <sub>2</sub> à cofritter	
Ni / Zn	?	1,3	0,8	0,4	/	
CTE (ppm / °C) [30; 850°C]	<b>11,5</b>	<b>11</b>	<b>10,5</b>	<b>10</b>	<b>9,5</b>	
<b>Cofrittage 1</b>	500 $\mu$ m	/	/	/	500 $\mu$ m	=> 89 % fissures
<b>Cofrittage 2</b>	350 $\mu$ m	/	150 $\mu$ m	/	500 $\mu$ m	=> 4 % fissures
<b>Cofrittage 3</b>	350 $\mu$ m	50 $\mu$ m	50 $\mu$ m	50 $\mu$ m	500 $\mu$ m	=> 0 % fissures

Tableau 4-12 : Cofrittages réalisés sur des matériaux présentant différentes valeurs de CTE [yam2].

En 2001, E.R. Twiname & al. ont essayé de cofritter des bandes coulées de ferrites NiZnCu avec deux bandes commerciales de diélectrique, CFG (Ceramic Filled Glass) et DVG (devitrifying glass) [twi1]. La première est constituée d'alumine et de verre à base de borosilicate de plomb, la seconde est une fritte de verre à base de borosilicate de calcium. Le cofrittage à 950°C pendant 4 heures des bandes de DVG avec le ferrite montrent une région de diffusion à l'interface des deux couches avec de la porosité visible dans la bande commerciale. Des analyses EDS ont révélé la présence de fer, cuivre et zinc dans la couche de DVG. Le cofrittage à 950°C pendant 4 heures des bandes de CFG ne révèlent ni problèmes de diffusion, ni problèmes de porosité. Il semblerait que le verre contenu dans les bandes coulées commerciales active le frittage du ferrite entraînant la présence de fissures entre les deux couches. Des analyses thermomécaniques ont montré que la densification du ferrite NiZnCu est plus tardive que celle des deux matériaux commerciaux. La fin du retrait est observée vers 800°C pour les deux bandes commerciales alors qu'à 900°C, la densification du ferrite NiZnCu continue. Pour contourner ce problème, des phases vitreuses à base de silicate de plomb ont été ajoutées au ferrite pour diminuer la température de frittage et se rapprocher de celle du diélectrique. Le cofrittage entre le ferrite et le diélectrique de type CFG était alors possible sans apparition de fissures.

Entre 2001 et 2003, l'équipe du laboratoire d'électro-science (ESL), fabricant américain de matériaux LTCC, a largement travaillé sur les problèmes de cofrittage en regardant la compatibilité de matériaux sans plomb, par souci écologique. Dans plusieurs publications, ils font état du cofrittage sous forme de bandes coulées de matériaux diélectriques à faible (4 - 16) et plus forte permittivité (18 - 250), de matériaux magnétiques à forte perméabilité ( $\mu = 50 - 500$ ) avec des électrodes à base d'argent, d'or et d'alliages Pt/Ag et Pd/Ag [wah1,2,3] [fei1,2,3]. Aucune indication sur les compositions de diélectrique et de ferrite n'était donnée; toutefois, au vu des perméabilités, on peut supposer que le matériau magnétique utilisé est un ferrite spinelle NiZnCu.

Le but commun à toutes ces publications est l'intégration de composants passifs dans les structures de type LTCC : les condensateurs formés à partir de bandes et pâtes de diélectriques fort K, les inductances et transformateurs à partir de bandes de ferrites. Les propriétés du matériau LTCC faible K étaient d'abord comparées à celles du matériau polymère utilisé dans les circuits imprimés double face et multicouche. Communément appelé FR4, ce matériau constitué d'époxy et de fibres de verre, présente de plus fortes pertes d'insertion ainsi qu'une plus faible conductivité thermique. Les cofrittages à 875°C de diélectriques avec des ferrites et des électrodes à base d'argent, d'or ou d'alliages Pt/Ag, Pd/Ag et Au étaient possibles à condition de réaliser des empilements symétriques. Aucun problème de diffusion n'était à déplorer.

En 2005, les équipes allemandes de Via Electronic, HITK et l'Université de Jena ont travaillé sur le cofrittage de ferrite NiZnCu avec des électrodes en argent et en or pour la réalisation de micro-inductances intégrées [bar]. Après avoir diminué la température de frittage des ferrites par des ajouts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de 0,25 à 1 % en poids) et en ajustant la granulométrie après le second broyage (1,3 et 0,6  $\mu\text{m}$ ), les cofrittages ont pu être envisagés à 900°C. Des structures de type MLCI étaient réalisées à partir de bandes coulées de ferrite d'épaisseur comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  et des électrodes à base d'argent et d'or. Des difficultés au niveau du perçage des vias étaient constatées pour des épaisseurs de bandes inférieures à 150  $\mu\text{m}$ . D'autre part, un problème de compatibilité entre les bandes de NiZnCu et les électrodes en argent était constaté, les électrodes en or ont donc été préférées. Deux configurations ont été envisagées, la première spirale de dimensions  $7 \times 7 \text{ mm}^2$  avec 60 spires et la seconde planaire de dimensions  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$  avec 5 spires et  $3,2 \times 3,2 \text{ mm}^2$  avec 10 spires. Le diamètre envisagé pour les vias était de 90  $\mu\text{m}$ , la largeur et l'espacement entre les métallisations étaient de 70  $\mu\text{m}$ . Les empilements ont été préparés selon la technologie LTCC. Différents multicouches ont été réalisés en utilisant les deux géométries reportées en surface ou enterrées. L'inductance des différents multicouches est influencée par le matériau magnétique, par la géométrie utilisée pour le bobinage et par le type d'intégration réalisé pour le conducteur (en surface ou enterré). Les inductances les plus élevées étaient obtenues lorsque le conducteur était enterré dans le multicouche dans le cas du planaire et lorsque le conducteur était reporté en surface dans le cas de la spirale.

Des composants de type MLCI ont également été réalisés. Les dimensions  $3,2 \times 2,5 \times 1,7 \text{ mm}^2$  imposent l'utilisation de bandes de 120  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les électrodes utilisées pour les métallisations étaient à base d'or. Suivant le bobinage et la séquence des empilements, l'inductance obtenue était très élevée : entre 50 et 700  $\mu\text{H}$  à 100 kHz.

En 2006, les auteurs Choi et al. ont étudié le cofrittage de diélectrique à faible et moyen K, respectivement l'alumine et le matériau diélectrique  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$  (ZNT) pour la réalisation des modules LTCC [cho]. Le matériau ZNT présente à 1 MHz une permittivité relative de 36, un produit Q.f égal à 51000 GHz après frittage à 1350°C pendant 2 heures. Aucune précision sur l'alumine n'est donnée. Avant d'envisager leur cofrittage, les auteurs ont étudié l'abaissement des températures de frittage souhaitées vers 875°C. Des phases vitreuses à base de borosilicate ont été ajoutées aux matériaux de façon à ajuster leurs courbes de retrait.

Des bandes d'épaisseur comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  étaient préparées par coulage en bande puis laminées à 80°C pendant 5 minutes à 300 bars. Le cofrittage de l'alumine et du matériau ZNT a été effectué entre 825 et 900°C. Les auteurs ont conclu que les problèmes de délaminations et de déformation peuvent être limités en cofrittant des matériaux ayant la même composition de phase vitreuse. Les matériaux doivent également présenter une densification proche avec une importance accordée aux températures de début, de vitesse maximale et de fin de retrait. Les courbes de densification peuvent être contrôlées par des ajouts appropriés de fondants. Des empilements symétriques sont également conseillés pour limiter les problèmes de délamination. Les auteurs ont également testé avec succès la compatibilité des bandes d'alumine et de ZNT avec des électrodes en argent.

### 312. Au laboratoire

Avant que ne débute cette thèse, des essais de cofrittage avaient été réalisés au laboratoire sur des diélectriques appartenant au système Bi-Zn-Nb-O (BZN) ayant des permittivités comprises entre 80 et 150 (Chapitre 2-tableau 21). Une étude avait été menée sur la composition orthorhombique  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$  cofrittée à 875°C pendant 2 heures avec le matériau « DP 951 ». Une zone limitée de diffusion sur 2  $\mu\text{m}$  était constatée entre le BZN et le matériau commercial (Figure 4-26).

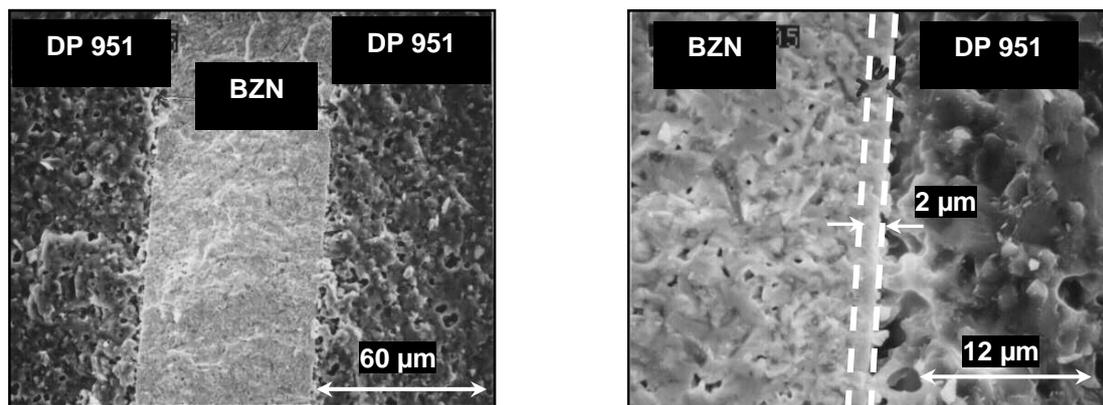


Figure 4-26 : Photo MEB de l'empilement « 3 DP 951 / BZN / 3 DP 951 » cofritté à 875°C pendant 2 heures sous air.

Un empilement de bandes coulées de « DP 951 » et de BZN a également été réalisé en perçant un vias rempli de métallisation à l'argent n°6141 commercialisée par Dupont (Tableau 4-5). La Figure 4-27 présente la cartographie élémentaire réalisée par EDS sur l'empilement « DP 951 / Ag / BZN » cofritté à 875°C pendant 2 heures sous air. Peu de diffusion était à déplorer entre le BZN et l'argent. Des analyses complémentaires ont prouvé que la diffusion entre l'alumine Dupont et l'argent était plus importante que la diffusion entre le matériau BZN et l'argent. D'autre part, aucun problème de déformation n'était à déplorer à condition de réaliser des empilements symétriques.

La Figure 4-28 présente un profil EDS réalisé sur un empilement cofritté 875°C pendant 2 heures sous air. Cette analyse permet de visualiser l'évolution de la concentration des éléments Bi, Zn, Nb et Ag en se déplaçant sur une ligne allant du matériau BZN au matériau « DP 951 » en traversant une électrode d'argent. Que se soit dans l'argent ou dans le matériau de type BZN, la diffusion n'est pas visible.

Un des buts de cette thèse était de continuer les travaux entrepris sur le cofrittage en cherchant à augmenter la valeur de capacité tout en conservant des pertes modérées par la présence d'un matériau fort K. Un autre objectif était d'introduire des propriétés magnétiques grâce au ferrite NiZnCu.

Les essais de cofrittage ont été effectués sous air. Pour les ferrites, des essais complémentaires ont été réalisés sous azote dans l'optique des transformateurs à bas coûts.

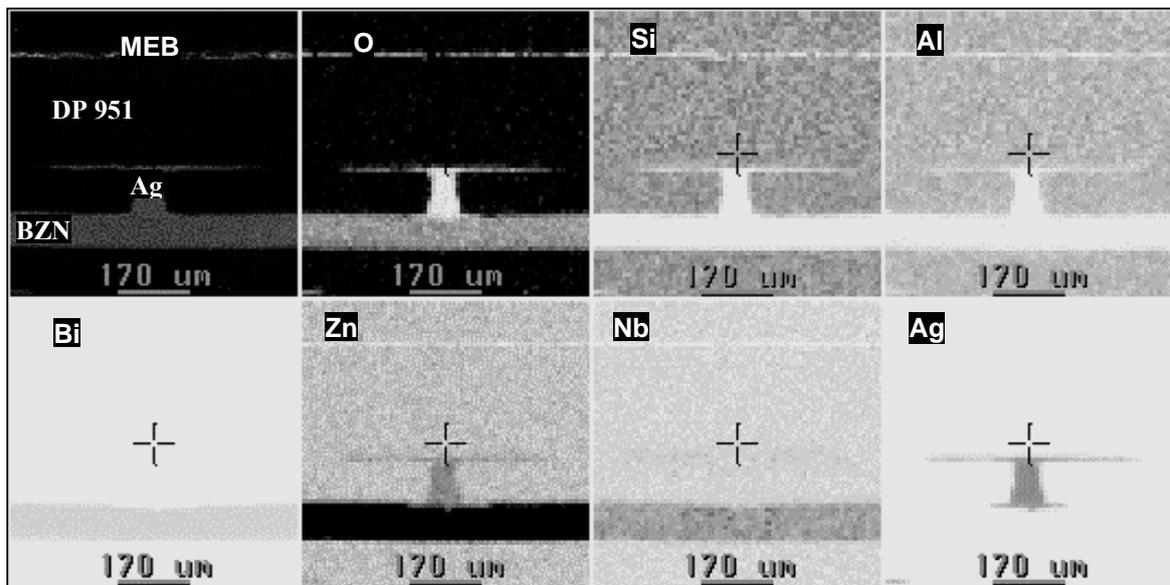


Figure 4-27 : Cartographie élémentaire (e<sup>-</sup>, O, Si, Al, Bi, Zn, Nb, Ag) réalisée par EDS sur l'empilement « DP 951 / Ag / BZN » cofritté à 875°C pendant 2 heures sous air [mor2].

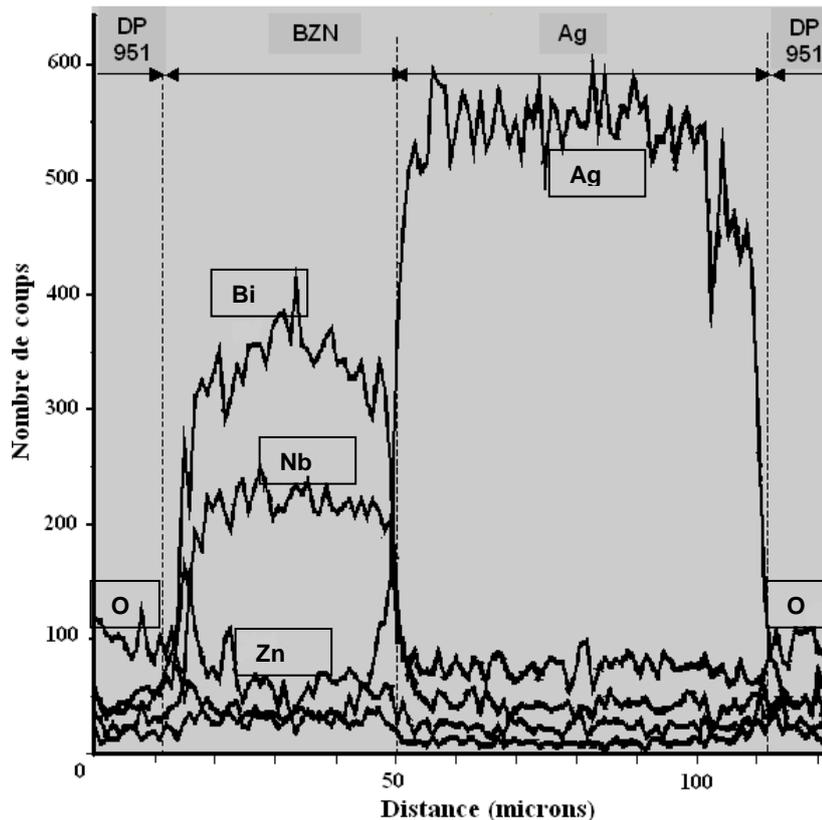


Figure 4-28 : Profil EDS de l'empilement «DP 951/Ag/BZN» cofritté à 875°C pendant 2 h sous air [mor2].

### 32. Cofrittage à partir d'ANT

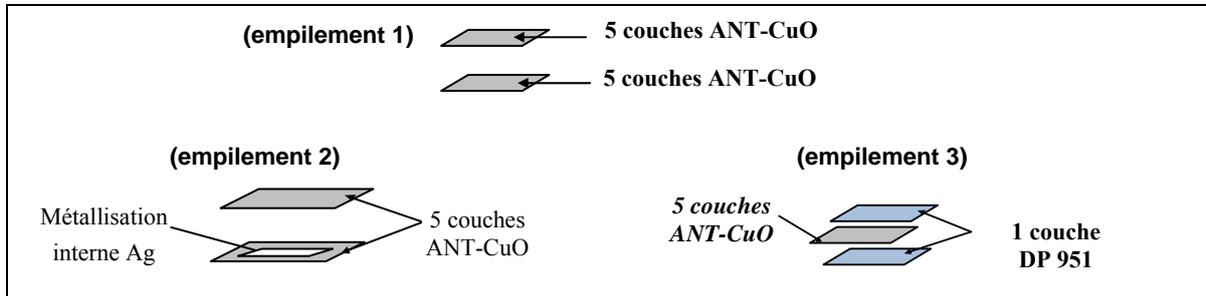
Le cofrittage a été réalisé à partir de bandes coulées de  $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  avec ajout après chamottage de 1 % en poids de  $\text{CuO}$ , matériau synthétisé à partir des oxydes de Niobium HJD et alfa. Ces deux compositions, notées ANT-CuO-alfa et ANT-CuO-HJD, sont présentées dans le Tableau 4-6. La composition  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT n'a pu être étudiée par manque de temps. Les cofritrages ont été réalisés avec des bandes coulées de « DP 951 » et des métallisations à base d'argent commercialisé par Dupont sous la référence 6142D). Disponible sous la forme d'encre, ce matériau est compatible avec l'alumine « DP 951 » et est utilisé comme conducteur interne [dup].

Les bandes sont dans un premier temps découpées au massico sous forme de coupons  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ . Les empilements contiennent un minimum de 10 couches pour avoir des mesures significatives. Notons que le nombre de couches maximum utilisé à Thales Microelectronics est de sept. Après pressage à 70°C pendant 10 min, une découpe à l'emporte pièce sous forme de pastilles est nécessaire pour réaliser les mesures diélectriques.

#### 321. Configurations envisagées

Les trois configurations envisagées pour le cofrittage sont présentées en Figure 4-29. Le premier empilement constitué de 10 couches de la formulation ANT-CuO a été étudié pour déterminer les propriétés du matériau en bande coulée et comparer par rapport au matériau massif. Les deux configurations suivantes sont des cofritrages, l'un avec l'argent (empilement 2) et l'autre avec le matériau « DP 951 » (empilement 3). L'empilement 2, de type « 5 couches ANT-CuO / métallisation interne Ag / 5 couches ANT-CuO » a été réalisé dans

les mêmes conditions que précédemment à la différence près que de l'argent interne a été déposé au pinceau sur une des faces avant le pressage des 10 couches. Dans l'empilement 3 du type « 1 couche DP 951 / 5 couches ANT-CuO / 1 couche DP 951 », une bande de « DP 951 » a été ajoutée de part et d'autre du matériau ANT-CuO.



**Figure 4-29 : Trois configurations envisagées [dug]:**  
 10c ANT-CuO (empilement 1 : en haut )  
 5c ANT-CuO / Ag / 5c ANT-CuO (empilement 2 : en bas à gauche)  
 1c DP951 / 5c ANT-CuO / 1c DP 951 (empilement 3 : en bas à droite).

### 322. Propriétés diélectriques

Les mesures de permittivité et de pertes diélectriques ont été effectuées à 50 kHz sur des pastilles de diamètre 20 mm préalablement métallisées avec de l'encre d'argent. Le Tableau 4-13 présente les propriétés diélectriques pour les compositions ANT-CuO sous forme massive et en considérant les trois configurations cofrittées à 885 et 900°C pendant 2 h sous air.

Types d'ANT	Cofrittage	n°	Types de composition	Propriétés diélectriques à 50 kHz	
				$\epsilon_r \pm 5\%$	$\text{tg}\delta_g \pm 20\%$
ANT-CuO-alfa	885°C - 2 h - air	massif			poreux
		1	5c ANT + 5c ANT	390	$46.10^{-3}$
		2	5c ANT/Ag/5c ANT	420	$34.10^{-3}$
	3	1c DP 951/5c ANT /1c DP 951	50	$15.10^{-3}$	
	900°C - 2 h - air	massif		415	$9.10^{-3}$
		1	5c ANT + 5c ANT	420	$8.0.10^{-3}$
2		5c ANT/Ag/5c ANT	370	$8.5.10^{-3}$	
ANT-CuO-HJD	885°C - 2 h - air	Massif		425	$7.5.10^{-3}$
		1	5c ANT + 5c ANT	420	$7.5.10^{-3}$
		2	5c ANT/Ag/5c ANT	415	$8.5.10^{-3}$
	3	1c DP 951/5c ANT/1c DP 951	35	$11.10^{-3}$	
	900°C - 2 h - air	1	5c ANT + 5c ANT	520	$3.9.10^{-3}$
		2	5c ANT/Ag/5c ANT	445	$3.9.10^{-3}$
3		1c DP 951/5c ANT /1c DP 951	45	$57.10^{-3}$	

**Tableau 4-13 : Caractéristiques diélectriques à basse fréquence des empilements à base d'ANT-CuO cofrittés à 885 et 900°C pendant 2 h sous air [dug].**

Sous forme massive ou en bande, le matériau se comporte de la même façon, les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques sont similaires (empilement 1).

D'une manière générale, les cofrittages réalisés à 900°C et avec l'échantillon ayant la surface spécifique la plus grande (ANT-CuO-HJD) présentent des permittivités plus élevées et des pertes plus faibles, expliquées par une porosité moins importante.

Les cofrittages réalisés avec l'argent (empilement 2) présentent des propriétés diélectriques similaires à celles obtenues pour l'échantillon massif ou encore l'empilement 1. On peut donc supposer une interdiffusion limitée entre l'argent et le matériau ANT-CuO.

L'empilement 3 réalisé avec l'alumine Dupont présente des valeurs de permittivité plus faibles de l'ordre de 30. La permittivité équivalente peut être déduite en considérant que la capacité de l'ensemble est due à l'association des trois capacités en série (Figure 4-30).

La relation donnant la permittivité équivalente est la suivante :

$$\frac{e_{\text{emp3}}}{\epsilon_{r(\text{emp3})}} = \frac{e_{\text{DP951}}}{\epsilon_{r(\text{DP951})}} + \frac{e_{\text{ANT}}}{\epsilon_{r(\text{ANT})}} \quad \text{avec } e \text{ et } \epsilon_r, \text{ l'épaisseur et la permittivité relative du diélectrique.}$$

En prenant  $\epsilon_{r(\text{ANT})} = 400$  ;  $\epsilon_{r(\text{DP 951})} = 7,8$  [dup] ; et d'après les épaisseurs des couches :

$$e_{\text{DP951}} = \frac{2}{5}e_{\text{emp3}} ; e_{\text{ANT}} = \frac{3}{5}e_{\text{emp3}}$$

la permittivité relative de l'empilement 3 devrait être de l'ordre de 20, valeur plus faible que les valeurs mesurées. L'écart pourrait s'expliquer par la présence de capacités parasites qui ne seraient plus négligeables devant la capacité à mesurer.

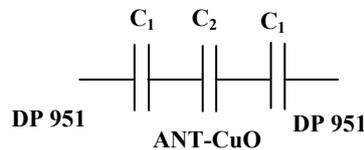


Figure 4-30 : Association en série des trois capacités (DP 951 - ANT-CuO - DP 951).

### 323. Analyses EDS

Des analyses EDS ont été réalisées sur des fractures de matériaux pour les empilements 2 et 3 afin de déceler d'éventuels problèmes de diffusion. La Figure 4-31 présente les cartographies X de l'oxygène, de l'argent, du tantale et du niobium ainsi que l'image électronique obtenues à partir de l'empilement 2 « 5 couches ANT-CuO / métallisation interne Ag / 5 couches ANT-CuO ». Trois zones sont clairement distinctes : une première zone correspondant aux 5 couches du matériau ANT-CuO où sont présents l'argent, le niobium, le tantale et l'oxygène; une seconde zone où seul l'argent est présent, l'absence d'oxygène est la preuve que l'argent se trouve sous forme métallique et la troisième zone similaire à la première correspondant aux autres couches d'ANT. On remarque quelques imperfections aux interfaces causées par la sérigraphie effectuée manuellement au pinceau.

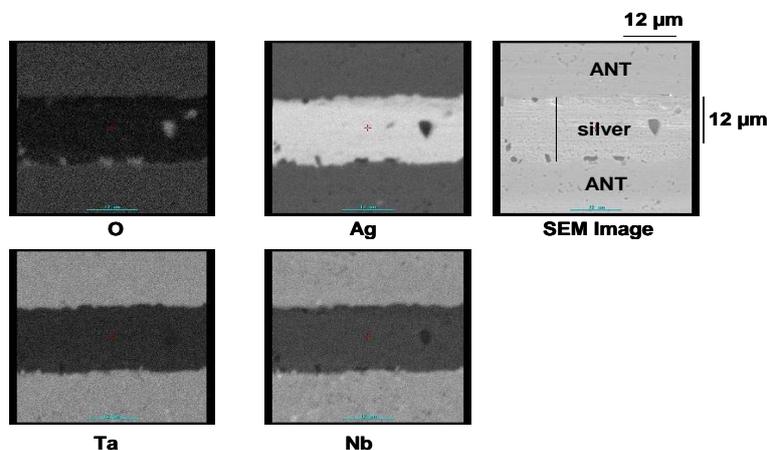


Figure 4-31 : Analyses EDS sur l'empilement 2 « 5 c ANT-CuO / métallisation Ag / 5 c ANT-CuO » [dug].

La Figure 4-32 présente les cartographies X des éléments Nb, Ta, Ag, Al et O ainsi que l'image électronique réalisées sur l'empilement 3 « 1c DP 951 / 5c ANT-CuO / 1c DP 951 » métallisé sur chacune des faces par de l'argent sérigraphié. Cet empilement est constitué uniquement de bandes coulées, les trois zones sont donc mieux définies que dans le cas précédent. Dans les deux zones extrêmes, l'aluminium et l'oxygène sont détectés correspondant au matériau « DP 951 ». Dans la zone intermédiaire, le niobium, le tantale et l'argent sont présents correspondant au matériau ANT-CuO. La différence de contraste pour l'oxygène indique que le pourcentage volumique de cet élément dans le matériau « DP 951 » est supérieur à celui de l'ANT.

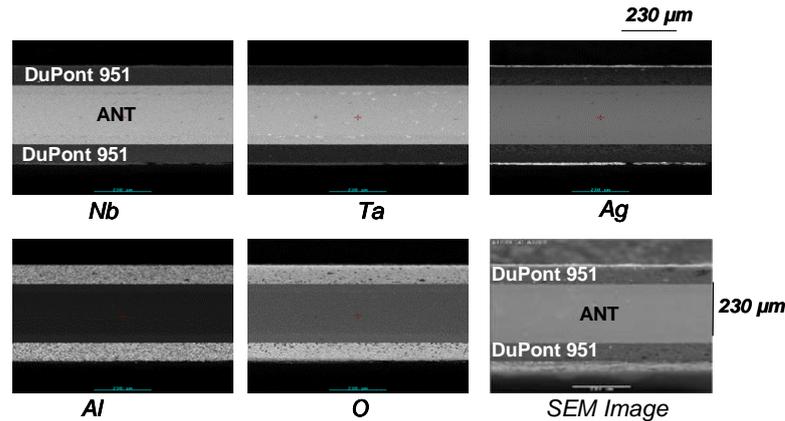
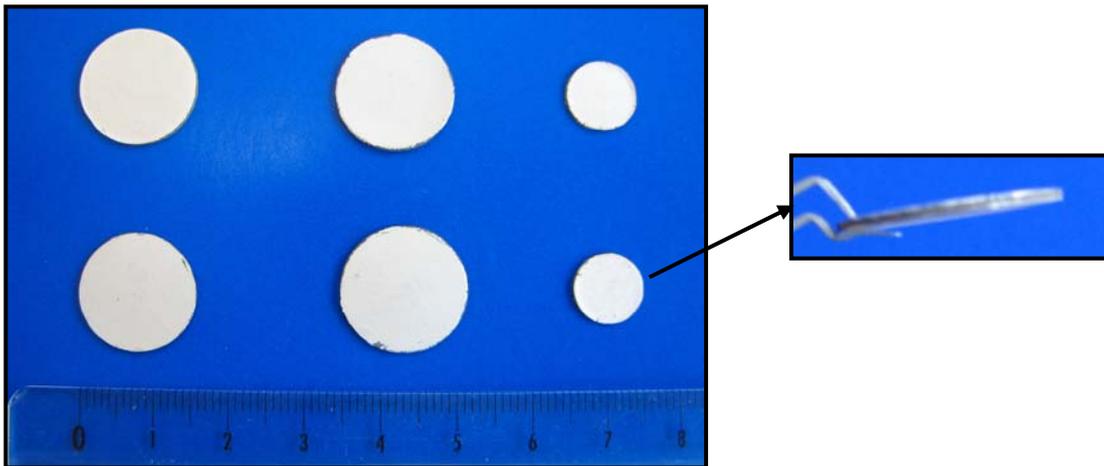


Figure 4-32 : Analyses EDS réalisés sur l'empilement 3 « 1c DP 951 / 5c ANT-CuO / 1c DP 951 » [dug].

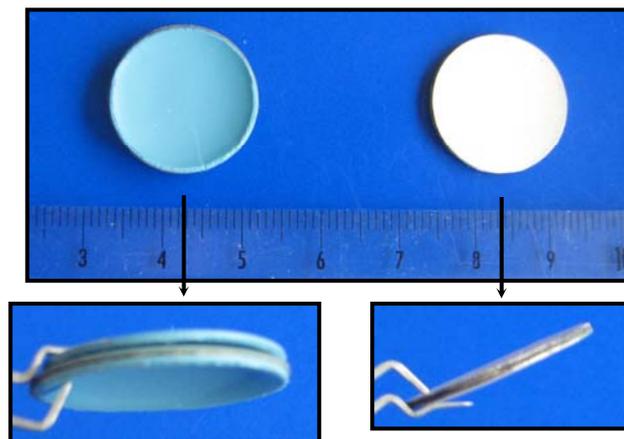
#### 324. Aspect des échantillons après cofrittage

Les trois types d'empilements mesurés précédemment sont présentés en Figure 4-33. Une métallisation à l'argent a été effectuée pour les mesures à 50 kHz. Ces trois empilements sont symétriques, les deux premières configurations « 5c ANT-CuO / 5c ANT-CuO » et « 5c ANT-CuO / Ag / 5c ANT-CuO » se présentent sous forme de pastilles de 17 mm de diamètre et la dernière configuration « 1c DP 951 / 5c ANT-CuO / 1c DP951 » se présente sous forme de pastille de 9,6 mm de diamètre. Aucun problème de déformations ni de fissurations n'est à déplorer, les échantillons étant parfaitement plans. De plus, les conditions de frittage (885 et 900°C pendant 2 heures sous air) et les deux matériaux (ANT-CuO-HJD et ANT-CuO-alfa) n'influent pas sur l'aspect des échantillons. Le matériau « DP 951 » semble supporter des températures supérieures à 875°C.

Deux autres types d'empilement non symétriques ont été réalisés : le premier constitué de « 5c DP 951 / 6c ANT-CuO-HJD / 5c DP 951 / 6c ANT-CuO-HJD » et le second de « 2c ANT-CuO-HJD / 2c DP 951 / 2c ANT-CuO-HJD / 2c DP 951 » (Figure 4-34). Pour la première configuration, la pastille se présente sous la forme d'une « cuvette » alors que la seconde, bien que non symétrique, ne présente ni déformations, ni fissures. La forme en « cuvette » observée pour la configuration non symétrique « 5 couches DP 951 / 6 couches ANT-CO<sub>u</sub>-HJD / 5 couches DP 951 / 6 couches ANT-CuO-HJD » est causée par une déformation plastique et s'apparente à la forme « edge curling » (bord recourbé) décrite par les auteurs Mistler et Twiname [mis]. Une quantité trop importante de plastifiant peut provoquer le ramollissement des bandes coulées et être la cause de ce type de déformation. La technique du zéro retrait qui utilise des bandes de céramique ne frittant pas comme support peut éviter ce recourbement pourrait résoudre ce type de problème [rab].



**Figure 4-33 : Photos d'empilements symétriques :**  
 (à gauche) « 5c ANT-CuO-HJD / 5c ANT-CuO-HJD » - (au milieu) « 5c ANT-CuO-HJD / Ag / 5c ANT-CuO-HJD » - (à droite) « 1c DP 951 / 5c ANT-CuO-HJD / 1c DP 951 »  
 (en haut) frittés à 885°C pendant 2 h sous air - (en bas) frittés à 900°C pendant 2 h sous air.



**Figure 4-34 : Photos de deux empilements réalisés à partir de ANT-CuO-HJD frittés à 885°C 2 h sous air :**  
 (à gauche) « 5c DP 951 / 6c ANT-CuO-HJD / 5c DP 951 / 6c ANT-CuO-HJD ».  
 (à droite) « 2c ANT-CuO-HJD / 2c DP 951 / 2c ANT-CuO-HJD / 2c DP 951 ».

### 33. Cofrittage à partir de ferrite spinelle NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les cofrittages avec le ferrite NiZnCu ont été réalisés avec des bandes coulées de « DP 951 » et des encres d'argent et de cuivre. Les ferrites NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été choisis pour l'étude, compositions présentées dans le Tableau 4-10. Les cofrittages ont été effectués sur des bandes coulées de ferrite pour la composition avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et par faute de temps sur le matériau massif pour la composition avec Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les bandes sont dans un premier temps découpées au massico sous forme de coupons 15\*15 cm<sup>2</sup>. Les empilements contiennent un minimum de 6 couches pour avoir des mesures significatives. Après pressage à 70°C pendant 10 min, une découpe à l'emporte pièce sous forme de tore est nécessaire pour réaliser les mesures magnétiques.

### 331. Cofrittage de bandes coulées de ferrite spinelle NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Les cinq configurations envisagées pour le cofrittage des ferrites NiZnCu sont présentées en Figure 4-35. La première configuration est constituée de 6 bandes de ferrite pour comparer les propriétés du matériau massif et en bande coulée. La seconde et troisième configuration permettent de tester la compatibilité du ferrite avec l'argent. Ce dernier a été déposé par sérigraphie entre 2 blocs de ferrite (empilement 2) ou aux deux extrémités du ferrite (empilement 3). La quatrième configuration concerne le cofrittage du ferrite avec le matériau « DP 951 ». Une couche d'alumine Dupont a été empilée de part et d'autre du bloc de ferrite. La cinquième configuration est un cofrittage entre le ferrite, l'argent et le matériau « DP 951 ». Chaque empilement a été découpé à l'emporte pièce sous la forme de tores de façon à pouvoir mesurer directement les propriétés magnétiques du matériau et ainsi s'affranchir de l'étape d'usinage.

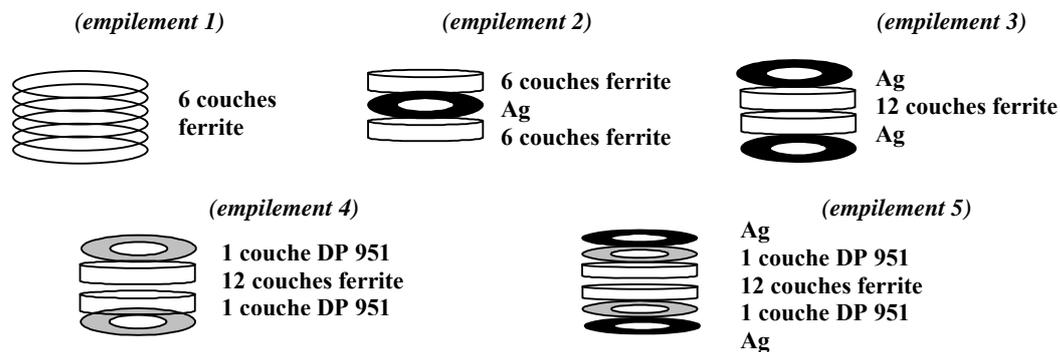


Figure 4-35 : Empilements réalisés avec les ferrites NiZnCu :

(emp.1) « 6 c ferrite - (emp.2) 6 c ferrite / Ag / 6 c ferrite » - (emp.3) « Ag / 12 c ferrite / Ag »  
 (emp.4) « 1c DP 951 / 12c ferrite / 1c DP 951 » - (emp.5) « Ag / 1c DP 951 / 12c ferrite / 1c DP 951 / Ag ».

#### 3311. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques à 1 MHz des ferrites NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> frittés à 880°C pendant 2 heures sous air ou sous azote et du ferrite NiZnCu fritté à 970°C sous air sont présentées dans le Tableau 4-14. Pour référence, les propriétés du ferrite sans ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (noté NiZnCu) fritté à 970°C sous air ont été reportées. Que ce soit en bande coulée ou sous forme massive, les propriétés magnétiques du ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fritté sous air sont équivalentes. Pour les frittages sous N<sub>2</sub>, le matériau est poreux à 880°C; une diminution de la perméabilité accompagnée d'une augmentation des pertes sont observées sous cette atmosphère, phénomène accentué pour le matériau en bande coulée. Sans ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, une température de 970°C est nécessaire pour fritter le matériau massif, mais insuffisante pour densifier le matériau sous forme de bande coulée. Pour finir, on constate une nette diminution de la température de frittage mais au détriment d'une augmentation des pertes avec les ajouts de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ferrite	Frittage	d (g.cm <sup>-3</sup> )	μ' <sub>1MHz</sub>	μ''F <sub>R</sub> (GHz)	Pertes totales (mW/cm <sup>3</sup> ) 1,5 MHz 25 mT	
NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	massif	880°C 2h air	4,75	275	5,5	560
		880°C 2h N <sub>2</sub>	P	200	9,85	2610
	bande	880°C 2h air	4,8	285	5,3	560
		880°C 2h N <sub>2</sub>	P	32	3,05	/
NiZnCu	massif	970°C 2h air	5,15	330	5,9	105
	bande	970°C 2h air	4,2	240	4,5	NM

Tableau 4-14 : Comparaison des propriétés magnétiques du matériau massif et en bande coulée.  
 (NM : Non Mesurable - P : poreux)

Le Tableau 4-15 présente les propriétés magnétiques obtenues à 1 MHz sur les empilements. Le cofrittage du ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec l'argent (empilement 3) présente des valeurs de perméabilité plus faibles que le ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seul (empilement 1). On peut donc supposer une interdiffusion du ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec l'argent. Les mêmes essais ont été réalisés sur le ferrite sans ajout de vanadium. Une diminution de la perméabilité est également constatée pour le cofrittage avec l'argent (empilement 2 et 3). Toutefois, pour le ferrite sans vanadium, on ne peut pas conclure à une quelconque diffusion avec l'argent car à 880°C, le matériau est poreux, expliquant ainsi les faibles perméabilités. Les valeurs de  $\mu'$  obtenues pour le cofrittage NiZnCu/Ag sont supérieures à celles obtenues pour le cofrittage NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag, ce qui laisse supposer une réaction de l'oxyde de vanadium avec l'argent. Ce point sera confirmé par la suite.

Pour le cofrittage avec le matériau « DP 951 », il est normal d'obtenir une faible perméabilité dans la mesure où la perméabilité de la « DP 951 » est égale à 1. Par le calcul, on trouve  $\mu_{\text{eff}} = \frac{12c \times \mu_{\text{ferrite}} + 2c \times \mu_{\text{DP951}}}{12c + 2c} = \frac{12 \times 285 + 2 \times 1}{14} \sim 245$ .

La valeur obtenue est nettement plus faible ( $\mu' = 40$ ), et peut s'expliquer par la présence de failles perpendiculaires aux lignes de champ magnétique créant ainsi un entrefer faisant chuter la perméabilité.

Ferrite	Empilements cofrittés (n° et compositions)	Frittage air	$\mu'_{1\text{MHz}}$	F <sub>R</sub> (MHz)	$\mu'^*F_R$ (GHz)
NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 6c ferrite	880°C 2h	285	18,5	5,3
	3 Ag / 12c ferrite / Ag		90	69	6,2
	4 1c DP 951 / 12c ferrite / 1c DP 951		95	55	5,2
	5 Ag / 1c DP 951 / 12c ferrite / 1c DP 951 / Ag		40	160	5,8
NiZnCu	3 Ag / 12c ferrite / Ag	970°C 2h	110	41	4,5
	2 6c ferrite / Ag / 6c ferrite		100	49	4,8
	1 6c ferrite		240	18,75	4,5

Tableau 4-15 : Caractéristiques de la perméabilité complexe pour les cofrittages réalisés.

### 3312. Analyses EDS

Afin d'étudier les zones d'interdiffusion, des analyses EDS ont été effectuées aux interfaces « DP 951 / ferrite », « ferrite / argent », et pour finir à l'interface « ferrite / cuivre ».

#### 33121. Cofrittage DP 951 / ferrite

L'empilement est constitué de « 1 couche DP 951 / 6 couches NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 1 couche DP 951 » (similaire à l'empilement 4 avec 6 couches de ferrite au lieu de 12). La Figure 4-36 présente deux micrographies prises au microscope. La figure de gauche est une image optique de l'empilement global. On distingue clairement les trois zones : les deux bandes du matériau « DP 951 » et les six bandes de ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La figure de droite est une photo MEB prise entre deux zones « NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / DP 951 ». On peut voir une interface régulière et homogène, néanmoins des fissures débouchantes sont observées, indexées par des flèches sur la figure de droite. Ces fissures peuvent être les conséquences de retraites ou de coefficients de dilatation thermique différents.

Des analyses EDS ont été effectuées afin de contrôler l'interdiffusion entre le matériau « DP951 » et le ferrite. La Figure 4-37 présente l'image électronique ainsi que les cartographies des éléments présents dans les deux matériaux. On constate que les éléments Fe, Ni, Zn et Cu sont bien localisés dans la couche de ferrite alors que les éléments Al, Si, Ca et K sont présents dans le matériau « DP 951 ». Le plomb, constituant de la phase vitreuse du matériau commercial, semble diffuser dans les deux couches tout comme le vanadium. Cette analyse confirme la mobilité de ces deux éléments.

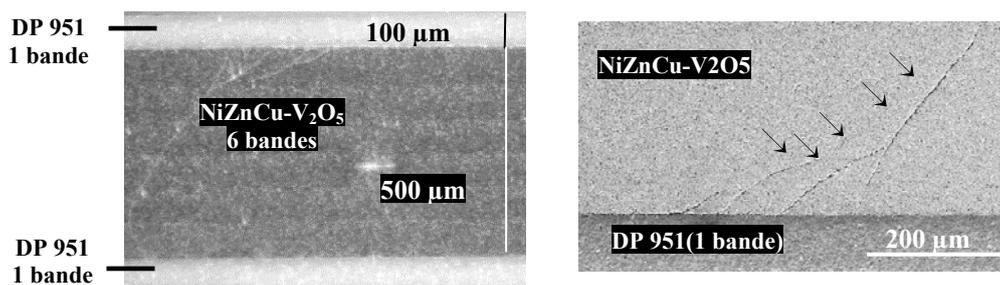


Figure 4-36 : photos réalisées sur l'empilement «DP 951/NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/DP 951» : image optique de l'empilement (à gauche) - image MEB interface NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/DP 951 (à droite).

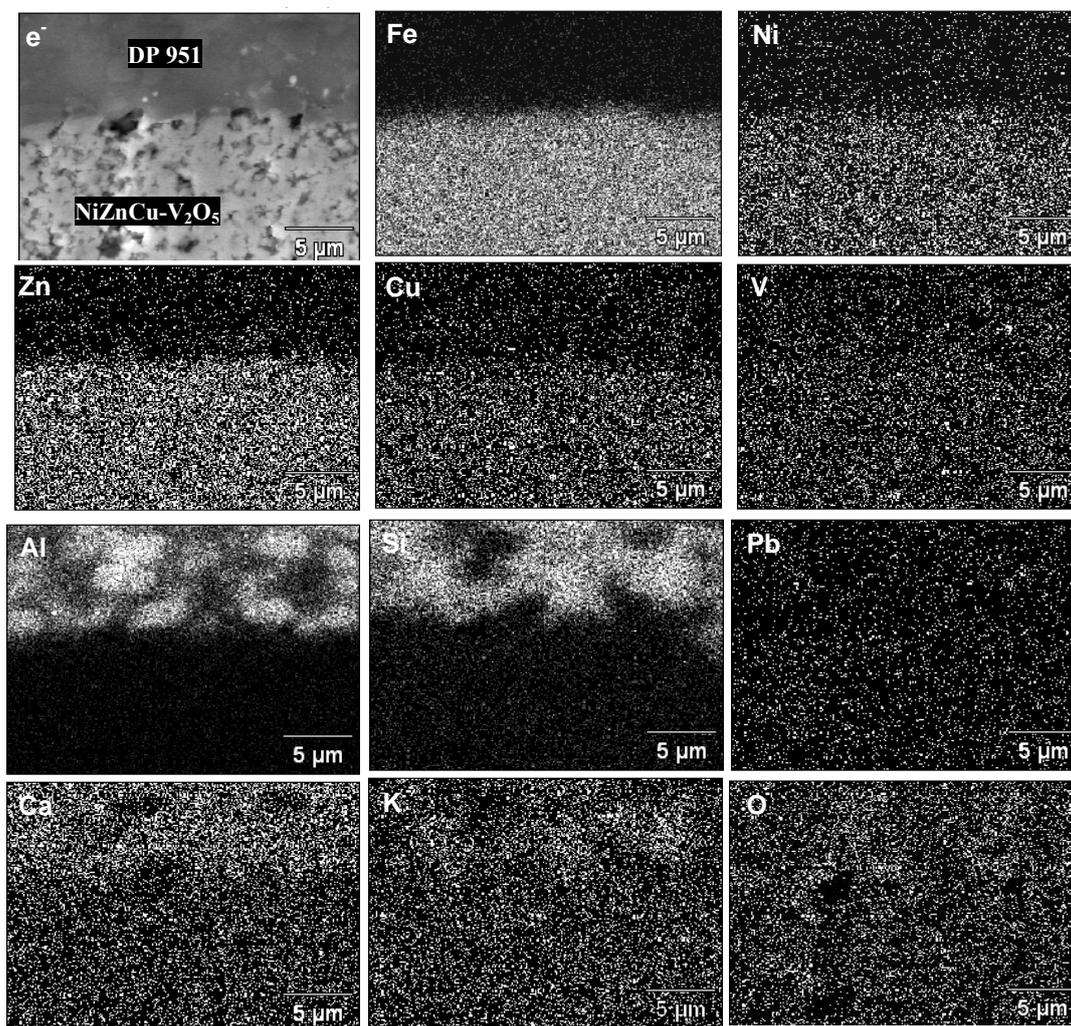


Figure 4-37 : EDS effectué sur la zone interface « DP 951 / ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> » (e<sup>-</sup>, Fe, Ni, Zn, Cu, V, Al, Si, Pb, Ca, K, O).

### 33122. Cofrittage ferrite / Ag

Afin de statuer sur d'éventuels problèmes de diffusion avec l'argent, des analyses EDS ont été réalisées sur l'empilement de type « 6 bandes NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag sérigraphié / 6 bandes NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ». La Figure 4-38 présente les photos optiques (figure de gauche) et les images MEB (figure de droite). Au microscope optique, les 12 bandes de ferrite sont

clairement visibles; la zone où l'argent a été déposé par sérigraphie est trop fine pour être visible en microscopie optique. Sur l'imagerie MEB, prise à plus fort grossissement, on détecte au centre de l'empilement une ligne irrégulière où l'argent a été déposé. Le dépôt par sérigraphie est à l'origine de cette imperfection.



Figure 4-38 : photos réalisées sur l'empilement «6 bandes NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag / 6 bandes NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>» : (à gauche) image optique de l'empilement - (à droite) image MEB de l'empilement.

Les microstructures précédentes ont été complétées par des analyses EDS (Figure 4-39). Trois zones sont distinctement visibles, avec dans les deux zones extrêmes, les éléments suivants: Fe, Ni, Zn, Cu, V et O, éléments présents dans le ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans la zone intermédiaire, on détecte du carbone incorporé au moment du polissage et aucune trace d'argent, ce qui confirme la diffusion de l'argent dans le ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les analyses EDS ainsi qu'une cartographie aux rayons X sur toute la longueur du dépôt d'argent ne permettent pas de voir sa présence dans le ferrite. Il semblerait que le vanadium soit responsable des problèmes de diffusion avec l'argent. Toutefois, le cofrittage du ferrite sans vanadium avec l'argent n'a pu être réalisé en raison des températures de frittage trop élevées.

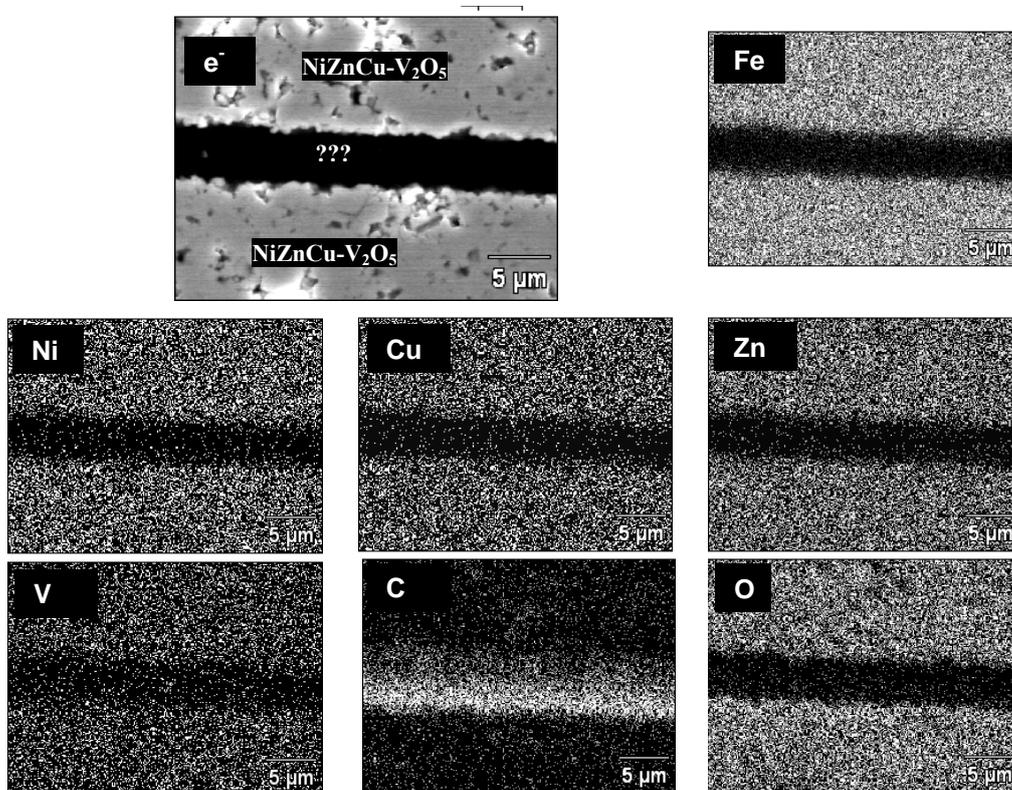


Figure 4-39 : Analyses EDS effectuées au centre de l'empilement «6 bandes NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag / 6 bandes NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>» (e<sup>-</sup>, Fe, Ni, Cu, Zn, V, C, O).

### 33123. Cofrittage ferrite / Cu

L'empilement analysé est le suivant « NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / fil Cu / NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ». Un fil de cuivre émaillé de diamètre 0,45 mm a été inséré entre deux empilements de 6 bandes de ferrite pressés séparément, l'ensemble a été pressé pendant 10 minutes à 70°C et 120 bars puis fritté à 880°C sous azote pendant 2 heures. Trois photos sont présentées sur la Figure 4-40. Une vue générale est donnée sur la figure de gauche. Le fil de cuivre au départ complètement circulaire, a subi une déformation importante lors du cofrittage. La figure du milieu est un agrandissement de la partie 1, on peut voir que de la résine d'enrobage s'est déposée entre les deux empilements de ferrite, d'une part, et entre le ferrite et le fil de cuivre, d'autre part. La figure de droite est un agrandissement de l'interface « Ferrite / Fil » : des fissures non débouchantes sont présentes dans le ferrite partant du fil de cuivre.

En complément des photos MEB, des analyses EDS ont été effectuées sur une zone interface « Ferrite / Fil ». La Figure 4-41 présente l'image électronique ainsi que les cartographies des éléments : Cu, O, Fe, Ni, Zn et V. L'élément cuivre est bien présent dans la zone du fil et l'absence d'oxygène prouve qu'il est sous forme métallique. Du cuivre est également dans le ferrite mais en quantité beaucoup plus faible. Les éléments Ni, Zn et V ont diffusé dans les deux couches.

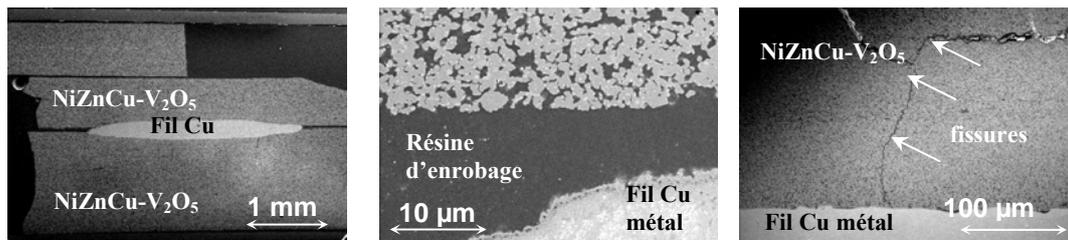


Figure 4-40 : Photos optique (à gauche) et MEB de l'empilement «NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / fil Cu / NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>» :  
Vue générale de l'empilement (à gauche).  
Agrandissement de l'interface NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / résine d'enrobage / fil Cu (au milieu).  
Agrandissement de l'interface NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / fil Cu (à droite).

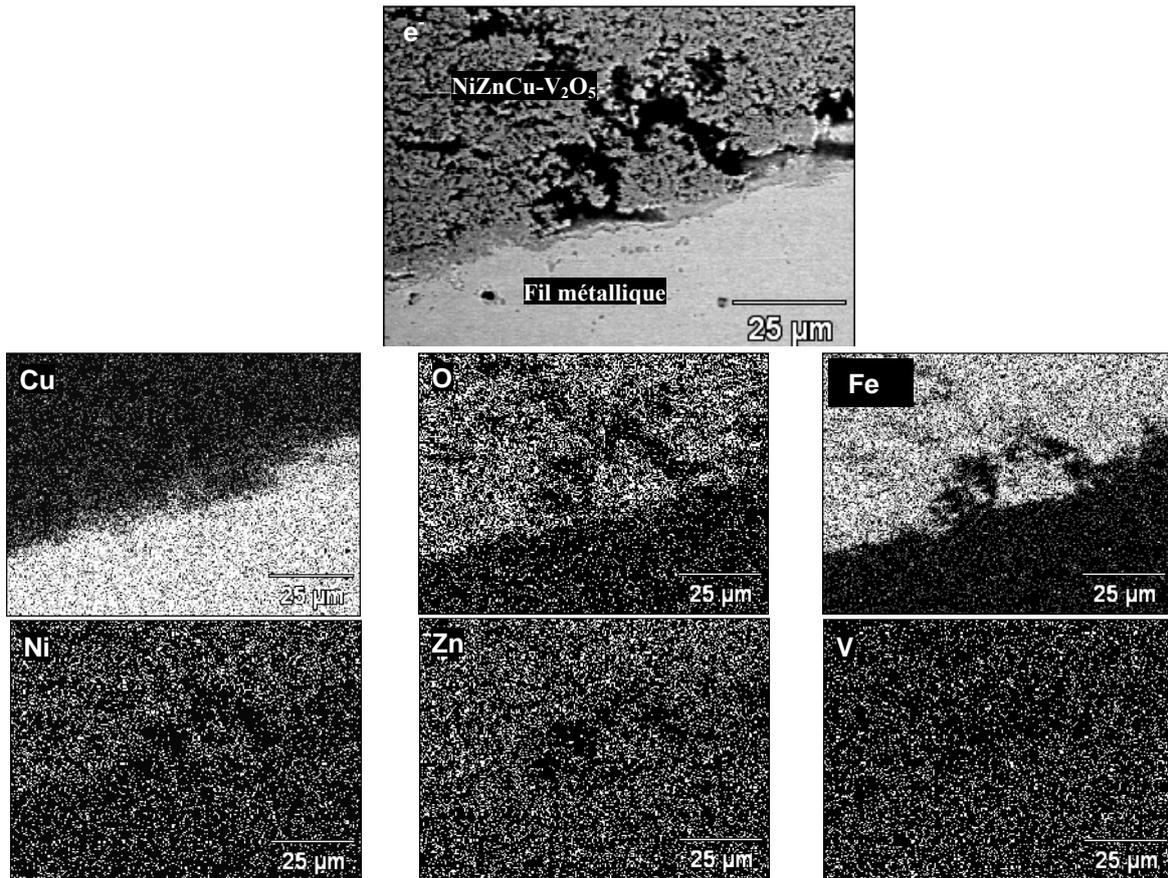


Figure 4-41 : Analyses EDS sur la zone interfaciale « ferrite NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / fil Cu » (e, Cu, O, Ni, Zn, V).

Des analyses EDS complémentaires effectuées sur le fil de cuivre utilisé ont conclu à l'absence totale de nickel et de zinc, ce qui prouve bien qu'il y a bien eu diffusion pendant le frittage. Comme pour le cofrittage sous air avec l'argent, il semble que le vanadium soit responsable de la forte interaction chimique entre le ferrite et le cuivre métallique. Les perspectives seraient le cofrittage avec le ferrite sans vanadium et à plus haute température.

### 332. Sous forme massive

En raison des problèmes de diffusion avec le vanadium, nous avons décidé d'étudier le comportement du ferrite NiZnCu avec ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiZnCu-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec les encres d'argent. Par manque de temps, le matériau n'a pu être étudié sous forme de bandes coulées. Le ferrite, pressé sous forme de tores ( $h = 4,8$  mm,  $\phi_i = 3,4$  mm et  $\phi_e = 6,6$  mm) par pressage axial a été métallisé avec les encres d'argent Dupont (réf. 6142D). Le Tableau 4-16 présente les propriétés magnétiques obtenues pour le ferrite NiZnCu avec ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cofritté avec de l'argent ou non. Pour comparaison, les résultats obtenus sur un ferrite sans ajout (NiZnCu) et avec ajout de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NiZnCu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ont été reportés.

Sans ajout, le ferrite présente une bonne densification et de bonnes propriétés magnétiques après frittage pendant 2 heures à 940°C.

Le ferrite avec ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fritté pendant 2 heures à 880°C présente des pertes en puissance élevées (640 mW/cm<sup>3</sup>) comparé au matériau sans fondant (290 mW/cm<sup>3</sup>). D'après les micrographies, les pertes seraient occasionnées par un grossissement exagéré des grains. Les conditions de frittage (durée et température) ont fait l'objet d'une optimisation. Ainsi, en réduisant la durée de palier à 25 minutes et en augmentant légèrement la température (880 et 890°C), le matériau est dense, la croissance des grains et le risque de diffusion entre le fondant et l'argent sont limités. Des pertes plus faibles sont alors obtenues : 500 mW/cm<sup>3</sup> quand la durée de palier est réduite contre 640 mW/cm<sup>3</sup>. Le cofrittage avec l'argent fait augmenter légèrement les pertes, ce qui laisse supposer une interaction limitée entre l'argent et le ferrite.

Pour les compositions au vanadium, le ferrite non cofritté présente une faible densité expliquant les pertes élevées observées. Pour les cofritrages avec l'argent, le matériau est poreux, la perméabilité a chuté et la mesure des pertes n'a pas été possible.

cofrittage Ag	NiZnCu	NiZnCu-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NiZnCu-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	non	non	non	oui	non	oui
Frittage sous air	940°C - 2 h	880°C - 2 h	890°C - 25 min		890°C - 25 min	
d (g.cm <sup>-3</sup> )	5,00	5,05	4,85	4,75	4,55	4,15
μ <sup>2</sup> <sub>1MHz</sub>	305	205	150	130	200	60
Fr (MHz)	20,6	30,5	36,5	42	9,15	31,5
μ <sup>2</sup> .Fr (GHz)	6,15	6,15	5,5	5,3	1,85	1,8
Pertes (mW/cm <sup>3</sup> ) 1,5 MHz 25 MT	290	640	500	580	710	NM

Tableau 4-16 : Propriétés magnétiques obtenues pour trois compositions de ferrite cofrittées ou non avec de l'argent. (NM : Non Mesurable).

### 34. Développement d'une encre diélectrique de type Cu<sub>Ag</sub>-ANT par Via Electronic et HITK

Des travaux complémentaires ont été effectués en partenariat avec Via Electronic, une société allemande et HITK, un Institut de recherches allemand dans le cadre du projet PIDEA Pacific Boat. Le but est d'intégrer des condensateurs de découplage donc d'avoir des capacités élevées dans les structures LTCC.

Dans le *chapitre 1-paragraphe 121*, nous avons cité la technique dite « high K print » pour augmenter la capacité des condensateurs. Cette méthode permet d'obtenir des épaisseurs plus faibles que dans le cas des bandes à partir d'un dépôt d'encre diélectrique par sérigraphie. Nous avons donc appliqué cette technique à un matériau de type ANT.

La préparation de la poudre a été confiée à TRT, l'encre a été développée par HITK et Via Electronic s'est chargé du cofrittage. Nous n'avons pas d'informations quant à la formulation des encres préparées par HITK.

### 341. Synthèse et caractérisation de la poudre

La composition suivante a été synthétisée :  $\text{Ag}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  (notée  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ ), sélectionnée pour sa densification à basse température et ses bonnes propriétés diélectriques (*chapitre 2-paragraphe 321*). La composition a été préparée en utilisant la méthode de réaction à l'état solide à partir des matières premières présentées dans le *chapitre 1-paragraphe 311*. Les différentes étapes de préparation sont résumées sur la Figure 4-42.

Après un second broyage par attrition, la surface spécifique de la poudre est de  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . La densité et les propriétés diélectriques à 2,25 GHz après un frittage à  $880^\circ\text{C}$  sous air et  $915^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  sont résumées dans le Tableau 4-17. La surface spécifique élevée obtenue peut être critique pour le développement des encres. Un recuit à  $775^\circ\text{C}$  a donc été effectué sur une partie du lot pour faire croître les grains et passer d'une surface spécifique de  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

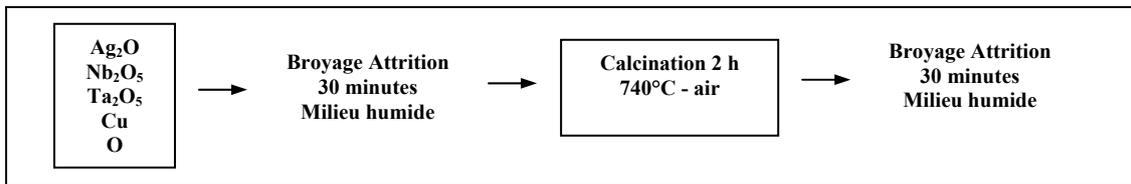


Figure 4-42 : Etapes de préparation du matériau de type  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ .

Composition Visée	Conditions de frittage	d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\epsilon_r$ @ 2.25 GHz	$Q_e \cdot F$ (GHz)
$\text{Ag}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ( $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ )	$880^\circ\text{C}$ - 2h - air	7,55	400	450
	$915^\circ\text{C}$ - 2h - $\text{O}_2$	7.6	395	495

Tableau 4-17 : Densité et propriétés diélectriques pour la composition  $\text{Ag}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  utilisée pour la réalisation des encres.

Les encres ont été synthétisées à partir des trois lots de poudre présentés en Tableau 4-18. Le premier lot est constitué de  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ , le second lot est composé d'un mélange 50 % en poids de  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$  et 50 % en poids de  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$  recuit. Le troisième lot est identique au second lot avec ajout de 0,5 % en poids de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fondant utilisé pour diminuer la température de frittage.

Lots	Compositions	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1 <sup>er</sup>	$\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$	2,5
2 <sup>ème</sup>	50% poids $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ + 50% poids $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ recuit à $775^\circ\text{C}$	2,5 - 1,4
3 <sup>ème</sup>	50% poids $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ + 50% poids $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ recuit à $775^\circ\text{C}$ + 0,5 % poids de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	2,5 - 1,4

Tableau 4-18 : Formulations utilisées pour la synthèse des encres.

### 342. Développement d'encres de type $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$ par HITK

Les encres sont préparées à partir de la poudre de  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$  et d'un mélange de produits organiques en quantités bien définies et qui dépendent de la surface spécifique et de la morphologie de la poudre. La Figure 4-43 est un schéma illustrant les étapes de préparation des encres de type  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$  suivis par HITK. La poudre de  $\text{Cu}_{\text{Ag}}\text{-ANT}$  avec les solvants et les additifs étaient mélangés et dispersés. Le solvant dissout était alors ajouté. Après homogénéisation et dégazage, la viscosité était ajustée. Une fois l'encre préparée, on procède à l'étape de sérigraphie sur les substrats LTCC.

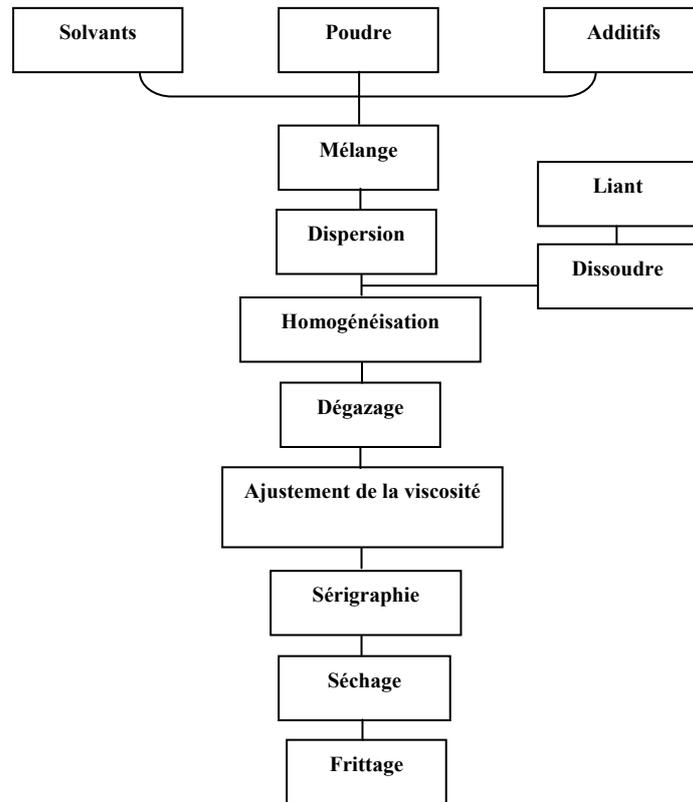


Figure 4-43 : Etapes de la synthèse des encres de Cu<sub>Ag</sub>-ANT par HITK.

### 343. Réalisation des empilements par Via Electronic

Les empilements ont été réalisés en déposant successivement sur un substrat LTCC une première métallisation (notée électrode bas), le matériau Cu<sub>Ag</sub>-ANT puis une seconde métallisation (notée électrode haut) (Figure 4-44). L'alumine Dupont « DP 951 » a été choisi comme substrat LTCC. L'or, l'argent et des alliages à base d'argent/palladium et argent/platine ont été utilisés comme métallisation.

Au niveau du diélectrique, le cofrittage et le postfrittage des encres de Cu<sub>Ag</sub>-ANT étaient envisagés (Figure 4-45). L'épaisseur obtenue après frittage est de l'ordre de 20 µm, soit une épaisseur 4 fois plus faible comparée aux bandes frittées. A partir des empilements, des mesures de capacité ont ainsi pu être effectuées. Le Tableau 4-19 présente les résultats pour chacune des configurations envisagées. Pour référence, de la poudre de Cu<sub>Ag</sub>-ANT a été pressée puis frittée à 910°C pendant 2 h sous air. Après métallisation à l'or, le matériau présente une permittivité d'environ 325, légèrement inférieure à la valeur attendue, estimée à 400 pour un frittage à 880°C sous air pendant 2 heures.

Pour les empilements cofrittés ou postfrittés, la valeur de permittivité est nettement plus faible, ceci en raison d'une faible densification du matériau Cu<sub>Ag</sub>-ANT. L'ajout de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'améliore pas les valeurs de capacité (lot 3). De plus, des problèmes de déformations entre les matériaux Cu<sub>Ag</sub>-ANT et DP 951 sont à déplorer (Figure 4-46). On constate un problème de compatibilité entre le matériau Cu<sub>Ag</sub>-ANT et les métallisations accompagnée d'une faible adhésion avec les électrodes d'argent, argent / platine et argent/palladium (Figure 4-47).

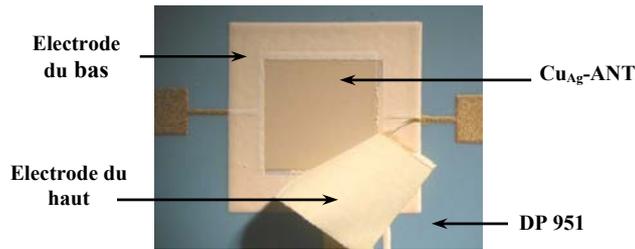


Figure 4-44 : Modèle d'empilement réalisé.

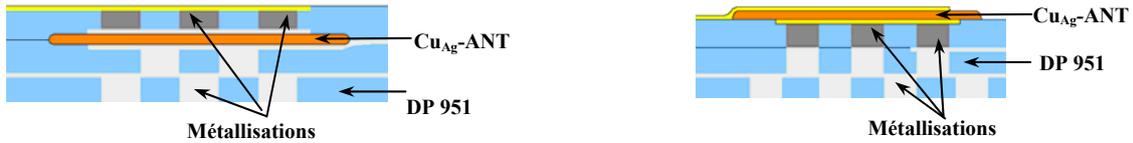


Figure 4-45 : Configurations envisagées pour l'insertion du diélectrique dans la structure LTCC : (à gauche) configuration cofrittée - (à droite) configuration postfrittée.

Lots	Configurations	Cu <sub>Ag</sub> -ANT		Electrodes			ε <sub>r</sub>	Remarques
		Epaisseur frittée (μm)	Frittage 2h - air	Bas	haut	Frittage air		
/	massif	/	910°C	Au	Au	850°C	~325	
	cofrittage	~10	900°C	Ag	Ag	/	/	Court-circuit
	Postfrittage	20	920°C	Au	Au	850-865°C	/	Décollement
1	Postfrittage	20	920°C	Au	Ag/Pt	850-865°C	/	électrodes du haut (Figure 4-47)
	Postfrittage	20	920°C	Au	Ag/Pd	850-865°C	/	
	Postfrittage	10-30	910°C	Ag/Pd	Au	850°C	~95	Sérigraphie manuelle
	Postfrittage	10-30	910°C	Ag/Pd	Ag/Pd	850°C	~40	Sérigraphie manuelle
2	cofrittage	40	850°C	Ag	Ag	/	25	déformation
	cofrittage	30	850°C	Ag	Ag	/	faible	
3	postfrittage	50	865°C	AgPd	Au	900°C - 1 h	50	

Tableau 4-19 : Valeurs de permittivité obtenues pour les cofrittages.

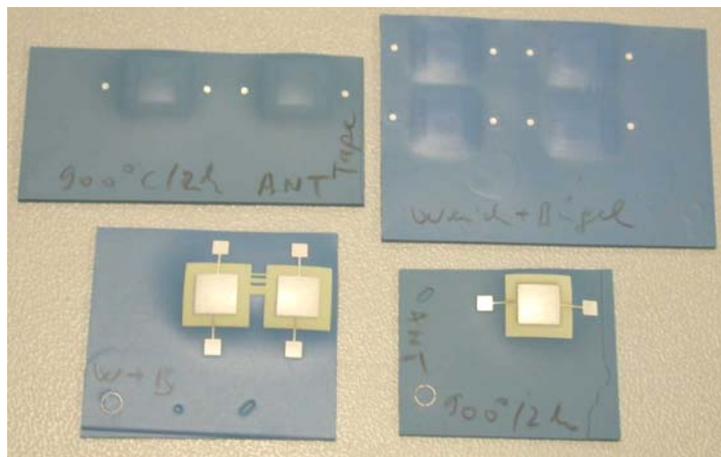


Figure 4-46 : Déformations observées sur les empilements d'encres de Cu<sub>Ag</sub>-ANT et d'argent sur du LTCC.

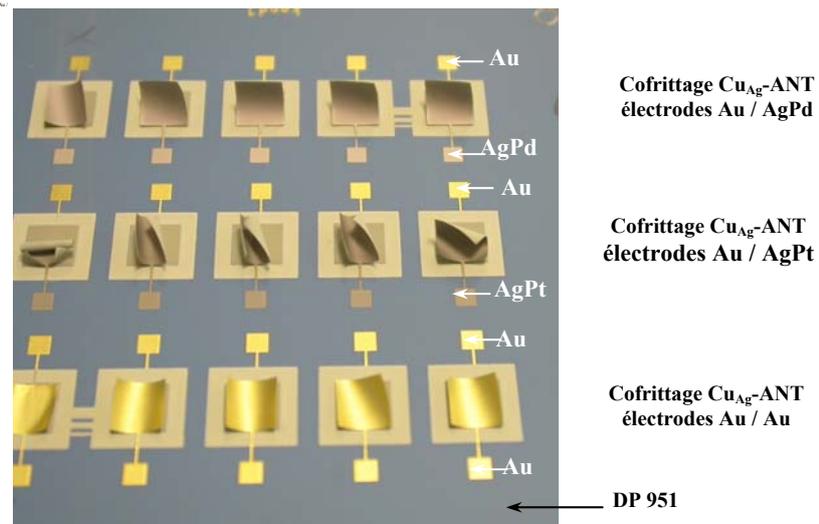


Figure 4-47 : Cofrittage du matériau  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT avec électrodes :  
(en haut) électrodes Au/AgPd - (au milieu) Au/AgPt - (en bas) Au/Au.

## 4. Conclusion

Des bandes coulées de céramiques diélectriques et magnétiques ont été réalisées à partir de l'optimisation de compositions originales :

- des solutions solides ANT avec ajout de cuivre pour la réalisation de condensateurs de filtrage et/ou de découplage,
- des ferrites spinelles NiZnCu substitués par le cobalt et associés à un oxyde fondant comme aide au frittage (oxyde de vanadium ou de bismuth) pour la réalisation d'inductances et de transformateurs de puissance.

Des essais de cofrittage de ces bandes avec des bandes commerciales de diélectrique faible K (Dupont DP 951) et des encres d'argent pour sérigraphie ont été menés à partir d'empilements multicouches.

L'influence du nombre de couches, de leurs caractéristiques (coefficient de retrait et de dilatation) et de la symétrie des empilements a été étudiée. Lorsque les empilements sont asymétriques et lorsque les couches ne présentent pas les mêmes caractéristiques de retrait et de coefficient de dilatation, des déformations et des failles apparaissent. Par contre, des empilements symétriques conduisent à des structures qui restent planes et sans failles, même lorsque les frittages se déroulent à des vitesses différentes et sur des plages de températures différentes.

Ainsi, il a été possible de cofritter des bandes d'ANT avec ajout de cuivre (ANT-CuO) avec des bandes DP 951 et des couches sérigraphiées d'argent. L'interdiffusion de l'argent avec l'ANT reste très limitée, non observable par EDS, et ne dégrade pas les propriétés diélectriques. Le matériau ANT-CuO est donc un bon candidat pour l'intégration de diélectrique à forte permittivité dans les structures LTCC.

Des encres diélectriques ont également été réalisées et déposées par sérigraphie dans le cadre du contrat Européen Pacific Boat par nos partenaires allemands HITK et Via-electronic. Faute de temps, il n'a pas été possible d'obtenir des densifications suffisantes et les essais de cofrittage se sont révélés problématiques. Une étude spécifique sur l'optimisation de l'encre sera donc nécessaire pour la réalisation de couches de  $\text{Cu}_{\text{Ag}}$ -ANT de faible épaisseur.

Concernant les matériaux magnétiques, des bandes ont été réalisées à partir de ferrite NiZnCu substitué par le cobalt et associé à des oxydes de vanadium et de bismuth. L'oxyde de vanadium permet de réduire de façon notable la température de frittage du ferrite mais présente une réactivité chimique importante avec l'argent et le matériau commercial de Dupont. Nous avons donc reconsidéré l'oxyde de bismuth dont l'effet sur l'abaissement de la température de frittage semblait moins prometteur. A partir d'une technique de mélange à sec originale, il a été possible de diminuer suffisamment la température de frittage et de cofritter avec la DP 951 et l'argent tout en conservant des propriétés magnétiques (perméabilité et pertes totales) satisfaisantes.

## 5. Références bibliographiques

- [bar] **S. Barth, F. Berchtold, E. Müller, J. Mürbe, J. Töpfer**, *Low sintering Ni-Cu-Zn ferrite tapes for LTCC integrated inductors*, Proceedings of CICMT 2005.
- [cen] **Site du centre de transfert de technologies céramiques :**  
<http://www.ceramic-center.com>.
- [che] **L.S. Chen, C.S. Hsi, S.L. Fu, J.Y. Lin**, *Co-sintering of Ni-Zn-Cu ferrite with low-temperature cofired ceramic substrates*, JJAP, vol 39, pp 150-154 (2000).
- [cho] **Y.J Choi, J.H Park, W.J. Ko, I.S. Hwang, J.H. Park, J.G. Park**, *Co-firing and shrinkage matching in low and middle permittivity dielectric compositions for a low temperature co-fired ceramics system*, J. Am. Ceram. Soc., 89 [2] 562-567 (2006).
- [dug] **S. Duguey, R. Lebourgeois, J.M. Heintz**, *Sintering of high K LTCC compatible dielectrics*, Materials science forum vols 534-536, 1501-1504 (2007).
- [dup] **Site de Dupont :** <http://www2.dupont.com>.
- [fei1] **A.H. Feingold, R.L. Walhers, C.Y.D Huang and S.J. Stein**, *Capacitor and inductor compositions for buried components*, IMAPS 2002.
- [fei2] **A.H. Feingold, M. Heinz, R.L. Walhers**, *Compliant dielectric and magnetic materials for buried components*, IMAPS 2002.
- [fei3] **A.H. Feingold, M. Heinz, R.L. Walhers and M.A. Stein**, *Materials for capacitive and inductive components integrated with commercially available LTCC systems*, IMAPS 2003.
- [han] *Handbook of chemistry and physics*, 66<sup>th</sup> edition, CRC press (1985-1986).
- [hsu1] **J.Y. Hsu, W.S. Ko, H.D. Shen et C.J. Chen**, *Low temperature fired NiCuZn ferrite*, IEEE Transactions on magnetics, vol.30, n°6 (1994).
- [mis] **R.E. Mistler, E.R. Twiname**, *Tape casting theory and practice*, The American Ceramic Society 2000.
- [mor1] **A. Morell, F. Bernard, J.L. Valard, M. Paté, J.P. Ganne**, *Assistance du LCR auprès de SOREP-ERULEC au développement de la technologie LTCC*, Rapport intermédiaire interne Thales, Mars 2001.
- [mor2] **A. Morell, M. Paté**, *Silver diffusion analysis by XRD ad EDS in LTCC dielectric tapes*, Am. Ceram. Society - Electronic division, Oralando, oct. 2003.
- [rab] **T. Rabe, W.A. Schiller, T. Hochheimer, C. Modes & A. Kipka**, *Zero shrinkage of LTCC by self-constrained sintering*, J. Appl. Ceram. Technol., 2 [5] 374-382 (2005).
- [sto] **E.M. Stouffer, R.R. Draudt, J.F. Knaak, M.S. Chan**, *Stack emissions from green tape firing and thick film pastes drying and firing*, Du Pont Electronics Applied Technology Report, (déc 1991).
- [twi1] **E.R. Twiname, G.L. Messing, C.A. Randall**, *Embedding a passive material layer in low temperature cofired packaging*, International Microelectronics and packaging society, Volume 24, Number 2, Second quarter, (2001).
- [wah1] **R.L. Wahlers, S.J. Stein, C.Y.D Huang, M.R. Heinz and A.H. Feingold**, *Lead-free multilayer dielectric system for telecommunications*, ACERS 2001.
- [wah2] **R.L. Wahlers, C.Y.D Huang, M.R. Heinz and A.H. Feingold**, *Low profile LTCC transformers*, IMAPS 2002.
- [wah3] **R.L. Wahlers, M. Heinz and A.H. Feingold**, *Lead free dielectric and magnetic materials for integrated passives*, ESC 2003.

- [yam1] **S. Yamanaka, G. Maruyama, T. Veyama**, *The thermal decomposition of polyvinylbutyral/PLZT, PMN dielectric powder composite*, Revue Nippon Seramikkusu kyokai gakujutsu ronbunshi, vol 100, n°5, pp 657-662, (1992).
- [yam2] **T. Yamaguchi, Y. Irisawa, K. Hoshi, H. Kishi**, *Effect of coefficient of linear expansion on crack generation in cofired magnetic and dielectric materials*, Proceedings of the Eighth International Conference on ferrites ICF8, 2000, Kyoto.



## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de synthétiser des matériaux diélectriques et magnétiques à basse température de frittage pour intégrer dans des structures de type LTCC. Une fois les deux matériaux optimisés, le cofrittage avec le matériau LTCC et les métallisations a pu être considéré.

Pour le matériau diélectrique, une valeur élevée de permittivité, une stabilité en température ainsi que des pertes diélectriques faibles jusqu'à 3 GHz étaient requises. L'étude a porté sur le système  $\text{Ag}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$  (ANT) qui présente un bon compromis entre une permittivité relative élevée et des pertes diélectriques faibles permettant ainsi la réalisation de condensateurs de filtrage et de découplage. Cependant, avant d'envisager l'intégration du matériau dans des structures LTCC, il a fallu étudier d'une part l'abaissement de sa température de frittage et d'autre part la stabilisation de la permittivité avec la température. En effet, les matériaux de type ANT requièrent des températures de frittage relativement élevées ( $> 1200^\circ\text{C}$ ) et présentent de fortes valeurs de  $\tau_\epsilon$ . Des ajouts d'oxyde de cuivre (0,037 atomes par formule) avant et après chamottage ont permis d'obtenir des matériaux denses à  $880^\circ\text{C}$  sous air et  $915^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ . Les compositions pour lesquelles le cuivre se substitue à l'argent présente les pertes diélectriques les plus faibles ( $\epsilon' = 405$ ,  $Q_\epsilon \cdot f = 585$  GHz à 1,6 GHz après frittage à  $880^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous air et  $\epsilon' = 425$ ,  $Q_\epsilon \cdot f = 680$  GHz à 1,6 GHz après frittage à  $915^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous  $\text{O}_2$ ). Des analyses EDS et DRX ont révélé la présence d'argent métallique entre les grains d'ANT et l'on pense qu'il est à l'origine des pertes diélectriques. Les analyses EDS effectuées après attaque thermique ont montré également la présence de cuivre aux joints de grains alors que sur le même échantillon poli, la répartition du cuivre était homogène, ce qui prouve le caractère très mobile de cet élément. Les ajouts cumulés cuivre-vanadium ont un effet spectaculaire sur l'abaissement de la température de frittage. Un taux de 0,3 % en poids permet de former la phase dès  $590^\circ\text{C}$  et de fritter à très basses températures ( $800^\circ\text{C}$  sous air et  $820^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ ) en conservant des propriétés diélectriques correctes ( $\epsilon' = 390$ ,  $Q_\epsilon \cdot f = 300$  GHz à 1,5 GHz pour le frittage sous air et  $\epsilon' = 530$ ,  $Q_\epsilon \cdot f = 500$  GHz à 1,5 GHz pour le frittage sous  $\text{O}_2$ ). Etant donné les effets très marqués sur l'abaissement de la température de frittage, il serait intéressant d'étudier des taux d'oxyde de vanadium plus faibles.

Les valeurs élevées de  $\tau_\epsilon$  ( $> \pm 1200$  ppm/ $^\circ\text{C}$ ) rendent impossible l'utilisation du matériau ANT comme condensateur de filtrage. La stabilisation de la permittivité en température a été étudiée par le biais des matériaux composites ANT 31 / ANT 13 avec ajout de  $\text{CuO}$ . Cette étude s'est avérée très concluante, les valeurs de  $\tau_\epsilon$  ont été abaissées à 110 ppm/ $^\circ$  entre  $-25$  et  $+150^\circ\text{C}$  tout en conservant des propriétés satisfaisantes à 1,5 GHz, une permittivité de 380 et un produit  $Q_\epsilon \cdot f$  de 370 GHz. Notons que ces performances peuvent être améliorées compte-tenu du fait que les ANT 13 et 31 utilisés pour cette optimisation n'étaient pas complètement optimisés. Le mode de préparation influe énormément sur les problèmes de diffusion et sur les valeurs de  $\tau_\epsilon$ . Jusqu'à présent, les essais n'ont été réalisés que sur le matériau massif. On envisage également le cofrittage de bandes coulées des matériaux Cu-ANT 13 et Cu-ANT 31, ce qui devrait limiter encore les problèmes de diffusion.

Concernant le matériau magnétique, une perméabilité élevée, de faibles pertes en puissance à haute fréquence et à température élevée ( $< 100^\circ\text{C}$ ) étaient requises. Le ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0,23}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,02}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_3$  permet d'allier une perméabilité et une température de Curie élevées ainsi que des pertes faibles en puissance. Cependant, la température de frittage reste problématique pour l'intégration dans les structures de type LTCC. Celle-ci a pu être abaissée grâce à des ajouts appropriés de fondants et en considérant une sous-stœchiométrie en fer. Contrairement aux ajouts de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ , les ajouts de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  permettent d'abaisser la température de frittage du ferrite, avec un effet plus marqué pour les ajouts effectués en milieu sec qu'en milieu humide. Des problèmes de dissolution dans l'eau peuvent être la cause de la perte de fondants avec également des problèmes d'inhomogénéité liés à la décantation pendant l'étuvage. Ainsi, des ajouts respectifs de 0,6 et 0,2 % en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  réalisés en milieu sec ont permis des densifications à  $835$  et  $880^\circ\text{C}$  sous air, tout en conservant des propriétés magnétiques satisfaisantes. En réduisant la durée du palier de frittage, les pertes totales peuvent être améliorées, ainsi le matériau avec ajout d'oxyde de bismuth fritté à  $900^\circ\text{C}$  pendant 25 min présente une perméabilité à 1 MHz de 195, un produit  $\mu \cdot f$  de 6,2 GHz et des pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT de  $355 \text{ mW/cm}^3$ . Une perméabilité à 1 MHz de 230, un produit  $\mu \cdot f$  de 5,5 GHz et des pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT de  $550 \text{ mW/cm}^3$  sont obtenus pour le matériau avec ajout d'oxyde de vanadium fritté à  $835^\circ\text{C}$  pendant 1 heure sous air. Rappelons qu'un ferrite NiZn dans l'état de l'art présentant la même perméabilité a des pertes 2 à 3 fois plus élevées et une température de frittage située au-delà de  $1200^\circ\text{C}$ .

Une fois les températures de frittage des matériaux diélectriques et magnétiques abaissées, le cofrittage de ces matériaux avec le diélectrique faible K de Dupont et les métallisations à l'argent sérigraphié a pu être envisagé. Des analyses thermomécaniques ont montré que la densification du matériau faible K était un peu plus rapide que celle des matériaux diélectriques et magnétiques mis au point.

Les cofritrages des bandes coulées du matériau fort K avec le diélectrique faible K et les métallisations à l'argent réalisés sous air sont prometteurs. Les mesures diélectriques ainsi que les analyses EDS ont montré une interdiffusion très réduite. De plus, les empilements après cofrittage ne présentent pas de problèmes de déformations, de délaminations ni de fissurations à condition de réaliser des empilements symétriques. Le matériau diélectrique de type ANT avec ajout de CuO semble donc un bon candidat pour intégrer des constituants dans des structures de type LTCC.

Le cofrittage de bandes coulées de ferrites  $\text{NiZnCu-V}_2\text{O}_5$  avec le diélectrique faible K est problématique, les éléments plomb et vanadium diffusent dans les deux couches. La forte réaction chimique entre l'argent et l'oxyde de vanadium semble être la cause des problèmes de diffusion. Il serait intéressant d'étudier le cofrittage du ferrite  $\text{NiZnCu-V}_2\text{O}_5$  avec des électrodes en or et voir si les problèmes de diffusion persistent.

Les cofritrages du ferrite  $\text{NiZnCu-Bi}_2\text{O}_3$  avec des électrodes d'argent ont été très encourageants. Après optimisation des conditions de frittage, le matériau cofritté présentait une perméabilité satisfaisante ainsi que des pertes totales légèrement plus élevées que le ferrite sans métallisation, laissant présager une diffusion limitée entre l'argent et le bismuth.

Les travaux effectués en partenariat avec Via electronic et HITK concernaient l'élaboration du diélectrique ANT avec ajout de CuO sous forme d'encre. Les premiers essais ont révélé des problèmes de densification du matériau. Par ailleurs, des problèmes de déformations avec l'alumine « DP 951 » et une faible adhésion avec les électrodes d'argent, argent/platine et argent/palladium étaient à déplorer. Ces problèmes semblent être liés à des difficultés d'optimisation des encres diélectriques.

Pour finir, les matériaux diélectriques et magnétiques mis au point dans le cadre de ce travail de thèse ouvrent de réelles perspectives d'intégration de fonctions passives plus ou moins complexe dans les circuits céramiques multicouches.



## ANNEXES

<b>Annexe A : Les composants passifs .....</b>	<b>180</b>
<b>1. Généralités .....</b>	<b>180</b>
11. Le condensateur.....	181
111. Définition .....	181
112. Caractéristiques .....	181
113. Types de condensateur .....	182
114. Les principales fonctions.....	183
12. Les inductances en Electronique de Puissance .....	184
121. Définition .....	184
122. Les familles d'inductances .....	184
1221. Les inductances de convertisseur .....	184
1222. L'inductance de filtrage .....	184
1223. L'inductance saturable .....	185
13. Les transformateurs en Electronique de Puissance .....	185
131. Définition .....	185
132. Les familles de transformateurs .....	185
<b>2. Références bibliographiques .....</b>	<b>185</b>
<b>Annexe B : Les matériaux LTCC disponibles sur le marché .....</b>	<b>186</b>
<b>1. Les substrats LTCC : diélectriques à faible K .....</b>	<b>186</b>
11. Fabricants américains.....	186
12. Fabricants allemands .....	187
13. Fabricants japonais.....	187
<b>2. Les diélectriques à fort K.....</b>	<b>187</b>
<b>3. Les magnétiques .....</b>	<b>188</b>
<b>4. Références bibliographiques .....</b>	<b>188</b>
<b>Annexe C : Le Procédé de synthèse des céramiques.....</b>	<b>190</b>
<b>1. Généralités .....</b>	<b>190</b>
<b>2. Préparation de la poudre .....</b>	<b>192</b>
21. Pesée des matières premières .....	192
22. Premier broyage en milieu humide .....	192
23. Chamottage.....	193
24. Second broyage .....	194
<b>3. Mise en forme de la poudre .....</b>	<b>194</b>
<b>4. Frittage .....</b>	<b>195</b>

<b><i>Annexe D : Les analyses physico-chimiques.....</i></b>	<b>198</b>
<b>1. Densité et analyses morphologiques .....</b>	<b>198</b>
11. Densité.....	198
12. Surface spécifique : BET.....	198
<b>2. Analyses thermiques .....</b>	<b>199</b>
21. Analyses Thermodifférentielle / Thermogravimétrie (ATD / ATG) .....	199
22. Analyse Thermomécanique (TMA) .....	200
221. Etude du retrait pendant le frittage .....	200
222. Détermination du coefficient de dilatation thermique (CTE) .....	200
<b>3. Analyses structurales et microstructurales.....</b>	<b>201</b>
31. Diffraction des rayons X (DRX) .....	201
32. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à sélection d'énergies (EDS).....	202
<b><i>Annexe E : Les méthodes de mesure .....</i></b>	<b>204</b>
<b>1. Mesures spécifiques aux diélectriques.....</b>	<b>204</b>
11. Mesure de la permittivité et des pertes diélectriques en hyperfréquence.....	204
12. Mesure de la permittivité en fonction de la température.....	206
<b>2. Mesures spécifiques aux ferrites .....</b>	<b>207</b>
21. Mesure de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence .....	207
22. Mesure de la perméabilité initiale complexe en fonction de la température.....	208
23. Mesure des pertes totales.....	209
<b>3. Références bibliographiques .....</b>	<b>210</b>

## Annexe A : Les composants passifs

Cette première annexe est consacrée à la description des trois composants passifs que l'on cherche à intégrer dans les structures LTCC : condensateurs, inductances et transformateurs. Le premier nécessite l'utilisation d'un matériau diélectrique alors que les deux autres font intervenir un matériau magnétique.

Les résistances, qui font également partie des composants passifs, ne sont pas abordées dans cette annexe. Leur intégration dans les structures LTCC n'ayant que peu d'intérêt en raison de leur taille déjà réduite.

### 1. Généralités

Les composants pour l'électronique sont classés en deux catégories, les composants actifs et passifs. Les chiffres d'affaires de chacune des deux catégories sont sensiblement les mêmes. Le domaine des composants passifs est essentiellement celui des composants d'interconnexion, d'encapsulation, des condensateurs, des matériaux piézoélectriques ou magnétiques, des résistances linéaires et non linéaires, de la connectique, etc.

La plupart des fonctions assurées par les composants passifs sont rassemblées dans le Tableau A-1 :

Fonction électronique	Composant
Interconnexion	Circuits imprimés
	Circuits hybrides
Connexion	Interconnexion pour circuits intégrés
Capacitive	Connecteurs, relais
Résistive	Condensateurs
	Résistances
	Lignes à retard
Inductive	Potentiomètres
	Inductances
	Transformateurs
Protection, régulation	Alimentations à découpage
	Thermistances
	Varistances

Tableau A-1 : Exemples de fonctions assurées par les composants passifs.

De nombreux composants sont concernés par ces fonctions et sont réalisés par une technologie céramique (Tableau A-1).

L'évolution technologique de ces trois composants est liée actuellement à un besoin de miniaturisation, particulièrement observé dans les applications de télécommunications, aéroportées et grands publics.

## 11. Le condensateur

### 111. Définition

La fonction essentielle d'un condensateur est d'emmagasiner une charge électrique aux deux bornes des armatures conductrices séparées par un milieu isolant appelé diélectrique (Figure A-1). La nature du diélectrique ainsi que la forme des armatures conduisent à trois principaux groupes de condensateurs : céramiques, films plastiques et électrochimiques.

Dans le condensateur céramique, le diélectrique est un matériau inorganique fritté à haute température, généralement de structure perovskite.

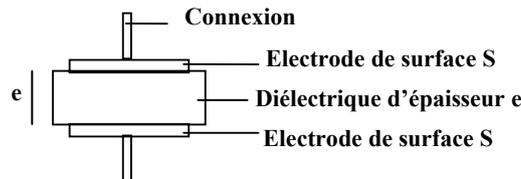


Figure A-1 : Schéma d'un condensateur.

Un condensateur est caractérisé par sa capacité qui est donnée par :  $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e}$

Avec  $\epsilon_r$ , la permittivité relative du matériau par rapport au vide.

$\epsilon_0$ , la permittivité du vide =  $\frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$  F/m.

S, la surface des électrodes en  $m^2$ .

e, l'épaisseur du diélectrique en m.

### 112. Caractéristiques

Le condensateur se caractérise par six grandeurs physiques : sa capacité, ses pertes, sa tangente de l'angle de pertes, sa résistance d'isolement, sa fréquence de résonance et sa rigidité électrique.

La **capacité** d'un condensateur est définie par le rapport de la charge électrique Q emmagasinée à la tension V appliquée entre ses armatures :  $C(F) = \frac{Q(C)}{V(V)}$ .

Les gammes de capacité couvertes par les condensateurs céramiques sont entre 1 pF et 1 nF pour le condensateur de type I et entre 1 nF et 100 nF pour le condensateur de type II. Ces deux types de condensateur seront définis dans le *paragraphe 113*.

Les **pertes** du condensateur proviennent de la résistance des armatures et des connexions, du diélectrique lui-même et de sa résistance d'isolement. Elles sont fonction de la fréquence, de la température et de la tension de fonctionnement.

La **tangente de l'angle de pertes** ( $\tan\delta_\epsilon$ ) qui est définie par le rapport du courant actif au courant réactif dans le cas où on applique une tension sinusoïdale aux bornes du condensateur. A haute fréquence, on préfère la notion de facteur de qualité  $Q_\epsilon$ , qui est inversement proportionnel à la tangente de l'angle de pertes et qui est le rapport de l'énergie stockée sur l'énergie dissipée ( $Q_\epsilon = 1/\tan\delta_\epsilon$ ).

La **résistance d'isolement** d'un condensateur trouve son origine dans l'imperfection de son isolant qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle est fonction de la température, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Suivant la nature du diélectrique, la valeur de la résistance d'isolement varie entre 1 et  $10^4 \text{ G}\Omega$ .

La **fréquence de résonance** d'un condensateur correspond à la fréquence à laquelle la réactance capacitive est égale à la réactance inductive. Autrement dit, le condensateur n'a plus de réactance et se comporte comme une résistance pure. La fréquence de résonance correspond à la fréquence supérieure d'utilisation du condensateur et au-delà, le matériau devient inductif. La fréquence de résonance est fonction de la nature du diélectrique et de la valeur d'inductance du condensateur, elle peut varier de quelques kilohertz à quelques dizaines de mégahertz pour les condensateurs de forte capacité.

La **rigidité électrique** traduit l'aptitude d'un isolant à résister au phénomène de claquage correspondant à la formation d'un arc entre les deux armatures à l'intérieur du diélectrique. Elle est comprise entre 1 et  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$  d'épaisseur de diélectrique. La tension de fonctionnement est limitée à environ la moitié de la valeur de la rigidité diélectrique.

### 113. Types de condensateur

Les propriétés des condensateurs céramiques sont directement liées à celles des diélectriques qui sont classés en trois groupes :

- Le diélectrique de type I possède une permittivité qui varie peu et linéairement avec la température et ne présente aucun effet non linéaire en fonction du champ électrique appliqué. Le matériau, stable dans le temps, présente des valeurs de permittivité comprises entre 10 et 100.
- Le diélectrique de type II présente un effet ferroélectrique prononcé avec des valeurs de permittivité relative pouvant atteindre 2000 à 20000 environ. A base de titanate de baryum, ces matériaux sont sensibles à la température, au champ électrique, au temps et à la pression.
- Le diélectrique de type III ou diélectrique à couche d'arrêt aux joints de grains sont des diélectriques de type I ou II dont le cœur de chaque grain est rendu semiconducteur. La région isolante se trouve localisée à la surface du grain sur une très faible épaisseur (quelques micromètres). Les permittivités apparentes du matériau peuvent atteindre 100000. Ce type de matériau n'est utilisé que pour les condensateurs monocouches.

Le Tableau A-2 présente les performances des diélectriques de type I et II. Notons que le matériau de type ANT avec des permittivités de l'ordre de 400 est intermédiaire aux diélectriques de type I et II.

Type du diélectrique	Nature de l'isolant	$\epsilon_r$	$\text{Tan } \delta_g$ (1 kHz)	$\Delta C/C$ en % [-55°C; $T_{\text{max}}$ ]	$T_{\text{max}}$ de fonctionnement	Gamme de tension (V)
Type I	Perovskite	10 à 100	10	<0,3	125	50 à 200
	BaTiO <sub>3</sub>	2000 à 4000	250	+15 à -15	125	50 à 250
Type II	BaTiO <sub>3</sub>	10000 à 20000	250	+22 à -56	85	50 à 100

Tableau A-2 : Performances des diélectriques de type I et II.

On classe également les diélectriques suivant leur coefficient de température. Les caractéristiques des 3 principales familles de diélectriques NPO, X7R et Z5U sont reportées dans le Tableau A-3.

La classification EIA (Electronic Industries Association) est cependant insuffisante pour caractériser complètement un condensateur pour lequel d'autres caractéristiques doivent être connues :

- la variation en fonction de la fréquence
- la variation en fonction de la tension
- la variation en fonction du temps
- la variation de la résistance d'isolement en fonction de la température
- la tenue en tension

Diélectrique	Type de condensateur	Températures d'utilisation (°C)	$\Delta C/C$	$\text{Tan}\delta_g (10^{-4})$	$\epsilon_r$
NPO	I	-55 à +125	$\pm 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$	<10 à 1 MHz	10 à 100
X7R	II	-55 à +125	$\pm 15 \%$	<200 à 1 kHz	2000 à 4000
Z5U	II	+10 à +85	+22 à -56 %	<300 à 1 kHz	5000 à 10000

Tableau A-3 : Caractéristiques des diélectriques NPO, X7R et Z5U.

#### 114. Les principales fonctions

Les principales fonctions assurées par les condensateurs céramiques sont les condensateurs d'accord, de découplage, de liaison, de filtrage, de compensation de température et de mémoire (RC). Le matériau de type ANT pourrait être utilisé comme condensateur de filtrage et de découplage.

Utilisé dans les circuits oscillants, les filtres ou encore les circuits à constante de temps, le condensateur d'**accord** nécessite de très faibles pertes, une grande stabilité en fonction de la température, du temps et de la tension continue appliquée. La céramique de type I répond à ces exigences.

Le condensateur de **découplage** permet la réduction ou l'élimination d'une composante alternative parasite dans un domaine de fréquence élevée. Le condensateur doit présenter une faible impédance aux fréquences d'utilisation et par suite une capacité élevée, par conséquent la céramique de type I est à proscrire.

Le condensateur de **liaison** assure la liaison entre deux points portés à des potentiels continus différents en bloquant la composante continue et en transmettant la composante alternative. Le condensateur doit supporter une tension continue et une résistance d'isolement élevée. Les céramiques de type I et II peuvent être utilisées.

Le condensateur de **filtrage** permet de réduire ou d'éliminer une composante alternative parasite de la tension continue.

Le condensateur de **compensation de température** doit présenter un coefficient de température négatif afin de compenser la dérive positive d'un composant, une inductance ferrite par exemple. Le coefficient de température doit être bien défini et stable dans le temps. La céramique de type I est donc concernée par ce type de condensateur.

Le condensateur de **mémoires (RC)** doit stocker une information sous forme d'une charge électrique. Il doit posséder une résistance d'isolement élevée et restituer dans un temps très court la charge emmagasinée ; on préférera la céramique de type I.

## 12. Les inductances en Electronique de Puissance

### 121. Définition

Les inductances permettent le stockage d'énergie sous forme magnétique et la restitution sous forme d'énergie électrique. Cette fonction intervient dans la réalisation de convertisseur, dans le filtrage et dans la réalisation d'interrupteurs magnétiques.

La tension aux bornes d'une inductance est donnée par :  $V = L \frac{di}{dt}$

et l'énergie stockée par :  $W = \frac{1}{2} Li_M^2$  avec  $i$  le courant dans l'inductance.

$i_M$  le courant maximal.

$L$  valeur de l'inductance.

### 122. Les familles d'inductances

Parmi les inductances, on trouve les inductances de convertisseur, les inductances de filtrage et les inductances saturables [bea].

#### 1221. Les inductances de convertisseur

Les inductances résonnantes et de convertisseurs à découpage font partie de cette famille.

Soumises à une forte tension alternative et parcourues par un fort courant alternatif dont la fréquence est celle du convertisseur, les inductances résonnantes constituent avec une capacité une cellule résonnante, soit série ou parallèle.

Concernant maintenant les inductances de convertisseurs à découpage, il existe trois principaux schémas (abaisseur, élévateur et inverseur) faisant intervenir des inductances en conduction discontinue et continue.

Dans le cas de la conduction discontinue, le courant s'annule dans l'inductance. Liée à l'énergie transmise, la valeur de l'inductance doit être fixée à quelques pour-cent près.

Dans le cas de la conduction continue, le courant est composé d'une composante continue et alternative. La valeur de l'inductance doit être supérieure à une valeur donnée pour limiter cette ondulation.

#### 1222. L'inductance de filtrage

On distingue deux modes de parasites à filtrer, les parasites de mode différentiel (qui se superposent au signal) et les parasites de mode commun.

Il est possible de classer les inductances de modes différentiel suivant le signal utile (continu ou alternatif) et les parasites à filtrer (basses ou hautes fréquences). On distingue donc, les inductances de mode différentiel filtrant du courant continu aux basses fréquences (jusqu'à quelques kiloHertz), les inductances de mode différentiel filtrant du courant continu aux hautes fréquences (de quelques 100 kHz jusqu'à quelques mégaHertz) et les inductances de mode différentiel filtrant un signal alternatif (presque toujours hautes fréquences).

Les inductances peuvent être réalisées avec un ou deux enroulements.

Pour filtrer les parasites de mode commun, l'inductance doit posséder deux ou trois enroulements identiques. Ce type d'inductance n'a aucun effet sur le signal utile contrairement aux inductances de mode différentiel.

### 1223. L'inductance saturable

Les inductances saturables peuvent être utilisées comme de véritables interrupteurs magnétiques en présentant une valeur très importante qui retarde ou empêche l'établissement du courant. Par contre, une fois le courant établi, le circuit magnétique est saturé et la valeur de l'inductance devient très faible (interrupteur fermé).

## 13. Les transformateurs en Electronique de Puissance

### 131. Définition

Les transformateurs permettent de transmettre une puissance électrique grâce à un couplage magnétique. La tension et le courant alternatif fournis au primaire sont transformés en une ou plusieurs tensions secondaires générées par un ou plusieurs enroulements secondaires. Cette transformation se fait à travers un circuit magnétique ; les primaires et les secondaires sont donc en général parfaitement isolés. On retrouve les transformateurs dans trois domaines : la distribution et la conversion de l'énergie, la réalisation de convertisseur et l'isolement galvanique.

### 132. Les familles de transformateurs

On distingue deux grandes familles : les transformateurs avec excitation symétrique du circuit magnétique et les transformateurs avec excitation asymétrique [bea].

Concernant la première famille, les transformateurs sont excités de telle sorte que le cycle d'hystérésis soit symétrique. Ceci peut être obtenu :

- soit avec une tension réseau alternative monophasée ou triphasée
- soit par une tension ou un courant alternatif créé par un dispositif électronique
- soit en alimentant alternativement deux demi-primaires qui créent un flux alternatif.

Pour la deuxième famille, il s'agit de transmettre une impulsion :

- soit pour l'utiliser dans un convertisseur (convertisseur forward)
- soit pour commander des interrupteurs semi-conducteurs
- soit pour en mesurer des caractéristiques (transformateur dit de courant)
- soit pour commander des tubes HF

On distingue finalement les transformateurs de commande, les transformateurs d'impulsions de puissance et les transformateurs de convertisseur.

## 2. Références bibliographiques

[bea] E. Beauclair, J.P. Delvinquier, J.P. Gros, Techniques de l'ingénieur sur les transformateurs et inductances, traité d'électronique.

## Annexe B : Les matériaux LTCC disponibles sur le marché

Cette deuxième annexe est un complément au *chapitre 1 paragraphe 223* et propose un état de l'art des matériaux LTCC disponibles sur le marché. Ces matériaux, commercialisés sous forme de bandes coulées ou d'encre, sont classés en trois catégories : les diélectriques à faible permittivité, les diélectriques à forte permittivité et les matériaux magnétiques.

La distinction entre les matériaux diélectriques, « faible K » et « fort K » est arbitraire, on appellera faibles K les matériaux présentant une permittivité relative inférieure à 16.

### 1. Les substrats LTCC : diélectriques à faible K

Parmi les fabricants de substrats LTCC à faible K, il y a les fabricants américains, Dupont Ferro et ESL, les fabricants allemands avec Heraeus et Ceramtec et les fabricants japonais avec NTK et Murata. Tous ces matériaux se présentent sous forme de bandes coulées et se distinguent par les valeurs de permittivités relatives (K), les pertes diélectriques ( $\tan\delta_e$ ) et le coefficient de dilatation thermique (CTE). Les conditions de frittage et la présence ou non de plomb sont également des critères importants.

#### 11. Fabricants américains

Fabricants Ref. matériau	Dupont		Ferro	
	DP 951	DP943	A6M	A6S
Forme	bande	bande	bande	bande
K	7,8 @ 3 GHz	7,4 @ 40 GHz	5,9 ± 0,1 (1-100 GHz)	5,9 ± 0,2 (1-100 GHz)
Tanδ <sub>e</sub>	6.10 <sup>-3</sup> @ 3 GHz	2.10 <sup>-3</sup> @ 40 GHz	< 0,2% (1-100 GHz)	< 0,2% (1-100 GHz)
CTE [25;300°C] (ppm/°C)	5,8	6	7	> 8
Frittage	850-875°C - 15 min		850°C - 10min	
Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + [SiO <sub>2</sub> /PbO/CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	?	Phase vitreuse : Ca-B-Si	
Présence de Pb	oui	non	non	non

Tableau B-1 : Caractéristiques des substrats LTCC commercialisés par Dupont [dup]et Ferro [fer].

Fabricant Ref. matériau	ESL				
	41010	41110	41020	41050	41060
Forme	bande	bande	bande	bande	bande
K @ 3GHz	7,3	4,2	7,4 ± 0,1	13	16
Tanδ <sub>e</sub> @ 3GHz	6.10 <sup>-3</sup>	4.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	?	?
CTE (ppm/°C)	7	6,4	7,4	7,15	7,55
Frittage	875°C	850°C	875°C	875°C	875°C
Composition	?	?	?	?	?
Présence de Pb	oui	non	non	non	Non

Tableau B-2 : Caractéristiques des substrats LTCC commercialisés par ESL[esl].

## 12. Fabricants allemands

Fabricants	Heraeus			Ceramtec
Ref. matériau	CT 2000	CT 700	CT 707	Ceramtape GC
Forme	bande			bande
K	9,1 ± 0,1 @ 2,5 GHz	7,5-7,9 @ 1 kHz	6,38 @ 2,5 GHz	7,9 ± 0,6 @ 1 MHz
Tanδ <sub>g</sub>	<2.10 <sup>-3</sup> @ 2,5 GHz	2,1.10 <sup>-3</sup> @ 1 kHz	4,7.10 <sup>-3</sup> @ 2,5 GHz	20.10 <sup>-4</sup> @ 1 MHz
CTE [25;300°C] (ppm/°C)	5,6	6,7		5,3 ± 0,4 ppm/°C
Frittage	865 - 875°C 20 - 30 min	850 - 860°C 20 - 30 min	900°C 180 min	880 - 920°C 10 - 40 min
Composition	?	?	?	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + anorthite
Présence de Pb	oui	oui	oui	non

Tableau B-3 : Caractéristiques des substrats LTCC commercialisés par Heraeus [her] et Ceramtec [cer].

## 13. Fabricants japonais

Fabricants	NTK		Murata	
Ref. matériau	GC-11	GC-22	LFC	AWG
Forme	bande		bande	bande
K	8,1 @ 3 GHz	7 @ 3 GHz	7,7 @ 1 MHz	8,8 @ 1 MHz
Tanδ <sub>g</sub>	34.10 <sup>-4</sup> @ 3 GHz	34.10 <sup>-4</sup> @ 3 GHz	4.10 <sup>-3</sup> @ 6 GHz	4,2.10 <sup>-3</sup> @ 6 GHz
CTE (ppm/°C)	6,3 [25;400°C]	5,5 [25;400°C]	5,5 [?]	7,2 [?]
Frittage	?	?	890°C	
Composition	?	?	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + [CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	
Présence de Pb	oui	non	Non	non

Tableau B-4 : Caractéristiques des substrats LTCC commercialisés par NTK [ntk] et Murata [mur].

## 2. Les diélectriques à fort K

Les diélectriques à fort K sont commercialisés par ESL, Dupont et Heraeus. Les valeurs du coefficient d'expansion thermique ainsi que la composition des matériaux ne sont pas connues.

Fabricant	ESL						
Ref. matériau	41230	41240	41250	41260	4162	4163	4164
Forme	bande	bande	bande	bande	encre	encre	encre
K @ 1 kHz	18	50	100	250	50	100	250
Tanδ <sub>g</sub> @ 1 kHz	< 1 %	1 %	< 2 %	< 3 %	≤ 1 %	≤ 2 %	≤ 3 %
Frittage	875 - 900°C - 10 à 15 min						
Présence de Pb	non	non	non	non	non	non	non

Tableau B-5 : Caractéristiques des bandes coulées de diélectriques fort K commercialisés par ESL [esl].

Fabricant	Dupont			Heraeus
Ref. matériau	K20	K2000 (5530)	K 5000 (5540)	CT 765
Forme	bande	encre	encre	bande
K	20	2000	5000	69
Tanδ <sub>g</sub>	5.10 <sup>-3</sup> @ 14 GHz	<3% @ 1 kHz	<3% @ 1 kHz	1,7.10 <sup>-3</sup> @ 2,5 GHz
Frittage	850°C	850°C - 10 min	850°C - 10 min	900°C - 180 min
Présence de Pb	?	oui	?	?

Tableau B-6 : Caractéristiques des diélectriques fort K commercialisés par Dupont [dup] et Heraeus [her].

### 3. Les magnétiques

Seul le fabricant américain ESL commercialise des bandes coulées de matériau magnétique. D'après les publications, les trois matériaux sont des ferrites NiZnCu. Nous avons tenté d'approvisionner ces ferrites pour les tester mais sans succès.

Fabricant	ESL (américain)		
<b>Ref. matériau</b>	<b>40010</b>	<b>40011</b>	<b>40012</b>
<b>Forme</b>	bande	bande	bande
<b>Perméabilité</b>	50	200	500
<b>Tanδ @ 1 kHz</b>	< 1 %	1 %	< 2 %
<b>CTE [25-300°C](ppm/°C)</b>	9,4	9,4	9,4
<b>Frittage</b>	885°C - 180 min	885°C - 180 min	885°C - 180 min
<b>Présence de Pb</b>	non	non	non

**Tableau B-7 : Caractéristiques des bandes coulées de magnétiques commercialisés par ESL [esl].**

### 4. Références bibliographiques

- [her] site de **Heraeus** : <http://www.heraeus-th.com>.
- [dup] site de **Dupont** : <http://www2.dupont.com>.
- [esl] site de **ESL** : <http://www.electroscience.com>.
- [ntk] site de **NTK** : <http://www.ntktech.com>.
- [mur] site de **Murata** : <http://www.murata.com>.
- [cer] site de **Ceramtec** : <http://www.ceramtec.com>.
- [fer] site de **Ferro** : <http://www.ferro.com>.



## **Annexe C : Le Procédé de synthèse des céramiques**

Cette annexe est consacrée à la description du procédé général de synthèse des céramiques en précisant les conditions de synthèse des matériaux diélectriques de type ANT et des ferrites spinelles NiZnCu.

Après avoir défini le terme céramique, nous détaillerons la synthèse de la poudre puis les étapes de chamottage et de frittage.

### **1. Généralités**

Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une microstructure complexe de grains et de joints de grains, et élaboré par une technologie particulière appelée technologie céramique issue de la métallurgie des poudres. La structure et la microstructure en sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme les matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores, et dont les propriétés tiennent de celles de ses grains mais aussi de son hétérogénéité. La phase technologique clé de l'élaboration d'une céramique est son frittage, opération pendant laquelle les grains se lient par l'action de mécanisme de transport pour acquérir la microstructure recherchée.

Le procédé « céramique » peut être divisé en trois étapes décrites sur la Figure C-1 pour la synthèse d'une céramique diélectrique et ferrimagnétique. La première étape consiste à synthétiser une poudre d'oxyde et à former la phase. Au cours de la seconde étape, la poudre est compactée suivant des formes adaptées aux diverses applications. Enfin, la troisième étape, le « frittage » permet d'obtenir une céramique diélectrique ou magnétique dense ayant les propriétés désirées.

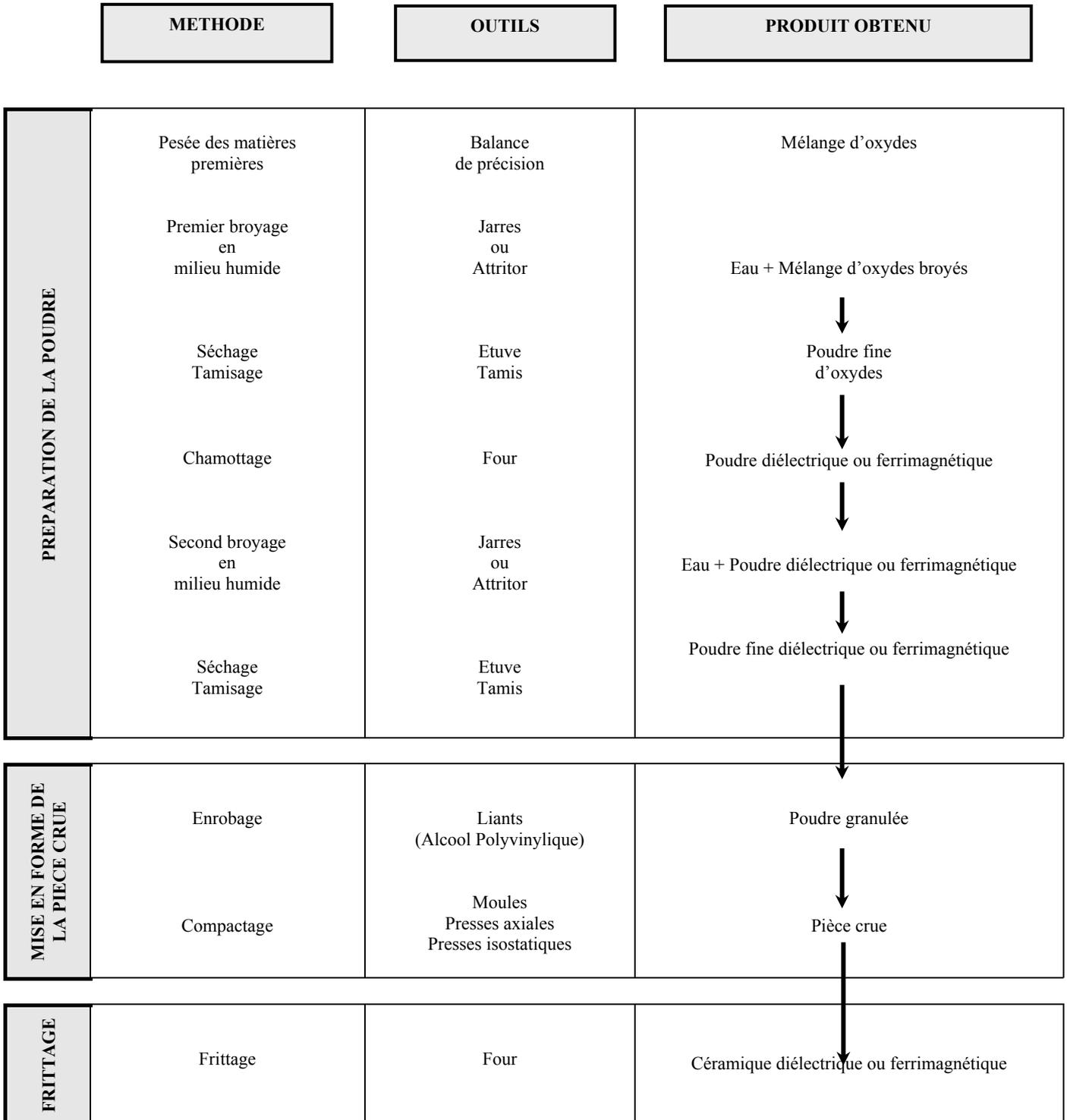


Figure C-1 : Description du procédé de synthèse des céramiques diélectriques et ferrimagnétiques.

## 2. Préparation de la poudre

### 21. Pesée des matières premières

Les précurseurs ou matières premières, dont la sélection se base essentiellement sur des critères de pureté et granulométrie, sont pesées en tenant compte des pertes au feu et selon les proportions stœchiométriques de la composition recherchée. Ce sont le plus souvent des poudres d'oxydes ou de carbonates.

### 22. Premier broyage en milieu humide

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité des poudres. Les deux principales méthodes de broyages sont le broyage en jarre et par attrition.

Le broyage en jarre nécessite l'utilisation de billes en acier ou en zircone. Les jarres contenant les matières premières et les billes sont mises en rotation à l'aide d'un système de rouleaux dit « tourne-jarres » (Figure C-2). Le broyage est réalisé par écrasement de la poudre par les billes.

Le broyage par attrition nécessite également l'emploi de billes en acier inoxydable ou en zircone. Les matières premières et les billes sont mises en mouvement par un bras vertical possédant trois branches horizontales (Figure C-3). Le broyage est alors réalisé par cisaillement des grains de poudre entre les billes. Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le broyage en jarres. La même surface spécifique peut être obtenue en 30 minutes dans le premier cas contre 24 heures dans le second. Les grains sont cependant moins uniformes et la répartition granulométrique plus étendue.

Lors de ces opérations, les frottements et les chocs des billes entre elles se traduisent par un apport en impuretés. Dans le cas où l'on utilise des billes en acier pour la synthèse des ferrites, il est nécessaire de déduire la masse de  $Fe_2O_3$  issu de l'oxydation de l'usure des billes lors de la pesée initiale.

Après broyage, le mélange appelé barbotine est séché en étuve puis tamisé à l'aide d'un tamis d'ouverture 400  $\mu m$ .

Pour les matériaux de type ANT, le premier broyage est effectué par attrition pendant 30 minutes, alors que pour les ferrites spinelles NiZnCu, il est réalisé en jarres pendant 24 heures.

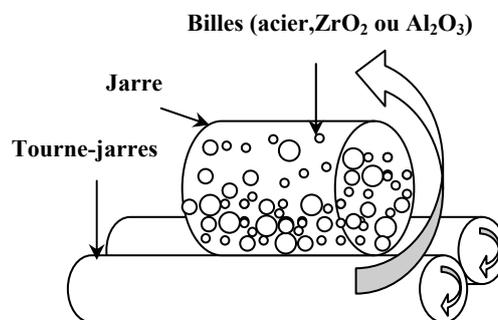


Figure C-2 : Schéma d'un système de broyage en jarres.

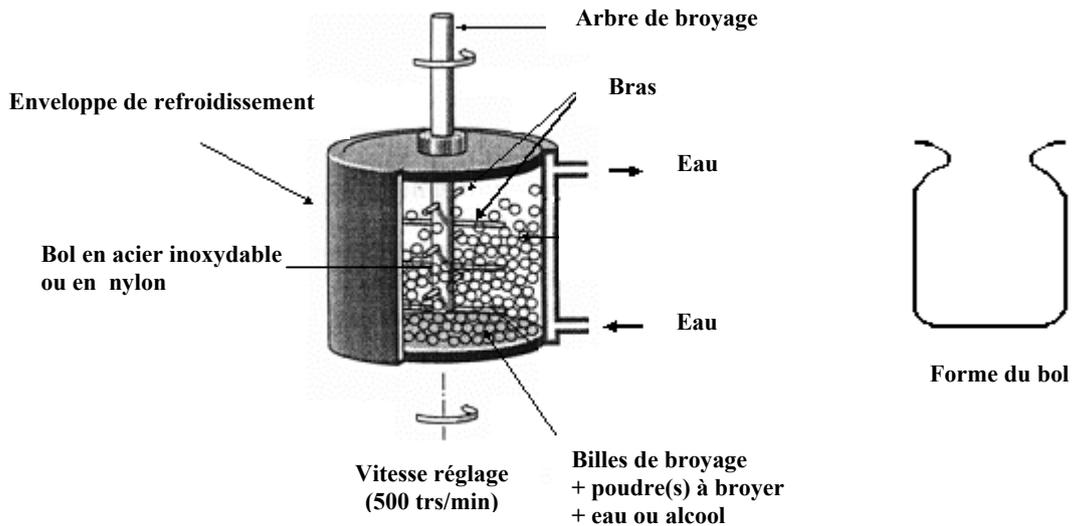


Figure C-3 : Schéma d'un système de broyage par attrition.

### 23. Chamottage

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé chamottage. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé calcination, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte, nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage (cf. *paragraphe 26*).

La Figure C-4 montre un cycle thermique classiquement employé pour le chamottage des diélectriques et des ferrites. Ce cycle est décomposé en trois segments.

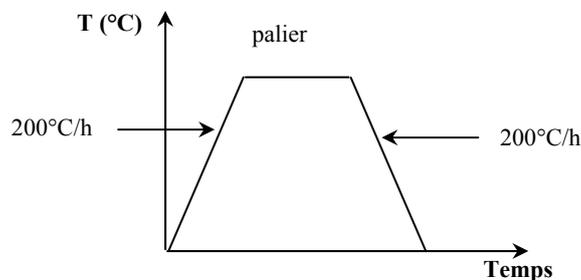


Figure C-4 : Cycle thermique employé pour le chamottage et le frittage de pièces pressées isostatiquement.

Le premier segment consiste en une augmentation de la température afin d'atteindre la température de palier. Cette montée s'effectue à une vitesse constante de l'ordre de 200°C/h. Le second segment correspond au palier. Sa durée, sa température et l'atmosphère sont les seuls paramètres que l'on précise lorsque l'on donne les conditions de synthèse. Les températures de chamottage couramment employées dans l'industrie sont de l'ordre de 1000°C à 1100°C pendant 3 à 4 heures sous air. Le chamottage des matériaux étudiés dans ce travail a été réalisé à des températures nettement plus basses (Tableau C-1). Que ce soit pour les matériaux diélectriques ou les ferrites spinelles, la durée du chamottage est de 2 heures sous air, le Tableau C-1 résume les différentes températures appliquées suivant les compositions. Le troisième et dernier segment correspond au retour à la température ambiante. Cette descente est aussi effectuée à une vitesse constante de l'ordre de 200°C/h.

Compositions	T <sub>chamottage</sub> (°C)
ANT (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD)	740
ACNT (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD)	610
ACVNT (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD)	535-590
ALCNT (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> HJD)	810
Ferrite NiZnCu	800

Tableau C-1 : Températures de chamottage appliquées pour différentes compositions de diélectriques et magnétiques.

#### 24. Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. La barbotine est ensuite de nouveau étuvée puis la poudre est tamisée.

Pour les matériaux de type ANT, comme pour les ferrites spinelles NiZnCu, ce second broyage s'effectue par attrition pendant 30 minutes.

### 3. Mise en forme de la poudre

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive.

Au laboratoire, il existe deux méthodes de mise en forme : le coulage, technique détaillée dans le *chapitre 1-paragraphe 11* et le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.

Le pressage uniaxial (Figure C-5) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse et nécessite l'enrobage préalable de la poudre avec un liant organique, généralement de l'alcool polyvinylique (ou P.V.A.). Cette étape est primordiale car elle permet après pressage, d'assurer la tenue mécanique de la pièce.

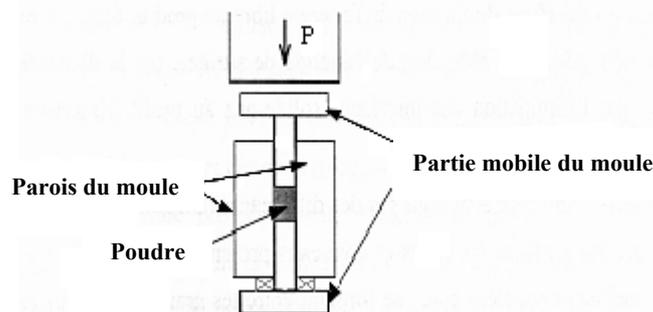


Figure C-5 : Schéma du pressage axial.

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur de 1500 bars (correspondant à  $1,5 \text{ T/cm}^2$ ) est souvent retenue. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître.

Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités par l'application d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute parfois lors de l'enrobage un lubrifiant tel que le stéarate de zinc ce qui facilite le glissement des grains entre eux et contre les parois du moule. De part la forme du moule, différentes géométries peuvent être réalisées directement : pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage.

L'autre mode de compactage, le pressage isostatique, est utilisé pour la réalisation de barreaux. La poudre est placée dans une membrane en latex que l'on immerge dans un liquide. Le pressage se fait par compression du fluide. Cette méthode permet, à la différence du pressage axial, d'obtenir une pièce crue compactée de façon homogène et dépourvue de liants organiques. Une hétérogénéité de la pièce crue compactée peut se traduire par une croissance anarchique des grains et une dégradation des propriétés, particulièrement pour les ferrites.

#### 4. Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume.

La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente. La vitesse de déplacement des joints de grains est un paramètre important. En effet, dans leur mouvement, ils entraînent les porosités. Si ce déplacement est trop rapide les porosités peuvent rester piégées. Elles représentent alors des défauts intergranulaires qu'il est impossible d'éliminer et qui ont des conséquences négatives sur les propriétés des matériaux. Après frittage, la densité finale représente 90 à 97 % de la densité théorique. Pendant cette dernière étape, si tous les constituants restent en phase solide, on parlera alors de frittage en phase solide. Le frittage peut être accéléré en ajoutant au mélange un composé fondant à plus basse température que la température de frittage. On parle alors d'un frittage en phase liquide. Ce dernier présente un intérêt évident lorsqu'une diminution de la température de frittage est recherchée. En effet, une diffusion en phase liquide est beaucoup plus rapide qu'en phase solide, ce qui facilite la réorganisation du compact et sa densification. Le frittage en phase liquide est initié dès que la température est suffisante pour faire fondre l'un des constituants (ou encore un mélange de ces constituants à la composition eutectique).

Différents facteurs sont susceptibles d'influencer le frittage :

- la granulométrie de la poudre : le frittage sera d'autant plus rapide et nécessitera l'apport d'une énergie moindre lorsque la taille des grains sera faible;
- la température : la diffusion en volume sera favorisée par une élévation de la température;
- le temps du palier : la durée du palier de frittage a une influence sur la porosité résiduelle de l'échantillon, mais peut engendrer une porosité secondaire (création de porosité lorsque la taille des grains augmente, consécutivement à un apport d'énergie trop important lors du frittage) si celui-ci est trop long ;
- l'atmosphère : un apport d'oxygène modifie la densification et les propriétés diélectriques et magnétiques. Notamment dans le cas des matériaux ANT, les frittages sous oxygène sont la conséquence de pertes diélectriques plus faibles. Pour les ferrites spinelles, les frittages sous azote freinent la densification.

Il convient d'ajuster ces différents paramètres de façon judicieuse pour en tirer profit et c'est dans cet esprit qu'ils ont été optimisés pour chacun des matériaux étudiés.

Le cycle thermique employé pour le frittage des pièces pressées isostatiquement est similaire au cycle de chamottage, la température de palier est cependant supérieure à celle appliquée pendant le chamottage (Figure C-6).

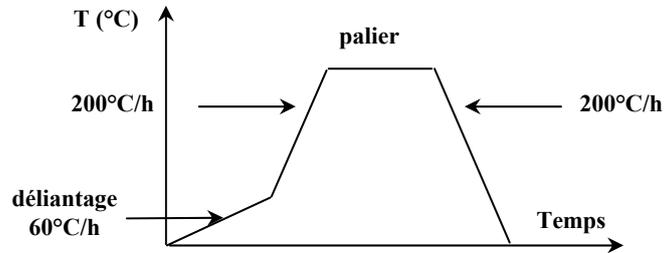


Figure C-6 : Cycle thermique employé pour le frittage de pièces pressées axialement.

Le cycle thermique des pièces pressées axialement nécessite un segment de plus qui consiste en une lente montée en température de l'ordre de 60°C/h pour permettre aux liants organiques de brûler et s'évaporer. La durée de palier couramment employée est de deux heures. Des frittages de plus courte durée ont également été effectués pour limiter la croissance des grains. Le Tableau C-2 résume les conditions de frittage pour certaines compositions de diélectriques et de magnétiques.

	Compositions	T°C - atm	T°C - atm
Diélectriques	ANT-CuO	880 - air	915 - O <sub>2</sub>
	ACNT	880 - air	915 - O <sub>2</sub>
	ACVNT	800 - air	820 - O <sub>2</sub>
	ACLNT	885 - air	900 - O <sub>2</sub>
Magnétiques	NiZnCu	960 - air	/
	NiZnCu-V	835 - air	/
	NiZnCu-Bi	880 - air	/

Tableau C-2 : Conditions de frittage appliquées pour différentes compositions de matériaux diélectriques et magnétiques

.

## **Annexe D : Les analyses physico-chimiques**

Cette annexe est consacrée aux techniques d'analyses physico-chimiques utilisées pendant la thèse pour caractériser les matériaux élaborés. Communes aux deux types de matériaux, elles ont permis la caractérisation des précurseurs et des céramiques à différents stades de leur élaboration : des poudres aux matériaux finis, en passant par les barbotines.

### **1. Densité et analyses morphologiques**

#### **11. Densité**

La densité des matériaux doit être mesurée avant (densité en cru) et après frittage.

Il existe deux manières de la mesurer :

- en mesurant les cotes et en pesant la pièce :

la densité correspond au rapport de la masse sur le volume,

$$\rho = \frac{m}{\pi \cdot \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \cdot h} \quad \text{dans le cas d'un cylindre de diamètre } \varphi \text{ et de hauteur } h, \text{ avec } \rho, \text{ la}$$

densité en  $\text{g.cm}^{-3}$  et  $\rho$ , la densité en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

- par la méthode hydrostatique en mesurant la masse de l'échantillon dans l'air ( $m_{\text{air}}$ ), ainsi que sa masse dans l'eau ( $m_{\text{eau}}$ ) lorsqu'il est suspendu à un fil de cuivre de masse  $m_{\text{fil}}$ .

La densité est donnée par :

$$\rho = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{air}}}{m}$$

avec  $m = m_{\text{air}} - m_{\text{eau}} + m_{\text{fil}}$

et  $\rho$  et  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  étant les densités respectives du matériau et de l'eau à la température de la mesure en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

#### **12. Surface spécifique : BET**

La surface spécifique d'une poudre peut être déterminée par une méthode d'adsorption de gaz selon la théorie BET (du nom des inventeurs Brunauer, Emmett et Teller). L'appareil utilisé au laboratoire est le Micromeritics Flowsorb II 2300 qui fonctionne selon une méthode dynamique d'adsorption par flux continu.

La méthode consiste au passage d'une quantité connue d'adsorbat (azote) mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable (hélium) au travers d'un adsorbant préalablement dégazé. L'échantillon est balayé de façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à pression atmosphérique. Dans un premier temps, la cellule échantillon est refroidie par immersion dans l'azote liquide. L'échantillon adsorbe alors de l'azote. Dans

un deuxième temps, la cellule est réchauffée à température ambiante et l'échantillon libère l'azote adsorbé. Un circuit électronique d'asservissement calcule le volume adsorbé  $V_a$  puis désorbé par l'échantillon et la surface spécifique  $S$  selon la théorie BET.

La quantité de gaz adsorbé croît avec la pression et avec l'inverse de la température. Généralement, on trace des isothermes représentant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression. L'équation BET linéarise ces courbes en faisant intervenir la notion de gaz adsorbé sous forme de monocouche :

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

avec  $V_a$  est le volume total de gaz adsorbé à la pression  $P$ .

$V_m$  est le volume de gaz adsorbé sous forme de monocouche.

$P_s$  est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption.

$C$  est une constante relative à l'énergie d'adsorption.

Généralement  $C$  est très supérieur à 1 et  $P/P_s$  est supérieur à  $1/C$ .

L'équation précédente a pour expression simplifiée :  $V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)$

On peut alors déterminer la surface spécifique  $S$  de l'échantillon :  $S = \frac{V_m N_a s}{V}$

en connaissant  $s$ , la surface d'encombrement d'une molécule d'adsorbat.

$N_a$ , le nombre d'Avogadro,

et  $V$ , le volume molaire du gaz dans les conditions normales.

La surface spécifique s'exprime en  $m^2/g$  d'échantillon. La reproductibilité des mesures est donnée avec une précision de  $\pm 0,7\%$ .

## 2. Analyses thermiques

### 2.1. Analyses Thermodifférentielle / Thermogravimétrie (ATD / ATG)

Ces deux analyses sont très souvent couplées. Les pertes ou les gains de masse sont parfois accompagnés de réactions endothermiques ou exothermiques. Il est donc plus intéressant de visualiser les deux signaux simultanément. L'analyse thermodifférentielle, consiste à relever l'écart de température  $\Delta T$  entre l'échantillon considéré et une référence lorsque tous deux sont chauffés à la même vitesse. La réaction doit être inerte dans la gamme de températures considérée, ainsi lorsque l'échantillon inconnu est le siège d'une réaction endothermique ou exothermique, sa température est modifiée et l'on mesure une variation en température notée  $\Delta T$  respectivement négatif ou positif.

L'analyse thermogravimétrie consiste à enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'analyse des courbes donne une information quant à la stabilité du produit dans la gamme de températures étudiée. Les variations de masse sont souvent liées à des oxydo-réductions, des déshydratations ou des décarbonatations.

L'appareil utilisé au laboratoire est le modèle SDT 2960 TA Instruments.

## 22. Analyse Thermomécanique (TMA)

### 221. Etude du retrait pendant le frittage

Cette technique d'analyse, appelée abusivement dilatométrie, permet d'enregistrer, en continu, l'évolution du retrait d'une pièce crue lorsque l'on augmente progressivement la température. Elle fait apparaître les phénomènes suivants (Figure D-1) :

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

Cette technique est précieuse pour la détermination des températures de frittage des céramiques. Le modèle utilisé au laboratoire est la TMA92 de chez Setaram.

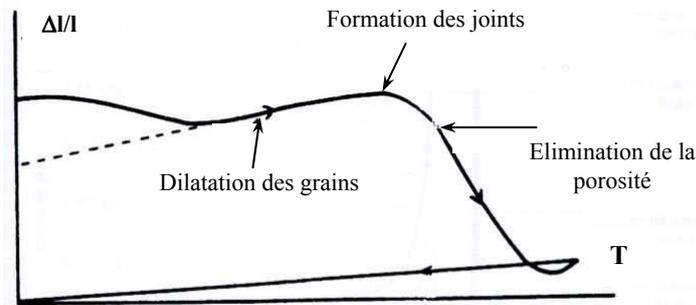


Figure D-1 : Analyse thermomécanique pendant un frittage.

### 222. Détermination du coefficient de dilatation thermique (CTE)

Cette technique d'analyse permet également de mesurer le coefficient de dilatation thermique (noté CTE), coefficient qui indique la dilatation d'un matériau sur une gamme de température donnée.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire exprime la variations des dimensions de l'échantillon en fonction de la température. Il est défini comme suit :

$$\text{CTE (T)} = \frac{1}{L_0} \frac{\delta L}{\delta T}$$

Avec  $\delta L$ , la variation des dimensions de l'échantillon.

$\delta T$ , la variation de la température et  $L_0$  les dimensions initiales de l'échantillon.

Cette propriété est importante et doit être considérée lors des cofrittages. Les problèmes de contrainte sont en effet souvent liés à des différences de coefficient entre les matériaux.

### 3. Analyses structurales et microstructurales

Ce paragraphe dédié aux analyses structurales et microstructurales comprend quatre techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les analyses par Spectrométrie de Masses d'Ions Secondaires (SIMS) et les analyses EDS. Ces techniques seront décrites dans les paragraphes suivants.

#### 31. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de poudres par diffraction des rayons X permet de déterminer les phases présentes et d'identifier les pics parasites éventuels liés à la présence d'oxyde n'ayant pas réagi.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques qui ont une longueur d'onde beaucoup plus petite que celle de la lumière visible ; ce qui signifie que les photons X ont une énergie beaucoup plus grande. Ces rayons proviennent d'un tube à RX dans lequel une anticathode constituée d'une cible de métal (en cobalt ou en cuivre) est soumise à un bombardement d'électrons d'énergie appropriée. Ces électrons, très énergétiques, excitent les atomes de la cible en éjectant des électrons des couches profondes. Le retour à l'équilibre du métal entraîne la création de photons d'énergie caractéristique des niveaux énergétiques des atomes de la cible. Les photons interagissent ensuite avec les atomes de l'échantillon que l'on cherche à analyser. Les photons incidents créent un champ électrique qui fait vibrer les électrons qui émettent à la fréquence d'oscillation de l'atome ; celle-ci dépend des densités électroniques. C'est un phénomène de diffusion. Les électrons émettent donc un rayonnement électromagnétique de même fréquence, mais de phase variable. Ces rayons X secondaires diffusent dans toutes les directions et donc leurs ondes interfèrent, ce qui produit la diffraction.

L'interférence est constructive lorsque les rayons diffractés de plans atomiques parallèles sont en phase, c'est à dire que la loi de Bragg est vérifiée.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

$n$ , l'ordre de la diffraction.  
 $d$ , la distance inter-réticulaire.  
 $\theta$ , l'angle d'incidence sur le plan cristallin considéré.  
 $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident.

Le diffractomètre utilisé (Figure D-2) est constitué d'une source de rayons X et d'un détecteur courbe INEL CPS 120. Le détecteur courbe décrit une plage angulaire de 120°, donc pour l'étude de poudres ou d'échantillons polycristallins, tous les plans vont diffracter, quel que soit l'angle d'incidence  $\omega$ . Le détecteur permet d'obtenir les signaux en temps réel comme le montre la figure D-3. Le diffractomètre est également équipé d'une tête goniométrique qui est mise en rotation au cours de l'acquisition. Cela permet de faire les réglages de l'échantillon à étudier, ainsi que d'améliorer la statistique de comptage sur les différents plans diffractant.

Un monochromateur au germanium permet de disperser les longueurs d'onde à la sortie du tube, et un système de fentes de sortie permet de sélectionner la longueur d'onde  $\lambda_{k\alpha 1}$  du cobalt ou du cuivre qui valent respectivement 1,78897 et 1,54056 Å. Pour les ferrites, on utilise une anticathode de cobalt pour éviter les problèmes de fluorescence qu'occasionnent les ions fer avec la longueur d'onde du cuivre.

L'acquisition des diffractogrammes est informatisée, et le dépouillement de ceux-ci permet de déterminer la présence des différentes phases et d'identifier les pics parasites ; ces derniers pouvant être liés à la présence d'oxydes n'ayant pas réagi, ou à une phase parasite.



Figure D-2 : Diffractomètre INEL CPS120 utilisé pour la diffraction des rayons X sur poudres.

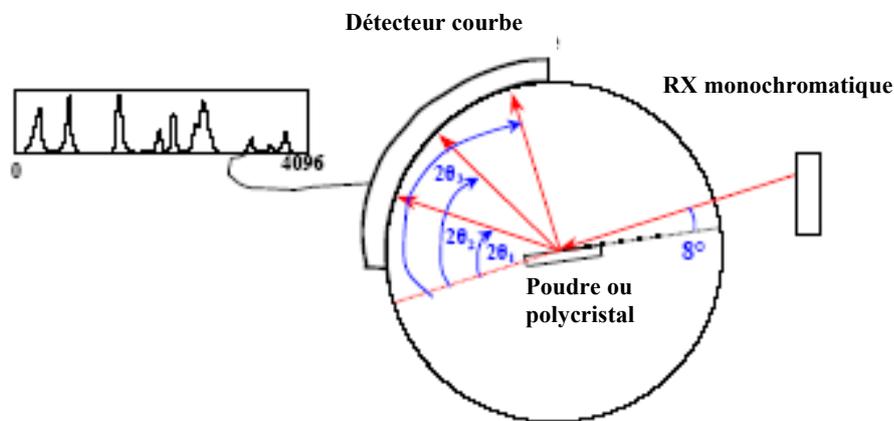


Figure D-3 : Schéma de principe de la diffraction de poudre.

### 32. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à sélection d'énergies (EDS)

La microscopie à balayage est le résultat du bombardement des atomes de la surface de l'échantillon à observer par des électrons d'énergie  $E_0$ . Différentes particules sont émises selon la nature du choc entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon. Les différents signaux sont captés par le détecteur approprié, de façon synchrone avec le balayage de la surface à imager, et ceci de manière à reconstituer une image électronique en 2 dimensions de l'original.

Selon leur énergie, on peut distinguer les particules émises par la surface : les électrons rétro-diffusés ; les électrons secondaires ; les photons X ; et les électrons Auger. Les électrons rétro-diffusés sont les électrons du faisceau incident qui ne subissent que des chocs élastiques avec l'échantillon. Ils ressortent donc avec une énergie similaire à l'énergie du faisceau incident.

Les électrons secondaires, ceux qui servent à faire de l'imagerie, sont le fruit de collisions inélastiques au cours desquelles les électrons du faisceau incident cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface imagée en les excitant par éjection d'un autre électron, appelé électron secondaire et de faible énergie (quelques centaines d'eV).

Ces deux espèces, électrons rétro-diffusés et électrons secondaires sont collectés par un scintillateur. Celui-ci transforme l'énergie cinétique de l'électron entrant en photon. Le signal transformé est ensuite amplifié par un photomultiplicateur pour obtenir l'image.



Figure D- 4: Microscope à balayage Hitachi S4000 utilisé pour l'imagerie.

Suite à l'excitation des atomes de la surface par la perte d'un électron secondaire, ceux-ci se dés excitent et émettent des photons X. Ces photons X correspondent à la transition d'énergie entre la couche externe et la couche interne d'origine de l'électron secondaire, accompagnant le repeuplement de cette dernière. Cette énergie est donc caractéristique de l'atome et rend ainsi possible l'identification chimique des atomes de la surface. La détection et l'analyse des photons X permettent donc à la fois l'identification, mais aussi la quantification des éléments chimiques de l'échantillon.

Deux types de spectrométrie peuvent être réalisés à partir de ces émissions X : soit en longueur d'onde (on parle de WDS - Wavelength Dispersive Spectrometry) ; soit en énergie (EDS - Energy Dispersive Spectrometry). Le détecteur utilisé est un filtre en énergie (Figure D-5).

Les électrons Auger proviennent également d'un processus de dés excitation des atomes de la surface, au cours duquel l'atome n'émet pas une radiation (photon X), mais un électron de très faible énergie (quelques dizaines d'eV). Ce phénomène ne concerne que les atomes d'extrême surface.



Figure D-5 : MEB Topcon ABT-150F équipé d'une chaîne de mesure EDS Kevex/Noran, utilisé pour les analyses élémentaires EDS.

## Annexe E : Les méthodes de mesure

Cette annexe est consacrée aux méthodes de mesures indispensables pour caractériser les matériaux synthétisés. Une distinction a clairement été effectuée entre les caractérisations diélectriques, spécifiques au système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  et les caractérisations magnétiques et électriques pour les ferrites spinelles  $\text{NiZnCu}$ .

### 1. Mesures spécifiques aux diélectriques

Les mesures décrites dans ce paragraphe concernent la permittivité relative et les pertes diélectriques en hyperfréquence ainsi que la mesure de permittivité à 100 kHz pour des températures comprises entre - 25 et + 150°C.

#### 11. Mesure de la permittivité et des pertes diélectriques en hyperfréquence

Il existe deux méthodes à TRT pour déterminer la permittivité relative et les pertes diélectriques en hyperfréquence. Ces deux méthodes utilisent un analyseur de réseau de type Agilent PNA LN 5230A qui génère une onde entre 100 MHz et 20 GHz guidée par des câbles coaxiaux. La première utilise la méthode du résonateur diélectrique alors que la seconde nécessite un tore de matériau diélectrique métallisé.

La méthode du résonateur diélectrique décrite par Hakki Coleman a été utilisée pour mesurer la permittivité relative et les pertes diélectriques en hyperfréquence des matériaux diélectriques de type ANT [*hak*]. Nous utilisons le mode transverse électrique TE<sub>01n</sub> avec n impair pour avoir le maximum de champ électrique au centre de la cavité (figure E-1 à droite).

La permittivité d'un résonateur cylindrique de hauteur h et de rayon r, placé entre deux plans métalliques infinis, est calculée à partir de la relation :

$$a \cdot \frac{J_0(a)}{J_1(a)} = -b \cdot \frac{K_0(b)}{K_1(b)}$$

$$\text{avec } a = r \cdot \left[ \varepsilon \cdot \left( \frac{2\pi \cdot f}{c} \right)^2 - \left( \frac{\pi}{c} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{et } b = r \cdot \left[ \left( \frac{\pi}{h} \right)^2 - \left( \frac{2\pi \cdot f}{c} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$J_0(a)$ ,  $J_1(a)$  : fonctions de Bessel de première espèce et d'ordre 0 et 1.

$K_0(b)$ ,  $K_1(b)$  : fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce et d'ordre 0 et 1.

$\varepsilon$ , la permittivité relative du matériau diélectrique.

f, la fréquence de résonance.

c, la célérité de la lumière.

En pratique, le résonateur est placé entre deux plans métalliques dont le diamètre doit excéder six fois celui de l'échantillon de manière à rendre négligeable le terme de rayonnement dû aux champs évanescents hors du diélectrique (Figure E-1). Pour éviter une dérive réactive de la fréquence de résonance, il est préférable d'effectuer la mesure en transmission à l'aide de deux boucles (guide coaxial court-circuité) fixées dans le plan de base de part et d'autre de l'échantillon et distantes de 2 à 2.5 fois le diamètre de ce dernier de manière à réaliser des couplages de l'ordre de 1 %. Ces boucles, reliées aux deux ports de l'analyseur de réseau, permettent de capter l'énergie hyperfréquence.

On mesure la fréquence du pic de résonance qui est visualisé à l'aide de l'analyseur de réseau. Le mode TE<sub>01</sub> est différencié des autres modes car c'est le premier mode qui monte en fréquence lorsqu'on approche un plan métallique de l'échantillon placé sur le support.

Connaissant la fréquence de résonance, la hauteur et le diamètre de l'échantillon, un programme calcule directement la valeur de permittivité.

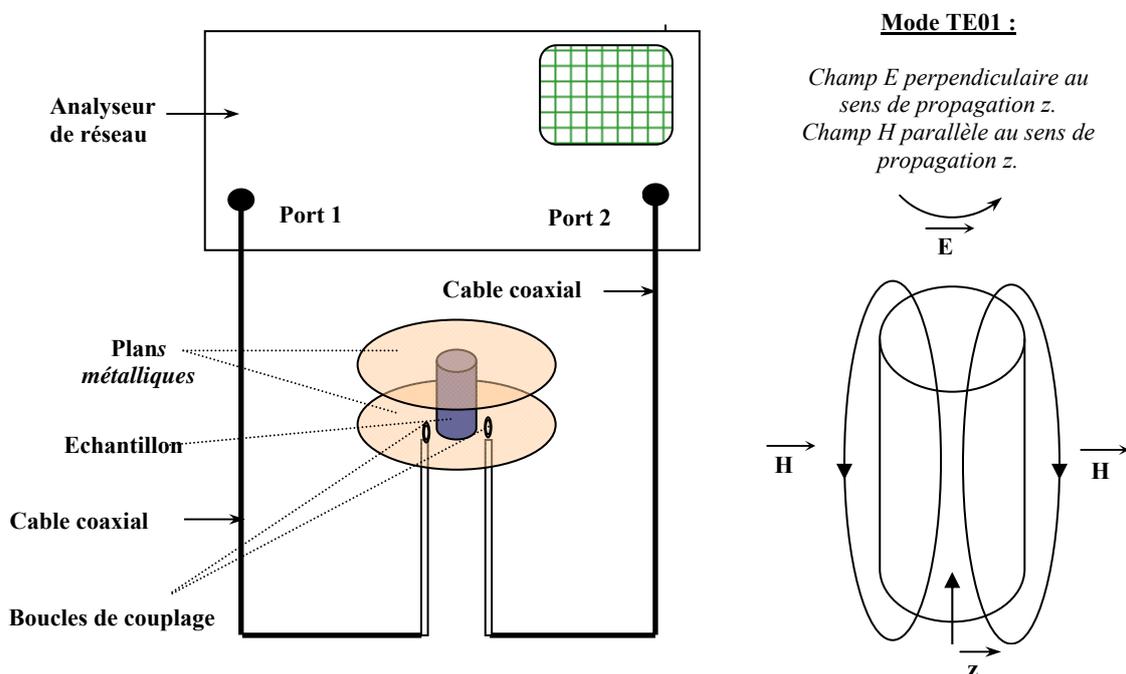


Figure E-1 : Dispositif utilisé pour les mesures en hyperfréquence (à gauche) – description du mode TE<sub>01</sub> (à droite).

C'est une méthode :

**Exacte** : la configuration réelle des champs est conforme à la configuration théorique (en raison du choix du mode TE<sub>01</sub>). La solution mathématique est rigoureuse, il n'y a pas d'effets de bord comme pour les condensateurs plans.

**Simple** : il suffit de disposer d'un échantillon céramique convenablement usiné. Il n'y a pas de métallisation à réaliser.

**Stable** : en raison de la configuration des champs spécifiques du mode TE<sub>01</sub> (champ électrique tangent à la surface), les interstices présents entre le diélectrique et le métal n'ont pas d'effet critique. Il n'y a pas de problème de contacts comme c'est le cas pour les mesures en guide coaxial par exemple.

La précision relative sur la mesure de permittivité est du même ordre que celle sur les cotes de l'échantillon (typiquement 0,1 %).

Pour la mesure des pertes diélectriques, il faut s'affranchir des contributions aux pertes dues au dispositif de mesure. Ce sont les pertes métalliques et les pertes par rayonnement. Pour éliminer les premières, le résonateur est éloigné du plan métallique en le plaçant sur un diélectrique sans pertes. Le rayonnement est éliminé en plaçant, autour du résonateur, un blindage d'un diamètre de l'ordre de trois fois celui du résonateur. Dans ces conditions et compte tenu que le résonateur est très éloigné des boucles de couplage (coefficient de couplage très faible) on peut considérer que le coefficient de surtension du résonateur est égal à l'inverse des pertes diélectriques du matériau. Ce coefficient est calculé à partir de la mesure de la fréquence de résonance notée  $F_0$  et de la largeur du pic de résonance à mi-hauteur notée  $\Delta F$  prise à - 3 dB.

On a ainsi  $\tan\delta_\epsilon = \Delta F/F_0$ . L'incertitude sur les mesures est purement expérimentale et on atteint une précision de 0,1%.

## 12. Mesure de la permittivité en fonction de la température

La stabilité en température de la permittivité ( $\tau_\epsilon$ ) est un paramètre important pour les matériaux utilisés dans les circuits électroniques. Pour la mesurer, nous utilisons un condensateur plan de 12 mm de diamètre, de 0,5 mm d'épaisseur, métallisé avec une encre d'argent déposée par sérigraphie puis frittée à 700°C. Cet échantillon est placé dans un cryostat et relié à un impédancemètre HP 4194A (figure E-4). La capacité est mesurée entre - 25°C et + 150°C à 100 kHz.

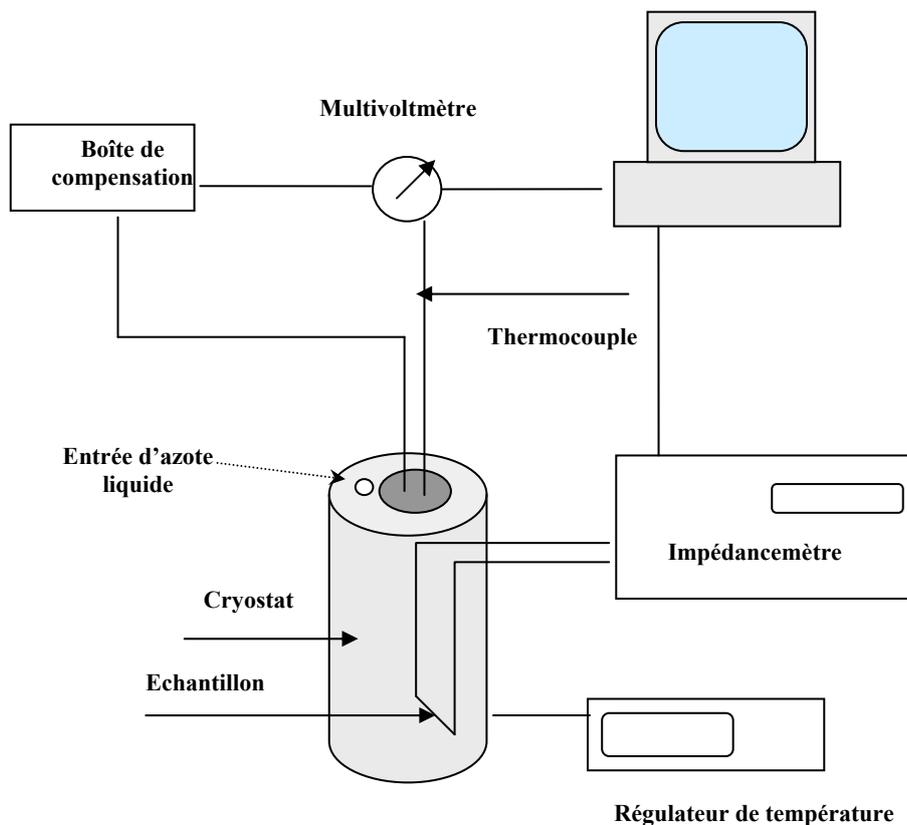


Figure E-4 : Appareillage utilisé pour les mesures de coefficient en température.

## 2. Mesures spécifiques aux ferrites

### 21. Mesure de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence

Ces mesures sont effectuées en ligne coaxiale (figure E-5) à l'aide de deux impédancemètres, HP 4194A ou HP 4291A, suivant la bande de fréquence souhaitée :

- HP 4291A : 1 MHz à 1,8 GHz.
- HP 4194A : 100 Hz à 100 MHz.

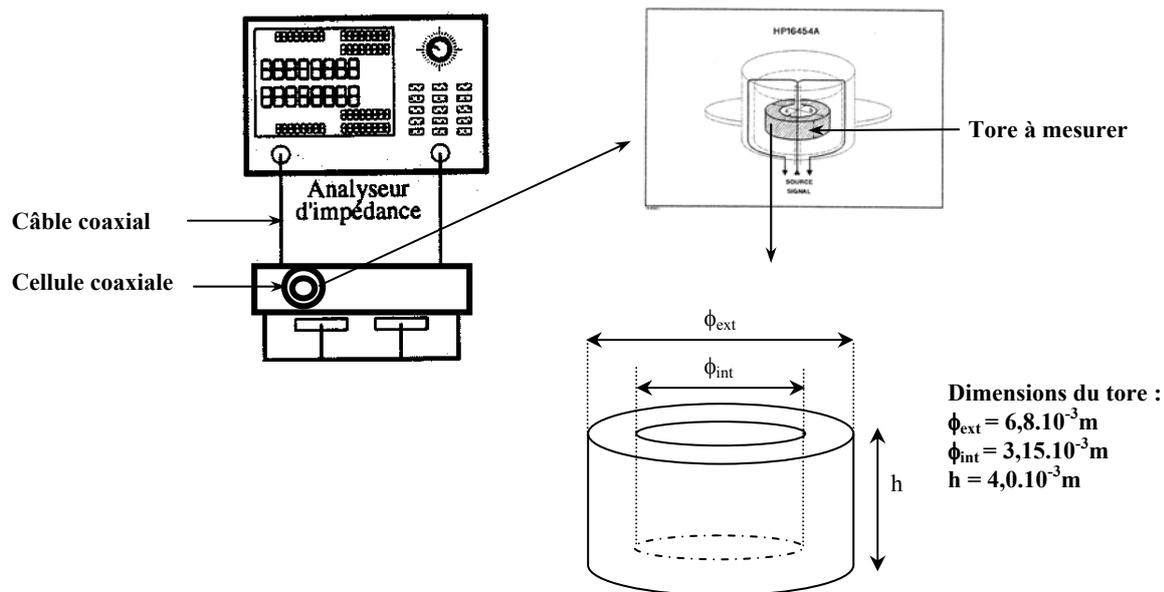


Figure E-5 : Principe du dispositif utilisé pour les mesures de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence.

Le composant de forme torique est placé à l'intérieur d'une cellule coaxiale initialement étalonnée. Cette cellule, de forme cylindrique, est reliée à l'impédancemètre par l'intermédiaire d'un câble coaxial. L'échantillon est de forme toroïdale et de section rectangulaire (figure E-5). L'impédance de la ligne chargée peut être représentée par une impédance complexe :

$$Z(\omega) = R_S + j\omega L_S$$

L'impédance complexe est mesurée à l'aide d'un voltmètre vectoriel permettant d'obtenir le module et la phase  $\theta$  de l'impédance et ainsi de calculer les parties réelle et imaginaire.

Les parties réelle et imaginaire de la perméabilité initiale complexe sont données par les relations :

$$\mu'(f) = \frac{2\pi}{\mu_0} \cdot L_S(f) \cdot [h \cdot \ln\left(\frac{\phi_{\text{ext}}}{\phi_{\text{int}}}\right)]^{-1}$$

$$\mu''(f) = \tan(\delta_\mu) \cdot \mu'(f) = \frac{R_S}{L_S \cdot 2\pi \cdot f} \cdot \mu'(f)$$

$\mu'(F)$  et  $\mu''(F)$  sont ici les parties réelle et imaginaire de la perméabilité relative complexe.

## 22. Mesure de la perméabilité initiale complexe en fonction de la température

La perméabilité est obtenue par l'intermédiaire d'une mesure d'inductance. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$\mu'(100\text{kHz}) = \frac{2\pi \cdot L_S(100\text{kHz})}{\mu_0 \cdot N^2 \cdot h \cdot \log\left(\frac{\varphi_{\text{ext}}}{\varphi_{\text{int}}}\right)}$$

$\mu$ ,  $\mu_0$ , les perméabilités initiale et du vide.

$L_S$  (100 kHz), l'inductance à 100 kHz en H.

$N$ , le nombre de spires.

$h$ , la hauteur du tore en m.

$\varphi_{\text{ext}}$ ,  $\varphi_{\text{int}}$ , les diamètres extérieur et intérieur du tore en m.

Ainsi, la perméabilité a été mesurée sur un échantillon toroïdal bobiné de  $N$  spires entre 77 K et 400 K. Le schéma de la Figure E-2 montre l'ensemble du dispositif expérimental.

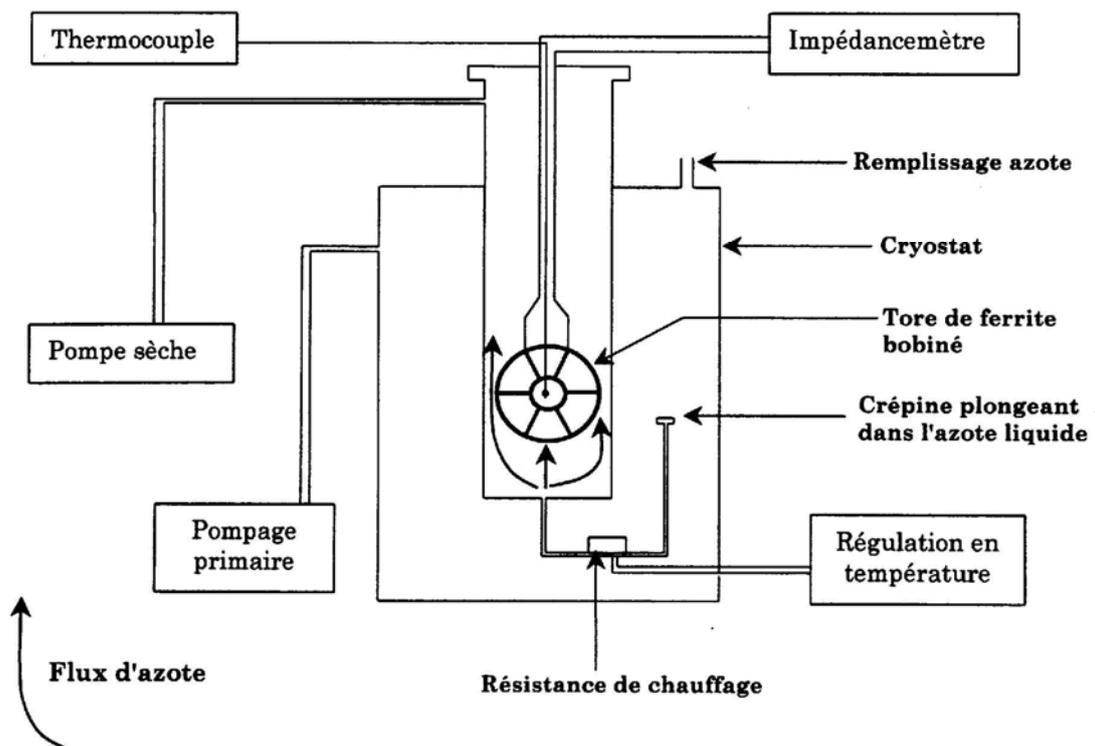


Figure E-2 : Dispositif expérimental permettant la mesure de la perméabilité statique en fonction de la température.

La pompe sèche crée, par aspiration, un flux continu d'azote gazeux dans lequel est placé l'échantillon. Le système de régulation de la température permet par l'intermédiaire d'une résistance de chauffer ce flux d'azote à la température désirée. La mesure de l'inductance est réalisée à l'aide d'un impédancemètre HP 4194A lorsque la température au niveau de l'échantillon est stable. Le calibrage de l'impédancemètre est effectué à l'extérieur du cryostat à la température ambiante.

### 23. Mesure des pertes totales

Cette mesure, mise au point à TRT, permet de mesurer les pertes totales des matériaux jusqu'à 1,5 MHz en fonction de l'induction. Rares sont les publications faisant état de ces mesures en puissance. Le banc de mesure est constitué des éléments suivants (figure E-5) :

- Un générateur de fréquence : HP 3314A, allant jusqu'à 20 MHz.
- Un amplificateur de puissance : KALMUS 155LCR, à large bande de 5 kHz à 10 MHz, délivrant une puissance max. de 100 W et une tension efficace max. de 70 V.
- Un volt-ampère-wattmètre (V-A-W) analogique : Clark-Hess 258
- Une sonde de courant de type tore : TC 411.

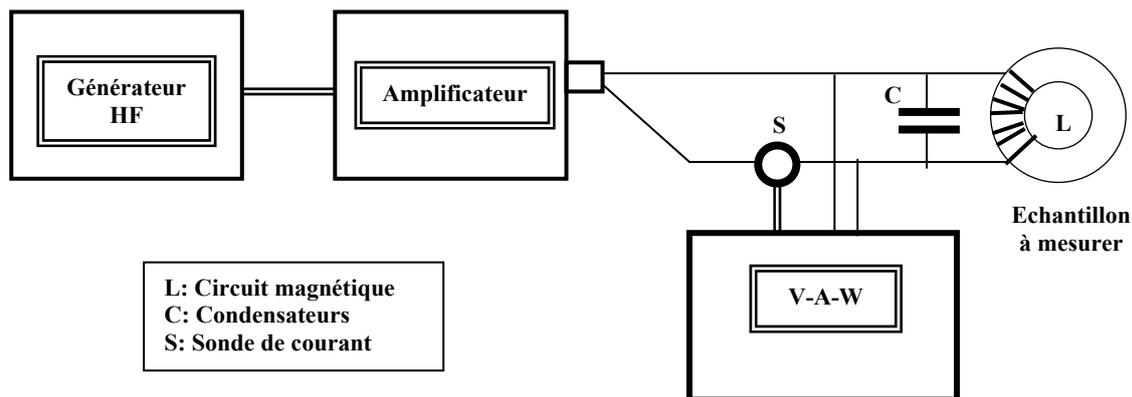


Figure E-5 : Principe du dispositif de mesure des pertes totales par la méthode du wattmètre.

Cette mesure est réalisée sur un tore bobiné avec  $N$  spires. Une tension sinusoïdale :  $U(\omega) = U_0 \cdot \cos(\omega t)$  est appliquée au dipôle. Les pertes du matériau et du bobinage induisent un déphasage  $\phi$  entre le courant et la tension. La puissance dissipée est donnée par :

$$\text{où } U_{\text{eff}} = \frac{U_0}{\sqrt{2}} \text{ et } I_{\text{eff}} = \frac{I_0}{\sqrt{2}} \text{ sont les valeurs efficaces}$$

$$\text{Le théorème d'Ampère donne : } I_{\text{eff}} = \frac{H_{\text{eff}} \cdot l_e}{N}$$

avec  $H_{\text{eff}}$ , le champ magnétique créé par les  $N$  spires parcourues par un courant  $I_{\text{eff}}$ .  
 $l_e$ , la longueur magnétique effective du circuit.

$$\text{La loi de Faraday permet d'écrire : } U_{\text{eff}} = N \cdot S_e \cdot \omega \cdot B_{\text{eff}}$$

avec  $B_{\text{eff}}$ , l'induction magnétique créée dans le matériau en valeur efficace  
 $S_e$ , la surface effective de la section du tore

$$\text{La puissance dissipée en } W/m^3 \text{ peut s'écrire : } P_v = \frac{\pi \cdot f \cdot B_0^2 \cdot \cos(\phi)}{\mu_a}$$

avec  $P_v$  : la puissance dissipée par unité de volume.

$B_0$  : l'induction crête dans le matériau.

$f$  : la fréquence.

$\mu_a$  : la perméabilité du matériau.

$\phi$  : le déphasage courant-tension.

Les pertes par unité de volume sont proportionnelles à la fréquence, à l'induction au carré et au cosinus de l'angle de déphasage entre le courant et la tension. Elles sont inversement proportionnelles à la perméabilité d'amplitude.

La précision de la mesure de la puissance dissipée est liée à la précision avec laquelle on mesure le déphasage. Pour un composant inductif,  $\phi$  est égal à  $90^\circ - \delta$ , où  $\delta$  est la conséquence des pertes du composant à évaluer. Plus la fréquence est élevée, plus la mesure de  $\delta$  devient délicate. En effet, pour un matériau possédant un angle de pertes de l'ordre de  $0,2^\circ$ , le déphasage entre le courant et la tension est de l'ordre de la microseconde à 1 kHz et à 1 MHz, l'ordre de grandeur est celui de la nanoseconde. Il est donc nécessaire d'avoir recours à un wattmètre ayant une précision supérieure.

De plus, le  $\cos(\phi)$  étant proportionnel à la perméabilité pour un niveau de pertes donné, l'évaluation des pertes est d'autant plus difficile que la perméabilité est faible.

Dans la pratique, la dépendance linéaire en  $f$  est quadratique en  $B$  des pertes totales est rarement observée. La loi décrivant les pertes en fonction de l'induction et de la fréquence est du type :  $P = K.f^m . \hat{B}^n$

avec  $K$  est une constante indépendante du matériau,

$\hat{B}$  représente l'induction crête

$f$  la fréquence

$m$  est compris entre 1,3 et 1,6

$n$  est compris entre 2 et 3 mais plus souvent proche de 2.

### 3. Références bibliographiques

- [*bea*] **E. Beauclair, J.P. Delvinquier, J.P. Gros**, *Les transformateurs et inductances*, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique.
- [*gui*] **P. Guillon**, *Contribution à l'étude des résonateurs diélectriques*, Thèse 78-3, université de Limoges, (1978).
- [*mag*] **J.C. Mage**, les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences, l'onde électrique, vol 64, n°6 (1984).
- [*nor*] Norme UTE C26-295 (mai 1999)

