



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences

Johan Moulin

► **To cite this version:**

Johan Moulin. Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences. Energie électrique. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2001. Français. NNT: . tel-00263878

**HAL Id: tel-00263878**

**<https://theses.hal.science/tel-00263878>**

Submitted on 13 Mar 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.

THESE DE DOCTORAT  
de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan

Spécialité : GENIE ELECTRIQUE  
Ecole Doctorale de Sciences Pratiques

Présentée par

**Johan MOULIN**

Pour obtenir le grade de docteur de l'ENS de Cachan

**Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés,  
pour applications en moyennes et hautes fréquences**

Soutenue le 15 novembre 2001 devant le jury composé de MM.

<b>Jacques DEGAUQUE</b>	<b>Président</b>
<b>Marcel LE FLOC'H</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Jean-Marc GRENECHE</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Richard LEBOURGEOIS</b>	<b>Examineur</b>
<b>Lajos K. VARGA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Yannick CHAMPION</b>	<b>Examineur</b>
<b>Richard BARRUE</b>	<b>Examineur</b>
<b>Frédéric MAZALEYRAT</b>	<b>Examineur</b>



# Résumé

Ce travail a été mené dans le cadre du programme ‘matériaux’ du CNRS. Il s’intègre à ce titre dans une étude plus vaste des matériaux magnétiques doux (projet n°154 : ‘matériaux magnétiques doux nanostructurés’).

Cette étude a consisté à élaborer puis caractériser des composites à base de ferrite commercial broyé et de poudres de Fe et FeNi nanométriques. L’objectif est de profiter de la résistivité du ferrite spinelle d’une part, ainsi que de la forte aimantation et des propriétés magnétiques douces de particules métalliques nanométriques d’autre part. La dispersion du métal dans le ferrite est réalisée par cobroyage.

Nous rappelons tout d’abord certaines bases du magnétisme, en s’attardant plus longuement sur le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme (chapitre I). Puis sont présentées les propriétés particulières physiques et magnétiques des matériaux nanométriques (chapitre II). Le mode d’élaboration des composites nanostructurés – préparation des poudres, cobroyage, compactage et frittage – est ensuite détaillé (chapitre III), ainsi que les techniques de caractérisation structurale utilisées lors de ce travail (chapitre IV). Nous présentons enfin les résultats des différentes mesures, ainsi que leur interprétation (chapitre V), en mettant en avant l’influence des différentes étapes de l’élaboration sur les propriétés structurales et magnétiques des composites.

Nous avons montré que la réaction d’oxydo-réduction entre le fer et le ferrite MnZn dégradait les propriétés magnétiques des deux composés. C’est pourquoi nous avons testé une combinaison Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>-ferrite, qui s’est révélée chimiquement plus stable. Des microphotographies ont montré que la méthode d’élaboration réalise bien la dispersion des particules métalliques dans le ferrite, et que ces particules restent nanométriques après frittage. Les caractérisations magnétiques et structurales ont toutefois démontré que cette méthode introduit des contraintes et un taux de porosité non négligeables dans le matériau, qui sont préjudiciables à ses propriétés magnétiques.

# Abstract

This work was conducted within the framework of a CNRS program, called the ‘materials program’, and specially in the project #154: ‘nanostructured soft magnetic materials’.

This study consist in elaboration of magnetic composites from milled commercial ferrite and iron or permalloy nanopowders, and their characterisation. The aim was to take advantage of the resistivity of the spinel ferrite on the one hand, of the strong magnetisation and soft magnetic properties of metallic nanoparticles on the other hand. The dispersion of metallic particles is realised by comilling.

First, some basis of the magnetic theory are recalled (chapter 1). Then the peculiar physic and magnetic properties of nanometric materials are presented (chapter 2). The elaborating process of the nanostructured composites –powder preparation, comilling, compaction and sintering –are detailed (chapter 3). Then the structural characterisation techniques used during this work are presented. Finally, results of the different measurements, and their interpretation are presented (chapter 5), showing the influence of the elaboration steps on the structural and magnetic properties of the composites.

It is proved that the oxido-reduction reaction between iron and ferrite debase the magnetic properties of both component. For this reason a  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ -ferrite composite was tested, which seems to be chemically more stable.

It is showed by SEM and TEM that the mixing method succeed in dispersing metallic nanoparticles, which keep their nanometric size after sintering. However, magnetic and structural characterisations have proved that this process introduce relevant strain and porosity, which both deteriorate the permeability and the saturation magnetisation.

# Remerciements

Cette étude a été menée au LESiR, en collaboration avec les différents laboratoires impliqués dans le programme ‘matériaux’ du CNRS et plus particulièrement avec le CECM, dans lequel les échantillons ont été élaborés.

C’est pourquoi je tiens tout particulièrement à remercier M. Jean-Paul LOUIS et M. Jean-Pierre CHEVALIER, respectivement directeurs du LESiR et du CECM, pour m’avoir accueilli dans leur laboratoire.

En tant que directeur de l’équipe ‘Matériaux Magnétiques’ et directeur de thèse, M. Richard BARRUÉ mérite doublement ma gratitude et ma reconnaissance sans limites, autant pour ses qualités scientifiques qu’humaines. Sa gentillesse, sa bonne humeur et son intégrité –qualité rare –n’ont d’égales que mon admiration pour lui.

Je remercie également M. Jacques DEGAUQUE, qui m’a fait l’honneur d’accepter la tâche de présider le jury et qui a dirigé le projet à l’origine de ce travail.

Messieurs Marcel LE FLOC’H et Jean-Marc GRENÈCHE ont eu la charge de rapporter ce travail de thèse, je leur adresse pour cela mes remerciements les plus sincères. J’ai une pensée toute particulière pour Mr Grenèche, sans qui la spectroscopie Mössbauer serait restée pour moi une science cabalistique.

Je tiens à exprimer à M. Richard LEBOURGEOIS ma profonde gratitude, d’une part pour avoir accepté de participer au jury, mais aussi pour son aide et ses conseils avisés quant à l’élaboration et la caractérisation des ferrites. Ses qualités scientifiques m’ont été tout aussi précieuses que son humour et sa bonne humeur permanente.

Les deux semaines que j’ai passé dans l’équipe de M. Lajos K. VARGA, à Budapest, resteront gravées dans mon esprit à jamais. L’esprit vif, la résistance au travail associés au savoir-vivre de M. Varga représentent pour moi un exemple à suivre, voire une perfection à atteindre. Je le remercie chaleureusement d’avoir donné de son temps précieux pour venir participer au jury.

Ce travail a été encadré au LESiR par M. Frédéric MAZALEYRAT et au CECM par M. Yannick CHAMPION. Ils sont ceux qui m’ont aidé, encouragé, entraîné, poussé, secouru tout au long de ces trois années de thèse. Ils m’ont appris le métier de chercheur et font désormais partie de ma vie. Je ne peux donc pas les remercier à ce moment précis, puisqu’on ne remercie ses amis qu’à la fin de sa vie pour tout le bonheur qu’ils vous ont apporté.

J’ai eu la chance de travailler avec un certain nombre de personnes participant au projet, tout aussi compétentes et sympathiques que celles que j’ai remercié précédemment. Certaines d’entre elles m’ont supporté jours après jours, d’autres plus sporadiquement, mais avec tout autant d’efficacité. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Mme Geneviève POURROY, Mr Daniel MICHEL, Mr Patrick LANGLOIS, Mr Jean-Louis BONNENTIEN et Mr Jean-Louis PASTOL, pour leur aide et leur gentillesse à mon égard.

Il est toujours agréable de travailler dans la joie et la bonne humeur, ce qui n’aurait été possible sans la présence des membres de l’équipe ‘matériaux magnétiques’. C’est pourquoi je les remercie chaleureusement, ainsi que tous les doctorants, techniciens, ingénieurs, chercheurs et personnel administratif du LESiR et du CECM.

# **SOMMAIRE**

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>6</b>
<b>NOTATIONS</b> .....	<b>8</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>9</b>
<b>I. RAPPELS SUR LE MAGNÉTISME</b> .....	<b>11</b>
I.1. DÉFINITIONS.....	11
I.2. LE DIAMAGNÉTISME .....	11
I.3. LE PARAMAGNÉTISME .....	12
I.3.1. <i>La théorie de Langevin</i> .....	12
I.3.2. <i>Apport de la physique quantique</i> .....	13
I.4. LA THÉORIE DU FERROMAGNÉTISME DE WEISS .....	14
I.4.1. <i>Introduction du champ moléculaire</i> .....	14
I.4.2. <i>Interprétation du champ moléculaire : l'échange</i> .....	15
I.4.3. <i>Matériaux ferromagnétiques / antiferromagnétiques</i> .....	16
I.5. FERRITES ET FERRIMAGNÉTISME .....	17
I.5.1. <i>Microstructure des ferrites spinelles</i> .....	17
I.5.2. <i>Propriétés magnétiques</i> .....	19
I.5.3. <i>Propriétés électriques</i> .....	24
I.5.4. <i>Comportement fréquentiel de la perméabilité</i> .....	25
I.5.5. <i>Pertes électromagnétiques</i> .....	30
<b>II. POUDRES ULTRA-FINES</b> .....	<b>32</b>
II.1. PROPRIÉTÉS .....	32
II.1.1. <i>Propriétés physico-chimiques</i> .....	32
II.1.2. <i>Propriétés mécaniques</i> .....	33
II.1.3. <i>Propriétés magnétiques</i> .....	34
II.2. ELABORATION DES POUDRES ULTRA-FINES.....	44
II.2.1. <i>Poudres métalliques</i> .....	44
II.2.2. <i>Céramiques</i> .....	45
II.2.3. <i>Le broyage mécanique</i> .....	46
II.3. CARACTÉRISATION DES POUDRES .....	49
II.3.1. <i>Composition</i> .....	49
II.3.2. <i>Forme et taille</i> .....	50
<b>III. ELABORATION DES COMPOSITES</b> .....	<b>51</b>
III.1. ELABORATION DES POUDRES .....	51
III.1.1. <i>Mécanosynthèse (LSG2M)</i> .....	51
III.1.2. <i>Synthèse hydrothermale (IPCMS)</i> .....	51
III.1.3. <i>Synthèse flash micro-onde (LRRS)</i> .....	52
III.1.4. <i>Cobroyage basse énergie</i> .....	52
III.2. COMPACTAGE .....	55
III.2.1. <i>Principe</i> .....	55
III.2.2. <i>Compaction uniaxe</i> .....	56
III.2.3. <i>Compaction isostatique</i> .....	56
III.3. FRITTAGE.....	57
III.3.1. <i>Influence de la taille des grains</i> .....	58
III.3.2. <i>Influence de la température et de l'atmosphère</i> .....	59
III.4. SCHÉMA RÉCAPITULATIF DE L'ÉLABORATION.....	61
<b>IV. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION</b> .....	<b>62</b>
IV.1. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....	62
IV.1.1. <i>Diagramme de diffraction des rayons X</i> .....	62

IV.1.2. Mesure de surface spécifique (BET).....	67
IV.1.3. Spectrométrie Mössbauer.....	68
IV.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
IV.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET).....	70
IV.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
IV.2. MESURES MAGNÉTIQUES.....	72
IV.2.1. Magnétomètre vibrant (VSM).....	73
IV.2.2. Mesures du spectre de perméabilité initiale complexe.....	83
IV.2.3. Banc de mesures (cf figure IV-15).....	84
<b>V. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....</b>	<b>86</b>
V.1. POUDRES MÉTALLIQUES NANOMÉTRIQUES.....	86
V.1.1. Structure et taille.....	86
V.1.2. Couche d'oxyde.....	89
V.1.3. Caractéristiques magnétiques.....	91
V.2. FERRITES NANOMÉTRIQUES.....	93
V.2.1. Caractéristiques du ferrite initial.....	93
V.2.2. Influence du broyage.....	94
V.2.3. Influence du frittage.....	95
V.2.4. Caractéristiques magnétiques.....	99
V.2.5. Conclusion.....	107
V.3. LES COMPOSITES FE-FERRITE ET FENi-FERRITE.....	107
V.3.1. Le cobroyage : dispersion des particules métalliques.....	107
V.3.2. Propriétés générales.....	108
V.3.3. Propriétés magnétiques.....	111
V.3.4. Conclusion.....	119
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>121</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>123</b>



**NOTATIONS**

A	raideur d'échange	$\text{J m}^{-1}$
B	induction magnétique	T
$d_m$	densité	
$d_p$	distance inter-plans	m
D	diamètre des particules	m
g	facteur de Landé	
H ( $H_c$ )	champ magnétique (coercitif)	$\text{A m}^{-1}$
J ( $J_s$ )	polarisation magnétique (à saturation)	T
$K_1, K_2$	constantes d'anisotropie magnétocristalline	$\text{J m}^{-3}$
$k_B$	constante de Boltzman	$\text{J K}^{-1}$
$l_{ech}$	longueur d'échange	m
M	aimantation	$\text{A m}^{-1}$
$M_{mol}$	masse molaire	$\text{kg mol}^{-1}$
T ( $T_c$ )	température absolue (de Curie)	K
$\chi_m$	susceptibilité magnétique	
$\delta$	largeur du joint de grains	m
$\delta_p$	largeur de paroi	m
$\gamma_g$	rapport gyromagnétique	$\text{A}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}$
$\gamma_p$	énergie surfacique de paroi	$\text{J m}^{-2}$
$\gamma_s$	tension superficielle	$\text{J m}^{-2}$
$\lambda$	coefficient de magnétostriction	
$\lambda_X$	longueur d'ondes	m
$\rho_m$	masse volumique	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	aimantation spécifique massique	$\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$
$\sigma_{méca}$	contrainte mécanique	Pa
$\mu$	moment magnétique	$\text{A m}^2$
$\mu_i$ ( $\mu_s$ )	perméabilité initiale (statique) relative	
$\mu_B$	magnéton de Bohr	$\text{A m}^2$
$\nu$	constante gyromagnétique	$\text{A}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}$

## **INTRODUCTION**

Dans le monde industriel et scientifique, l'augmentation de la fréquence de fonctionnement des convertisseurs statiques est une nécessité et un défi permanent. D'une part, les systèmes y gagnent en dynamique, d'autre part les parties magnétiques qu'ils contiennent peuvent être miniaturisées. Cette augmentation de la fréquence implique une élévation des pertes dans le convertisseur, ce qui impose le développement de nouveaux composants électroniques, autant que de nouveaux matériaux magnétiques constitutifs des inductances.

Toutes les inductances devant stocker de l'énergie doivent être de faible perméabilité apparente, car à niveau d'induction donné, l'énergie stockée est inversement proportionnelle à  $\mu_r$ . Pour ce faire, trois solutions viables coexistent :

- utiliser un ferrite NiZn si la fréquence de fonctionnement du convertisseur est élevée (les propriétés des ferrites NiZn ne sont pas adaptées aux basses et moyennes fréquences).
- introduire un entrefer localisé dans un matériau originellement de forte perméabilité (généralement un ferrite de puissance MnZn). Cette solution est aujourd'hui la plus classique, mais pose des problèmes de perturbations électromagnétiques induites par la présence de cet entrefer.
- répartir l'entrefer dans tout le matériau. La métallurgie des poudres permet de fabriquer différents composites à partir de poudres métalliques (fer ou FeNi) isolées, puis compactées et frittées ou dispersées dans une résine.

Les ferrites MnZn ou NiZn sont, bien sur, les matériaux les plus courants, en particulier à cause de leur faible coût, ainsi que de la variété de formes et de propriétés proposées par les fabricants. On peut toutefois regretter leur faible induction à saturation (0.3 à 0.5 T) ainsi que leur plage de fonctionnement en température limitée (autour de 200°C pour les ferrites MnZn). Des alternatives sont donc recherchées, en particulier autour de matériaux contenant des particules nanométriques, dont la taille induit des propriétés très particulières.

Une de ces alternatives consiste à utiliser les rubans nanocristallins, principalement ceux de la famille des Finemet®. Ils sont apparus en 1988 et possèdent d'excellentes propriétés magnétiques douces ainsi qu'une induction à saturation élevée. Afin de limiter leur perméabilité relative, plusieurs études les concernant sont en cours dans l'équipe, soit en appliquant une contrainte lors du recuit (ce qui induit une anisotropie dans le matériau), soit en réduisant le ruban recuit en poudre pour en fabriquer des composites liés par de la résine (entrefer réparti). Cependant, dans le premier cas la mise en forme reste difficile ; dans le second cas le taux de charge ne peut dépasser 65%.

L'autre possibilité consiste à tenter d'améliorer les propriétés défaillantes des ferrites. Le travail synthétisé dans ce mémoire fait partie d'un projet présenté et accepté dans le cadre d'un appel d'offre CNRS (programme 'matériaux'). Ce projet regroupe 8 laboratoires CNRS ou associés appartenant aux départements SPI/STIC, SC et SPM. L'une des propositions de recherche consistait à élaborer des composites magnétiques nanostructurés constitués d'une matrice de ferrite et contenant des particules métalliques nanométriques. Leur structure profite de la résistivité du ferrite pour des applications hautes fréquences, de la forte induction à saturation du fer ou du FeNi, et de l'échelle nanométrique des poudres. Ces composites doivent, à terme, être intégrés dans un convertisseur de puissance et pourraient, à l'avenir, concurrencer certains matériaux actuels.

Nous présenterons tout d'abord dans ce mémoire les principaux types de magnétismes : leur origine, leurs propriétés et les lois comportementales classiques s'appliquant à chaque type.

Nous détaillerons dans le chapitre suivant le ferrimagnétisme ainsi que les propriétés particulières des ferrites spinelles : microstructure, propriétés magnétiques, et en particulier les spectres de perméabilité.

Le chapitre III sera consacré aux propriétés des poudres ultrafines des métaux et ferrite utilisés pour l'élaboration des composites. Les principaux modes de production de ces poudres seront ensuite présentés.

Nous expliquerons dans le quatrième chapitre la méthode d'élaboration des composites métal-oxyde réalisés lors de ce travail de recherche, en détaillant chaque étape : élaboration des poudres, compactage et frittage.

Les propriétés macroscopiques des matériaux, en particulier les matériaux nanométriques, sont extrêmement dépendantes de la microstructure. Le chapitre V sera consacré aux différentes techniques utilisées pour caractériser la microstructure (première partie) et les propriétés magnétiques (deuxième partie).

Nous présenterons enfin, dans le dernier chapitre, les résultats de caractérisation et de mesure sur les poudres métalliques, le ferrite, puis sur les composites, ainsi que leurs interprétations.

## I. RAPPELS SUR LE MAGNÉTISME

### I.1. Définitions

Lorsqu'on applique un champ magnétique  $\vec{H}$  à un matériau, celui-ci répond par une variation de son aimantation  $\vec{M}$ . Celle-ci est relié à la polarisation  $\vec{J}$  par la relation :

$$\vec{J}(\vec{H}) = \mu_0 \vec{M}(\vec{H})$$

L'induction dans le matériau est localement définie par :

$$\vec{B}(\vec{H}) = \vec{J}(\vec{H}) + \mu_0 \vec{H}$$

On peut alors définir la perméabilité  $\mu$  et la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{J} = \chi_m \mu_0 \vec{H}$$

Ce qui donne comme relation :

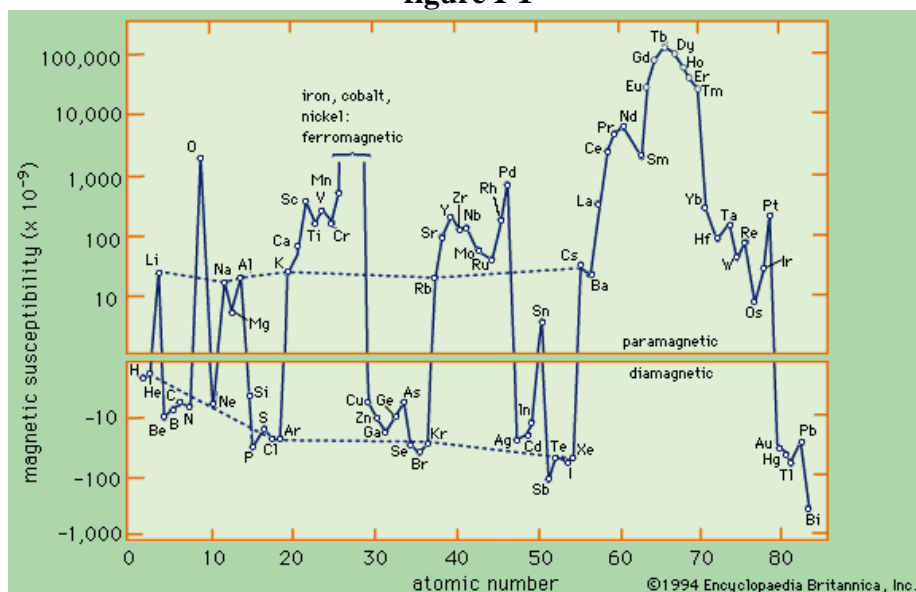
$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (\mu_r \text{ est appelée perméabilité relative})$$

### I.2. Le diamagnétisme

La plupart des atomes appartenant à une colonne du tableau de Mendeleiev supérieure à 10 ne possèdent pas de moment magnétique permanent (à l'exception de O, Al et Sn), en particulier parce que leur couche 3d, pour ceux qui en possède une, est complète. La plupart des molécules gazeuses polyatomiques sont aussi dénuées de moment magnétique en raison de leur symétrie. Les atomes constituant ces composés répondent à l'application d'un champ magnétique par une variation de la vitesse de leurs électrons créant un champ s'opposant à celui qu'on applique.

Leur aimantation, opposée au champ, conduit à une susceptibilité négative faible :

figure I-1



Susceptibilité des corps simples

### I.3. Le paramagnétisme

A température ambiante, les corps paramagnétiques ont une susceptibilité faible mais positive. Les différentes études de la susceptibilité de ces corps en fonction de la température ont permis de découvrir l'origine du comportement de ces matériaux.

#### I.3.1. La théorie de Langevin

C'est Pierre Curie qui, le premier, étudia de façon systématique les propriétés en température d'une large gamme de matériau. Il s'aperçut que la susceptibilité massique des corps diamagnétiques était indépendante de la température alors qu'elle variait inversement à la température absolue pour les corps paramagnétiques.

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T} \quad \text{Eq. I.3.1 - 1}$$

avec  $C$  une constante

Ces investigations pratiques ont trouvé une explication lorsque Langevin proposa l'hypothèse que les corps paramagnétiques sont composés d'atomes possédant un moment magnétique désorienté par l'agitation thermique. L'aimantation globale est nulle puisque tous les moments sont orientés aléatoirement. Si l'on applique un champ magnétique, l'orientation n'est que partielle et dépend des forces relatives de l'agitation thermique et du champ magnétique.

On considère un volume de matériau contenant  $n$  atomes, chacun possédant un moment magnétique  $\mu$ . Dans l'espace, ce moment peut être représenté par un vecteur dont la pointe se déplace sur une sphère de rayon  $\mu$ . Pour connaître l'aimantation de l'ensemble des atomes, on cherche le nombre d'atomes par unité de volume dont les moments ont un angle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  avec le champ magnétique, c'est à dire ceux compris dans le cône creux défini par les angles solides  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ .

En l'absence de champ magnétique, le nombre de vecteurs dans cette direction par unité de volume est proportionnel à la surface élémentaire  $dA$  comprise entre les deux angles ( $dA = 2\pi \sin\theta d\theta$ ).

Lorsque l'on applique un champ magnétique, les vecteurs ont tendance à tourner vers le champ. Chaque moment acquiert l'énergie potentielle :

$$E_p = -\mu H \cos\theta$$

A l'équilibre, la probabilité qu'un atome possède l'énergie  $E_p$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann à la température  $T$  :  $\exp(-E_p/k_B T)$ . Le nombre de moments par unité de volume compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  sera donc proportionnel à l'aire  $dA$  et au facteur de Boltzmann :

$$dn = \alpha dA e^{-\frac{E_p}{k_B T}} = \alpha 2\pi e^{-\frac{E_p}{k_B T}} \sin\theta d\theta$$

Le nombre total d'atomes par unité de volume permet de calculer la constante  $\alpha$  car

$$n = \int_0^\pi dn = \alpha 2\pi \int_0^\pi e^{-\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}} \sin\theta d\theta$$

D'autre part, le moment global acquis par le volume de matériau est égal à la somme des contributions de tous les atomes. Pour chacun d'eux, cette contribution est égale à  $\mu \cos\theta$  (projection du moment de chaque atome sur l'axe défini par le champ magnétique).

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta \, dn$$

On obtient alors, si l'on pose  $n\mu = M_S$ , c'est à dire l'aimantation maximale que pourrait avoir le matériau si tous les moments étaient alignés dans la direction du champ, :

$$\frac{M}{M_S} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad \text{avec} \quad a = \frac{\mu H}{k_B T}$$

L'expression de l'aimantation normée est appelée fonction de Langevin. Deux cas particuliers se présentent :

- a est élevé, pour un fort champ ou une faible température, le matériau peut ainsi être saturé puisque M se rapproche de  $M_S$ , l'aimantation maximale possible.

- a est faible (c'est-à-dire un faible champ ou une forte température), la fonction de Langevin peut se simplifier par  $L(a) = a/3$ . On trouve alors pour l'aimantation du volume :

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T}$$

La susceptibilité sera ainsi égale à :

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3k_B T} = \frac{N_a \rho \mu^2}{3M_{\text{mol}} k_B T}$$

avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro  
 $M_{\text{mol}}$  la masse molaire du matériau  
 $\rho$  sa masse volumique

On retrouve ainsi la loi de Curie dans le cas où la température est élevée avec la constante de Curie :

$$C = \frac{N_a \rho \mu^2}{3M_{\text{mol}} k_B}$$

### **I.3.2. Apport de la physique quantique**

La physique quantique s'appuie sur le fait que l'énergie n'est pas continue, mais ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. Ceci implique que certaines grandeurs, comme le moment cinétique ou le moment magnétique, soient également discrètes.

Le raisonnement conduisant à la théorie du paramagnétisme, même s'il est issu de la mécanique classique, reste le même. Il faut toutefois tenir compte de la discrétisation de l'énergie potentielle dans le calcul Langevin.

On peut montrer que le moment magnétique utilisable de l'atome (c'est à dire sa projection sur l'axe de quantification z) devient, dans ce cas :

$$\mu_{Hz} = g M_{J_q} \mu_B$$

avec  $g$  une constante appelée facteur de Landé ( $g \approx 2$  dans la plupart des matériaux)  
 $M_J$  un nombre quantique allant de  $-J_q$  à  $J_q$  ( $J_q \hbar$  est moment angulaire total)  
 $\mu_B$  le magnéton de Bohr

Le moment magnétique utilisable maximal de l'atome devient :

$$\mu_{Hz \max} = g J_q \mu_B$$

D'autre part, l'énergie potentielle dans le calcul de Langevin (§ I.3.1), qui était  $E_p = -\mu H \cos\theta$ , devient :

$$E_p = -g M_{J_q} \mu_B H \cos\theta$$

Après calcul, on obtient une nouvelle formulation de l'aimantation :

$$\frac{M}{M_S} = \frac{2J_q + 1}{2J_q} \coth\left(\frac{2J_q + 1}{2J_q} a'\right) - \frac{1}{2J_q} \coth\frac{a'}{2J_q} = B(J_q, a') \quad \text{avec} \quad a' = \frac{\mu_H H}{k_B T}$$

L'allure de l'aimantation (appelée fonction de Brillouin) ressemble à celle de la fonction de Langevin. Leurs pentes diffèrent par la valeur de  $J_q$  (la fonction de Brillouin est égale à la fonction de Langevin pour  $J_q \rightarrow \infty$ ).

Lorsque  $a'$  est faible on peut définir une nouvelle constante de Curie :

$$C = \frac{N_a \rho \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B M_{\text{mol}}} \quad \text{avec} \quad \mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J_q(J_q + 1)} \mu_B$$

## I.4. La théorie du ferromagnétisme de Weiss

### I.4.1. Introduction du champ moléculaire

#### I.4.1.1. Loi de Curie-Weiss

La théorie de Langevin ne donne pas de bons résultats pour beaucoup de matériaux paramagnétiques. Pierre Weiss a montré que la relation I.3.1 – 1 était un cas particulier d'une fonction plus générale :

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T - T_C}$$

avec  $T_C$  une constante homogène à une température et égale à zéro pour les corps dont la susceptibilité suit la loi de Curie. Elle est appelée température de Curie.

En effet, les interactions entre les atomes porteurs de moment ont jusqu'à présent été négligées, ce qui n'est pas justifié dans beaucoup de cas.

Pierre Weiss a introduit, pour tenir compte de l'interaction entre les atomes, un champ virtuel dans lequel baignerait les atomes, qui s'ajouterait au champ magnétique appliqué par l'extérieur. Ce champ, appelé champ moléculaire, est créé par les moments magnétiques environnants et est proportionnel à l'aimantation.

$$H_m = \gamma M$$

La loi de Curie devient alors :

$$\chi_m = \frac{M}{H_t} = \frac{M}{H + \gamma M} = \frac{C}{T} \quad \text{soit} \quad M = \frac{CH}{T - C\gamma}$$

Ainsi, on retrouve pour  $\chi$  la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \gamma C}$$

Par rapport à la théorie de Langevin, la température équivalente  $\gamma C$  rend ici compte de l'interaction entre les atomes. Celle-ci est égale, si l'on reprend la valeur de  $C$  calculée précédemment avec le théorie quantique du paramagnétisme, à :

$$T_C = \gamma C = \frac{J_q (J_q + 1) N_a g^2 \rho \gamma \mu_B^2}{3 M_{\text{mol}} k_B}$$

#### I.4.1.2. Aimantation

Il faut désormais tenir compte du champ moléculaire dans l'expression de l'aimantation dérivée de la théorie de Brillouin, et plus particulièrement dans le calcul de l'énergie potentielle de l'atome soumis à un champ.

Cela conduit à écrire :

$$\frac{M}{M_S} = B \left( J, \frac{\mu_H}{k_B T} (H + \gamma M) \right)$$

Ce qui veut dire que si le champ magnétique appliqué est nul, l'aimantation doit être solution de l'équation :

$$\frac{M}{M_S} = B \left( J, \frac{\mu_H \gamma M}{k_B T} \right)$$

On peut graphiquement montrer que si  $T$  est inférieure à la température de Curie, il existe une solution non nulle, donc une aimantation non nulle dans le matériau, ce qui peut sembler en contradiction avec la mesure d'une aimantation nulle dans un matériau désaimanté.

En 1906, Pierre Weiss émit donc l'hypothèse que les matériaux ferromagnétiques étaient constitués de domaines saturés, avec des aimantations dirigées de telle manière à ce que l'aimantation globale puisse être nulle à l'état désaimanté. Ce n'est qu'en 1931 que Bitter pu visualiser les parois de ces domaines. Mais il fallut attendre les travaux de Landau et Lifshitz en 1935 pour théoriquement justifier l'existence des domaines par minimisation des différentes énergies mises en jeu dans le matériau.

#### **I.4.2. Interprétation du champ moléculaire : l'échange**

C'est Heisenberg qui proposa une explication physique du champ moléculaire, qui n'est qu'un artifice de calcul et n'est en rien un champ magnétique.

Les atomes dont les couches atomiques extérieures ne sont pas complètes possèdent un moment magnétique auquel contribuent le moment orbital et le moment de spin. Plusieurs types d'interaction peuvent coexister entre ces atomes, mais la plus puissante dans la gamme des distances interatomiques d'un cristal est l'interaction d'échange. Elle agit sur les orbitales électroniques par l'intermédiaire des spins non appariés.

L'énergie mise en jeu par une telle interaction entre deux atomes, de spin  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ , voisins peut s'exprimer par :



$$E_{\text{ech}} = -2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

avec  $J_{ij}$  une valeur appelée intégrale d'échange

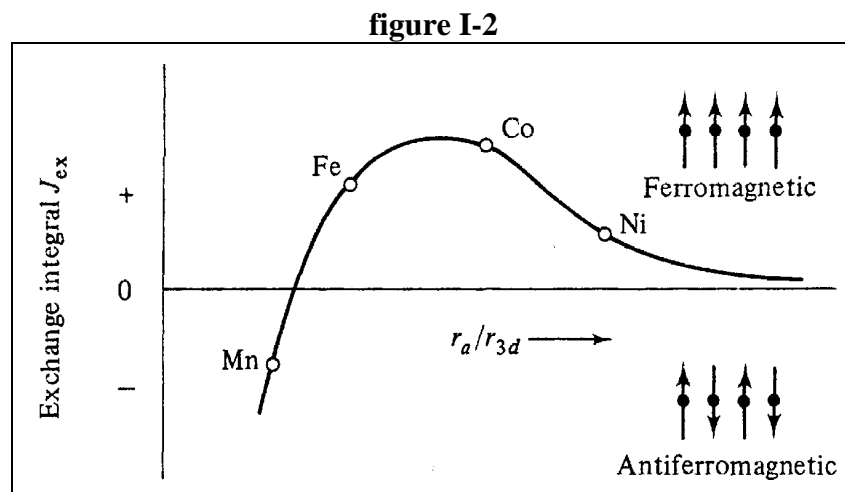
Cette énergie est minimale pour deux spins parallèles si  $J_{ij}$  est positive et deux spins antiparallèles si  $J_{ij}$  est négative. Par exemple, c'est elle qui explique le rapprochement de deux atomes d'hydrogène pour former une molécule.

Comme toutes les énergies, son action diminue avec la distance séparant les atomes, et on ne considère généralement que les plus proches voisins dans une structure cristalline. Dans ce cas, selon la valeur et le signe de l'intégrale d'échange, les spins des atomes voisins auront tendance à s'aligner et le comportement global du matériau ne sera plus celui d'un ensemble d'atomes isolés, mais d'un ensemble de groupes d'atomes présentant un moment conséquent.

Si le calcul de l'intégrale d'échange peut être effectué pour deux atomes isolés comme deux atomes d'hydrogène par exemple, il est cependant très difficile, voire impossible, de calculer l'intégrale d'échange pour un cristal. Il faut remarquer que le signe de cette intégrale détermine l'orientation des spins des deux atomes voisins. Un matériau ne peut être ferromagnétique que si les spins sont tous orientés dans la même direction, donc  $J_{ij}$  doit être positive.

#### I.4.3. Matériaux ferromagnétiques / antiferromagnétiques

Les variations de  $J_{ij}$  peuvent être représentées par la courbe de Bethe-Slater (cf figure I-2) en fonction du rapport (rayon de l'atome)/(rayon de sa couche 3d) (ce que l'on appelle rayon de l'atome représente ici la demi-distance interatomique et dépend donc de la structure). On peut voir que l'intégrale d'échange change de signe entre le manganèse et le fer. Positive pour le fer, elle représente le fait que les spins du fer sont tous orientés parallèlement, ce qui est caractéristique d'un matériau ferromagnétique. Le nickel et le cobalt, pour lesquels  $J_{ij}$  est positif aussi, sont avec le fer les seuls métaux purs ferromagnétiques.



**Courbe schématique de l'intégrale d'échange en fonction du rapport  $r_a(1/2 \text{ distance interatomique}) / \text{rayon de sa couche } 3d$ .**

D'autres éléments sont ferromagnétiques, comme les terres rares, mais ont une température de Curie assez faible, ce qui les rend inutilisables à l'état pur à température

ambiante. Il est cependant possible de produire plusieurs alliages ferromagnétiques de fer, nickel, cobalt ou des terres rares avec d'autres matériaux paramagnétiques ou même diamagnétiques. Ceux ayant les aimantations les plus élevées sont toutefois issus de fer, nickel et cobalt.

Les matériaux antiferromagnétiques, comme le manganèse, sont ceux dont l'intégrale d'échange est négative. Les moments, deux à deux antiparallèles, sont de même norme et l'aimantation globale est nulle.

$$\chi_{\text{antiferro}} < 10^{-4}$$

L'évolution de leur susceptibilité en fonction de la température, que nous ne détaillerons pas, est caractéristique puisque celle-ci est maximale pour une température appelée température de Néel, au dessus de laquelle ces matériaux deviennent paramagnétiques.

## **I.5. Ferrites et ferrimagnétisme**

Il existe trois familles de céramiques regroupées sous la dénomination 'ferrites', dont les propriétés magnétiques varient avec la structure cristalline. Toutes trois sont issues de combinaisons d'oxydes de fer et d'autres éléments (métalliques ou terres rares).

On distingue ainsi les ferrites hexagonaux (ou hexaferrites), plus communément appelés ferrites durs. Les plus courants sont les ferrites de baryum ( $\text{BaO}$ ,  $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de strontium ( $\text{SrO}$ ,  $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ils sont souvent utilisés pour fabriquer des aimants permanents, en raison de leur fort champ coercitif (induit par leur structure anisotrope) et de leur faible coût de fabrication ( $H_c \approx 350\text{-}450 \text{ kAm}^{-1}$ ,  $J_s \approx 0.4 \text{ T}$ )<sup>1</sup>.

La deuxième famille de ferrites est constituée des ferrites de structure grenat, la même structure cubique que le grenat  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Le plus connu est le grenat d'yttrium (YIG). Leur principale application se situe dans le domaine des hyperfréquences.

Possédant la même structure cubique à faces centrées que le spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) utilisé en joaillerie, les ferrites de structure spinelle ont pu, tout comme les ferrites durs dans le domaine des aimants, conquérir le marché des noyaux utilisés dans les inductances travaillant à moyennes et hautes fréquences. Les principales raisons de ce quasi-monopole sont :

- les propriétés magnétiques douces et la forte résistivité des ferrites associées à de faibles pertes
- la variété des caractéristiques (perméabilité, fréquence) par le choix de la composition ( $\text{MnZn}$  et  $\text{ZnNi}$  pour la plupart) et du procédé de fabrication
- la variété des formes due au mode d'élaboration (métallurgie des poudres)
- leur faible coût

Nous avons utilisé, lors de notre étude, un ferrite de structure spinelle, en raison de sa résistivité et de ses propriétés particulièrement douces (faible anisotropie). Nous allons donc nous attarder quelques temps sur cette dernière famille.

### **I.5.1. Microstructure des ferrites spinelles**

Pour visualiser la structure spinelle, il faut tout d'abord imaginer les ions  $\text{O}^{2-}$  formant un réseau compact cubique à faces centrées (un ion à chaque sommet du cube plus un au milieu de chaque face). Deux sortes de sites apparaissent alors : les sites tétraédriques A au quart de la diagonale du cube, entouré de quatre ions  $\text{O}^{2-}$ , et les sites octaédriques B au milieu

des arêtes du cube, entouré de six ions  $O^{2-}$  (cf figure I-3). Il existe donc, dans cette maille élémentaire, 8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques.

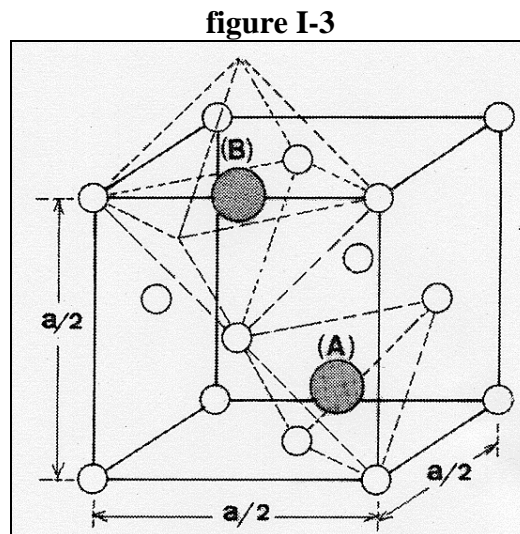
Les sites A et B sont comblés dans les ferrites par des ions  $Fe^{3+}$  et/ou par des ions  $Fe^{2+}$  et un certain nombre d'autres cations métalliques divalents seuls ou mixés, dont les plus courants sont  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Tous les sites n'étant pas remplis, la maille élémentaire de la structure spinelle est double de celle présentée précédemment. En fait, seuls 8 sites A et 16 sites B sont occupés dans une maille complète, sur les 64 sites A et les 32 sites B. Les autres sites sont inoccupés (lacunes).

La distribution des cations dans les différents sites obéit à la structure électronique de ces cations et à son interaction avec le réseau. On peut cependant distinguer deux configurations opposées :

- la structure normale (celle de  $MgAl_2O_3$ ) pour laquelle les cations divalents occupent les sites tétraédriques A et les cations trivalents occupent les sites octaédriques B. C'est l'hypothèse la plus plausible si l'on considère la valence des cations, car le cation est entouré de 4 ions  $O^{2-}$  dans les sites A et de 6 ions  $O^{2-}$  dans les sites B.

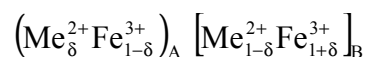
- la structure inverse pour laquelle les cations divalents occupent les sites B et les cations trivalents occupent pour moitié les sites A et pour moitié les sites B.

C'est toutefois cette dernière configuration qui est la plus répandue dans les ferrites. En effet, les cations divalents sont plus gros que les cations trivalents. Ils se retrouvent donc préférentiellement dans les sites les plus gros, à savoir les sites octaédriques B.



**Localisation des sites tétraédriques (A) et octaédriques (B)  
dans la structure spinelle**

Pour rendre compte de la structure réelle dans les ferrites, qui peut se situer entre les deux limites que représentent les structures normale et inverse, on peut définir un taux d'inversion  $\delta$  représentatif du taux de cations divalents dans les sites A. La formule du ferrite s'écrit :



Le tableau suivant présente les configurations de quelques cations :

**Tableau I-1**

Ferrite	Configuration		Structure	$\delta$
	Site A	Site B		
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$	Inverse	0
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}$	Inverse	0
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}$	Normale	1
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Mn}^{2+}_{0.8}$	$\text{Fe}^{3+}_{1.8}\text{Mn}^{2+}_{0.2}$	Intermédiaire	0.8

**Configurations cationiques de quelques ferrites simples**

### I.5.2. Propriétés magnétiques

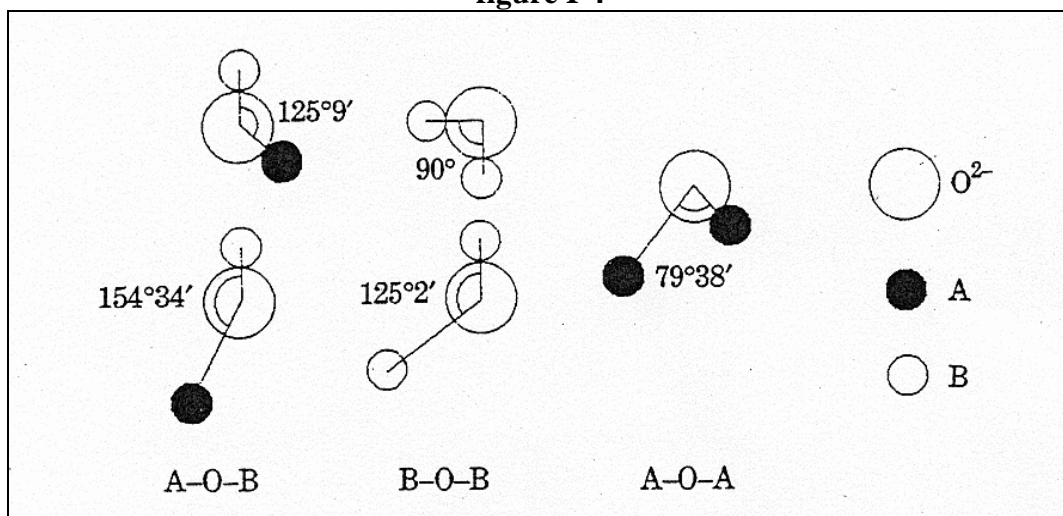
#### I.5.2.1. Aimantation à saturation

Les ferrites ont longtemps été considérés comme ferromagnétiques. Leurs propriétés magnétiques sont en grande partie semblables : forte susceptibilité (par rapport aux matériaux dia- ou paramagnétiques), structure en domaines, saturation de l'aimantation, hystérésis, aimantation qui s'annule à une certaine température. Le ferrimagnétisme en tant que tel n'a été découvert qu'en 1948 lorsque Néel<sup>2</sup> présenta sa théorie.

Il faut en effet considérer, pour appréhender le ferrimagnétisme, les deux sous-structures cristallines caractéristiques des ferrites, celle constituée des sites A et celle constituée des sites B. Toutes deux sont séparées par les ions oxygène.

L'interaction d'échange entre les moments des ions dépend de la distance des moments et de leur angle par rapport à l'ion  $\text{O}^{2-}$  (voir figure I-4). L'interaction en jeu ici est du type superéchange. Elle fait intervenir les électrons périphériques de l'ion  $\text{O}^{2-}$  et elle est la plus importante pour un angle de  $180^\circ$  et une distance minimale entre les ions. Dans les ferrites de manganèse-zinc et zinc\_nickel, c'est l'interaction entre les sites A et les sites B qui est la plus importante. Le superéchange impose que tous les spins d'un même type de site soient alignés et que les spins des deux sites soient opposés.

**figure I-4**



**Distances et angles des différentes paires d'ions dans les ferrites spinelles<sup>(3)</sup>**

Ferrites simples

L'aimantation globale du matériau sera, selon la théorie de Néel, égale à la différence des aimantations des deux sites octaédrique B et tétraédrique A. L'aimantation de chacun d'eux dépend de l'orientation des spins et de la valeur de l'aimantation de chaque ion en présence, entre autres :

$5\mu_B$  pour  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+}$   
 $4\mu_B$  pour  $Fe^{2+}$   
 $3\mu_B$  pour  $Co^{2+}$   
 $2\mu_B$  pour  $Ni^{2+}$   
 $1\mu_B$  pour  $Cu^{2+}$   
 $0$  pour  $Zn^{2+}$  :

Tableau I-2

Ferrite	Site A	Site B	$\mu$ (en $\mu_B$ )
<b>MnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.8 Mn <sup>2+</sup> , 0.2 Fe <sup>3+</sup> 4↑ 1↑	0.2 Mn <sup>2+</sup> , 1.8 Fe <sup>3+</sup> 1↓ 9↓	5
<b>FeO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> 5↑	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> 4↓ 5↓	4
<b>NiO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> 5↑	Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> 2↓ 5↓	2
<b>ZnO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Zn <sup>2+</sup> 0↑	Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> 5↑ 5↓	0

Orientation des spins dans les ferrites simples

L'aimantation théorique des ferrites purs décroît pour les métaux de transition de  $5\mu_B$  par maille pour le manganèse à 0 pour le zinc. Les valeurs expérimentales, présentées dans le tableau suivant, valident le modèle de Néel d'une part, mais montrent que la configuration des atomes n'est pas exactement celle qui était prévue :

Tableau I-3

Ferrite	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\mu_{th.}$ (en $\mu_B$ )	5	4	3	2	1	0
$\mu_{exp.}$ (en $\mu_B$ )	4.6	4.1	3.7	2.3	1.3	0

Aimantations théoriques et expérimentales des ferrites simples (en magnétons de Bohr)

Ferrites mixtes

Si l'on considère un mélange de deux cations divalents, le ferrite résultant sera une solution solide des deux ferrites simples. L'aimantation globale sera toujours la différence des aimantations des sous-réseaux, mais il faut tenir compte, pour chaque site, de la présence des différents cations.

Le cas le plus intéressant consiste à mélanger un ferrite de manganèse ou de nickel avec un ferrite de zinc. Ce dernier possède une aimantation nulle lorsqu'il est pur. Il permet toutefois

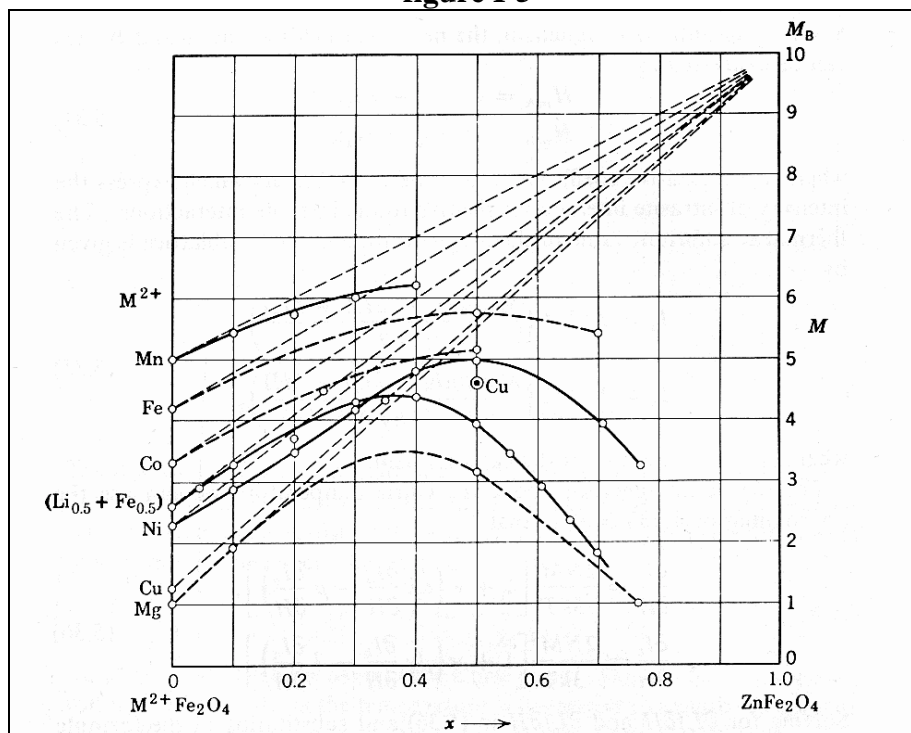
d'améliorer l'aimantation d'un autre ferrite avec lequel il est mélangé. Avec le ferrite de manganèse par exemple, l'aimantation peut s'écrire :

$$M_{(1-x)\text{Mn}+x\text{Zn}} = \mu_B (5 + 5x)$$

Le moment magnétique par maille peut théoriquement croître jusqu'à  $10\mu_B$  lorsque le taux de Zn augmente.

Dans ces ferrites mixtes, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont situés dans les sites A, affaiblissant ainsi le moment total du site. De plus, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  situés dans les sites B sont désormais parallèles (ils étaient antiparallèles dans le ferrite de Zn pur) grâce à la forte interaction entre les sites A et B. Cependant, lorsque le taux de zinc augmente encore, les sites A deviennent trop faibles pour continuer à imposer le sens des spins des sites B, et l'aimantation globale chute (cf figure I-5).

figure I-5

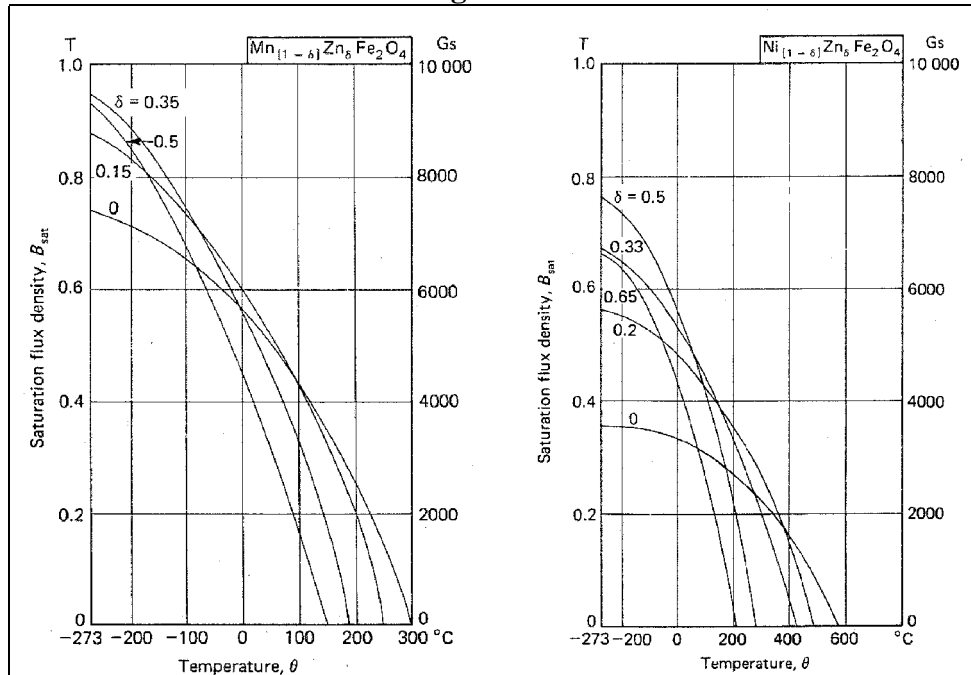
Influence de l'introduction de zinc sur l'aimantation dans différents ferrites<sup>(23)</sup>

### Influence de la température

Les deux sous-réseaux du ferrite peuvent être considérés séparément comme ferromagnétiques. Ils possèdent donc chacun une température de Curie pour laquelle leur aimantation s'annule. L'aimantation de l'ensemble du matériau peut ainsi varier de différentes manières, mais on peut toujours définir une température de Curie, proportionnelle à la racine carrée du produit des températures de Curie des deux sous-réseaux<sup>4</sup>.

La figure I-6 montre l'évolution de l'aimantation de plusieurs ferrites spinelles en fonction de la température. On peut toutefois rencontrer de multiples formes de la courbe thermomagnétique en fonction des caractéristiques des différents sous-réseaux.

figure I-6

Evolution thermique de l'aimantation à saturation de ferrites MnZn et NiZn<sup>(5)</sup>

### I.5.2.2. Anisotropie magnétocristalline

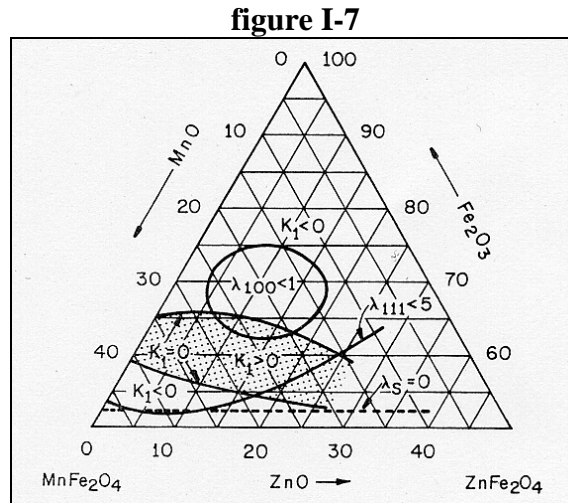
Sans champ extérieur appliqué, l'aimantation dans un matériau est dirigée le long de certains axes préférentiels, appelés directions de facile aimantation. L'anisotropie magnétocristalline rend compte de la difficulté qu'un champ appliqué au matériau peut rencontrer pour faire tourner l'aimantation dans le matériau. L'anisotropie ainsi que les directions de facile et difficile aimantation dépendent de la structure cristalline du matériau.

L'énergie associée à l'anisotropie est dépendante des cosinus directeurs de l'aimantation. Considérant une structure cubique, si l'on appelle  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  les cosinus des angles entre l'aimantation et les axes  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$ , l'expression de cette énergie volumique sera :

$$E_a = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2)$$

Les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  sont appelés constantes d'anisotropie du premier et du second ordre. L'influence de  $K_2$  est la plupart du temps négligée devant celle de  $K_1$ .

Pour la grande majorité des ferrites spinelles, la valeur de  $K_1$  reste inférieure à  $10 \text{ kJ/m}^3$ , sauf en ce qui concerne les ferrites de cobalt, pour lesquels l'anisotropie est uniaxiale. De plus,  $K_1$  est dans la plupart des cas négative, ce qui implique que la direction de facile aimantation soit  $\langle 111 \rangle$ , c'est à dire la diagonale du cube. L'anisotropie est en tous cas extrêmement variable avec la composition. Dans le cas particulier des ferrites de MnZn, il existe certaines compositions pour lesquelles l'anisotropie est quasi-nulle à température ambiante, ce qui permet d'atteindre des perméabilités élevées (ferrites forte perméabilité). La figure I-7 présente un diagramme ternaire des zones où l'anisotropie change de signe.



**Constante d'anisotropie  $K_1$  et coefficient de magnétostriction en fonction de la composition du ferrite MnZn (% molaire) <sup>(24)</sup>**

### I.5.2.3. Magnétostriction

Lorsque l'on applique un champ magnétique à un matériau, la rotation des moments magnétiques de spin influe sur les orbitales électroniques par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Cet effet est souvent appelé effet magnétostrictif Joule, du nom de son découvreur. L'effet inverse a aussi été vérifié plus tard : l'application d'une contrainte à un matériau modifie l'aimantation dans ce matériau, toujours grâce au couplage spin-orbite.

Le coefficient reliant l'allongement relatif du matériau au champ magnétique appliqué est appelé coefficient de magnétostriction  $\lambda$ . Il est positif lorsque le matériau s'allonge et négatif lorsqu'il se contracte. Ce coefficient est différent pour chaque direction cristalline et n'est, dans la plupart des cas, mesuré qu'à la saturation. Seul un appareillage perfectionné permet de mesurer ses variations en fonction du champ. La valeur de  $\lambda$  dans une direction différente des directions cristallines est fonction de la valeur de  $\lambda$  dans chaque direction et des cosinus directeurs de l'aimantation  $\alpha$  et de la mesure de la déformation  $\beta$ . Par exemple, pour un cristal cubique de directions de facile aimantation  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$ , le valeur de  $\lambda$  sera :

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3)$$

Mais la direction de la mesure (caractérisée par  $\beta$ ) est souvent celle de l'aimantation (caractérisé par  $\alpha$ ). Dans ce cas :

$$\lambda = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100}) (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2)$$

Enfin, dans le cas d'un matériau polycristallin, si l'on considère des orientations aléatoires des grains, le coefficient de magnétostriction devient :

$$\lambda = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111}$$

La majorité des ferrites spinelles ont une magnétostriction négative linéaire avec le champ magnétique. Dans les ferrites NiZn, les valeurs de  $\lambda$  varient entre  $-26 \cdot 10^{-6}$  (ferrite de Ni) et  $-1 \cdot 10^{-6}$  pour les compositions riches en zinc. La magnétostriction est plus faible pour les ferrites MnZn (inférieure à  $-1 \cdot 10^{-6}$ ) et peut même s'annuler (cf figure I-7)<sup>6</sup>.



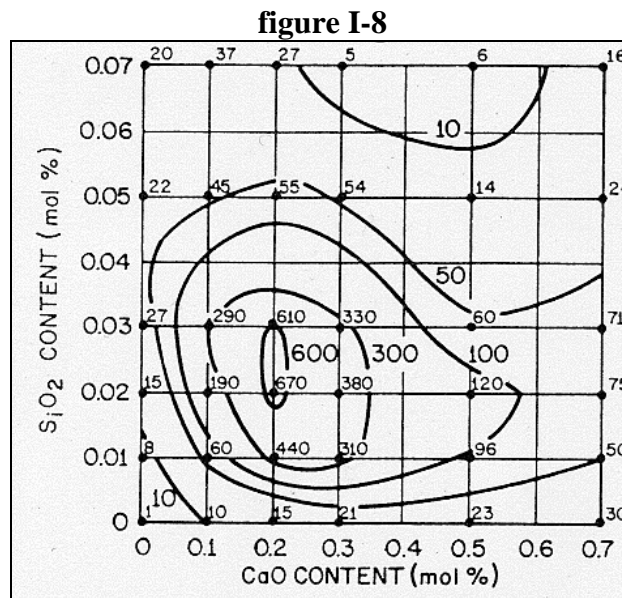
Si l'on appelle  $\sigma_{meca}$  la contrainte appliquée au matériau (ou la contrainte interne au matériau) en considérant que  $\sigma_{meca}$  est positive dans le cas d'une traction, et  $\lambda_s$  le coefficient de magnétostriction à saturation, l'énergie associée à la magnétostriction est égale à :

$$E_\lambda = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma_{meca}$$

### I.5.3. Propriétés électriques

Les seules propriétés magnétiques des ferrites n'auraient pas suffi pour les rendre si attractifs. Leur forte résistivité, qui permet de limiter les courants de Foucault et donc les pertes, en est tout autant responsable.

Même si la résistivité des ferrites spinelles diffère avec la composition, elle est globalement élevée et ces matériaux sont considérés comme des semi-conducteurs (ferrite MnZn), voire des isolants (ferrite NiZn). Il faut toutefois garder en tête que la résistivité des ferrites est mesurée à l'échelle macroscopique. Au niveau microscopique, dans les ferrites de manganèse-zinc, la résistivité des joints de grains, grâce à des ajouts d'oxydes de calcium et de silicium (voir figure I-8), est bien plus importante que celle des grains.

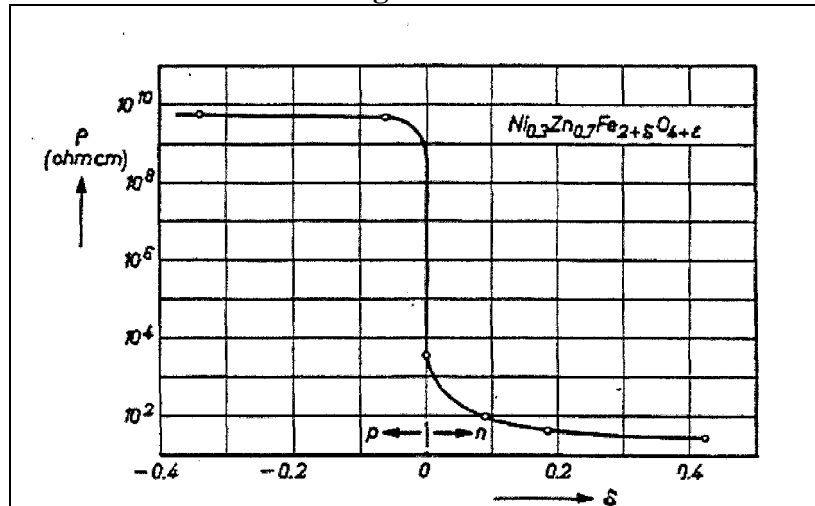


**Influence de l'ajout de CaO et de SiO<sub>2</sub> sur la résistivité du ferrite  
Mn<sub>0,68</sub>Zn<sub>0,21</sub>Fe<sub>2,11</sub>O<sub>4</sub> exprimée en valeur relative <sup>(24)</sup>**

Le ferrite possédant la plus faible résistivité est le ferrite de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\rho = 10^{-4} \Omega m$ ). Cette valeur est bien sur plus élevée que celle des métaux ( $1-10 \cdot 10^{-8} \Omega m$ )<sup>7</sup> mais elle peut, pour certains ferrites de NiZn, atteindre  $10^8 \Omega m$ . Pour les ferrites MnZn, elle est de l'ordre de  $1 \Omega m$ .

On pourra donc négliger les courants induits (courants de Foucault) dans les ferrites de NiZn en raison de leur forte résistivité, mais pas dans les MnZn lorsque la fréquence devient élevée (supérieure à 100 kHz).

figure I-9



Résistivité d'un ferrite NiZn en fonction de défauts ou d'excès de Fe (3)

Outre la nature des cations, la présence simultanée d'ions divalents et trivalents issus du même métal dans le même type de site cristallographique semble être à la base de la faible résistivité des ferrites les plus conducteurs. Pour la magnétite par exemple, le présence d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les sites octaédriques favoriserait la conduction par passage des électrons entre ces deux ions sans modification de la structure.

Si l'on cherche à maximiser la résistivité pour élever la fréquence de fonctionnement, il faudra donc éviter la présence d'ions ferreux dans le matériau. La figure I-9 montre le net écart de résistivité entre un excès ou un défaut de fer dans un ferrite NiZn.

C'est principalement la phase de frittage qui influera sur le taux de fer, et plus particulièrement l'atmosphère de frittage : l'oxygène favorise le défaut d'ions ferreux alors qu'une atmosphère neutre (Ar ou He) en favorise l'excès.

Nous avons vu cependant que la présence d'un léger excès d'ions  $Fe^{2+}$  peut améliorer les propriétés magnétiques des ferrites, en jouant sur l'anisotropie et le coefficient de magnétostriction (cf figure I-7).

#### I.5.4. Comportement fréquentiel de la perméabilité

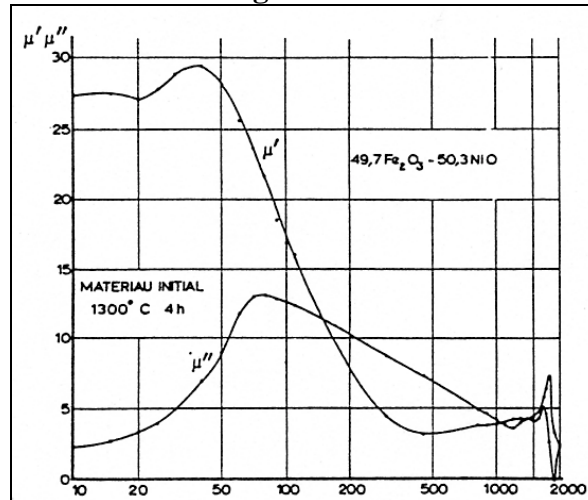
##### I.5.4.1. Définitions

La réponse de l'induction à un champ magnétique alternatif comporte une composante en phase et une composante en quadrature avec le champ, due aux pertes dans le matériau. Pour tenir compte du déphasage, on introduit la notion de perméabilité relative complexe :

$$\mu_r = \mu' - j\mu''$$

Dans un modèle RL série du matériau (cf §IV.2.2), la partie réelle de la perméabilité correspond à la capacité du matériau à s'aimanter avec un champ magnétique, et sa partie imaginaire correspond aux pertes magnétiques dans le matériau.

figure I-10



**Perméabilité complexe d'un ferrite de Ni en fonction de la fréquence (en MHz) présentant deux pics de  $\mu''$  (8)**

C'est généralement la perméabilité initiale qui est observée, celle qui correspond à un faible champ. La partie réelle de la perméabilité diminue de façon générale avec la fréquence et sa partie imaginaire présente un pic lors de la chute de la partie réelle, pour une fréquence appelée fréquence de résonance ou de relaxation. L'observation d'un spectre de perméabilité permet cependant de mettre en évidence deux phénomènes parfois liés à des gammes de fréquences différentes (cf figure I-10).

#### I.5.4.2. Déplacement et résonance de parois

Le déplacement des parois des domaines magnétiques, s'il ne met pas de déplacement de matière en jeu, n'en est pas pour autant instantané. Celui-ci a été modélisé par W. Döring pour une paroi à  $180^\circ$  par l'équation différentielle, caractéristique d'oscillations forcées sinusoïdales :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \epsilon x = 2J_s H$$

Par analogie mécanique,  $m$  représente une masse tenant compte de l'inertie de la paroi,  $\beta$  est un coefficient d'amortissement relatif aux frottements de la paroi dans le matériau (en fait lié aux courants de Foucault, aux vibrations mécaniques induits par le déplacement et/ou aux accrochages physiques dus aux défauts),  $\epsilon x$  équivaut à une énergie surfacique de rappel.

La quantité  $2J_s H$  correspond à la pression agissant sur la paroi.

La résolution de cette équation conduit à cette expression de la susceptibilité :

$$\chi_i(\omega) = \frac{\chi_s}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right) + j \frac{\omega}{\omega_1}} \quad \text{avec} \quad \omega_1 = \frac{\epsilon}{\beta} \quad \text{et} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}}$$

En fonction du coefficient d'amortissement, le comportement sera relaxant ( $\beta$  élevé) ou résonant ( $\beta$  faible).

D'autres auteurs ont élaboré des modèles de spectre relaxant de la susceptibilité :

- Debye<sup>9</sup>, avec un modèle du premier ordre qui ne prend en compte que le retard  $\tau$  entre l'application du champ magnétique et l'établissement de l'aimantation.
- Cole et Cole<sup>10</sup>, dont le modèle tient compte de l'étalement des pertes.
- Davidson et Cole<sup>11</sup>, qui ont introduit une asymétrie dans les pertes.

Le Tableau I-4 regroupe ces différents modèles.

**Tableau I-4**

Modèle	Expression	Représentation graphique <sup>12</sup>
<b>DEBYE</b>	$\chi_i = \frac{\chi_0}{1 + j\tau\omega}$	
<b>COLE et COLE</b>	$\chi_i = \frac{\chi_0}{1 + (j\tau\omega)^\beta}$	
<b>DAVIDSON et COLE</b>	$\chi_i = \frac{\chi_0}{(1 + j\tau\omega)^\delta}$	

**Modèles de susceptibilité complexe**

La fréquence pour laquelle la susceptibilité imaginaire atteint son maximum est généralement appelée fréquence de relaxation (le cas échéant, de résonance). Les valeurs de  $m$  (équivalente à la masse des parois) limitent généralement cette fréquence à quelques centaines de MHz pour les parois les plus petites.

Lorsque la taille des poudres diminue, le grain devient monodomaine. Le déplacement des parois fait place à la rotation des moments.

I.5.4.3. Modèle de Globus-Guyot<sup>27</sup>

Le modèle de Globus, complété par Guyot, stipule que chaque grain est sphérique et ne contient qu'une paroi, accrochée au joint de grain et séparant le grain en deux demi-sphères. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, cette paroi se bombe, sans toutefois que les points d'ancrage ne se déplacent.

Dans ce cas de figure, on obtient :

$$\chi_{is} = \frac{3}{16} \frac{J_s^2}{\mu_0^2 \gamma_p} D$$

avec  $\gamma_p$  l'énergie de la paroi par unité de surface  
D le diamètre du grain

#### I.5.4.4. Résonance de spins

Un moment magnétique plongé dans un champ constant  $H_0$  est soumis à un couple, le faisant tourner telle une toupie autour du champ, c'est le mouvement de précession de Larmor. La relation entre la vitesse de précession et le champ est :

$$\omega_0 = \mu_0 g \gamma_g H_0$$

avec  $g$  le facteur de Landé du matériau considéré  
 $\gamma_g$  rapport gyromagnétique défini par :

$$\gamma_g = \frac{e}{2m_e}$$

avec  $e$  la charge élémentaire  
 $m_e$  la masse de l'électron

L'application d'un faible champ extérieur  $h$  orthogonal à  $H_0$  permet de faire varier l'angle de précession, sans en faire changer la fréquence. L'équation de Landau et Lifshitz permet de caractériser le mouvement, si l'on appelle  $\alpha$  le coefficient d'amortissement de précession :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \mu_0 \left( -\gamma_g \vec{J} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{h}) - \frac{\alpha \gamma_g}{J_s} \left( \vec{J} \wedge \left( \vec{J} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{h}) \right) \right) \right)$$

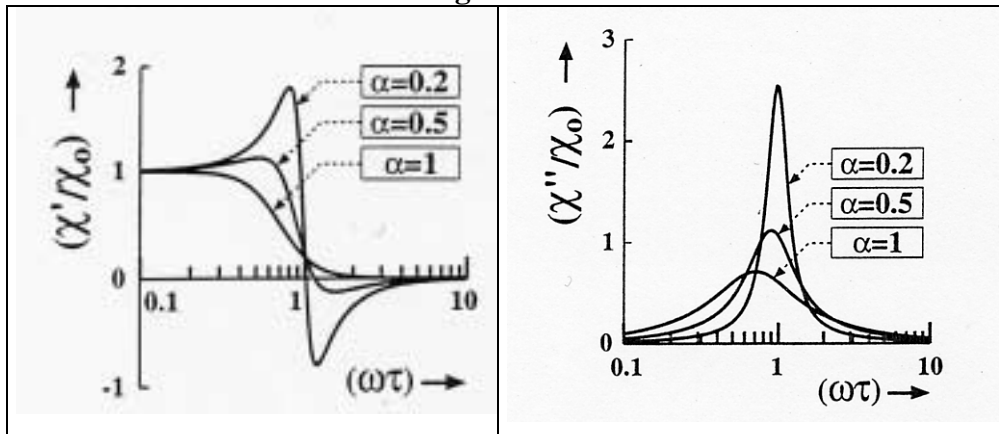
avec  $J$  (resp.  $J_s$ ) polarisation magnétique (resp. à saturation)  
 $\gamma_g$  rapport gyromagnétique

La résolution de cette équation avec un champ  $h$  sinusoïdal de pulsation  $\omega$ , en considérant son amplitude suffisamment faible pour que la polarisation soit sinusoïdale, aboutit à :

$$\chi'_i = \frac{\gamma_g J_s}{\omega_0} \frac{1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} (\alpha^2 - 1)}{\left[ 1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} (1 + \alpha^2) \right]^2 + 4\alpha^2 \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \quad \text{et} \quad \chi''_i = \frac{\gamma_g J_s}{\omega_0} \frac{\frac{\alpha \omega}{\omega_0} \left( 1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} (1 + \alpha^2) \right)}{\left[ 1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} (1 + \alpha^2) \right]^2 + 4\alpha^2 \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \quad (13)$$

La forme de la susceptibilité complexe est donnée figure I-11. On y voit apparaître un phénomène résonant lorsque  $\alpha$  est faible. La fréquence correspondant au pic de la susceptibilité imaginaire est appelée fréquence de résonance de spins. Elle est généralement élevée (de l'ordre du GHz, inférieure au GHz pour les matériaux de faible anisotropie).

figure I-11



Susceptibilité complexe liée à la gyrorésonance <sup>(12)</sup>

I.5.4.5. Relation entre susceptibilité statique et fréquence de résonance

Dans le cas de la relaxation des parois, nous avons vu que la pulsation de résonance était liée à la masse virtuelle des parois par unité de surface  $m$  et le coefficient  $\epsilon$  lié à l'énergie surfacique de rappel de la paroi. Pour un déplacement  $x$  de la paroi :

$$E_{\text{rappel}} = \frac{1}{2} \epsilon x^2$$

On peut montrer que pour une paroi à  $180^\circ$ , la susceptibilité initiale statique peut être exprimée par :

$$\chi_{\text{is}} = \frac{4J_s S}{3\mu_0 \epsilon}$$

avec  $S$  la surface de la paroi.

L'expression de l'énergie cinétique de la paroi amène à exprimer la masse  $m$  par :

$$m = \frac{\mu_0 \gamma_p}{2\gamma_g^2 A}$$

avec  $A$  la raideur d'échange du matériau  
 $\gamma_p$  l'énergie superficielle de paroi

Les expressions de la largeur de paroi  $\delta_p$  et de l'énergie de paroi en fonction de la raideur d'échange et de la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_1$  permettent d'exprimer  $\gamma_p$  :

$$\delta_p = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \text{ et } \gamma_p = 4\sqrt{AK_1} \Rightarrow \gamma_p = 4\pi \frac{A}{\delta_p}$$

On peut donc écrire :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\epsilon}{m}} = vJ_s \sqrt{\frac{2S\delta_p}{3\chi_{\text{is}}}} = 2\pi f_r \text{ soit } f_r \sqrt{\chi_{\text{is}}} = \text{cnst}$$

Pour la résonance de spin, l'expression de la susceptibilité calculée grâce à l'équation de Landau-Lifshitz amène :

$$\chi_{is} = \frac{\gamma_g J_s}{\omega_0} \text{ soit } f_r \chi_{is} = \text{cnst}$$

$\nu$  est la constante gyromagnétique ( $\gamma_p = 1.76 \cdot 10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$ ). Pour un ferrite de manganèse-zinc de polarisation à saturation  $J_s = 0.5 \text{ T}$ , ce produit fréquence-susceptibilité serait égal à 14 GHz. Cette valeur théorique est rarement atteinte, elle se situe pour les ferrites les plus communs<sup>14</sup> entre 3 et 5 GHz.

On peut remarquer que ce produit  $f_r \chi_s$  est aussi constant à taille de grains constante, selon le modèle de Globus-Guyot. En effet, si l'on exprime la fréquence de résonance de la paroi :

$$2\pi f_r = \frac{32\gamma_p}{\beta D^2}$$

avec  $\gamma_p$  l'énergie de la paroi par unité de surface

$D$  le diamètre du grain

$\beta$  le coefficient d'amortissement de la paroi

On obtient :

$$\chi_{is} = \frac{3 J_s^2}{\mu_0^2 \beta \pi f_r D} \text{ soit } f_r \chi_{is} = \text{cnst}$$

Cette formulation du produit  $f_r \chi_s$  met en évidence que l'on peut obtenir de bonnes propriétés fréquentielles du matériau en minimisant la taille des grains.

Quel que soit le mode d'aimantation du ferrite, par relaxation ou résonance de parois ou par rotation des moments, la fréquence de résonance diminue lorsque la perméabilité augmente. Cette fréquence, identifiable à une bande passante, limite l'utilisation du ferrite en fréquence. On considère dans la plupart des cas le produit fréquence de résonance-perméabilité (similaire à la susceptibilité pour des valeurs élevées) comme un des facteurs de mérite du matériau.

### **I.5.5. Pertes électromagnétiques**

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que des pertes liées à la relaxation des parois ou à la résonance gyromagnétique, par l'intermédiaire de  $\mu''$ , ce dans la zone linéaire de l'aimantation, pour des faibles valeurs de champ magnétique. Si le matériau travaille hors de cette zone, d'autres phénomènes apparaissent, chacun contribuant à l'augmentation des pertes.

On peut montrer à partir des équations de Maxwell que l'énergie fournie par le milieu extérieur est égale au flux entrant du vecteur de Poynting à travers la surface  $S$  séparant le système du milieu extérieur. Si l'on décompose celui-ci en considérant le volume inclus dans la surface fermée  $S$ , on obtient :

$$P = \oint_S (\vec{E} \wedge \vec{H}) \cdot d\vec{S}_e = \iiint_V \vec{j} \cdot \vec{E} \, dV + \iiint_V \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \, dV + \iiint_V \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \, dV$$

Le premier terme correspond à la puissance perdue par effet Joule dans le circuit d'excitation, le second et le dernier correspondent respectivement aux pertes magnétiques et diélectriques dans le matériau. Si l'on s'intéresse à des grandeurs alternatives, la puissance volumique correspondant aux pertes fer sera égale à :

$$P_{\text{Vol.}} = \frac{1}{T} \int_0^T H dB$$

La mesure de la surface du cycle d'hystérésis permet donc d'évaluer directement l'énergie correspondant aux pertes fer volumiques dans le matériau.

Il existe deux approches de la modélisation de ces pertes : la première appelée 'séparation des pertes' distingue les pertes statiques et les pertes en fréquence, la seconde, plus moderne, tient d'avantage compte de la microstructure.

La séparation classique des pertes s'appuie sur l'observation de l'augmentation des pertes avec la fréquence, caractérisée par un grossissement du cycle d'hystérésis. On peut en effet définir les pertes dites statiques (mesurées à partir d'un cycle d'hystérésis quasi-statique), et les pertes dynamiques correspondant à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque la fréquence de l'excitation augmente.

Les pertes dynamiques sont elles mêmes séparées en pertes par courants de Foucault macroscopiques et en pertes dites supplémentaires, qui incluent tout ce qui n'est ni statique ni dû aux courants macroscopiques.

Cette approche ne tient pas du tout compte de la structure du matériau et montre ses faiblesses lorsque l'on tente de modéliser les domaines magnétiques.

Dans les métaux et alliages métalliques, on pense plutôt que toutes les pertes sont liées à des micro-courants de Foucault locaux dus aux déplacements des parois et à la rotation des moments. Cela implique que même ce que l'on considèrerait comme des pertes statiques serait dû à des courants de Foucault induits par la variation rapide des parois lors d'accrochages sur des impuretés ou des porosités (sauts de Barkhausen). Le déplacement des parois implique aussi une variation rapide des moments de spins à l'intérieur de la paroi. Les pertes dissipées lors de ces mouvements (par relaxation de spin) sont toutefois négligeables par rapport aux pertes par courant de Foucault dans les métaux.

Dans les oxydes, dont la résistivité importante permet de négliger les courants de Foucault, la relaxation de spin et la relaxation des parois sont prépondérantes, d'autant plus que les fréquences d'utilisation sont élevées.



## II. POUDRES ULTRA-FINES

Les matériaux composites que nous avons tenté de réaliser lors de cette étude sont issus d'un mélange de poudres : l'une composée d'un métal, l'autre d'un oxyde. Nous allons détailler les propriétés particulières dues à l'effet de taille des grains composant ces poudres, les différents procédés qui permettent d'obtenir des poudres ultra-fines des deux types de matériaux, ainsi que leurs méthodes de caractérisation.

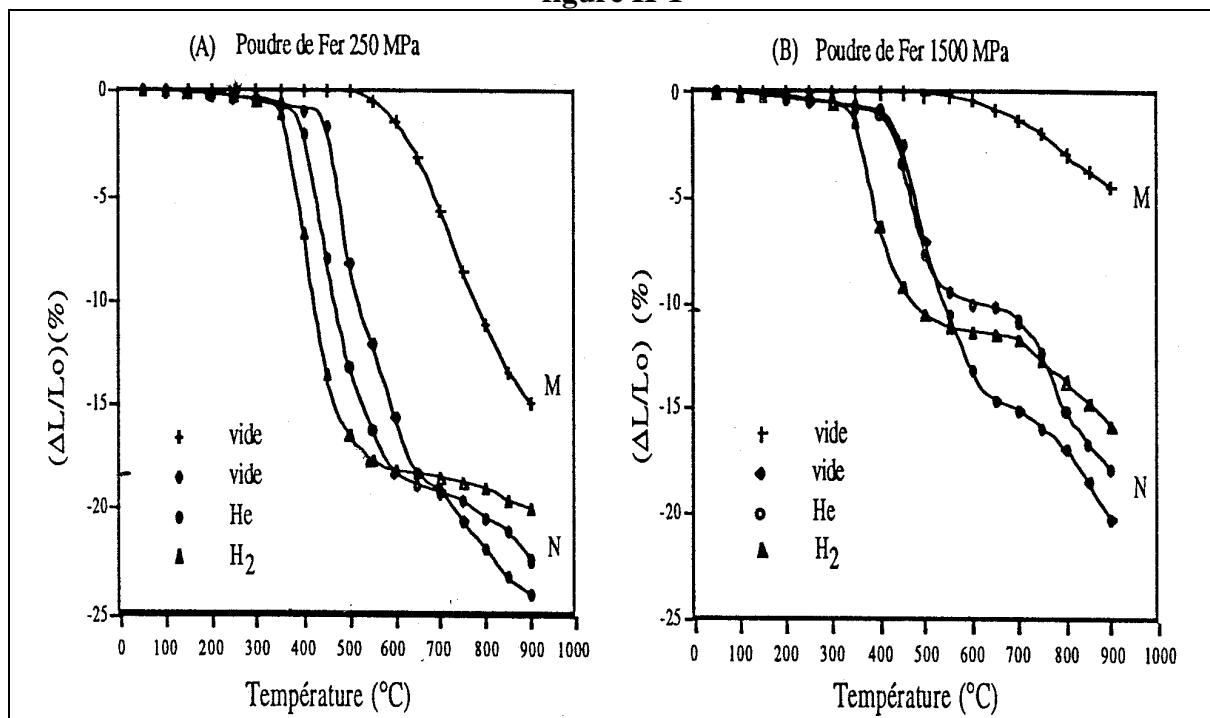
### II.1. Propriétés

C'est en 1912 que Kohlschutter<sup>15</sup> élabore le premier des poudres de métaux très volatils, tels que le zinc, le cadmium ou l'arsenic par distillation lente dans le vide ou un gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ). L'étude de ces poudres par microscopie optique lui permettra de déterminer leur taille sub-micronique.

#### II.1.1. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés particulières des poudres ultra-fines sont principalement dues à leur rapport surface/volume important par rapport à une poudre de taille micrométrique. L'énergie de surface mise en jeu permet d'initier des réactions à plus basses températures que pour un matériau massif de même composition. L'abaissement de la température de frittage peut par exemple atteindre  $400^\circ C$ . La figure II-1 montre une analyse dilatométrique comparative de compacts de poudres de fer nanométriques et micrométriques.

figure II-1



Courbes dilatométriques des poudres micro (M) et nanométriques (N) de fer pour deux pressions de compaction différentes<sup>(16)</sup>.

### II.1.2. Propriétés mécaniques<sup>16,17</sup>

Celles-ci sont intimement liées aux joints de grains, qui se multiplient avec la réduction de la taille des particules, et dont la surface dépend de la porosité. Parmi les grandeurs caractéristiques importantes en mécanique, nous nous intéresserons plus particulièrement à la limite d'élasticité, à la résistance à la rupture et au module d'Young, pour les matériaux métalliques.

#### II.1.2.1. Influence de la taille de grains

Pour les matériaux métalliques classiques massifs, on utilise généralement la relation de Hall-Petch qui prédétermine la contrainte limite d'élasticité en fonction de la taille de grains :

$$\sigma_e = \sigma_{e0} + \frac{a}{\sqrt{D}}$$

avec  $a$  une constante  
 $D$  le diamètre des grains

Dans un travail de thèse effectué au CECM de Vitry, elle a été mesurée sur du fer et du cuivre nanométriques compactés de façon uniaxe, puis frittés sous He. Le tableau suivant résume les différentes valeurs de la limite d'élasticité, mesurée et calculée par la formule de Hall-Petch :

tableau II-1

$\sigma$ (MPa)	Cu		Fe		
Taille de grains	50 $\mu\text{m}$	58 nm	2 $\mu\text{m}$	50 nm	26 nm
Hall-Petch	71	1330	450	2379	3274
Mesure	93	271	487	1571	1700

#### Limites d'élasticité théorique et expérimentale du Cu et du Fe nano et micrométriques

Plus les particules sont petites, plus la limite d'élasticité est élevée, sans atteindre toutefois la valeur prévue par la théorie.

Les mesures<sup>16</sup> ont montré que les valeurs du module d'Young des matériaux constitués de grains nanométriques sont équivalentes à celles des matériaux classiques. Seule la porosité, généralement plus importante avec des petits grains, limite sa valeur.

#### II.1.2.2. Influence de la porosité

La présence de pores dans le matériau diminue la section efficace sur laquelle sont appliqués les efforts. Elle détériore alors les propriétés mécaniques du compact.

On peut modéliser, si les pores sont considérés comme régulièrement répartis dans le matériau, la contrainte à la rupture par :

$$\sigma_r = \sigma_{r0} K \left( \frac{d_m}{d_{m0}} \right)^m$$

avec  $\sigma_r$  et  $d_m$  (resp.  $\sigma_{r0}$  et  $d_{m0}$ ) la résistance à la rupture et la densité du matériau poreux (resp. du massif), K et m (généralement entre 3 et 6) des constantes dépendant de la nature et du mode d'élaboration du matériau.

C'est une équation du même type qui régit les variations du module d'Young :

$$E = E_0 \left( \frac{d_m}{d_{m0}} \right)^n$$

n étant une constante caractéristique du matériau variant généralement entre 0,3 et 4 selon la nature du matériau.

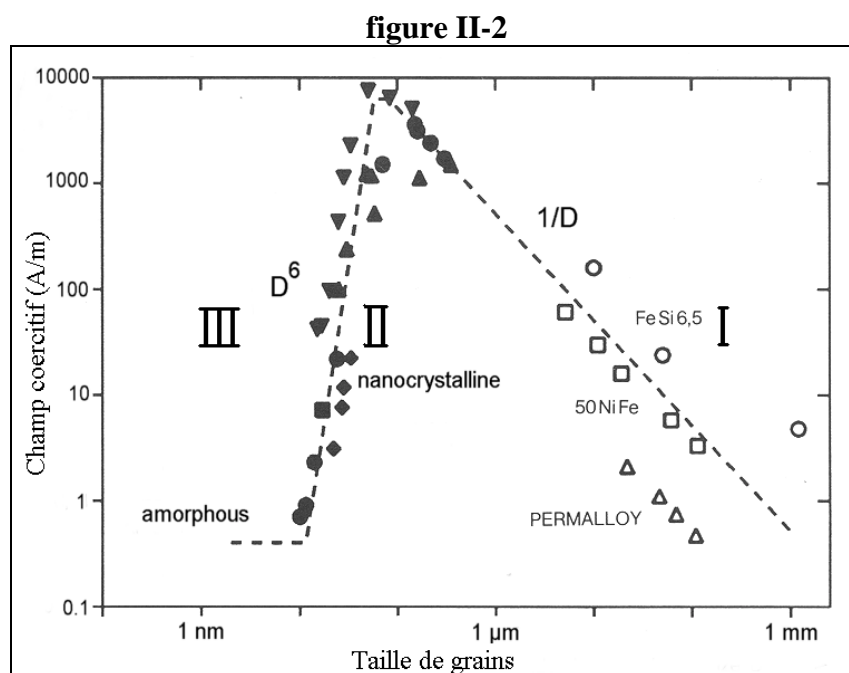
Toutes ces formules ont été empiriquement déterminées pour des matériaux constitués de poudres micrométriques. Elles sont difficilement applicables aux matériaux nanostructurés qui ont généralement un comportement original. Elles donnent toutefois une indication de l'évolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la taille de grains et de la porosité.

### II.1.3. Propriétés magnétiques

La diminution de la taille des grains a plusieurs effets progressifs sur les propriétés magnétiques, et plus précisément sur le champ coercitif et la perméabilité. Nous allons brièvement expliquer ces variations.

#### II.1.3.1. Métaux et alliages métalliques

En ce qui concerne ces matériaux, l'expérience a montré qu'une réduction de la taille des grains entraîne tout d'abord une augmentation du champ coercitif, ce jusqu'à un diamètre d'environ 100 nm, puis une diminution ensuite. (cf figure II-2). Pour les tailles de grains les plus petites (jusqu'à l'état amorphe), le champ coercitif est extrêmement faible.



**Champ coercitif des métaux et alliages métalliques en fonction de la taille de grains<sup>(18)</sup>**

Dans tous les cas, la taille des grains définit le processus d'aimantation mis en jeu : déplacement de parois lorsque les grains sont constitués de plusieurs domaines magnétiques ou rotation de spins lorsque les grains sont monodomaines.

### Partie I : Passage à l'état monodomaine<sup>19,20</sup>

Pour les matériaux à gros grains, composés des plusieurs domaines magnétiques, le processus d'aimantation est lié à l'accrochage des parois sur les imperfections du matériau. La théorie prévoit alors :

$$\boxed{H_c = p_c \frac{\sqrt{AK_1}}{J_s D}} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu_{is} = p_\mu \frac{J_s^2 D}{\mu_0 \sqrt{AK_1}}} \quad (21)$$

avec  $p_c$  et  $p_\mu$  des coefficients dépendant du matériau.

Pour des matériaux constitués de cristaux de symétrie cubique,  $p_c$  est typiquement de l'ordre de 6 si les parois séparent des domaines magnétiques à  $180^\circ$ . Les valeurs de  $p_\mu$  sont alors de l'ordre de 0,1. Si les parois séparent des domaines à  $90^\circ$ , les valeurs de  $p_c$  et  $p_\mu$  sont respectivement autour de 3 et 0,2.

Ce modèle n'est plus valide à partir du moment où le grain n'est plus polydomaine. Le déplacement des parois laisse alors place à la rotation du vecteur aimantation. Nous allons ainsi essayer de quantifier le diamètre critique pour lequel le grain devient monodomaine.

La complexité d'une distribution en domaines donnée résulte d'un équilibre entre deux tendances antagonistes : la réduction de l'énergie magnétostatique globale d'une part, qui vise à l'accroissement du nombre de domaines, et l'augmentation de l'énergie consécutive à la multiplication du nombre et de la taille des parois d'autre part.

On considère une tôle de largeur infinie et d'épaisseur  $\ell$ , dont la direction de facile aimantation est orthogonale à la tôle. Si l'aimantation est uniforme dans la direction de facile aimantation, l'énergie magnétostatique par unité de surface de tôle est égale à :

$$\boxed{E_m = \frac{J_s^2}{2\mu_0} \ell}$$

S'il y a présence de domaines longitudinaux antiparallèles de largeur  $d$ , son expression devient :

$$\boxed{E_m = \frac{a J_s^2 d}{\mu_0}}$$

avec  $a$  un coefficient dépendant du rapport  $\ell/d$  : plus les domaines sont fins, plus  $a$  est petit.

Cependant, la présence de domaines ne se fait pas sans augmentation d'énergie : la surface de parois par unité de surface est égal à  $\ell/d$ . L'énergie de paroi par unité de surface de la tôle a donc pour expression, si l'on appelle  $\gamma_p$  l'énergie surfacique de paroi :

$$E_p = \frac{\gamma_p \ell}{d}$$

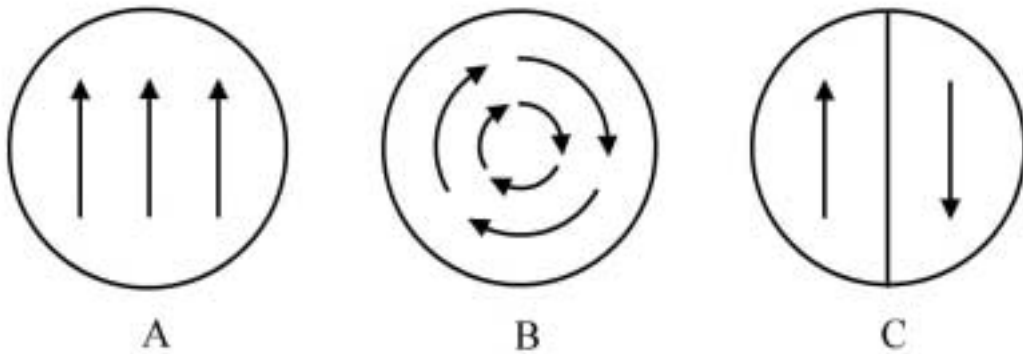
En négligeant l'énergie magnétoélastique, la minimisation de l'énergie totale  $E_m + E_p$  conduit à un équilibre caractérisé par une taille de domaine :

$$d = \frac{1}{J_s} \sqrt{\frac{\gamma_p \ell \mu_0}{a}}$$

Pour le fer par exemple,  $a = 0.135$  et  $\gamma_{100} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-1}$ . Si l'on considère une tôle de 1mm d'épaisseur, la taille des domaines sera  $d = 1.8 \text{ }\mu\text{m}$ .

Ce calcul ne permet pas, cependant, de déterminer la dimension critique en dessous de laquelle une particule serait monodomaine, puisqu'on suppose infinie la largeur de la tôle. G.Bertotti propose un calcul permettant de déterminer les états les plus stables de particules sphériques selon leur taille.

Considérons les trois configurations potentiellement stables suivantes :



Si l'on définit  $l_{ech}$  la longueur d'échange et  $k$  le coefficient de dureté du matériau:

$$l_{ech} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \text{ et } k = \frac{2\mu_0 K_1}{J_s^2} = \frac{E_{anisotropie}}{E_{magnétostatique}}$$

Lorsque l'anisotropie est faible ( $k < 1/3$ ), le diamètre minimum qu'une particule sphérique d'anisotropie uniaxe verticale doit avoir pour que la configuration A soit la plus stable, est :

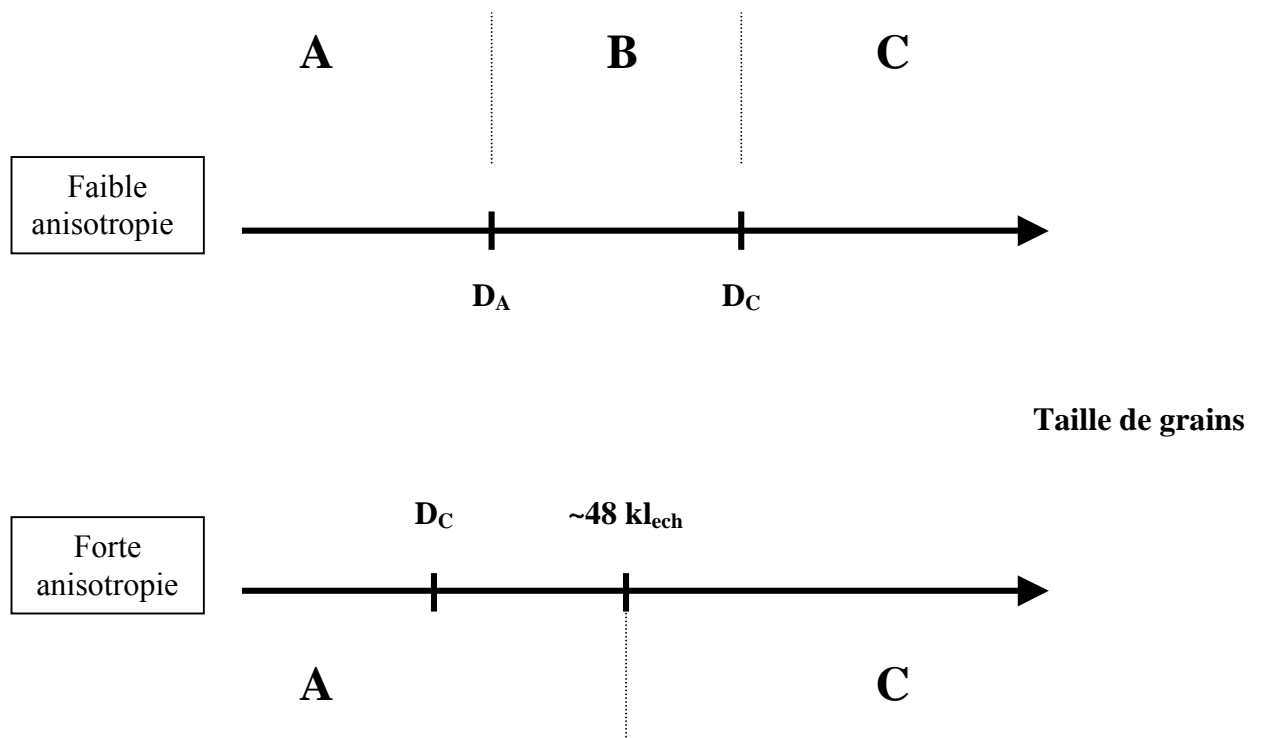
$$D_A = \frac{4\sqrt{3}k}{\sqrt{1-3k}} l_{ech}$$

D'autre part, la structure en domaines C n'est possible que si le diamètre du grain est au moins égal à  $4l_{ech}$ , qui représente la largeur d'une paroi :

$$D_C = 4l_{\text{ech}}$$

Pour les matériaux doux, la configuration A est la plus stable pour les plus petites particules, l'état C est le plus stable pour les plus grosses, alors que l'état B est possible pour les tailles intermédiaires.

Pour les matériaux durs ( $k > 1/3$ ), la configuration B, trop gourmande en énergie, ne peut exister et la particule passe directement de l'état A à l'état C quand son diamètre atteint environ  $D \sim 48 kl_{\text{ech}}$ . Cette valeur indicative est à comparer à celle qu'à estimée C. Kittel<sup>22</sup> :  $D \sim 36 kl_{\text{ech}}$ .



Il est toutefois nécessaire de préciser que ces états les plus stables ne sont pas forcément ceux qui seront rencontrés dans le matériau, mais qu'ils représentent les cas les plus probables.

De plus, le matériau constitutif de la particule est considéré comme isotrope et on ne tient pas compte des directions de facile ou difficile aimantation dans le calcul. On peut toutefois imaginer que l'aimantation s'alignera dans une direction de facile aimantation dans les configurations A (à l'état démagnétisé) et C.

Le tableau II-2 présente les valeurs de quelques longueurs caractéristiques pour le fer pur, le Finemet<sup>TM</sup> 15.5%Si, le ferrite MnZn que nous avons utilisé lors de notre étude et l'oxyde mi-dur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Il est à noter que les valeurs données pour le Finemet<sup>TM</sup> sont en fait celles du  $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ , qui constitue le cœur des grains cristallisés. L'anisotropie de la matrice amorphe est négligée dans le calcul du fait de sa faible valeur.

tableau II-2

	Fer pur <sup>(23)</sup>	Fe <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub>	Finemet™ 15.5%Si <sup>(18)</sup>	Ferrite MnZn	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(24)</sup>
A (Jm <sup>-1</sup> )	1.49 10 <sup>-11</sup>	1.11 10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-11</sup>	~0.17 10 <sup>-11</sup>	~0.34 10 <sup>-11</sup>
K <sub>1</sub> (Jm <sup>-3</sup> )	48 10 <sup>3</sup>	350	8 10 <sup>3</sup>	-16	-11 10 <sup>3</sup>
l <sub>ech</sub> (nm)	17.6	178	35.3	290	17.6
D <sub>A</sub> (nm)	20.4	0.9	3.3	0.4	10.5
D <sub>C</sub> (nm)	70.4	712	141	1160	70.4

### Longueurs et rayons caractéristiques de quelques matériaux

Remarque :

La valeur D<sub>A</sub> calculée pour le Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, très faible, semble montrer que l'aimantation dans les particules fines sera difficilement uniforme.

Heisenberg a montré qu'une particule doit avoir une certaine taille minimale pour être ferromagnétique, ce qui rejoint le fait qu'un nombre minimal d'atomes est requis pour qu'il y ait échange. Au dessous de cette taille, la particule est paramagnétique.

Partant du fait que le ferromagnétisme est un magnétisme d'électrons itinérants (les électrons ne sont pas localisés sur un noyau particulier, mais sont délocalisés sur l'ensemble du matériau), le diamètre minimum pour qu'une particule soit ferromagnétique est :

$$D = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e k_B T_C}}$$

avec  $\hbar$  la constante de Planck  
 $m_e$  la masse de l'électron  
 $k_B$  la constante de Boltzmann  
 $T_C$  la température de Curie du matériau

Ce calcul donne pour le Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> un diamètre minimal de 0.7 nm, ce qui correspond à peu près à la valeur de D<sub>A</sub>.

On peut donc penser que toute particule composée de Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, de taille suffisante pour être ferromagnétique, ne sera pas stable dans la configuration A du point de vue énergétique, puisque son diamètre est supérieur à D<sub>A</sub>.

### Partie II : Influence de l'énergie d'échange<sup>25,26</sup>

Nous avons vu précédemment que la plupart des longueurs caractéristiques du matériau dépendent de l'anisotropie. Alben, Becker et Chi ont proposé un modèle tenant compte de l'interaction d'échange dont la portée courte n'atteint que plusieurs particules très fines. Dans ce cas l'aimantation d'une particule tend à aligner l'aimantation des particules voisines et aide donc à vaincre leur anisotropie. Cela implique une diminution de l'anisotropie effective du matériau dépendant du nombre de particules incluses dans le volume défini par la longueur d'échange, donc du diamètre de ces particules si elles sont considérées comme sphériques.

On considère un matériau constitué de cristallites cubiques d'arête  $D$  orientées aléatoirement dans l'espace. Soit la longueur d'échange  $l_{ech}$ , longueur sur laquelle s'applique la force d'échange. L'aimantation est considérée comme constante dans le volume défini par cette longueur.

Nous allons minimiser l'énergie volumique du matériau pour déterminer la longueur d'échange, en calculant les contributions structurale (anisotropie) et magnétique (échange) de l'énergie.

Le nombre de cristallites dans le volume d'échange est :

$$N = \left( \frac{l_{ech}}{D} \right)^3$$

L'énergie volumique d'anisotropie est alors, suivant le modèle de la marche aléatoire :

$$E_a = -\frac{K_1}{\sqrt{N}}$$

L'énergie volumique d'échange est définie par :  $E_{ech} = A \left[ \frac{\vec{\nabla} \vec{M}}{M_0} \right]^2$

Avec  $\vec{M}$  le vecteur d'aimantation locale et  $A$  la constante d'échange.

Le spin, constant dans chaque cristallite, tourne entre deux cristallites d'un angle  $\pi/(l_{ech}/D)$ .

L'énergie d'échange est alors :  $E_{ech} = \frac{A}{D^2} \left( \frac{\pi D}{l_{ech}} \right)^2 = \frac{A\pi^2}{l_{ech}^2}$

L'énergie volumique totale dans le matériau est alors :

$$E = -K_1 \left( \frac{D}{l_{ech}} \right)^3 + \frac{A\pi^2}{l_{ech}^2}$$

Si l'on minimise cette énergie, on obtient :

$$l_{ech} \propto \frac{A^2}{K_1^2 D^3}$$

Soit pour l'énergie d'échange:  $E_{ech} \propto \frac{K_1^4}{A^3} D^6$

Ce calcul n'est valable que si le nombre de cristallites est grand dans le volume d'échange, c'est-à-dire que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est faible devant l'énergie d'échange. On peut donc négliger la première devant la seconde :

$$E_a \ll E_{ech} \quad \rightarrow \quad E \propto \frac{K_1^4}{A^3} D^6$$

Le champ coercitif et la perméabilité initiale sont liés à l'énergie volumique par les relations :



$$\boxed{H_c \propto \frac{E}{J_s} = \frac{K_1^4}{J_s A^3} D^6} \quad \boxed{\mu_{is} \propto \frac{J_s^2}{\mu_0 E} = \frac{J_s^2 A^3}{\mu_0 K_1^4 D^6}}$$

Le champ coercitif est donc proportionnel à la puissance sixième du diamètre des particules, alors que la perméabilité évolue inversement, ce qui a été vérifié expérimentalement pour les matériaux nanocristallins (cf figure II-2).

L'anisotropie magnétocristalline n'est cependant pas la seule présente, on peut aussi tenir compte de l'anisotropie magnétoélastique et de l'anisotropie de forme. On considère dans ce cas que l'anisotropie totale dans le matériau est la somme de toutes les anisotropies.

Pour des particules isolées, on aura :

$$\boxed{K_{tot} = K_1 - \frac{3}{2} \lambda_s \sigma_{meca} + (N_{\perp} - N_{//}) \frac{(J_{Sint}^2 - J_{Sext}^2)}{2\mu_0}}$$

où  $\sigma_{meca}$  est la contrainte dans la particule

$N_{\perp} = N_{//}$  les coefficients démagnétisants de la particule dans la direction du champ et la direction  $\perp$  au champ ( $N_{\perp} = N_{//} = 1/3$  pour une sphère)

$J_{Sint}$  (resp.  $J_{Sext}$ ) la polarisation à l'intérieur (resp. à l'extérieur) de la particule

D'autre part, il faut tenir compte des différentes phases dans un matériau polyphasé. Pour un matériau contenant deux phases a et b, on écrira :

$$\boxed{K = r_v K_a + (1 - r_v) K_b}$$

Avec  $r_v$  le volume relatif de la phase a.

$K_a$  (resp.  $K_b$ ) la constante d'anisotropie de la phase a (resp. b)

### Partie III : Superparamagnétisme

L'énergie d'anisotropie d'un grain de volume V est égale à  $K_1 V \cos\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'aimantation dans le matériau,  $K_1$  la constante d'anisotropie du matériau. L'énergie nécessaire pour inverser l'aimantation, égale à  $K_1 V$ , diminue avec le volume de la particule. Si ce dernier est suffisamment petit, l'énergie de fluctuation thermique peut alors suffire pour désorienter l'aimantation. Chaque grain a dans ce cas une aimantation dirigée aléatoirement dans l'espace : l'aimantation globale est nulle. Si l'on applique un champ, celui-ci s'oppose au désordre thermique pour aligner les moments, comme dans un matériau paramagnétique. Le préfixe 'super' provient du fait que la perméabilité est beaucoup plus grande dans le cas d'un grain contenant plusieurs milliers d'atomes que pour une molécule isolée.

L'aimantation a, pour un matériau superparamagnétique, la même expression que pour un matériau paramagnétique en considérant un seul atome (ici la particule) de volume V et d'aimantation à saturation  $M_S$  (cf § I.3.1) :

$$M = M_s \left( \coth \left( \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_0 M_s V H} \right) \quad (20)$$

avec  $V$  le volume moyen des grains  
 $k_B$  la constante de Boltzmann  
 $H$  le champ magnétique appliqué

Cette équation montre que l'état superparamagnétique apparaît à température constante lorsque la taille des grains diminue, mais disparaît à taille de grains constante lorsque le milieu se refroidit. D'autre part, elle valide le champ coercitif quasi-nul mesuré dans les matériaux constitués des particules les plus fines.

Nous avons vu que l'état superparamagnétique apparaît lorsque l'énergie d'agitation thermique est suffisante pour surpasser l'anisotropie magnétocristalline. L'aimantation n'est pas une grandeur statique et ses variations dues à la température sont rapides dans une particule ultrafine (il permute d'une direction de facile aimantation à une autre). On définit alors un temps de relaxation, dépendant de la température et de l'anisotropie du matériau, caractéristique de ce retournement de l'aimantation. Le temps nécessaire pour tracer un cycle d'hystérésis doit être pris en compte, dans le sens où il doit être inférieur à ce temps de relaxation. On considère généralement qu'il faut 100 secondes pour un cycle. Le calcul donne alors pour qu'une particule soit superparamagnétique :

$$E_a \leq 25 E_{th} \quad \Leftrightarrow \quad K_1 V_{crit} \leq 25 k_B T$$

Le diamètre (resp. la température) critique à partir duquel une particule sphérique est superparamagnétique à température (resp. la taille de poudre) est donc :

$$D_{crit} = \sqrt[3]{\frac{150 k_B T}{\pi K_1}} \quad T_B = \frac{\pi K_1 D^3}{150 k_B}$$

Il est toutefois nécessaire de préciser que l'énergie magnétostatique a été négligée dans ce calcul, les particules sont considérées comme isolées et n'interagissent pas entre elles. Lorsque les particules sont proches (comme dans les Finemet® par exemple), l'interaction magnétostatique annule l'effet superparamagnétique. Il est alors nécessaire, pour le retrouver, d'atteindre une température proche de la température de Curie (l'aimantation des particules est à ce moment-là plus faible et l'interaction magnétostatique est réduite).

Le tableau suivant regroupe les diamètres critiques théoriques, à température ambiante, des matériaux utilisés lors de notre étude, ainsi que la température de blocage  $T_B$  pour les poudres utilisées lors de ce travail :

**Tableau II-3**

Matériau	$K_1$ (Jm <sup>-3</sup> )	$D_{crit}$ à 300K	$T_B$
<b>Fer</b>	48 10 <sup>3</sup>	16 nm	15700 K
<b>Ferrite</b>	-16	231 nm	0.66 K
<b>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub></b>	350	83 nm	14 K

**Températures de blocages des poudres utilisées  
et diamètres critiques des matériaux correspondants**

### II.1.3.2. Oxydes métalliques

La fabrication des ferrites est un processus difficile car les propriétés magnétiques sont extrêmement variables avec la composition et le mode d'élaboration dont la taille des grains est tributaire. Même si les grains des ferrites classiques sont plutôt de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , les ferrites nanométriques commencent à intéresser les chercheurs en raison de leurs caractéristiques particulières.

#### Gros grains

Le processus d'aimantation dans les ferrites constitués de gros grains est, de même que pour les métaux, lié au déplacement des parois et leur accrochage sur les imperfections cristallines et les impuretés dans le matériau.

Pour des faibles variations du champ magnétique, A. Globus<sup>27</sup> a montré que l'on approchait bien les valeurs expérimentales en considérant les parois des domaines comme des parois flexibles accrochées à la surface des grains. Le champ appliqué déforme ainsi la paroi en la bombant sans la décrocher (cf §I.5.4.3).

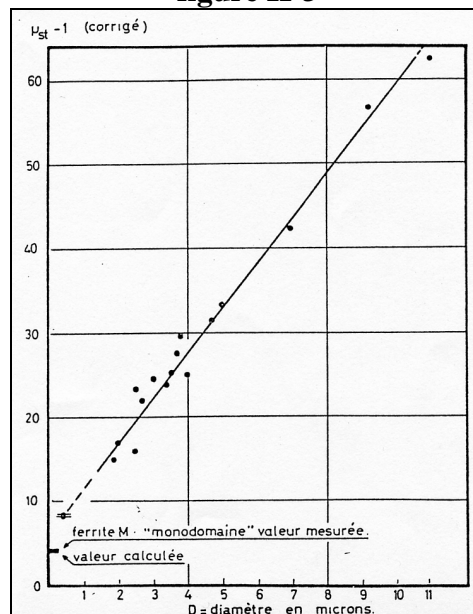
La susceptibilité magnétique est, dans ce cas, proportionnelle au diamètre des grains. La figure II-3 montre les valeurs de perméabilité (corrigée par la porosité) de ferrites de même composition mais de différentes taille de grains. Pour ne prendre en compte que les phénomènes de la matière, les perméabilité sont corrigées par leur porosité :

$$\mu_{\text{corr.}} = \mu \frac{d_{m0}}{d_m}$$

avec  $d_m$  la densité du matériau  
 $d_{m0}$  la densité théorique du matériau

Il faut bien entendu ajouter, pour un calcul complet de la susceptibilité, la contribution de la rotation de spins, qui est détaillée dans le paragraphe suivant traitant des grains monodomains.

figure II-3



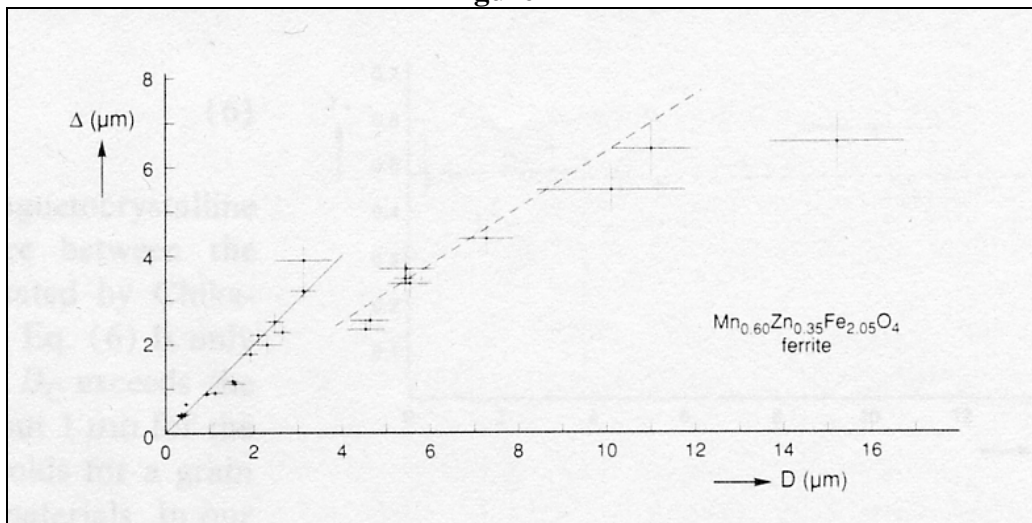
Perméabilité corrigée de ferrites de Ni  
de même composition en fonction de la taille des grains (<sup>30</sup>)

### Passage à l'état monodomaine

On considère qu'à partir d'une certaine taille, le grain n'est plus assez gros pour contenir deux domaines magnétiques. La théorie de Bertotti permet de déterminer un diamètre critique au dessous duquel la minimisation de l'énergie devrait conduire la particule à être monodomaine.

Cette valeur de 1.2  $\mu\text{m}$  est de l'ordre de celle qui a été trouvée par Van der Zaag et al.<sup>28</sup>, qui ont comparé la taille des domaines par rapport à celle des cristallites (cf figure II-4) sur un ferrite de composition proche. On peut voir sur ce graphique que jusqu'à environ 3  $\mu\text{m}$ , la taille du domaine magnétique est égale à celle du grain. Pour des cristallites plus grosses, le ratio  $\Delta/D$  est de 0.63, ce qui correspond à un grain constitué de deux domaines.

**figure II-4**



**Taille du domaine magnétique en fonction de la taille des grains pour le ferrite  $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4$  (<sup>28</sup>)**

### Grains monodomaines

De fait de l'absence de paroi, c'est la seule rotation des moments qui est à l'origine du processus d'aimantation dans les particules monodomaines. La perméabilité effective du matériau s'exprime alors par la formule de Snoek :

$$\chi_{\text{is}} = \frac{2}{3} \frac{J_s}{\mu_0 (H_{\text{an}} + H_{\text{app}})} \quad (29)$$

avec  $H_{\text{ap}}$  le champ magnétique appliqué

$H_{\text{an}}$  le champ d'anisotropie (la seule contribution si aucun champ n'est appliqué)

A. Globus<sup>30</sup> a montré, sur des ferrites Ni, que la seule constante d'anisotropie magnétocristalline ne suffit pas à rendre totalement compte de la perméabilité aux champs faibles. Il est plus convenable, pour une meilleure approche, d'exprimer le champ effectif à partir de la fréquence de résonance de spin, qui est parfaitement déterminée lorsque l'on trace le spectre de la perméabilité complexe :

$$H_{\text{eff}} = \frac{2\pi}{v} f_r \quad \text{avec} \quad v = \frac{e\mu_0}{2m_e} g = \mu_0 \gamma_g g$$

avec  $f_r$  la fréquence de résonance de spin du matériau  
 $v$  la constante gyromagnétique  
 $g$  le facteur de Landé  
 $e$  et  $m$  respectivement la charge et la masse de l'électron

Ce qui donne pour la susceptibilité :

$$\chi_{\text{is}} = \frac{1}{3\pi} \frac{J_s v}{\mu_0 f_r}$$

## **II.2. Elaboration des poudres ultra-fines**

Nous allons détailler les techniques d'élaboration de particules ultra-fines propres à chaque type de matériau qui nous intéresse, à savoir les métaux et les céramiques, puis une méthode commune : le broyage mécanique.

### **II.2.1. Poudres métalliques**

Parmi les modes d'élaboration des poudres ultra-fines métalliques, nous allons distinguer les méthodes physico-chimiques d'évaporation-condensation et de réduction, puis le procédé de fusion en lévitation en milieu cryogénique que nous avons utilisé lors de notre travail.

#### **II.2.1.1. Evaporation-condensation**<sup>15</sup>

Cette technique consiste à vaporiser un métal en le chauffant par induction ou par création d'un arc électrique puis à faire condenser cette vapeur dans un gaz ou un liquide. La granulométrie et la morphologie des particules dépendent alors de la température de fusion, de la pression partielle du gaz éventuellement utilisé et de la nature du métal. Les particules sont en général sphériques. Il est possible d'élaborer grâce à cette méthode quelques grammes par heure de particules métalliques, d'un diamètre pouvant descendre jusqu'à 10 nm dans certains cas.

#### **II.2.1.2. Fusion en milieu cryogénique**<sup>31</sup>

L'évaporation des métaux à haute température de fusion pose le problème du choix du creuset contenant ce matériau. Le fer doit par exemple atteindre 2400°C, un creuset à cette température serait attaqué par le métal. Un procédé de fusion en lévitation, mis au point et utilisé au CECM de Vitry, permet de s'affranchir de cette pollution en stabilisant une goutte de métal d'une quarantaine de grammes de métal surchauffé hors de tout contact.

figure II-5

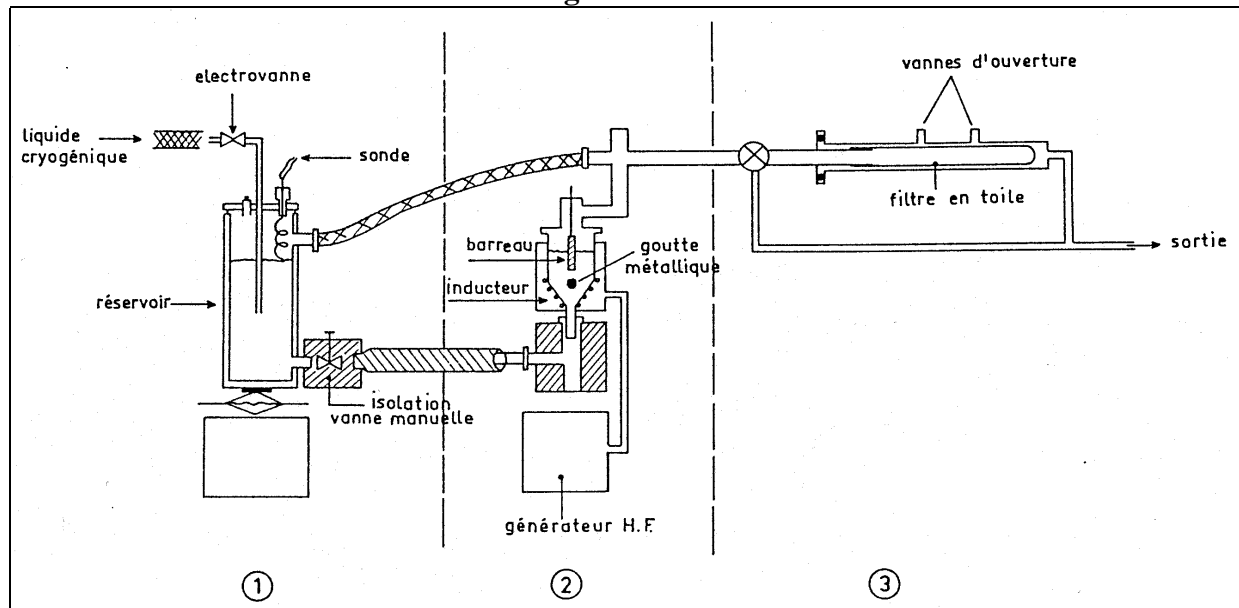


Schéma du procédé de fusion en milieu cryogénique

Un flux d'azote ou d'hélium liquide traverse la zone où se trouve la goutte. La forte différence de température entre le métal et le gaz liquéfié crée une couche appelée couche de caléfaction dans laquelle germent des agrégats de métal issus de la vapeur métallique. Ceux-ci croissent puis se refroidissent dans le gaz liquéfié qui les emporte. Les particules de métal sont récupérées dans un filtre. Ce filtre est ensuite rempli d'hexane pour éviter le contact des poudres avec l'air, car ces dernières sont pyrophoriques (elles s'oxydent spontanément à l'air en raison de leur grande surface spécifique). L'hexane contient de l'eau et de l'oxygène en solution, qui permettent de passiver les poudres par une oxydation douce de la surface des particules.

Ces particules sont sphériques, oxydées en surface, et d'un diamètre d'environ quelques dizaines de nm selon les métaux et le gaz liquéfié utilisés.

Il existe un compromis entre la quantité de matériau que l'on peut produire grâce à cette méthode et la taille des particules : plus la température de la goutte est élevée, plus les particules seront grosses et le matériau abondant. A titre d'exemple, il est possible de produire environ 1 gramme par minute de particules de fer de 50 nm de diamètre moyen.

### II.2.1.3. Réduction d'oxydes

Il s'agit, dans ce cas, de réduire un oxyde métallique par passage d'un flux gazeux d'hydrogène sous des températures de l'ordre de 200-300°C. Le résultat est alors une sorte d'éponge constituée de grains dont la taille varie d'une dizaine à quelques dizaines de nm selon le procédé.

## II.2.2. Céramiques

Le monde des céramiques est vaste, nous nous limiterons à celui des céramiques magnétiques de structure spinelle, les ferrites MnZn et ZnNi. Il existe deux principaux modes d'élaboration de ferrite nanométriques : la synthèse hydrothermale et la mécanosynthèse.

### II.2.2.1. La voie chimique

Il existe deux principales méthodes chimiques : la coprécipitation et la synthèse hydrothermale.

Ce sont des méthodes chimiques d'oxydo-réduction dans des conditions douces, ce qui permet de produire un matériau peu contraint. Leur inconvénient est de former un ferrite assez hétérogène chimiquement.

La méthode de coprécipitation consiste à faire précipiter des sels dans une solution basique, à pression atmosphérique. Suivant la voie hydrothermale, le ferrite précipite dans une solution composée d'oxydes métalliques et de soude concentrée, chauffée entre 110 et 300°C sous pression de vapeur saturante d'eau.

Dans les deux cas, le ferrite est alors constitué de grains de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, selon la concentration de soude ou la nature des précurseurs.

### II.2.2.2. La mécanosynthèse

Il s'agit dans ce cas de former la phase spinelle en broyant un mélange de poudres contenant les ions nécessaires sous formes d'oxydes, hydroxydes ou carbonates. On utilise généralement un broyeur haute énergie pendant plusieurs heures dans des conditions de sollicitation mécaniquement assez sévères (le frittage permet, outre la densification du matériau, d'éliminer la plupart des distorsions de la maille cristalline introduites par le broyage). La température et l'atmosphère du broyage peuvent, éventuellement, être contrôlées.

Cette méthode, bien que pouvant facilement être transposable dans l'industrie grâce à de gigantesques broyeurs, présente certains inconvénients. Tout d'abord, tout comme la méthode précédente, le ferrite produit est assez hétérogène. De plus, un broyage long peut polluer le matériau, et la composition finale peut s'éloigner de la composition théorique de quelques pour cents<sup>(32)</sup>.

### II.2.3. Le broyage mécanique

figure II-6

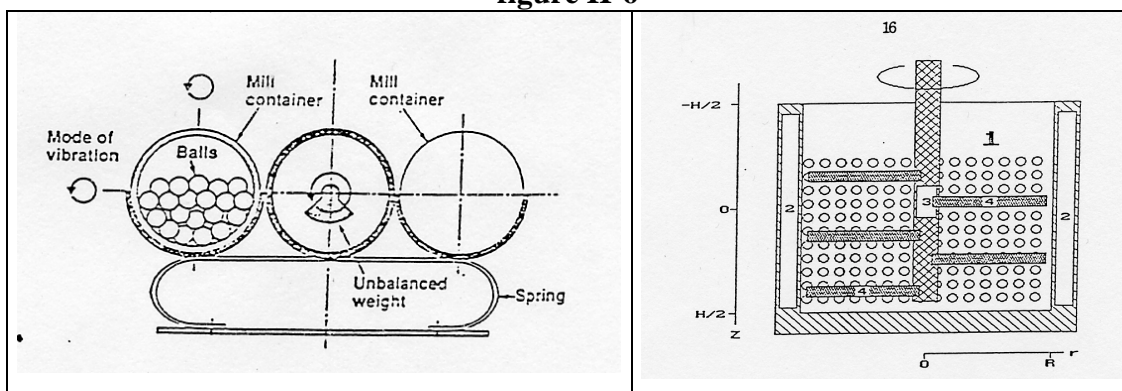


Schéma de principe du broyeur planétaire et du broyeur attriteur <sup>(17)</sup>

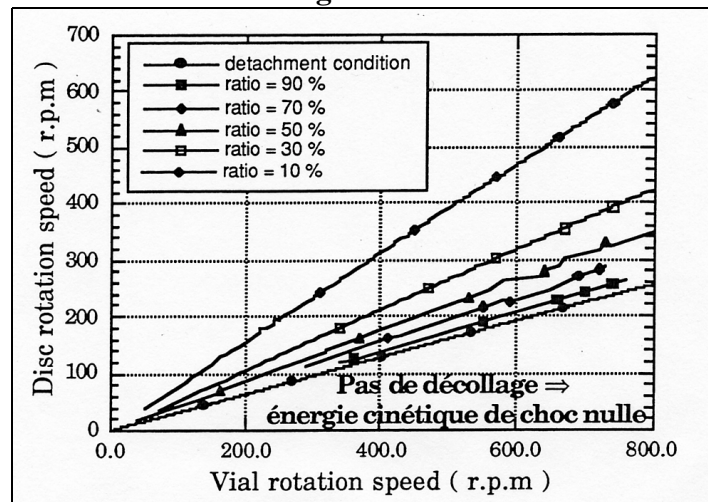
Il est possible de créer des fractures dans le matériau et de séparer les grains frittés en appliquant une pression suffisante sur le réseau cristallin. Ces grains ont alors des formes irrégulières. Il existe plusieurs types de broyeurs selon l'énergie mécanique à induire et le matériau à traiter.

### II.2.3.1. Le broyeur planétaire

Le broyeur planétaire (voir figure II-6), constitué d'un plateau tournant sur lequel des jarres métalliques tournent en sens inverse, permet d'atteindre les niveaux d'énergie les plus élevés. Dans ces jarres sont placés l'élément à broyer et des billes en acier. Les billes et l'intérieur des jarres peuvent être recouverts, le cas échéant, par du silicone pour éviter toute pollution du matériau par l'acier. Le broyage est, dans ce cas, plus doux.

Différents paramètres permettent de régler les conditions de broyage : temps de broyage, vitesses de rotation du plateau et des jarres, rapport de la masse des billes par rapport à la masse de poudre, atmosphère et température dans les jarres.

figure II-7



Taux de friction/écrasement dans le broyeur planétaire en fonction des conditions de broyage<sup>(33)</sup>

Le broyeur planétaire, issu d'une pulvérisette commerciale Frisch P7, conçu au CECM de Vitry par E. Gaffet permet de jouer sur la vitesse de rotation du plateau indépendamment de celle des jarres. Le rapport de ces vitesses permet de régler le mode de sollicitation : transversalement (choc axial) ou longitudinalement (cisaillement), et permet de jouer sur les paramètres taille de grains / contraintes. La figure II-7 montre l'évolution du taux de friction en fonction du rapport des vitesses.

On peut considérer, de manière générale, que l'énergie mécanique totale transmise au matériau est régie par la loi suivante :

$$E \propto R\Omega^2\omega t$$

avec R le rapport de la masse des billes sur celle de la poudre  
 $\omega$  (resp.  $\Omega$ ) la vitesse de rotation des jarres (resp. du plateau)  
 t le temps de broyage



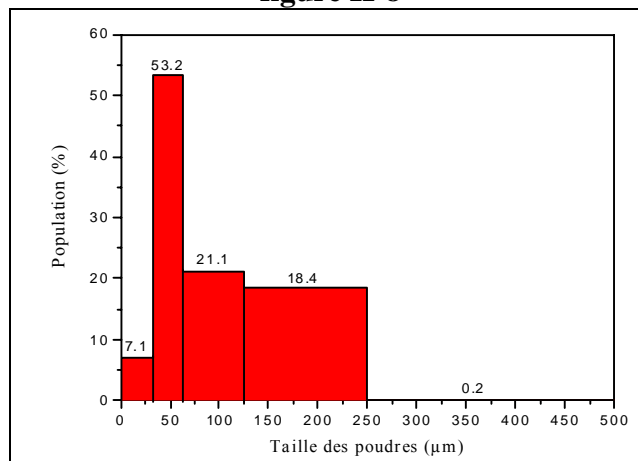
### II.2.3.2. Broyage des céramiques

Il est possible de broyer un ferrite commercial jusqu'à obtenir des poudres nanostructurées en utilisant le broyeur planétaire dans des conditions telles que le temps de broyage soit relativement court. Ceci permet de limiter les contraintes introduites dans le matériau et d'éviter une pollution par les billes et les jarres.

Le ferrite que nous avons utilisé lors de ce travail est un ferrite TPC/AVX T6, il appartient à la famille des ferrites de forte perméabilité (faible anisotropie).

Il a été, tout d'abord, concassé manuellement pour obtenir des particules de l'ordre de quelques millimètre, puis broyé 5 minutes dans une pulvérisette Frisch P5 par paquet de 10 g avec 3 billes en acier de diamètre 10 mm dans des jarres de 38 mm<sup>3</sup> à sec, afin d'obtenir une poudre fine. Après sélection par passage dans une série de tamis, l'étude de la population des tailles de particules de cette poudre a permis de déterminer une taille moyenne de 64 μm (cf figure II-8).

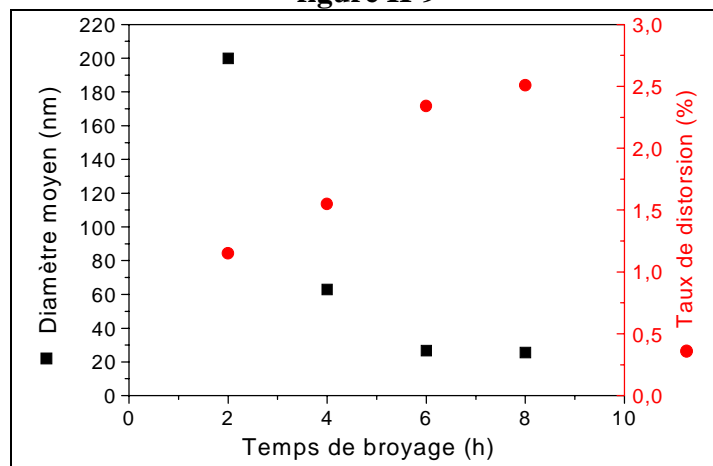
**figure II-8**



**Population du ferrite après concassage**

Le ferrite a ensuite été broyé de 2 à 12 heures dans le broyeur planétaire Frisch P7 dans les conditions suivantes : 5g de poudre et 10 billes de diamètre 10 mm ( $R \sim 8$ ), vitesse de rotation du plateau 400 tr.min<sup>-1</sup> et vitesse de rotation des jarres 800 tr.min<sup>-1</sup>, ce qui assure une énergie de choc maximale avec un rapport de friction d'environ 30%.

**figure II-9**



**Evolution de la taille du domaine cohérent et du taux de distorsion en fonction du temps de broyage pour le ferrite T6**

La figure II-9 présente le diamètre moyen des particules et le taux de distorsion de réseau (distorsion relative du paramètre de maille) du ferrite en fonction du temps de broyage. Ces deux paramètres ont été déterminés par diffraction des rayons X.

La taille des cristallites diminue assez rapidement grâce à la fragilité des céramiques face aux chocs, puis se stabilise autour de 30nm. La taux de distorsion est par contre de plus en plus élevé.

### II.2.3.3. Broyage des métaux

La ductilité élevée des métaux, en comparaison des céramiques, fait qu'il est généralement beaucoup plus long d'obtenir des particules fines. Le temps de broyage peut atteindre 100 à 150 heures et il est alors indispensable de contrôler l'atmosphère de la jarre (le plus souvent sous vide ou sous argon) pour éviter une oxydation intempestive du matériau. D'autre part, un temps aussi long implique forcément une pollution non négligeable.

On utilise, en général, la formule empirique suivante pour déterminer l'énergie mécanique par unité de masse nécessaire pour que le diamètre moyen des grains passe de  $D_i$  à  $D_f$  :

$$E = g_m (D_f^{-a} - D_i^{-a}) \quad (17)$$

avec  $g_m$  une constante dépendant du matériau  
a typiquement compris entre 1 et 2

## II.3. Caractérisation des poudres

Nous avons vu un certain nombre de techniques de production de poudres. Il semble évident que ces processus différents conduisent à des matériaux différents. Nous allons donc détailler quelques grandeurs caractéristiques de ces poudres et présenter sommairement les moyens de mesure à notre disposition pour les déterminer, qui seront plus amplement étudiés dans le chapitre IV

### II.3.1. Composition

Dans l'étude des variations de composition d'un matériau lors de son élaboration, il faut séparer les deux problèmes que sont l'introduction d'impuretés (éléments différents de ceux du matériau pur) et la variation de la composition (mêmes éléments que ceux du matériau pur).

La pureté du matériau produit dépend essentiellement du matériau initial. Les méthodes d'évaporation-condensation conduisent à des poudres d'une grande pureté si le précurseur l'était. Il en est de même pour les méthodes chimiques. En revanche, le broyage mécanique introduit des particules issues des jarres et des billes dans le matériau, dont la quantité dépend de plusieurs paramètres, comme le temps et l'énergie de broyage.

Les variations de composition dépendent, par contre, du mode d'élaboration. Les méthodes chimiques et mécaniques, si l'on fait abstraction des hétérogénéités à l'intérieur des grains, conduisent à des matériaux de composition finale égale à celle de la composition initiale. Seule change la structure du matériau grâce à un habile dosage des précurseurs. Les

méthodes d'évaporation posent problème dans le cas d'alliages dont les éléments ont des températures de fusion très différentes. Dans ce cas-là, les deux métaux se vaporisent inégalement et la composition finale change par rapport à la composition initiale.

Les méthodes d'analyse de la composition des matériaux sont multiples. On peut citer :

- l'analyse ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) qui dose les éléments avec une excellente précision mais qui a l'inconvénient de ne pas doser l'oxygène. C'est une analyse globale.
- les différents spectromètres pouvant être liés à un microscope (à transmission ou à balayage) afin d'analyser les éléments chimiques séparément, dans une partie réduite du matériau, jusqu'à quelques nanomètres dans le cas de la nanosonde.
- la spectrométrie Mössbauer, qui permet de doser les ions fer en fonction de leur entourage.

### **II.3.2. Forme et taille**

Les modes d'élaboration que nous avons vu produisent des poudres de formes différentes : sphérique pour les méthodes d'évaporation-condensation, spongieuse pour les méthodes chimiques, et enfin irrégulière et anguleuse pour les méthodes mécaniques. En outre, les particules sont rarement isolées, elles forment des agrégats du fait des forces de Van der Waals ou de leur aimantation permanente (les grains sont monodomaines), ou bien sont agglomérées pour former de plus grosses particules.

Il est donc nécessaire de caractériser la taille de ce que l'on appelle cristallite, représentative du volume de matériau uniformément cristallisé, et celle de l'agglomérat constitué de plusieurs cristallites. La taille des cristallites peut être mesurée par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique si les particules sont isolées. La taille des agglomérats peut être déterminée par microscopie électronique ou par mesure de surface spécifique.

La forme des particules est simplement déterminée par microscopie optique pour les gros agrégats et par microscopie électronique pour les particules plus fines.

### III. ELABORATION DES COMPOSITES

La réalisation de ferrites pour l'électronique de puissance nécessite l'utilisation de techniques d'élaboration particulières, issues de la métallurgie des poudres. Les composites réalisés lors de ce travail ont été fabriqués selon ces méthodes, afin d'approcher au mieux les caractéristiques magnétiques douces des ferrites : élaboration de la poudre, compactage et frittage.

Nous allons tout d'abord détailler dans ce chapitre les différentes techniques de production des poudres composites. Plusieurs laboratoires participant au programme matériaux du CNRS ont élaboré des poudres composites de différentes manières. Nous allons brièvement présenter ces techniques avant de nous arrêter plus longuement sur celle que nous avons utilisée lors de notre travail. Les caractéristiques morphologiques et magnétiques des poudres sont, de fait, tributaires de leur méthode de fabrication différente.

Le densification des composants est un passage obligé pour améliorer les caractéristiques magnétiques. Elle nécessite deux étapes : le compactage et le frittage. Celles-ci seront abordées ensuite.

#### III.1. Elaboration des poudres

##### III.1.1. Mécanosynthèse (LSG2M,)

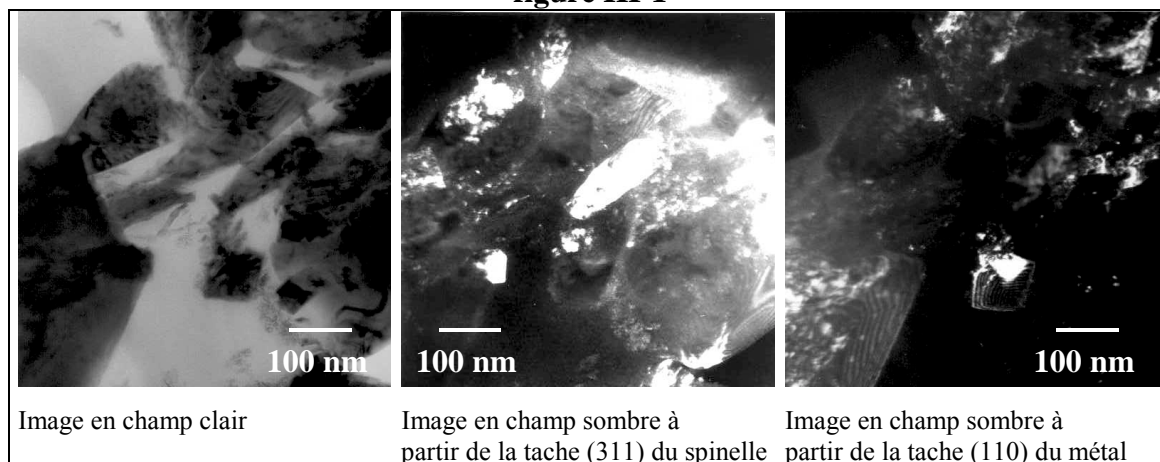
Le procédé de mécanosynthèse (cf II.2.2.2) permet de former la phase spinelle du ferrite à partir d'oxydes métalliques. L'introduction de particules de fer, associée à un broyage de l'ensemble pendant 2 heures, permet de produire une poudre composite fer/ferrite.

Cette technique permet de disperser les particules de fer dans une matrice nanométrique de ferrite, bien que les caractérisations, en particulier les rayons X et le spectrométrie Mössbauer, ne permettent pas de déterminer la taille des grains de fer, ni l'homogénéité du matériau, en raison des largeurs des raies dues aux fortes contraintes induites par le procédé.

##### III.1.2. Synthèse hydrothermale<sup>34</sup> (IPCMS)

Des composites fer/ferrite de chrome de formule générale  $Fe / Fe_{3-x}Cr_xO_4$  sont obtenus par précipitation de chlorures métalliques dans une solution de KOH en milieu aqueux. Le rapport des précurseurs Fe/Cr permet de jouer sur la quantité de fer métallique. Le ferrite et le métal, tous deux de taille nanométrique, sont intimement liés.

figure III-1



Photographie (TEM) du composite élaboré par chimie douce

### III.1.3. Synthèse flash micro-onde (LRRS)

Cette méthode, dérivée de la précédente, consiste à faire précipiter des sels métalliques en milieu alcoolique ou aqueux. Le système de chauffage, un réacteur autoclave micro-onde, permet une élévation brutale en température et pression jusqu'à 180°C et 10 bars. A partir d'une certaine concentration de base, des précipités métalliques d'environ 100 nm apparaissent dans la phase spinelle magnétique. Les grains de ferrite ont une taille comprise entre 5 et 50 nm.

### III.1.4. Cobroyage basse énergie

#### III.1.4.1. Procédé

C'est la méthode que nous avons choisie pour disperser les particules de fer dans le ferrite. Le but à atteindre, lors de cette phase, était d'enrober le fer avec le ferrite. Le diamètre des particules de fer, issues de la fusion cryogénique, est d'environ 50 nm. On sait empiriquement que mélanger des particules fines avec d'autres, beaucoup plus grosses, conduit à enrober les grosses particules avec les plus fines, ces dernières se conduisant alors comme un fluide. C'est pourquoi il a d'abord fallu diminuer la taille des grains du ferrite avant de le mélanger avec le fer.

Le ferrite commercial a donc été broyé jusqu'à obtenir des particules d'une taille comparable à celle du fer nanométrique (cf paragraphe II.2.3.2). Le fer a ensuite été ajouté directement dans les jarres contenant le ferrite broyé et les billes en acier. L'ensemble a ensuite été replacé sur le broyeur planétaire. Le temps de cobroyage a varié, selon les composites, de 15 minutes à 2 heures, pour déterminer l'influence éventuelle du temps de cobroyage.

Les taux massique et volumique de fer dans le composite ont été prédéterminés à l'aide des masses des différents produits placés dans la jarre. Les différents taux ont ensuite été calculés par la formule :

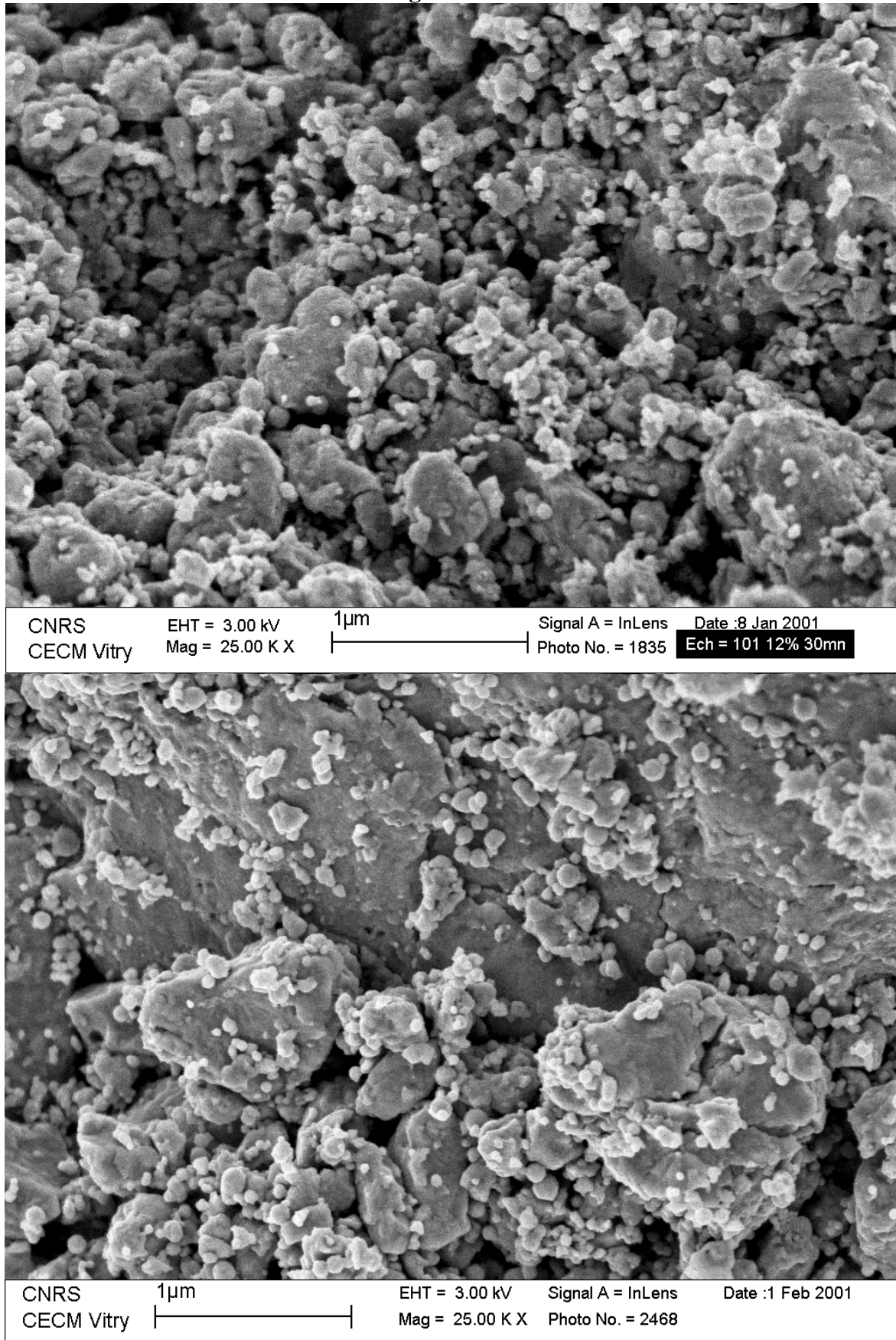
$$r_{\text{mas}} = \frac{m_{\text{fer}}}{m_{\text{ferrite}} + m_{\text{fer}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{ferrite}}}{m_{\text{fer}}}} \quad \text{et} \quad r_{\text{vol.}} = \frac{v_{\text{fer}}}{v_{\text{ferrite}} + v_{\text{fer}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{ferrite}}}{m_{\text{fer}}} \frac{\rho_{\text{fer}}}{\rho_{\text{ferrite}}}}$$

#### III.1.4.2. Caractérisation des poudres par microscopie

La qualité de la dispersion, ainsi que la structure et la composition ont été caractérisées par microscopie électronique, en transmission et à balayage.

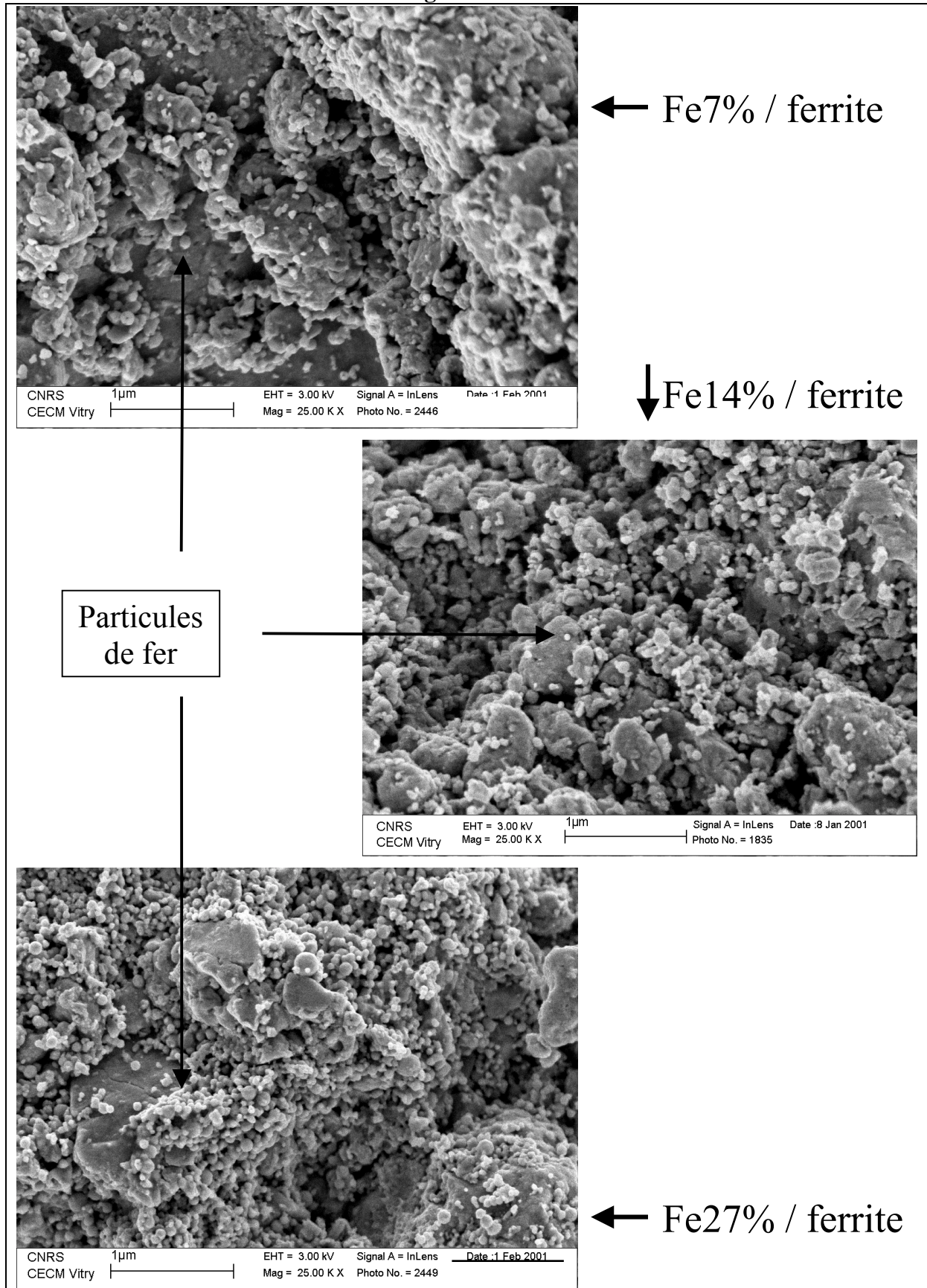
La figure III-2 montre une photographie au MEB du composite contenant 14 % vol. de fer pour deux temps de cobroyage : 30 minutes et 2 heures. Si la dispersion des particules de fer (plutôt sphériques et apparaissant en contraste clair) est relativement bonne, il n'est pas possible à ce stade de déterminer l'influence du temps de cobroyage. La figure III-3 montre l'influence de la concentration en fer dans le composite. On peut y voir que la dispersion du fer semble satisfaisante pour des taux de fer de 7 et 14%. Pour le composite contenant 27% de fer, la dispersion se détériore puisque l'on voit apparaître des agglomérats de particules de fer.

figure III-2



**Photographie (MEB) des composites contenant 14% de fer (clair)  
élaborés avec des temps de cobroyage de 30 minutes (haut) et 2 heures (bas)**

figure III-3

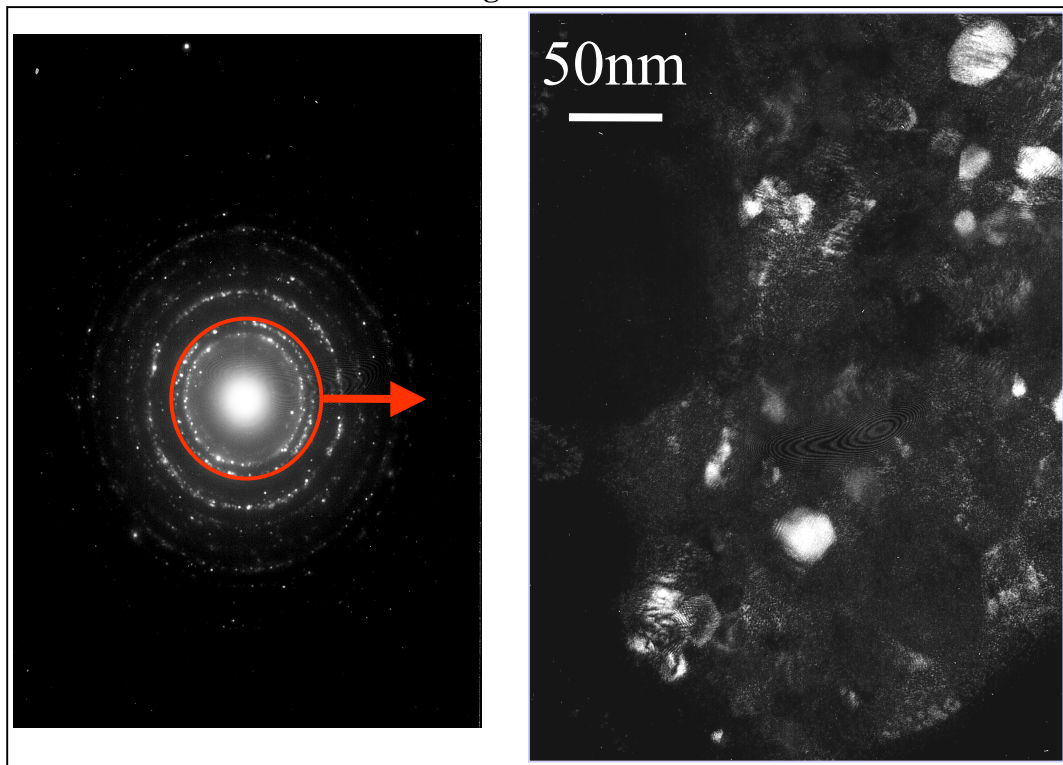


Photographie (MEB) des composites pour un temps de broyage commun de 30 min et pour différentes compositions vol. de fer nanométrique

Les composites ont aussi été caractérisés par microscopie électronique à transmission. L'étude de matériaux magnétiques est cependant difficile à l'aide de cette technique : l'aimantation du matériau dégrade la résolution et la netteté des images, en raison de son interaction avec les électrons du faisceau. Comme sur les photographies prises au MEB, les particules de fer sont généralement repérées grâce à leur taille. Une étude à venir permettra de cartographier les composites par analyse chimique pour déterminer la dispersion du fer dans le ferrite.

La figure suivante représente les particules de ferrites (en contraste clair à droite) dont les plans de diffraction sont reliés aux anneaux les plus proches du centre (à gauche). Elle montre que les cristallites de ferrite sont petites (ce qui a été confirmé par diffraction des rayons X), et orientées aléatoirement.

figure III-4



Photographie en champ sombre (faisceau centré sur une particule de ferrite)

## III.2. Compactage

### III.2.1. Principe

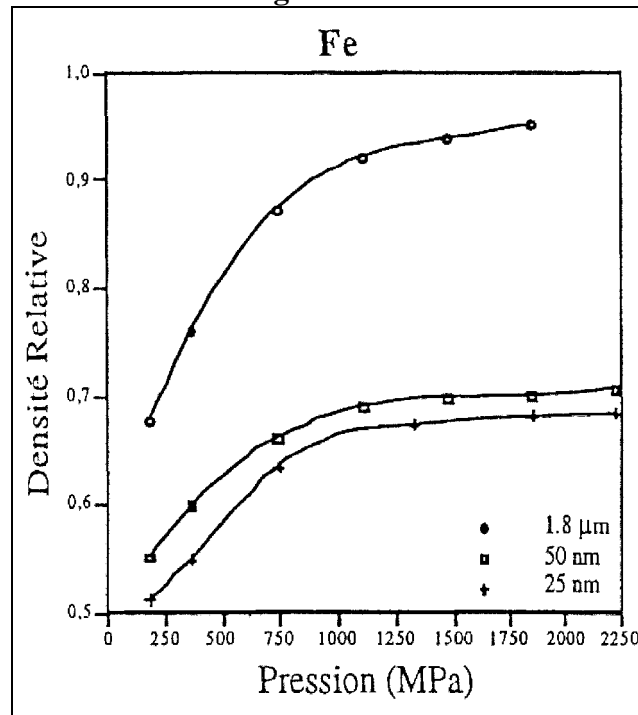
C'est la première étape de la densification du matériau. Dans un premier temps, à basse pression, les grains glissent de façon à limiter le volume qu'occupe le matériau et se déforment de manière élastique. Lorsque la pression augmente encore, la structure est figée et les grains se déforment plastiquement aux points de contacts.

La figure III-5 montre l'évolution de la densité relative du fer micro et nanométrique compactés de façon uniaxe en fonction de la pression. Les deux plages de pression évoquées précédemment sont présentes. Seules changent les pentes, qui sont inversement proportionnelles à la limite d'élasticité des matériaux. Cette limite, accrue par l'effet de taille pour les métaux (cf II.1.2.1) empêche ainsi le matériau nanométrique de se densifier lors de la seconde plage.



Ainsi, pour le fer nanométrique, il sera difficile de dépasser 70% de densité relative par compaction.

figure III-5

Compression uniaxe du fer nano- et micrométriques<sup>35</sup>

### III.2.2. Compaction uniaxe

C'est la méthode la plus simple, et la plus utilisée industriellement : un piston applique directement la contrainte sur la poudre insérée dans une chemise. Un contre-piston permet l'extrusion du matériau densifié.

L'inconvénient de cette technique est d'introduire un gradient vertical de pression (donc de densité) dans le matériau, d'autant plus important que la taille des grains est petite, en raison des frottements des grains entre eux et avec la chemise. Pour limiter ces effets, on mélange généralement un lubrifiant à la poudre, qui est ensuite carbonisé pendant la phase de frittage. Nous avons toutefois préféré de ne pas introduire d'impuretés dans le matériau, ce qui nous a empêché de produire des cylindres de hauteur supérieure à quelques millimètres.

L'extrusion de la pastille est aussi une tâche difficile lorsqu'on ne rajoute pas de liant, en raison de la fragilité d'un matériau non consolidé aussi fin.

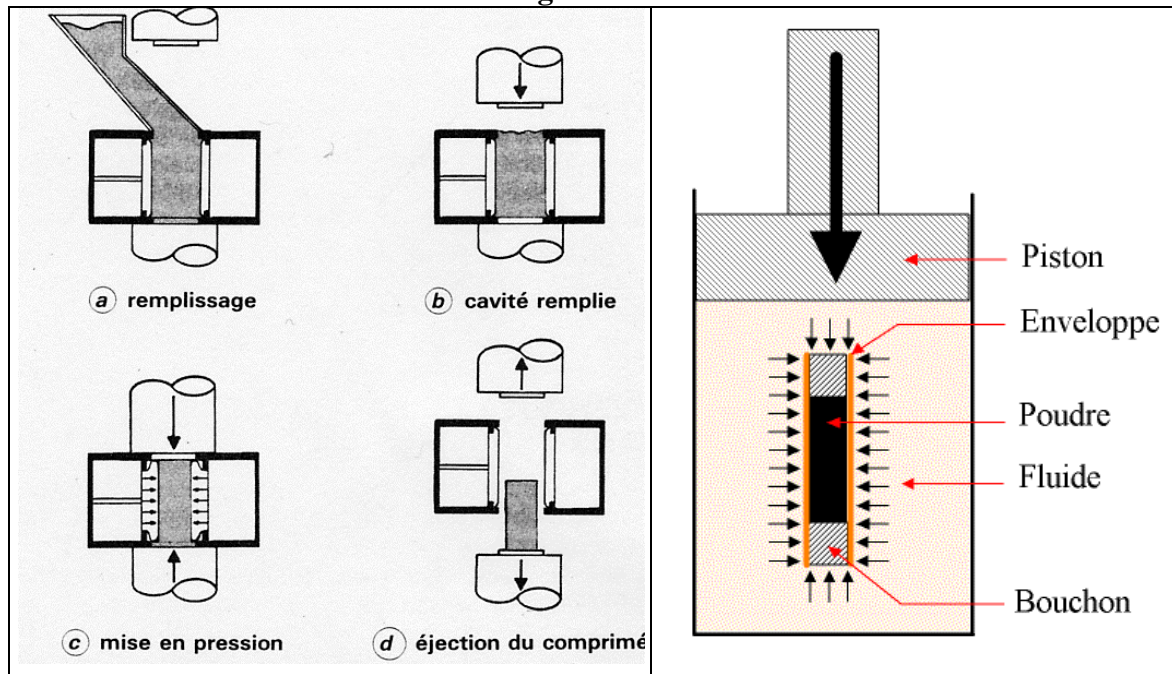
Nous avons donc préféré utiliser la technique de compaction isostatique, plus lourde puisqu'elle nécessite des presses particulières, mais qui permet de produire des cylindres de tailles raisonnables pour les mesures magnétiques, et de bien meilleure qualité : homogènes du point de vue de la densité et de la répartition des contraintes dans le matériau.

### III.2.3. Compaction isostatique

La pression n'est plus, dans ce cas, appliquée directement sur le matériau, mais sur un fluide à faible coefficient de compressibilité (cf figure III-6). Celui-ci transmet la pression à l'ensemble de la surface du matériau immergé. Cela permet d'homogénéiser la contrainte et de ce fait, la densité.

De manière pratique, la poudre est placée dans une boudruche polymère (ici du latex). Deux bouchons viennent fermer les extrémités, puis un vide primaire est effectué à l'intérieur de l'enveloppe.

figure III-6



**Principe de la compaction isostatique :**  
**dans l'industrie<sup>36</sup> (à gauche) et en laboratoire (à droite)**

Les échantillons ont été compactés à 900 Mpa sur une presse de 150 tonnes / 1 GPa pendant 5 minutes à l'antenne haute pression fluide de Meudon-Bellevue du LIMHP (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions).

Par rapport à la précédente, l'inconvénient de cette méthode est que les échantillons, une fois compactés, ont une surface relativement irrégulière. En effet, les dimensions finales de l'échantillon dépendent de la densité initiale de la poudre dans son enveloppe. Des variations de densité induisent ainsi des irrégularités de forme. Une rectification de la surface de l'échantillon à l'outil est donc nécessaire après frittage.

### **III.3. Frittage**

C'est la deuxième étape de la densification du matériau. Elle permet, de plus, d'éliminer les contraintes internes introduites par les différents traitements mécaniques et d'homogénéiser la composition chimique du matériau.

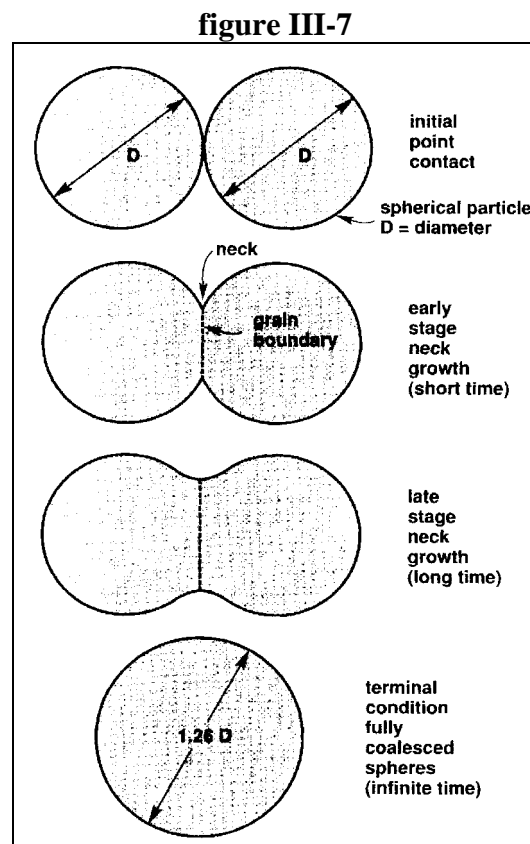
Elle met pour cela en jeu plusieurs mécanismes de transport des atomes : en phase solide (diffusion en surface ou en volume) ou en phase gazeuse (par évaporation-condensation) de manière à minimiser l'énergie de surface des particules.

Si l'on considère deux grains de même diamètre (cf figure III-7), on peut décomposer le frittage en trois étapes :

Etape 1 : Création de ponts entre les particules. Le rayon de courbure, très élevé au niveau du pont, induit un fort gradient de pression de vapeur en surface, ainsi qu'un gradient de concentration d'atomes ou de lacunes sous la surface.

Etape 2 : Croissance du pont. Les deux grains, de moins en moins dissociés, se rapprochent. Le volume global du matériau diminue (ce que l'on appelle 'retrait'), les pores s'arrondissent et leur volume diminue progressivement.

Etape 3 : Croissance de grains : au terme du processus qui a fait apparaître et croître le joint de grain, les deux grains ont coalescé pour laisser la place à un seul grain plus gros.



Modèle théorique du frittage de deux grains<sup>(17)</sup>

### III.3.1. Influence de la taille des grains

L'énergie surfacique d'une particule est proportionnelle à la surface  $A$  et à l'énergie de surface  $\gamma_s$ . Ainsi, pour une variation de la surface  $dA$  le travail nécessaire est :

$$dW = \gamma_s dA$$

On considère alors une mole de matériau, soit un volume de  $M_{\text{mol}}/\rho_m$ ,  $M_{\text{mol}}$  étant la masse molaire et  $\rho_m$  la masse volumique du matériau. Ce volume correspond à  $N$  particules sphériques de diamètre  $D$  :

$$N = \frac{6}{\pi D^3} \frac{M_{\text{mol}}}{\rho_m}$$

Lors du frittage, si l'on considère que le volume de matériau reste constant, la variation de surface entre l'état initial où toutes les particules sont séparées et l'état final où il ne reste plus qu'une seule particule, est :

$$\Delta A = \pi(D_f^2 - ND^2) = \pi D^2 (N^{2/3} - N) \cong -\pi D^2 N \quad \text{avec} \quad D_f = D \sqrt[3]{N}$$

L'excès d'énergie pour une mole de matériau est donc :

$$E_{\text{exc}} = \gamma_s \frac{6M_{\text{mol}}}{\rho_m D}$$

L'énergie de surface  $\gamma_s$ , est de l'ordre de 0.1 à 1 Jm<sup>-2</sup> pour les métaux et les céramiques ( $\gamma_s = 2 \text{ Jm}^{-2}$  pour le fer<sup>37</sup>). L'excès d'énergie est donc bien plus élevé pour des poudres de taille nanométrique que pour des poudres de taille micrométrique, en raison de la forte surface spécifique. Cela explique en partie les températures de frittage plus faibles lorsque la taille des poudres diminue, car si l'on considère en général la température de frittage des poudres micrométriques comme comprise entre 2/3 et 3/4 de la température absolue de fusion<sup>38</sup>, la courbe dilatométrique des poudres nanométriques montre bien une température de retrait bien plus faible : autour de 400°C pour le fer nanométrique et autour de 600°C pour le fer micrométrique (cf figure II-1).

### III.3.2. Influence de la température et de l'atmosphère

Lors de notre étude, les échantillons ont été frittés dans un four conçu au CECM de Vitry, capable d'atteindre une température de 1000°C. L'atmosphère peut être réductrice (H<sub>2</sub>), neutre (He) ou légèrement oxydante (vide primaire).

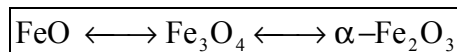
Les poudres ultra-fines métalliques sont volontairement revêtues d'une couche d'oxyde, afin d'éviter une oxydation trop brutale des poudres à l'air libre. L'atmosphère de frittage, idéale pour les poudres métalliques, est donc réductrice.

Industriellement, les ferrites sont frittés à haute température sous air (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 21%), puis sous pression partielle d'oxygène contrôlée pendant le refroidissement pour éviter de détériorer la phase spinelle (cf **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), suivant la loi suggérée par Morineau et Paulus<sup>39</sup> :

$$\ln\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right) = \frac{\alpha}{T} + \beta$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes

Dans le cas qui nous intéresse, la structure spinelle, contenant des ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>, est en équilibre thermodynamique entre la phase la plus oxydée (ne contenant que des ions Fe<sup>3+</sup>) et une phase moins oxydée (ne contenant que des ions Fe<sup>2+</sup>) :



L'atmosphère représentant le meilleur compromis pour le frittage de nos échantillons est donc l'atmosphère neutre. L'étude de O. Dominguez<sup>16</sup> a montré que le retrait maximal du fer nanométrique fritté sous He est atteint vers 600°C, c'est donc l'extrême limite pour conserver des particules de taille nanométrique. Nous avons choisi de limiter la température de frittage de nos composites à 500°C.

On peut alors penser qu'à cette température, la phase spinelle déjà présente dans nos échantillons, puisqu'ils ont été élaborés à partir de ferrite industriel, ne sera pas trop détériorée. En effet, si la loi de décroissance de la pression partielle, étudiée par exemple par P.I. Slick<sup>40</sup> sur un ferrite proche (cf figure III-8), montre par extrapolation que même l'hélium commercial le plus pur contiendra encore trop d'oxygène pour conserver l'équilibre, la cinétique de la réaction ne sera probablement pas suffisante. En effet, des études de traitement thermique sur des ferrites MnZn commerciaux<sup>41</sup>, à différentes températures et sous différentes atmosphères, ont montré que :

- la phase paramagnétique  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , caractérisée par diffraction des rayons X, n'apparaît qu'à 450°C et sa part ne commence à croître qu'à partir de 550°C, sous air et sous  $\text{H}_2$ .
- l'atmosphère neutre est l'une des moins préjudiciable à la perméabilité du ferrite.

figure III-8

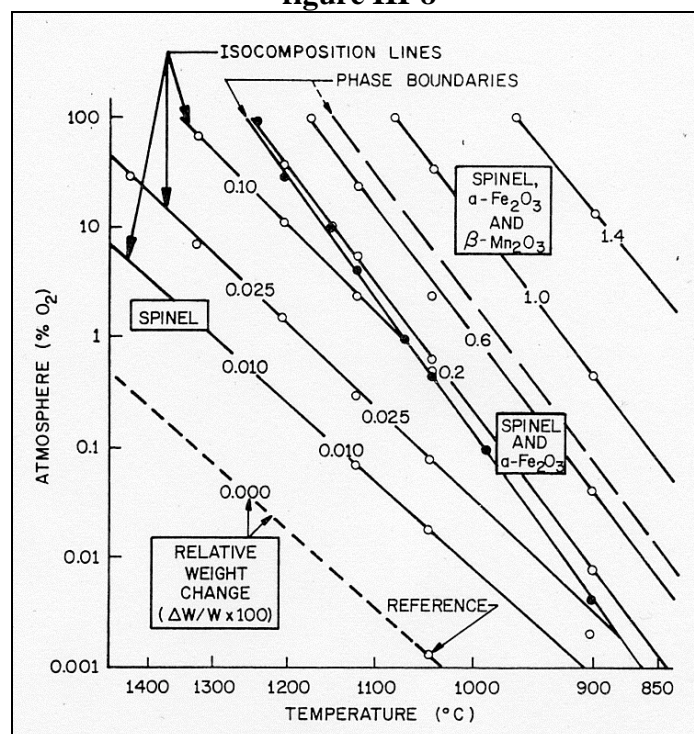
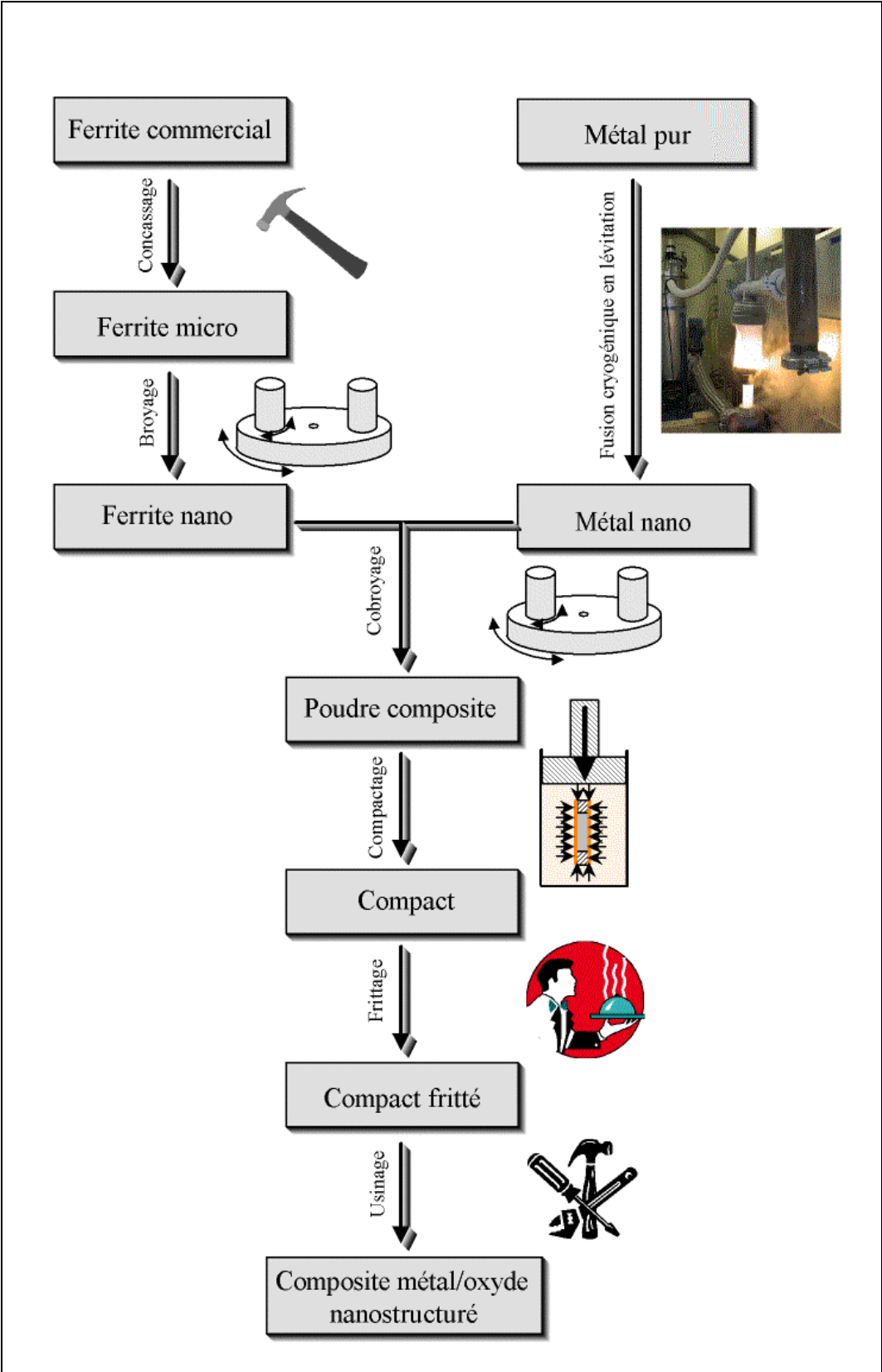


Diagramme d'équilibre thermodynamique des phases du système  $(\text{MnO})_{0.268}(\text{ZnO})_{0.183}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.549}$  <sup>(40)</sup>

**III.4. Schéma récapitulatif de l'élaboration**



## IV. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Nous allons détailler dans ce chapitre toutes les méthodes utilisées lors de notre travail, afin de caractériser les poudres produites et les composites réalisés. Nous séparerons les méthodes caractérisant les grandeurs physico-chimiques, c'est-à-dire les paramètres géométriques et structuraux ainsi que la composition, des méthodes de caractérisation des grandeurs magnétiques : aimantation à saturation, champ coercitif et perméabilité.

### IV.1. Caractérisations physico-chimiques

#### IV.1.1. Diagramme de diffraction des rayons X

##### IV.1.1.1. Principe (figure IV-1)

Un faisceau de rayons X parallèles est projeté sur le réseau constitué par les plans atomiques d'un cristal. Les différents faisceaux réfléchis par les atomes de chaque plan créent des interférences à l'infini si certaines conditions sur les angles incidents et réfléchis sont réalisées :

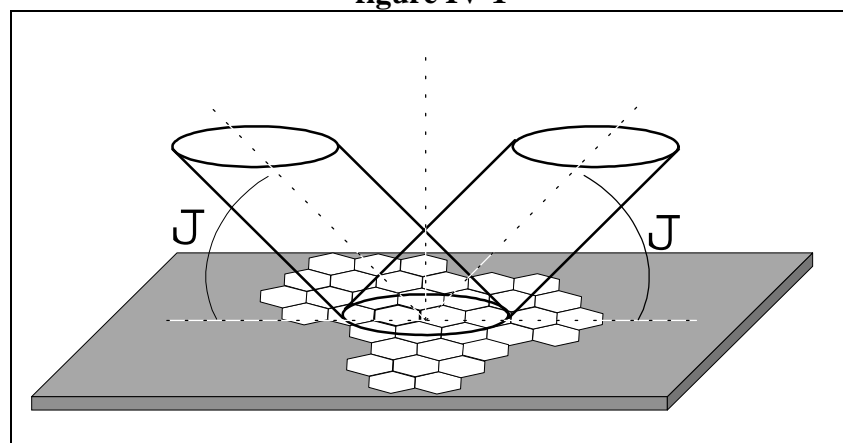
$$\theta_{\text{incident}} = \theta_{\text{réfléchi}} = \theta \quad (\text{dans le plan orthogonal à l'échantillon})$$

$$\lambda_x = 2d_p \sin \theta \quad (\text{condition de Bragg})$$

$d_p$  étant la distance inter-plans et  $\lambda_x$  la longueur d'onde du faisceau incident.

De plus, on considère que les cristallites sont orientées aléatoirement dans l'échantillon, donc pour tout  $\theta$  pour lequel on doit avoir des interférences constructives (un pic), il y aura forcément un certain nombre de cristallites bien orientées, à condition que celles-ci soient suffisamment petites. La diffraction des rayons X est donc un outil particulièrement utile pour les matériaux constitués de grains nanométriques.

figure IV-1



Diffraction des rayons X

La variation de l'angle  $\theta$  permet d'obtenir un diagramme constitué de raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la structure cristallographique et de la nature du composé étudié.

Le diagramme est en fait issu de la transformée de Fourier du réseau cristallographique (c'est la raison pour laquelle on parle souvent de spectre de rayons X).

Si les raies sont très fines pour un réseau uniforme et infini, elles peuvent être élargies par un réseau fini (cas d'un petit grain) ou par une variation de la distance inter-plans à l'intérieur de la cristallite (cas d'une distorsion de la maille). L'étude de la largeur des raies d'un diagramme permet donc de mesurer la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux de distorsion d'un matériau, alors que la position de ces raies permet de remonter à la distance inter-plans, c'est à dire le paramètre de maille du composé.

#### IV.1.1.2. Pratique

En pratique, les photons constituant les rayons incidents et réfléchis sont produits par une anti-cathode métallique (cobalt ou cuivre, dans la plupart des cas) sur laquelle viennent percuter des électrons accélérés à grande vitesse.

L'appareil que nous avons utilisé au CECM, un diffractomètre Philips PW 1830 possède une anticathode au cobalt, le rayonnement émis a une longueur d'onde  $\lambda_X=1.7889$  Å. Le faisceau réfléchi est recueilli par un détecteur à scintillement qui mesure la quantité de photons le constituant. L'ensemble source-échantillon-détecteur est placé sur un goniomètre pour mesurer les angles avec précision.

Le diagramme obtenu doit ensuite être traité à l'aide d'un ordinateur. Le rayon émis par l'anticathode de cobalt contient en effet deux raies très proches, appelées  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ , et seule la raie  $K_{\alpha 1}$  est utilisée pour le traitement des données, car elle est plus intense que sa voisine.

Il faut ensuite obtenir pour chaque pic la largeur intégrale  $\beta$ , c'est-à-dire la surface du pic divisée par son amplitude maximale. Ceci a été obtenu grâce au logiciel 'Origin' et son extension 'Peak fitting'.

Certaines caractéristiques géométriques du diffractomètre (dimension de la source de rayons X, taille de la fente...) élargissent naturellement les pics de diffraction. C'est ce que l'on appelle la contribution expérimentale de la largeur intégrale. Un échantillon-étalon constitué de gros cristaux complètement dénués de contraintes internes (en général  $LaB_6$  ou  $CeO_2$ ) sert de référence à cette largeur instrumentale. Elle est en général mise sous la forme :

$$\beta_{inst}^2 = A \tan^2 \theta + B \tan \theta + C$$

Sur le diffractomètre utilisé lors de notre étude, les raies issues de la diffraction de rayons X sur un cristal de  $LaB_6$  a permis de trouver :

$$A = 0,0278$$

$$B = - 0,0179$$

$$C = 0,0230$$

La largeur intégrale réelle utilisée par la suite est alors calculée par :

$$\beta_{reelle}^2 = (\beta_{reelle} - \beta_{inst}) \times \sqrt{(\beta_{reelle}^2 - \beta_{inst}^2)}$$



#### IV.1.1.3. Calcul du paramètre de maille

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plans  $d$  dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées  $(h, k, l)$  dans l'espace défini par les axes cristallographiques.

Pour les symétries cubiques, on peut ainsi calculer le paramètre de maille par :

$$a = d_p \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}.$$

D'autre part, un décalage de l'échantillon par rapport au support ou un décalage du zéro du goniomètre peuvent induire des variations du paramètre de maille par rapport à  $\theta$ . C'est pourquoi, pour affiner les résultats, nous avons utilisé la fonction de Nelson-Riley-Taylor-Sinclair.

$$f(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{2} \left( \frac{1}{\sin(\theta)} + \frac{1}{\theta} \right)$$

La valeur du paramètre de maille est ainsi obtenue en extrapolant  $f(\theta)$  pour  $\theta = \pi/2$ .

#### IV.1.1.4. Méthodes de calcul de la taille de grain et du taux de distorsion<sup>42</sup>

Nous avons vu que la largeur des pics peut être attribuée à deux contributions : la taille des grains et le taux de distorsion de la maille cristalline. On posera :

$\varepsilon$  : taille du domaine cohérent et  $\eta$  : taux de distorsion, variation relative de la distance inter-plans ( $\eta = \delta d/d$ ).

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda_x} \quad \text{et} \quad d^* = \frac{1}{d_p}$$

#### Formule de Scherrer

La taille de grain peut être calculée simplement à partir de  $\beta$  :

$$\varepsilon = \frac{0.9 \lambda_x}{\beta \cos \theta} = \frac{0.9}{\beta^*} \quad \beta \text{ en rad}$$

Cette formule est aisée à appliquer, mais on ne tient pas compte des contraintes internes du matériau, et donc de l'évolution de la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. Cette formule suffit donc pour un matériau complètement relaxé.

#### Méthode de Williamson-Hall

Elle a pour base les lois de la diffraction. Les auteurs sont arrivés à cette formulation :

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon} + \eta d^*$$

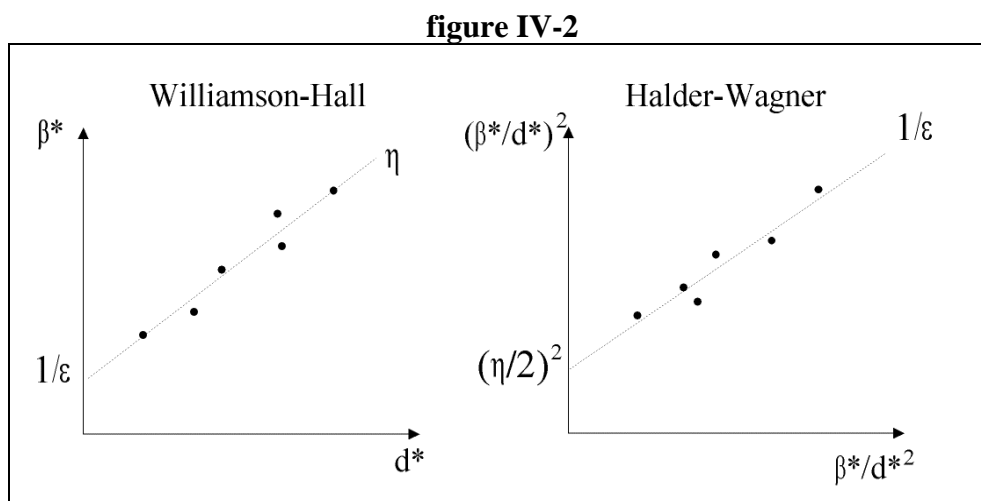
En traçant  $\beta^*$  en fonction de  $d^*$  pour chaque pic, cette méthode permet de calculer le taux de distorsion avec précision (pente de la courbe). L'erreur sur la mesure de la taille de grain est, par contre, plus grande (ordonnée à l'origine) que celle de la pente.

### Méthode de Halder-Wagner

C'est une autre façon d'exprimer les contributions respectives de la taille de grain et de la contrainte dans les pics de diffraction. Elle se base sur l'assertion que les pics de diffraction sont déconvoluables en pseudovoigt, une combinaison linéaire de lorentzienne et de gaussienne, la première étant associée à la contribution de la taille de grain et la seconde à la distorsion.

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{\beta^*}{\varepsilon d^{*2}} + \left(\frac{\eta}{2}\right)^2$$

On trace donc ici  $(\beta/d^*)^2$  en fonction de  $\beta/d^{*2}$ . La pente est égale à  $1/\varepsilon$  et l'ordonnée est égale à  $(\eta/2)^2$ . C'est ici la mesure de la taille de grain qui est plus précise.



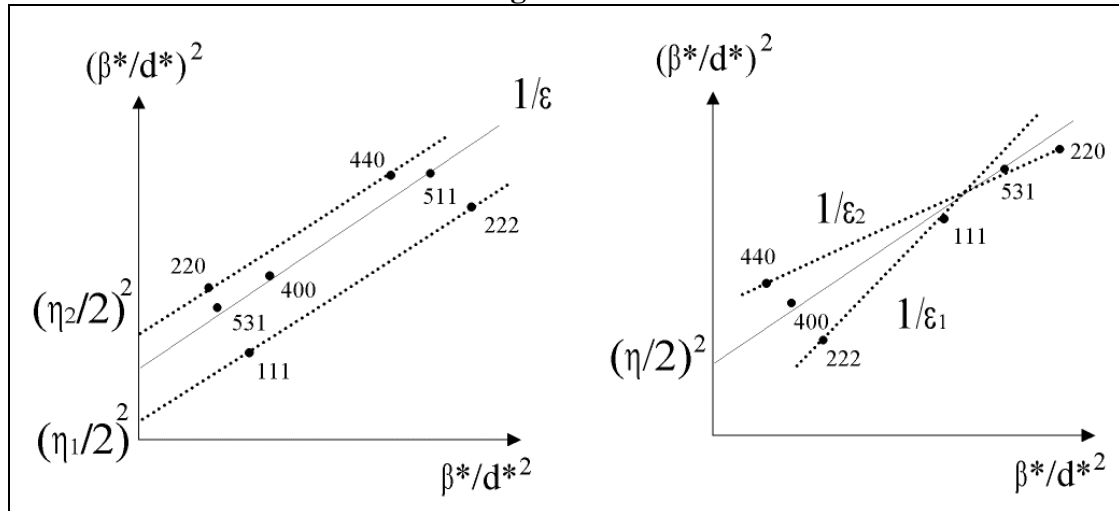
**Récapitulatif des méthodes de Williamson-Hall et Halder-Wagner**

### Influence de l'anisotropie : estimation d'un coefficient de dispersion<sup>43,44</sup>

Les cristallites n'ont pas forcément la même taille, ni le même taux de distorsion, dans chacune des directions cristallographiques, en particulier lorsque la structure cristalline n'est pas cubique. Les couples  $(\theta, \beta)$  sont alors dispersés au lieu d'être complètement alignés dans les graphes de Williamson-Hall et Halder-Wagner. On peut ainsi calculer, pour chaque direction cristalline définie par un plan  $hkl$ , une taille de cristallite et un taux de distorsion.

La figure IV-3 présente deux cas différents : une taille de domaine cohérent isotrope avec des contraintes différentes selon la direction cristallographique (figure de gauche), et une contrainte isotrope avec des tailles de grains différentes selon la direction (figure de droite). Dans les deux cas, le trait plein représente la droite moyenne de toutes les droites en pointillé, caractéristiques de chaque plan cristallographique.

figure IV-3



**Influence de l'anisotropie sur le taux de distorsion (gauche)  
et sur la taille du domaine cohérent (droite)**

Il est néanmoins difficile d'obtenir un nombre conséquent de pics liés au même plan hkl. Nous avons donc, pour notre étude, préféré calculer la taille moyenne du domaine cohérent et le taux moyen de distorsion ainsi qu'une "erreur" sur ces mêmes grandeurs, qui serait caractéristique de la dispersion des points par rapport à la droite moyenne.

La qualité des diagrammes de diffraction que nous avons recueillis permet de négliger les erreurs de mesure et de déconvolution, qui pourraient aussi écarter les couples de points de la droite moyenne. Nous ne considérerons donc, dans cette "erreur" estimée, que l'anisotropie.

Si l'on considère les n couples de points  $(x_i, y_i)$  et la droite d'équation  $y = ax + b$  qui doit approcher au plus près le nuage de points, les paramètres de la droite sont calculés par :

$$a = \frac{C_{xy}}{V_x} \quad \text{et} \quad b = \frac{C_{xy}}{V_y}$$

avec  $C_{xy}$  la covariance de x et y, et  $V_x$  la variance de x :

$$C_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad \text{avec} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

En outre, on appelle r le coefficient de corrélation des variables x et y :

$$r = \frac{V_{xy}}{S_x S_y} \quad \text{avec} \quad S_x = \sqrt{V_x} \quad (\text{S écart type})$$

L'erreur sur la pente a et sur l'ordonnée à l'origine b est alors donnée par la formule :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{\sqrt{n-2}} \sqrt{\left(\frac{1}{r^2} - 1\right)} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta b}{b} = \frac{-\Delta a}{a}$$

#### IV.1.1.5. Tailles apparente et 'vraie'

Les différentes méthodes conduisent à l'estimation d'un paramètre relatif à la taille des cristallites, que l'on a appelé jusqu'à présent 'domaine cohérent'. On peut montrer que l'élargissement des raies de diffraction, dû aux dimensions non infinies de la cristallite, est lié à la profondeur de l'échantillon vue par le rayon. La taille du domaine cohérent est alors :

$$\varepsilon = \frac{1}{V} \int_V z \, dv$$

avec  $V$  le volume de la cristallite  
 $z$  la profondeur locale de la cristallite

On peut ainsi calculer la relation entre  $\varepsilon$  et les paramètres de quelques formes simple :

Pour une sphère de diamètre  $D$  :

$$D = \frac{4}{3} \varepsilon$$

Pour un cube d'arête  $a$  :

$$a = \varepsilon$$

Dans la suite de ce travail, les particules métalliques seront considérées comme sphériques, ce qui a souvent été vérifié par microscopie. Les particules de ferrite sont de forme plus complexe du fait de leur mode d'élaboration, le broyage, qui a tendance à casser les grains pour les séparer. Nous les supposons toutefois pour la suite de ce travail de forme sphérique, ce qui semble plus proche de la réalité au vu des microphotographies des poudres.

#### IV.1.1.6. Conclusion

La diffraction des rayons X est un outil puissant dans l'étude des poudres nanométriques ou nanostructurées, puisqu'elle permet de caractériser, outre la structure cristalline, la taille de grains et le taux de distorsion de la maille cristalline.

Ces dernières ont été déterminées grâce aux tracés de Williamson-Hall et Halder-Wagner. Nous avons, de plus, utilisé l'extrapolation de la fonction de Nelson-Riley-Taylor-Sinclair pour calculer le paramètre de maille, afin d'éliminer toute erreur expérimentale.

### **IV.1.2. Mesure de surface spécifique (BET)**<sup>45</sup>

#### IV.1.2.1. Principe

La méthode consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbée physiquement (accrochée sur une ou plusieurs couches) sur une surface à température constante et dans un certain domaine de pression relative  $p/p_0$  ( $p_0$  représentant la pression de vapeur saturante et  $p$  la pression d'équilibre du gaz). L'extrapolation de cette quantité adsorbée pour une pression nulle permet de remonter à la surface du matériau en contact avec le gaz.

Cette technique est généralement utilisée pour caractériser la surface de matériaux très poreux ou de poudres ayant une grande surface spécifique, ce qui est le cas pour les poudres nanométriques.

#### IV.1.2.2. Pratique

Les mesures de surface spécifique (surface rapportée à la masse) présentées dans de ce travail ont été effectuées sur un appareil Coulter SA3100 avec de l'azote à température de l'azote liquide.

La surface spécifique, exprimée en  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , permet de calculer le diamètre équivalent des grains constituant la poudre étudiée.

### IV.1.3. Spectrométrie Mössbauer<sup>46</sup>

#### IV.1.3.1. Principe

Considérons deux noyaux atomiques d'un même isotope, l'un à l'état excité (atome source), l'autre à l'état fondamental (atome cible). La désexcitation du noyau source génère un photon  $\gamma$ , qui sera absorbé par le noyau cible. Pour certains isotopes particuliers (le plus utilisé est le  $\text{Fe}_{57}$ ), le noyau cible passe alors dans un état excité en gagnant autant d'énergie que le noyau source en a perdu. C'est ce que l'on appelle la résonance gamma nucléaire.

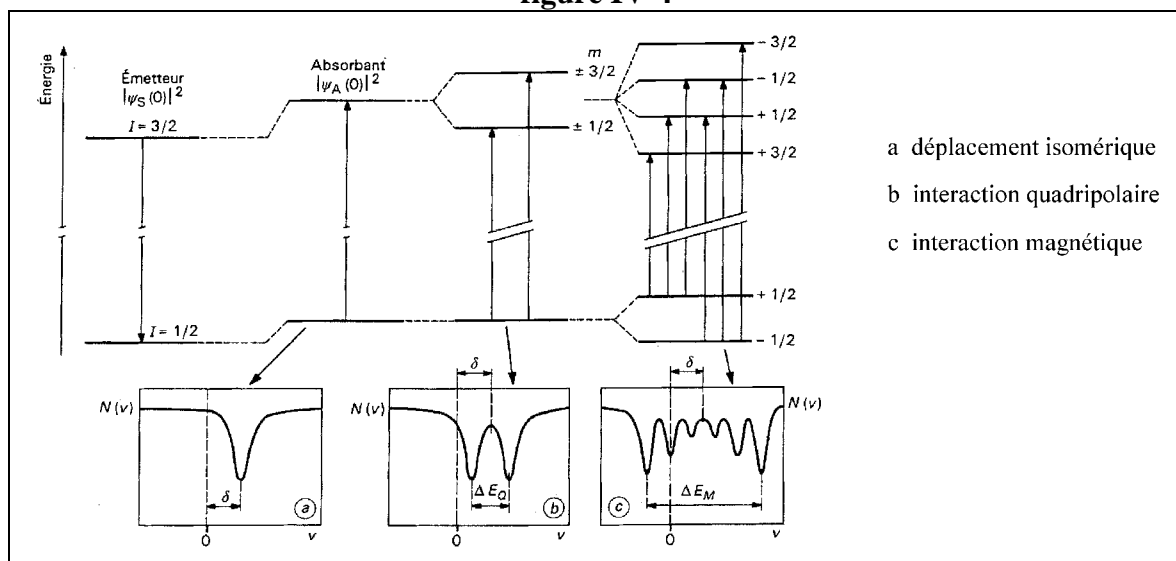
On peut appliquer ce phénomène à l'échelle macroscopique en fabriquant une source constituée de suffisamment d'atomes excités pour caractériser le matériau contenant les atomes cibles. Il y a dans le fer naturel 0.2% de  $\text{Fe}_{57}$ , ce qui permet de caractériser par la présente méthode le fer contenu dans tout alliage ou composite, en utilisant une source radioactive de  $\text{Fe}_{57}$ .

Les énergies correspondant aux résonances dépendent de la structure des atomes cible. Il faut donc faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances, ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible. Les spectres Mössbauer sont ainsi indexés en vitesse (de l'ordre du  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

En balayant le spectre d'émission de la source, la cible se comporte comme un filtre absorbant. La sélectivité de ce filtre, associée à la résolution de la mesure permet de caractériser la structure hyperfine, c'est-à-dire l'influence de l'environnement d'un noyau sur ses propriétés.

Selon l'interaction hyperfine en jeu, l'excitation du noyau cible peut débiter et atteindre des niveaux d'énergies différents. La variation d'énergie peut ainsi atteindre 1 (déplacement isomérique), 2 (interaction quadripolaire) ou 6 (interaction magnétique) valeurs, correspondants à 1, 2 ou 6 pics sur le spectre (cf figure IV-4).

figure IV-4



Principe théorique de la résonance Mössbauer<sup>(46)</sup>

L'interaction monopolaire isométrique, caractérisée par une seule raie, est issue de l'interaction dipolaire entre les noyaux et les électrons de l'atome résonant. Le déplacement isomérique  $\delta$  permet ainsi de déterminer l'état d'oxydation de cet atome (le fer dans la plupart des cas). L'interaction quadripolaire électrique, caractérisée par deux pics d'absorption, est issue de l'asymétrie du nuage électronique de l'atome Mössbauer. Enfin, l'interaction magnétique est due à l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Elle n'est généralement obtenue que pour des états magnétiques ordonnés (ferro-, ferri- ou antiferromagnétisme).

#### IV.1.3.2. Pratique

Il est nécessaire, pour caractériser totalement les sous structures cristallines, telles que celles pouvant exister dans les matériaux ferri- ou antiferromagnétiques, d'appliquer un champ magnétique au matériau étudié, qui s'ajoutera alors au champ hyperfin. D'autre part, il faut aussi parfois figer la matière à basse température pour étudier certains matériaux magnétiquement désordonnés à température ambiante. Un système de refroidissement et d'application d'un fort champ magnétique accompagne donc un spectromètre Mössbauer.

La spectrométrie Mössbauer est très utile dans le domaine des matériaux magnétiques, et, en particulier, dans l'étude des oxydes pour ce qui nous intéresse, puisqu'elle peut différencier les interactions des nuages électroniques sur le comportement du noyau atomique, et donc de différencier les ions. Dans le cas d'une source de  $\text{Fe}^{57}$ , on peut ainsi doser le fer pur par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par la mesure de l'induction hyperfine au noyau, qui provient des spins non appariés et dépend donc de l'état d'oxydation de l'atome, ainsi que par celle du déplacement isomérique.

Les spectres Mössbauer présentés dans cette thèse ont été effectués au LPEC du Mans à l'aide d'un spectromètre conventionnel à source de  $\text{Co}^{57}$  dans une matrice de Rhodium, en géométrie de transmission. La source est mue par un signal de commande de vitesse linéaire (accélération constante) triangulaire. Il est possible de travailler sur ce spectromètre de 5 K à 300 K, avec la possibilité d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 3 T. Les spectres obtenus ont été ajustés avec le programme MOSFIT, considérant un profil de raies lorentzien, avec des distributions éventuelles lorsque les raies sont larges.

#### IV.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Il s'agit de mesurer les variations de masse d'un matériau chauffé sous une certaine atmosphère. On place pour cela deux creusets sur une balance précise ; l'un des creusets contient le matériau à étudier, l'autre contient un matériau servant de référence de masse. Les deux creusets se trouvent dans un four et sont chauffés. Le chauffage et le refroidissement se font en général à variation linéaire de température.

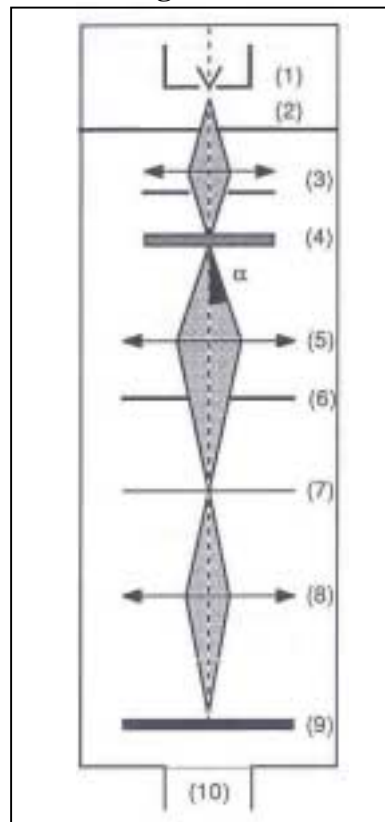
Les utilisations classiques de la thermogravimétrie consistent à identifier les températures de changement de phase, l'observation des réactions d'oxydo-réduction, ou encore la décarbonation, la deshydratation... On peut aussi, en chauffant le matériau sous oxygène, déterminer les poids relatifs de différentes phases si leur forme la plus oxydée est connue.

### IV.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)<sup>47</sup>

#### IV.1.5.1. Principe (figure IV-5)

Un faisceau d'électrons accélérés à grande vitesse est focalisé par différentes lentilles – en réalité des champs magnétiques ou électriques créés par des bobinages ou des surfaces chargées – puis diffracté par le matériau à étudier. L'image obtenue est une transformation de Fourier du réseau cristallin observé, que l'on appelle 'image de diffraction'. L'agrandissement variable du microscope permet d'étudier dans ce cas un matériau nanostructuré hétérogène dans sa globalité (agrandissement faible) ou de se concentrer sur un grain particulier (fort grossissement).

figure IV-5



#### Schéma de principe du microscope électronique à transmission<sup>(47)</sup>

(1)Canon à électrons à la tension  $V_0$ . (2)Anode à la masse. (3)Système de condenseurs. (4)Objet mince. (5)Objectif. (6)Plan focal de l'objectif avec son diaphragme déterminant l'ouverture  $\alpha$ . (7)Plan image de l'objectif (plan de Gauss), conjugué de l'objet par rapport à l'objectif. (8)Système de lentilles de projection. (9)Ecran fluorescent d'observation ou film photographique. (10)Pompes à vide

En outre, le microscope est capable de recréer, par insertion de lentilles sur le passage du faisceau, la réciproque de l'image de diffraction, c'est-à-dire la représentation directe du réseau cristallin. La lentille forme alors des franges d'interférence entre les faisceaux sélectionnés, reproduisant une image de la période du potentiel atomique. La sélection de la tache centrale (resp. d'une tache périphérique) de l'image de diffraction permet d'assombrir ou d'éclaircir des grains dont les plans cristallographiques sont parallèles : c'est l'image en champ clair (resp. en champ sombre).

Pour conclure, l'analyse des énergies des électrons après leur traversée de l'échantillon en se situant autour du faisceau central (diffusion restreinte) permet de déterminer, pour certains microscopes, quels atomes ont été traversés (spectre de pertes d'énergie des électrons). On peut ainsi cartographier l'échantillon pour chaque type d'atomes présents dans celui-ci, c'est une cartographie chimique.

#### IV.1.5.2. Pratique

Le microscope électronique à transmission est un outil puissant qui permet de visualiser directement la matière avec une résolution de quelques nanomètres, avec toutes les applications que cela peut entraîner : étude de la structure cristalline, des contraintes, des tailles ou des joints de grains.

Il y a cependant quelques difficultés à surmonter. La première est la préparation de l'échantillon, qui doit être 'transparent' aux électrons, son épaisseur doit mesurer moins de 200 nm. Il y a pour cela deux modes de préparation principaux :

- découper des tranches fines de l'échantillon initial enrobé d'une résine dure à l'aide d'un couteau spécial, ce qui a l'avantage d'être relativement aisé, mais a pour inconvénient d'arracher certains petits grains et peut donc biaiser les mesures
- préparer une tranche fine de l'échantillon par polissage puis l'amincir jusqu'à l'épaisseur voulue par un faisceau d'ions d'argon sous vide secondaire ou par attaque chimique. Cette méthode est plus douce que la précédente, mais plus longue, et, de plus, l'épaisseur de l'échantillon final n'est pas tout à fait identique partout, ce qui peut aussi fausser certaines mesures. C'est cette dernière méthode que nous avons choisi pour notre étude.

Le microscope que nous avons utilisé au CECM est un Akashi Topcon 002B de 200 kV dont le coefficient d'aberration sphérique est de 0,4 et la résolution atomique de 1,8Å.

### IV.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)<sup>47</sup>

#### IV.1.6.1. Principe (figure IV-6)

Un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique est focalisé sur le matériau par des lentilles. Plusieurs types d'interactions entre les électrons du faisceau et le matériau interviennent et donnent naissance à différents rayonnements dont les principaux sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés ou les photons X. Chaque rayonnement peut fournir, par l'intermédiaire d'un détecteur adapté, une image de la surface du matériau ou un spectre de rayons X caractéristique des éléments chimiques de ce matériau.

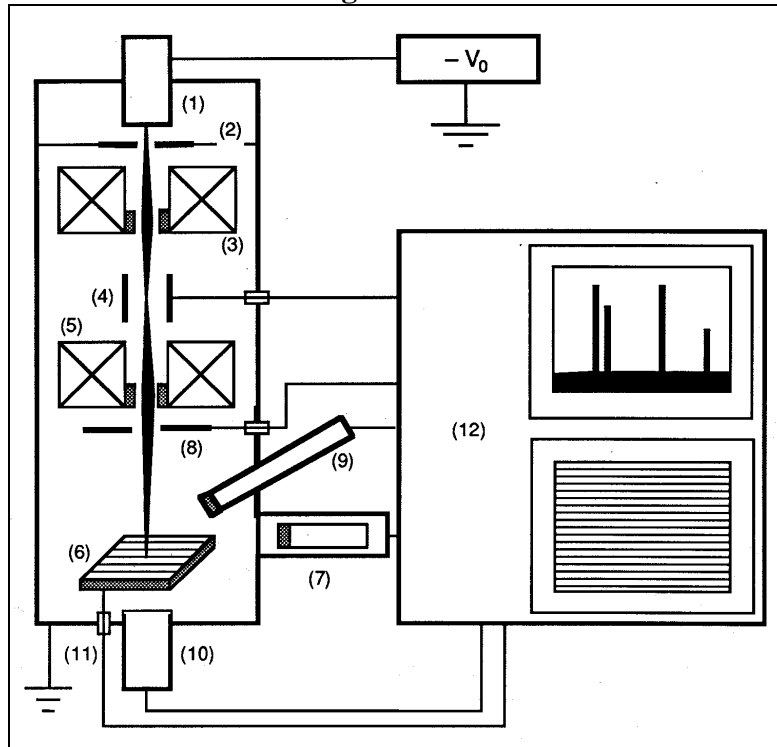
#### IV.1.6.2. Pratique

Le MEB que nous avons utilisé est un Leo 1530 SIM-FEG. Sa résolution, bien que classique à haute tension (1nm à 20kV) est assez exceptionnelle à basse tension (3 nm à 1kV), ce qui permet de faire des analyses d'une zone réduite.

Nous avons pu cartographier la surface du matériau de deux manières : par analyse des électrons secondaires jusqu'à un grossissement de 25000x environ puis par analyse des électrons rétrodiffusés pour des grossissements plus importants.



figure IV-6

Schéma de principe du microscope électronique à balayage<sup>(47)</sup>

(1) Canon à électrons à la tension  $-V_0$ . (2) Anode à la masse. (3) Condenseur. (4) Système de déflection-balayage. (5) Objectif. (6) Préparation sur porte-objet goniométrique. (7) Détecteur d'électrons à scintillateur. (8) Détecteur d'électrons retro-diffusés à semi-conducteur. (9) Spectromètre de rayons X. (10) Détecteur d'électrons transmis. (11) Mesure du courant absorbé. (12) Electronique de commande, exploitation et visualisation.

D'autre part, nous avons essayé d'analyser le spectre d'émission des rayons X pour déterminer la nature des grains visualisés auparavant. Mais la zone active, en forme de poire, est d'une taille de l'ordre du micron dans le meilleur des cas. Ceci résulte d'un compromis entre une énergie du faisceau la plus faible possible avec un temps de comptage raisonnable. L'analyse prend donc en compte plusieurs grains, dont les dimensions sont beaucoup plus faibles que la taille de la zone active. Il nous a ainsi été impossible de séparer deux composés d'un matériau multiphasé nanostructuré.

## IV.2. Mesures magnétiques

Dans cette partie sont détaillées les différentes méthodes que nous avons utilisées pour caractériser les grandeurs magnétiques des matériaux : polarisation (ou aimantation) à saturation, champ coercitif, perméabilités et pertes. La spectroscopie Mössbauer permet aussi de mesurer certaines caractéristiques magnétiques, elle a déjà été développée dans la partie précédente.

Nous allons donc présenter le magnétomètre à échantillon vibrant qui a été réalisé au laboratoire pendant notre étude, les mesures de perméabilités menées sur un impédancemètre commercial, ainsi que le banc de mesure développé dans l'équipe pour calculer les pertes fer dans les matériaux.

### IV.2.1. Magnétomètre vibrant (VSM)<sup>48</sup>

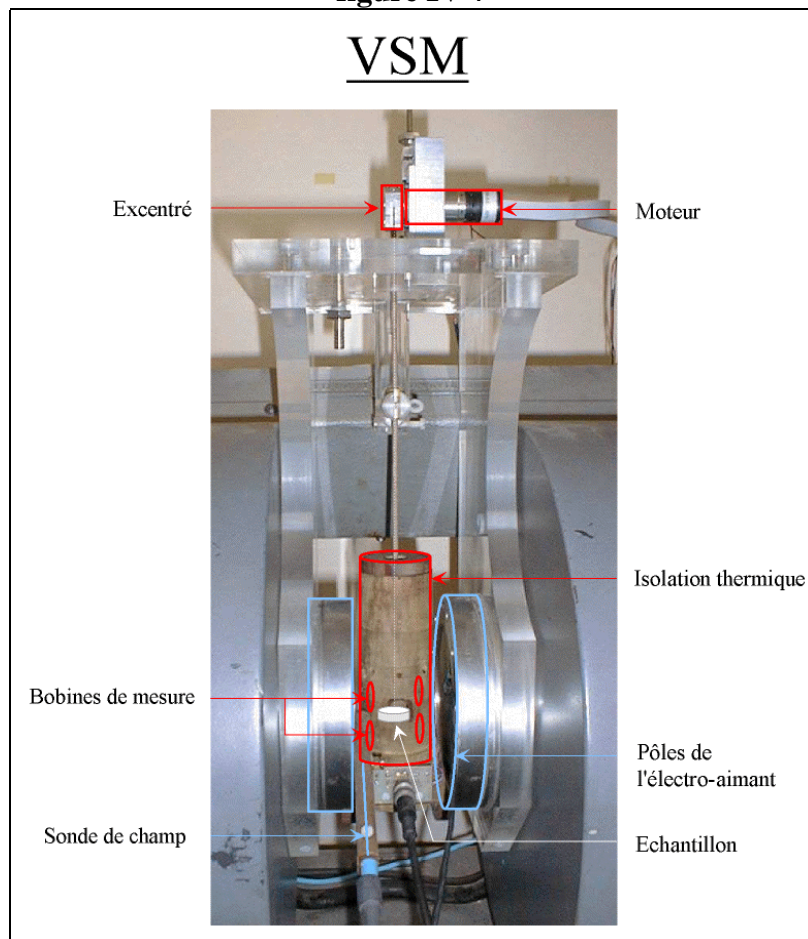
#### IV.2.1.1. Principe et théorie

Un échantillon de matériau magnétique considéré comme ponctuel crée, s'il possède un moment magnétique  $\vec{M}$ , une induction  $\vec{B}$  en tout point de l'espace situé 'loin' du moment  $\vec{M}$  repéré par le vecteur  $\vec{r}$ , dont la valeur est donnée par :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \frac{3(\vec{M} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} - \vec{M} \right]$$

Si le matériau vibre, la variation du flux de  $\vec{B}$  induit une force électromotrice  $e$  dans une spire judicieusement positionnée. Si l'on applique un champ magnétique continu à l'échantillon, on peut donc calculer, par l'intermédiaire de  $e$ , l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique qui lui est appliqué. Ce champ, s'il est créé par un électro-aimant suffisamment puissant, permettra d'atteindre des valeurs d'aimantation proches de la saturation.

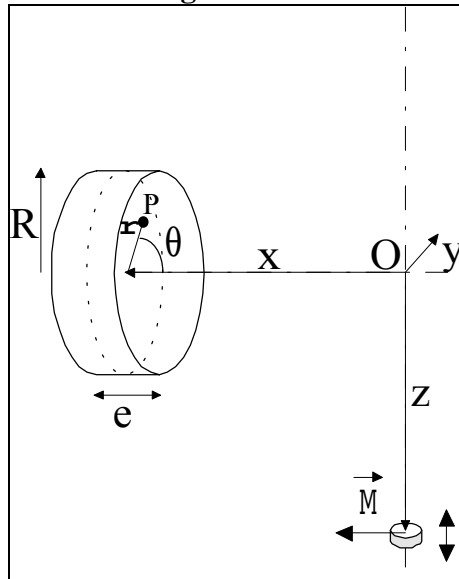
figure IV-7



Eléments constitutifs du VSM

La direction du champ créé par l'électro-aimant impose le positionnement des bobines de mesure. Dans notre cas, l'échantillon vibre verticalement suivant l'axe Oz, les bobines de mesure de la force électromotrice créée sont verticales aussi, et le champ magnétique aimantant le matériau est horizontal (cf figure IV-7 et figure IV-8).

figure IV-8



**Configuration et grandeurs caractéristiques  
du magnétomètre vibrant**

Les axes Ox, Oy et Oz sont donnés par la figure précédente. L'échantillon vibre selon l'axe Oz. Le centre de l'échantillon est placé en  $(x, y, z_0)$ . La distance de l'axe Oz à la face la plus éloignée de la bobine est  $x_0$ .

Soit  $\varphi$  le flux de  $\vec{B}$  créé à travers une spire circulaire :  $e = -\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{d\varphi}{dz} \frac{dz}{dt}$

Le matériau vibre sinusoïdalement, donc :  $z(t) = A\cos(\omega t) + z_0 \rightarrow \frac{dz}{dt} = -A\omega\sin(\omega t)$

$$\text{Soit : } e(t) = A\omega \frac{d\varphi}{dz} \sin(\omega t)$$

Il suffit donc de calculer  $\frac{d\varphi}{dz}$  pour connaître l'amplitude de  $e$ .

Soit un point P de la spire de coordonnées  $(r, \theta)$  dans cette spire. Le flux de  $\vec{B}$  créé par le matériau au point P est :

$$d\varphi = \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

avec  $d\vec{S} = \rho d\rho d\theta \vec{n}$   $\vec{n}$  le vecteur directeur de la normale à la spire

On considère dans un premier temps que le matériau est sur l'axe Oz ( $x = y = 0$ )

$$\varphi = \int_0^R \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{M}{(x_0^2 + \rho^2 \cos^2 \theta + (\rho \sin \theta + z)^2)^{3/2}} \right) \left( \frac{3x_0^2}{x_0^2 + \rho^2 \cos^2 \theta + (\rho \sin \theta + z)^2} - 1 \right) \rho d\rho d\theta$$

$$\varphi(z) = \iint f(\rho, \theta, z) \rho d\rho d\theta$$

$$\frac{d\varphi(z)}{dz} = \iint \frac{\partial f(\rho, \theta, z)}{\partial z} d\rho d\theta$$

soit

$$e(t) = A\omega \frac{3\mu_0 M}{4\pi} \sin(\omega t) \iint \frac{\rho(\rho \sin \theta + z)}{R_0^5} \left( 5 \frac{x_0^2}{R_0^2} - 1 \right) d\rho d\theta$$

avec

$$R_0^2 = x_0^2 + \rho^2 \cos^2 \theta + (r \sin \theta + z)^2$$

Si on considère le déplacement du matériau comme négligeable par rapport aux autres dimensions,  $z = z_0$ , donc l'intégrale est une constante ne dépendant que de la géométrie du système et pas du temps. Cela équivaut à ne considérer que le premier harmonique de la tension de sortie.

Soit K cette intégrale. Pour une bobine constituée de n spires :

$$e(t) = K n A f M \mu_0 \sin(\omega t)$$

Ainsi, pour une fréquence et une amplitude de vibration fixées, la tension aux bornes des bobines est proportionnelle à l'aimantation du matériau.

M représente le moment magnétique global de l'échantillon en  $[Am^2]$ . Les grandeurs les plus intéressantes à mesurer sont l'aimantation spécifique massique  $\sigma$  en  $[Am^2/kg]$  et la polarisation J en [T].

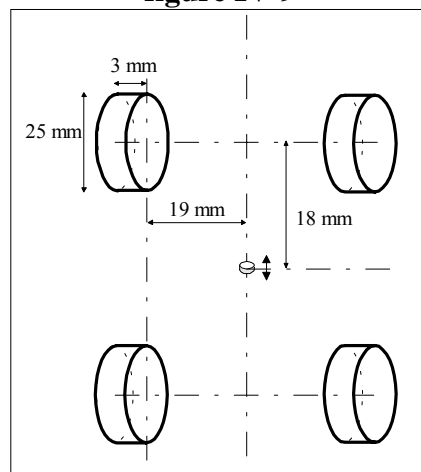
Si m et  $\rho_m$  sont respectivement la masse et la masse volumique du matériau :

$$\begin{aligned} M &= \sigma m \\ J &= \mu_0 \rho_m \sigma \end{aligned}$$

L'aimantation du matériau est dépendante du champ magnétique qui lui est appliqué. Le champ magnétique H appliqué dans la direction Ox doit être constant pour ne pas induire de tension dans les bobines de mesures. On ne pourra donc tracer de cycle d'hystérésis ( $\sigma$  ou J en fonction de H) qu'en régime quasi-statique.

#### IV.2.1.2. Réalisation du VSM

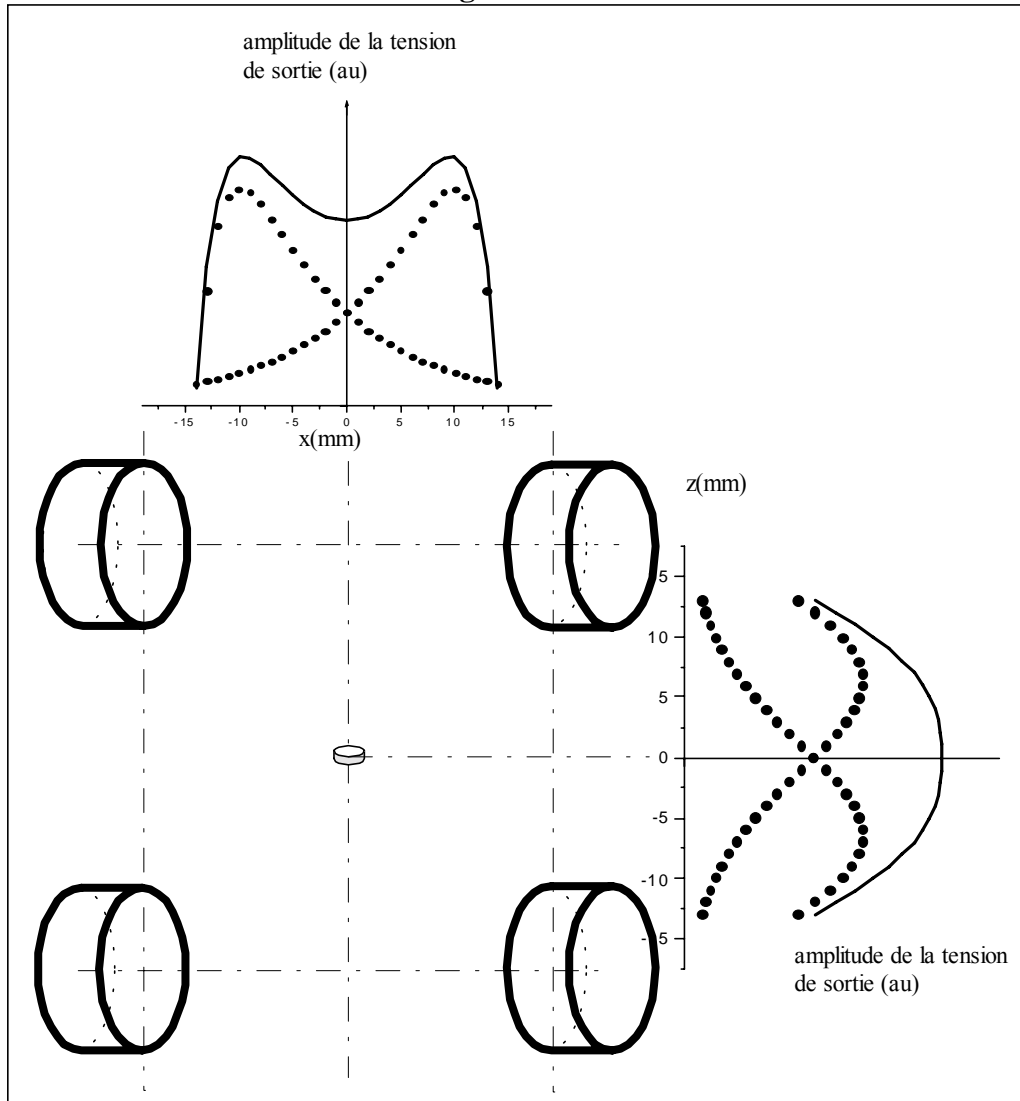
figure IV-9



Configuration géométrique du magnétomètre

La vibration verticale de l'échantillon est réalisée à l'aide d'une tige souple rattachée à l'excentrique entraîné par le moteur. L'échantillon est placé dans un tube de verre à double paroi permettant le refroidissement par azote liquide ou le chauffage par flux d'air chaud. Les bobines de 1250 spires chacune sont accolées aux parois de la coque isolante. Pour des raisons d'encombrement et de réalisation, la configuration choisie est présentée figure IV-9.

figure IV-10



Influence des espacements des bobines sur la fem induite

La mise en place de deux bobines de mesure face à face d'une part, et l'une au dessus de l'autre d'autre part permet, en plus de quadrupler la tension du signal de sortie, de créer une zone de mesure plus homogène au centre de ces bobines.

Les positions des bobines par rapport à l'échantillon ont en outre été calculées de façon à optimiser l'amplitude de la fem induite, en tenant compte des restrictions technologiques.

La figure IV-10 montre l'amplitude de la tension induite dans une bobine (points) ou dans deux bobines en série (trait plein) en fonction de l'altitude  $z$  ou de la distance aux bobines  $d$  du matériau.

#### IV.2.1.3. Chaîne d'acquisition

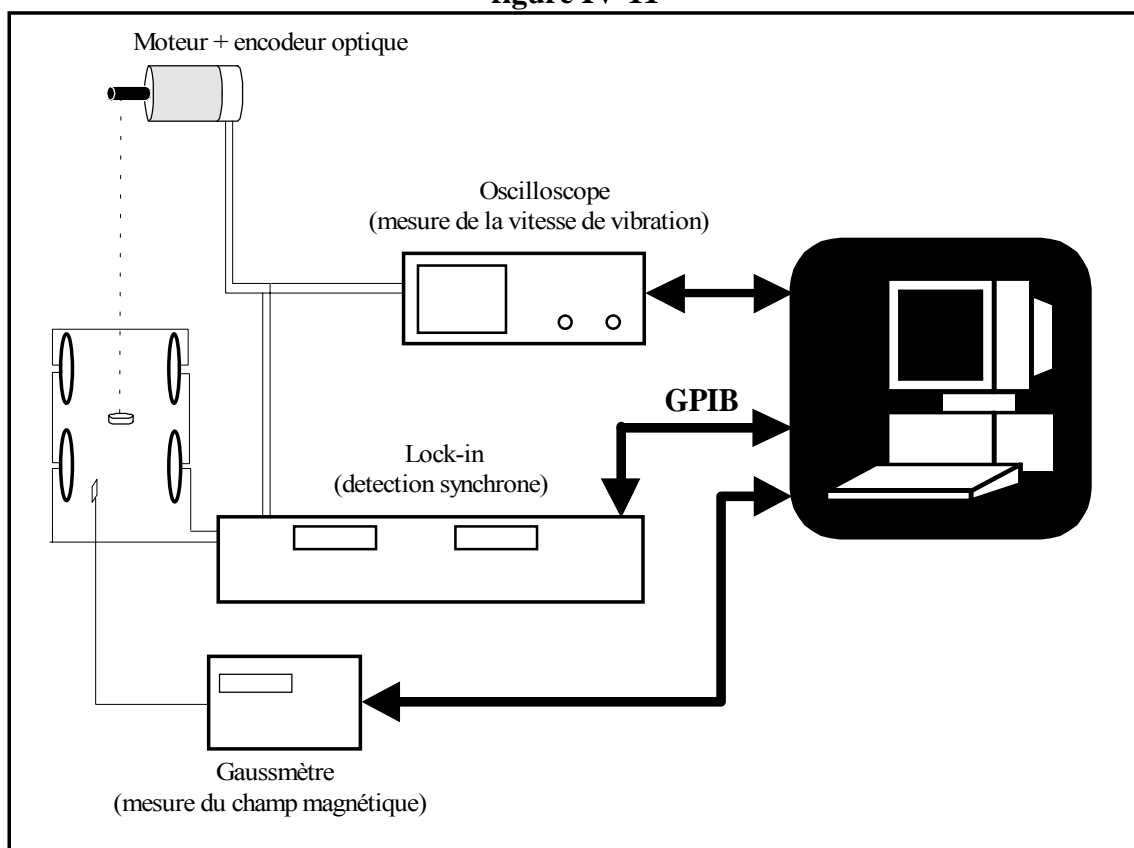
Les différentes grandeurs à mesurer sont :

- la fréquence de vibration
- la tension de sortie des bobines
- le champ magnétique

La fréquence est visualisée, puis mesurée à l'oscilloscope. En effet, celle-ci peut varier dans le temps, soit par un échauffement du moteur et des guides de la tige sur laquelle est fixé le matériau, soit par une variation du couple selon le poids du matériau.

Un encodeur optique juxtaposé au moteur fournit 100 impulsions par tour. La fréquence lue à l'oscilloscope est donc la fréquence de vibration multipliée par 100.

figure IV-11



#### Chaîne d'acquisition du magnétomètre

La tension aux bornes des bobines, relativement faible, est mesurée grâce à un amplificateur à détection synchrone EG&G. Un compteur numérique transforme les impulsions de l'encodeur optique en un signal de fréquence égale à celle de la vibration du matériau. Le détecteur se synchronise alors sur cette fréquence pour diminuer le bruit de la tension de sortie des bobines, puis mesure l'amplitude et la phase.

Le champ magnétique créé par l'électro-aimant est indirectement mesuré par un teslamètre Lakeshore dont la gamme de mesure est comprise entre  $1\mu\text{T}$  et  $3\text{T}$ . Celui-ci est placé près d'un des pôles de l'électro-aimant et suffisamment loin du matériau pour que les lignes de champ soient considérées comme transversales. L'induction mesurée dans l'entrefer permet de remonter au champ magnétique par l'intermédiaire de la constante de perméabilité du vide  $\mu_0$ .

L'électro-aimant est capable de générer un champ magnétique de  $-120$  kA/m à  $+120$  kA/m ou de  $0$  à  $650$  kA/m selon le type d'alimentation utilisé. Il sera plus tard possible de générer des champs plus élevés en réduisant l'entrefer ou en utilisant une alimentation plus appropriée.

Les trois appareils sont reliés au PC par une liaison GPIB. Les différentes variables sont ensuite gérées par un programme Matlab.

#### IV.2.1.4. Problèmes liés à la pratique

- Dimension de l'échantillon

Le calcul théorique a été fait dans le cas d'un échantillon ponctuel. Mais la plupart des matériaux étudiés au VSM ne sont pas dans ce cas.

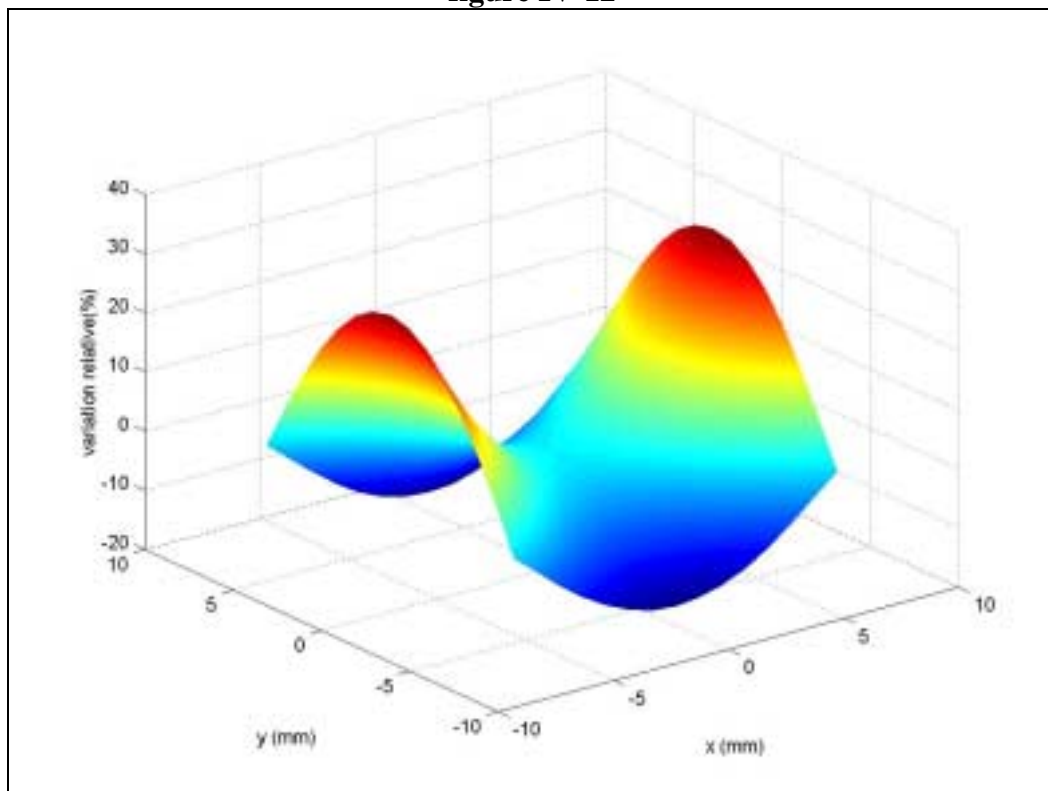
La formule permettant de calculer la force électromotrice est alors, lorsque la position de la source est repérée par les coordonnées  $(x,y,z)$  :

$$e(t) = A\omega \frac{3\mu_0 M}{4\pi} \sin(\omega t) \iint \frac{r(r \sin \theta + z)}{R^5} \left( 5 \frac{(x_0 + x)^2}{R^2} - 1 \right) dr d\theta$$

avec

$$R^2 = (x_0 + x)^2 + (r \cos \theta + y)^2 + (r \sin \theta + z)^2$$

**figure IV-12**



**Variation relative de l'amplitude de la fem  
en fonction de la position de l'échantillon dans le plan xOy**

La figure IV-12 montre la variation relative de l'amplitude de la tension aux bornes des bobines de mesure, en fonction de la position d'un échantillon ponctuel dans le plan xOy :

Pour mesurer la tension induite par un échantillon non ponctuel sans épaisseur, il suffit d'intégrer, sur toute la surface de l'échantillon, la tension induite par un échantillon ponctuel. Cela permet de calculer l'erreur commise sur un certain nombre de formes d'échantillons que nous avons utilisées lors de cette étude (cf Tableau IV-1).

Tableau IV-1

Forme de l'échantillon	Dimensions	Variation relative / centre
Carré plein d'arête a	a = 2.5mm	-0.7 %
	a = 5mm	-2 %
	a = 7.5mm	-2.8 %
Disque plein de rayon r	r = 2.5mm	-0.4 %
	r = 5mm	-1.5 %
	r = 7.5mm	-2.9 %
Disque creux (r <sub>int</sub> =1.5mm)	r <sub>ext</sub> = 2.5mm	-0.6 %
	r <sub>ext</sub> = 5mm	-1.6 %
	r <sub>ext</sub> = 7.5mm	-3 %

**Variations relatives de la tension de sortie des bobines de mesure pour différentes formes par rapport à un échantillon ponctuel**

La plupart des échantillons dont nous avons mesuré l'aimantation au VSM étaient de forme cylindrique d'un diamètre extérieur inférieur à 10mm. On voit donc, d'après le tableau précédent, que l'erreur sur la mesure représente dans ce cas 1.6 % au maximum :

$$r_{ech} < 5mm \rightarrow \Delta V_{rel} < 1.6 \%$$

- Amplitude de vibration

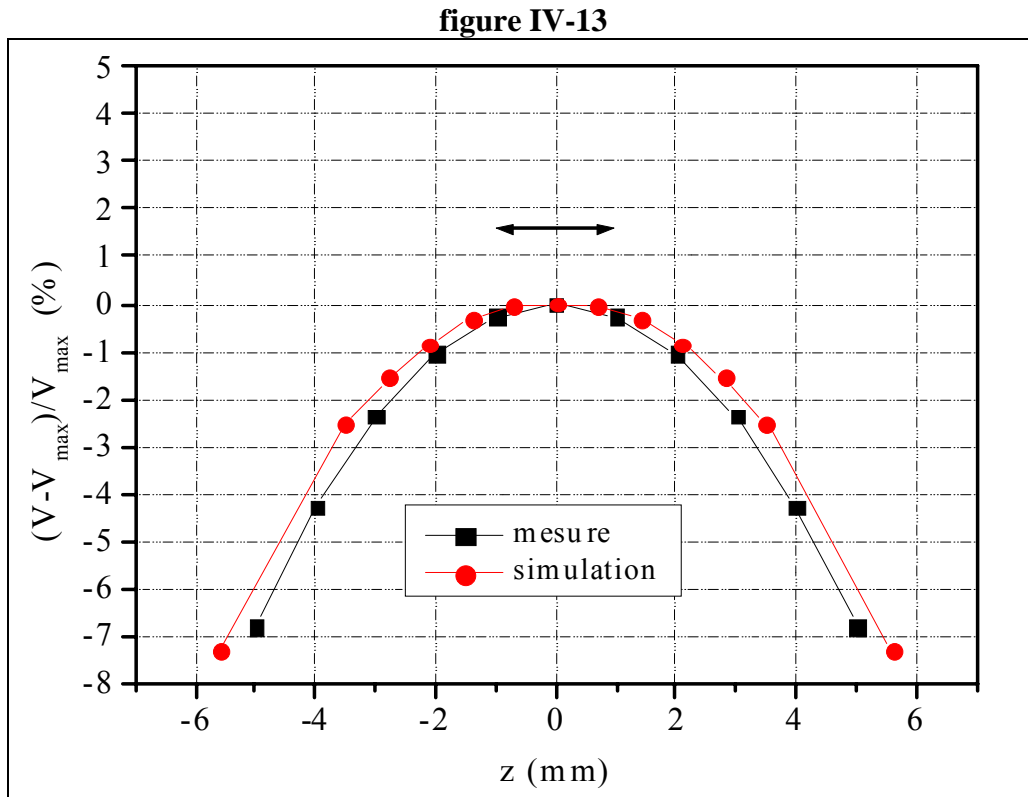
L'amplitude de vibration de l'échantillon régit son déplacement sur l'axe Oz. Il faut ainsi vérifier deux choses :

- La variation de l'amplitude de la tension de sortie doit être négligeable dans la zone parcourue par l'échantillon.

- L'hypothèse de calcul du flux, c'est à dire un déplacement du matériau négligeable par rapport aux autres dimensions (rayon des bobines, distance bobines/matériau), doit toujours être vérifiée.



Pour le premier point, la figure IV-13 montre le calcul et les mesures de la variation relative de l'amplitude de la tension aux bornes des bobines en fonction de l'altitude  $z$ , ainsi que le déplacement de l'échantillon pendant un aller-retour (flèche noire) :



**Variation relative de la tension des bobines en fonction de l'altitude de l'échantillon.  
La flèche indique la course de l'échantillon.**

Nous avons choisi une amplitude de vibration de 1mm. La variation relative de la tension est alors de  $-0.25\%$  :

$$A = 1\text{mm} \rightarrow \Delta V_{\text{rel}} = -0.25\%$$

D'autre part, il ne faut pas négliger l'épaisseur de l'échantillon. Pour ne pas dépasser 1% d'erreur, il est nécessaire de limiter l'épaisseur à 1mm.

Pour vérifier le deuxième point (hypothèse du premier harmonique), nous avons calculé la tension de sortie des bobines en fonction du temps. Quand l'amplitude de vibration  $A$  augmente, le signal de sortie n'est plus sinusoïdal, des harmoniques apparaissent. La figure suivante montre le taux d'harmoniques calculé en fonction de  $A$  :

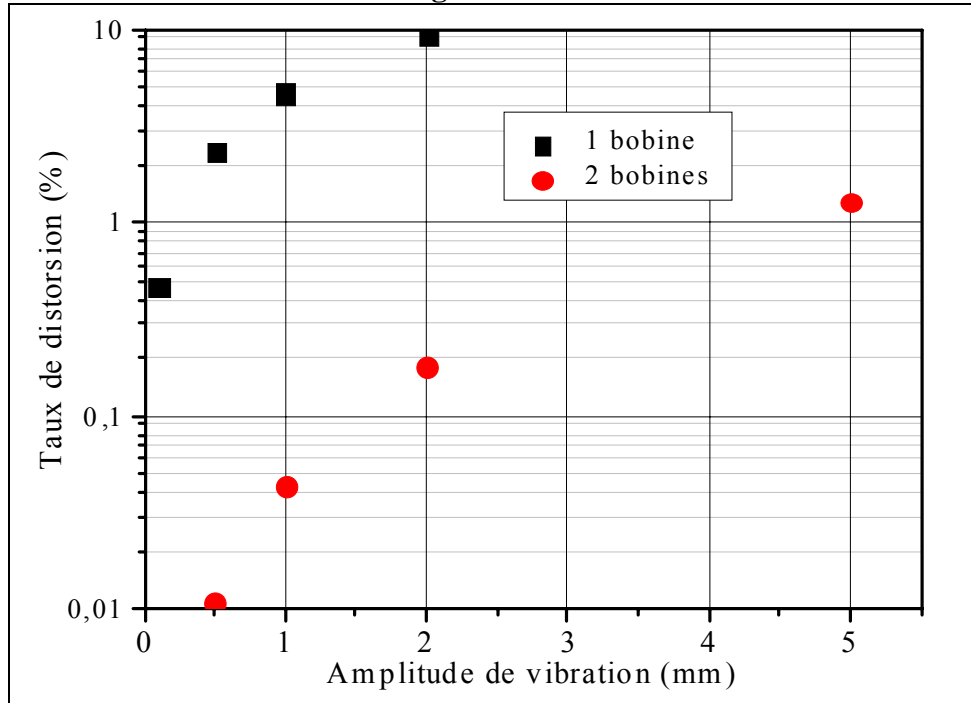
$$T_h = \sqrt{\sum_{i=2}^{\infty} \frac{H_i^2}{H_1^2}} \text{ où } H_i \text{ représente le taux de l'harmonique } i.$$

L'utilisation des deux bobines verticales permet d'éliminer les harmoniques 2 du signal de sortie, ce qui diminue considérablement le taux d'harmonique total. Pour l'amplitude de vibration que nous avons choisi :

$$A=1\text{mm} \rightarrow T_h = 0.05 \%$$

L'hypothèse choisie pendant le calcul est donc vérifiée.

figure IV-14



Taux de distorsion de la fem aux bornes des bobines en fonction de l'amplitude de vibration

- Etalonnage du VSM

Le VSM a été étalonné avec plusieurs échantillons :

- 1 pastille ronde de fer pur ARMCO  $\phi = 10$  mm,  $e = 1.19$  mm
- 1 pastille ronde de fer pur percée au centre  $\phi_{\text{ext}} = 10$  mm,  $\phi_{\text{int}} = 3$  mm,  $e = 1.23$  mm
- 1 échantillon de nickel pur
- 1 échantillon d'amorphe Finemet 15.5 % Si

L'échantillon de nickel est constitué de plusieurs fils de diamètre 1mm collés les uns à côté des autres afin d'obtenir un carré d'arête 10 mm.

Un empilement de rubans d'épaisseur de 20 $\mu$ m a permis de confectionner l'échantillon d'amorphe. Sa forme se rapproche d'un disque de diamètre 15 mm.

La valeur mesurée au VSM est l'aimantation spécifique ou massique  $\sigma$ . Elle est liée à la tension de sortie des bobines par la relation :

$$\sigma = \beta \frac{U}{mf}$$

avec  $U$  l'amplitude de la tension en mV  
 $f$  la fréquence de vibration en Hz  
 $m$  la masse de l'échantillon en g.  
 $\beta$  est un coefficient indépendant du matériau.

Nous avons vu, précédemment, que la taille de l'échantillon pouvait biaiser la tension mesurée.

LE COEFFICIENT  $\beta$  A ETE DEFINI POUR UN ECHANTILLON CIRCULAIRE DE DIAMETRE INTERIEUR 3MM, DE DIAMETRE EXTERIEUR 10 MM ET D'EPAISSEUR 1MM, ce qui correspond à la plupart des échantillons que nous avons mesurés.

Les aimantations à saturation des échantillons de référence ont été calculées par la limite de la courbe de saturation considérée comme linéaire en  $1/H$ , pour une valeur de  $H$  tendant vers l'infini (méthode de Weiss).

La masse des échantillons a été mesurée grâce à une balance Sartorius, dont la précision est de 0.01mg. L'erreur est donc négligeable pour ces échantillons.

La fréquence, autour de 60 Hz, est lue sur l'oscilloscope, sa précision est de 0.1Hz.

Le tableau suivant montre les valeurs de  $\beta$  mesurées pour chaque matériau de référence.

**Tableau IV-2**

Matériau	$\sigma_{th}$ (Am <sup>2</sup> /kg)	m (g)	$\beta$
Fer 1	217.8 ± 0.1	0.7572	1093 ± 2
Fer 2	217.8 ± 0.1	0.6012	1107 ± 2
Ni	54.4 ± 0.1	0.4670	1086 ± 4
Amorphe	138 ± 1	0.0501	1122 ± 10

**Echantillons et résultats utilisés pour l'étalonnage du VSM**

La valeur qui a été choisie pour les mesures suivantes est la valeur moyenne :

$$\beta = 1102 \pm 10$$

On peut alors calculer l'incertitude globale pour la mesure de l'aimantation d'un échantillon de masse  $m$  :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta\beta}{\beta} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta U}{U}$$

La fréquence de vibration est d'environ  $60 \pm 0.1$  Hz :  $\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{600}$

De plus, l'amplificateur à détection synchrone fournit une réponse sur 4 chiffres et ses calibres sont des puissances de 10 multipliées par 1 ou 3. Dans le cas le plus défavorable :

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{300}$$

Soit :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 1.4 + \frac{1}{m} \% \text{ avec } m \text{ en mg.}$$

Ainsi, pour ne pas dépasser 5% d'erreur relative, l'échantillon doit avoir une masse minimale de 0.25 mg. Cette masse correspond à une tension de quelques  $\mu V$ , ce qui est facilement mesurable avec la détection synchrone.

- Prise en compte du champ démagnétisant

Le champ magnétique mesuré entre les pôles de l'électroaimant diffère du champ magnétique à l'intérieur du matériau. En effet, l'accumulation de charges magnétiques fictives de part et d'autre de l'échantillon aimanté induit un champ, appelé 'champ démagnétisant', de direction opposée à la direction du champ appliqué au matériau : le champ interne est plus petit que le champ appliqué, et peut être calculé par :

$$\boxed{H_{\text{int}} = H_{\text{app}} - N_d M}$$

Le coefficient démagnétisant matriciel  $N_d$  dépend de la géométrie et éventuellement de la perméabilité du matériau, lorsque la géométrie est différente d'un ellipsoïde de révolution. Il dépend donc de la direction d'aimantation du matériau. On peut le considérer comme nul pour un échantillon très long aimanté dans le sens de sa longueur. Pour une sphère, il est égal à 1/3 dans n'importe quelle direction. Il n'est en fait calculable analytiquement que pour un ellipsoïde de révolution. Pour tout autre forme géométrique, il sera nécessaire d'effectuer un calcul numérique.

La correction du champ magnétique à l'aide du champ démagnétisant redresse le cycle d'hystérésis tracé au VSM, et la perméabilité apparente est alors plus élevée. Il est toutefois difficile de corriger le cycle d'hystérésis de façon analytique, puisque le champ démagnétisant dépend de la perméabilité. L'utilisation d'une valeur de  $N_d$  approchée à partir de celles proposées dans la littérature<sup>49</sup> peut conduire à des erreurs importantes, voire à une perméabilité négative.

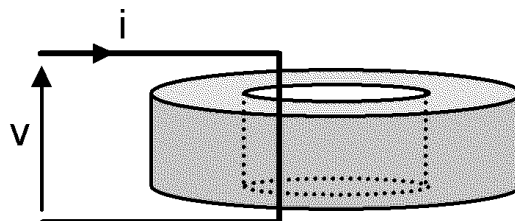
Cette correction est toutefois inutile pour mesurer le champ coercitif et l'aimantation spécifique à saturation. De plus, les échantillons utilisés lors de ce travail n'étaient pas forcément cylindriques. C'est pourquoi les cycles d'hystérésis présentés dans cette étude ne sont pas corrigés.

#### **IV.2.2. Mesures du spectre de perméabilité initiale complexe<sup>5</sup>**

Quand on applique un champ magnétique alternatif à un matériau magnétique, il en résulte une induction alternative de deux composantes, l'une en phase, l'autre en quadrature avec le champ. Pour tenir compte de ces deux composantes, on introduit la notion de perméabilité complexe :

$$\boxed{\mu(f) = \mu'(f) - j\mu''(f)}$$

Ainsi, si l'on considère le circuit suivant, constitué d'un tore à section carrée autour duquel passe une spire :



En négligeant les pertes résistives dans le conducteur, on a :

$$v = -\frac{d\varphi}{dt} = -j\omega\varphi = -S_{\text{eff}} j\omega B = -\mu_0 \mu_r j\omega H = -\frac{S_{\text{eff}}}{L_{\text{eff}}} \mu_0 \mu_r j\omega i$$

Pour un tore à section rectangulaire de hauteur  $h$  et de rayons intérieur et extérieur  $r_1$  et  $r_2$  :

$$L_{\text{eff}} = h \frac{\ln^2\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \quad \text{et} \quad S_{\text{eff}} = 2\pi \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}$$

Si l'on pose :

$$L_0 = \frac{\mu_0 S_{\text{eff}}}{L_{\text{eff}}}$$

On obtient alors :  $v = (\omega L_0 \mu'' - jL_0 \omega \mu') i$

Si l'on mesure l'impédance du matériau avec un modèle  $R_s L_s$  série :  $v = (R_s - L_s \omega) i$

On a donc :

$$\mu' = \frac{L_s}{L_0} \quad \text{et} \quad \mu'' = \frac{R_s}{\omega L_0}$$

#### IV.2.2.1. Impédancemètre

Nous avons utilisé pour la plupart des mesures de perméabilité initiale un impédancemètre HP 4195A dont la fréquence d'utilisation est limitée à 500 MHz. Pour certains échantillons possédant une haute fréquence de résonance, les spectres de perméabilité ont été caractérisés au LCR de Thomson (Thalès R&T) sur un HP 4291A possédant une fréquence maximale d'utilisation de 1.8 GHz.

Sur les deux impédancemètres, les faibles valeurs de perméabilités ont imposé l'utilisation d'une cellule de mesure blindée permettant une bonne adaptation en impédance tout en évitant un bruit trop important. Les inductances mesurées sont en effet de l'ordre de quelques nanohenry.

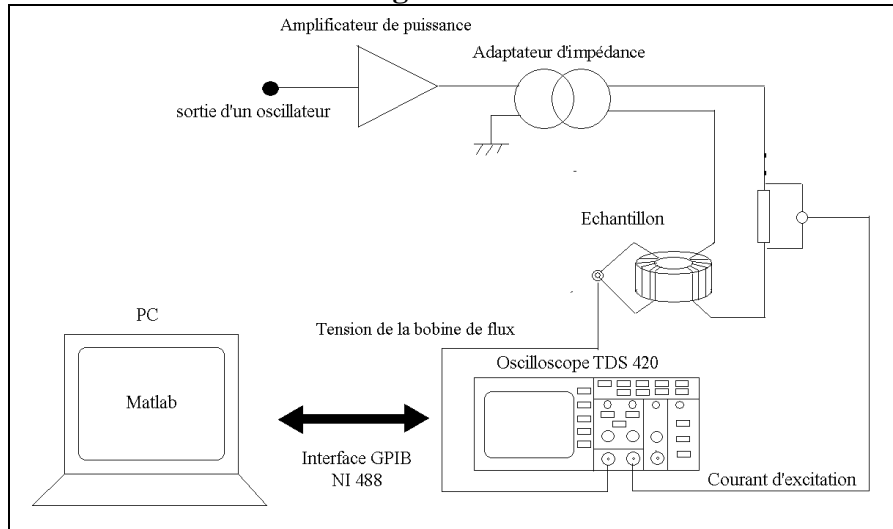
#### IV.2.3. Banc de mesures (cf figure IV-15)

Le banc de mesure mis au point par l'équipe permet de tracer les cycles d'hystérésis de matériaux de forme torique dans les conditions suivantes :

- Champ magnétique compris entre quelques  $\text{Am}^{-1}$  et environ  $1000 \text{ Am}^{-1}$
- Fréquence comprise entre 50 Hz et 500 kHz

Le matériau est excité par un oscillateur par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance et d'un adaptateur d'impédance. Le courant d'excitation est alors mesuré par une sonde résistive pour éviter tout déphasage. La tension au bornes de cette sonde ainsi que la tension induite au secondaire sont lues par un oscilloscope.

Une connexion GPIB permet à un programme MATLAB de traiter les données enregistrées par l'oscilloscope afin de tracer le cycle d'hystérésis et de calculer les grandeurs utiles (champ coercitif, perméabilité réelle, pertes fer).

**figure IV-15****Chaîne d'acquisition du banc de mesures magnétiques**

## V. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

### V.1. Poudres métalliques nanométriques

Nous allons présenter, dans ce chapitre, les différents résultats de caractérisation obtenus sur les matériaux utilisés pour l'élaboration des composites. Les poudres métalliques seront étudiées en premier puisque leur élaboration est un processus fixe, il n'est pas possible de faire varier les paramètres des poudres fabriquées. Puis, suivra une étude plus systématique du ferrite, permettant de définir certains paramètres d'élaboration pour les composites.

#### V.1.1. Structure et taille

Des photographies des poudres par MET (cf figure V-1) on permis de montrer que chaque grain de fer n'est constitué que d'une seule cristallite. Certains grains de FeNi, par contre, possèdent des macles. Nous ne tiendrons toutefois pas compte de ces grains peu nombreux et considérerons chaque grain comme monocristallin.

Ce type de photographies permet par ailleurs de déterminer, par comptage, une taille de grains moyenne. Ce n'est une méthode fiable que si un nombre conséquent de grains est compté : à partir d'une photographie en MET, les particules sont classées par groupes de taille. Une modélisation de la distribution des particules permet de déterminer un diamètre moyen ou un volume moyen. Pour les poudres étudiées, la loi de distribution des tailles correspondant au mode d'élaboration des poudres (évaporation-condensation) est une loi logarithmique-normale :

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_0}} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln D - \ln D_0}{\ln \sigma_0} \right)^2}$$

avec D la taille des particules sur la photographie

$D_0$  le diamètre moyen des grains

$\sigma_0$  l'écart type

Mais comme nous l'avons vu, la taille des cristallites (donc des grains ici) peut aussi être déterminée par diffraction des rayons X. Cette méthode a d'autre part permis de montrer que les grains sont exempts de contraintes internes, ce qui semble normal au vu de leur mode d'élaboration. Elle a, de plus, donné la structure cristalline du matériau, ainsi que le paramètre de maille.

Pour les deux types de poudres, les grains ont été considérés comme sphériques, et ce que l'on appelle 'taille' correspond ici au diamètre.

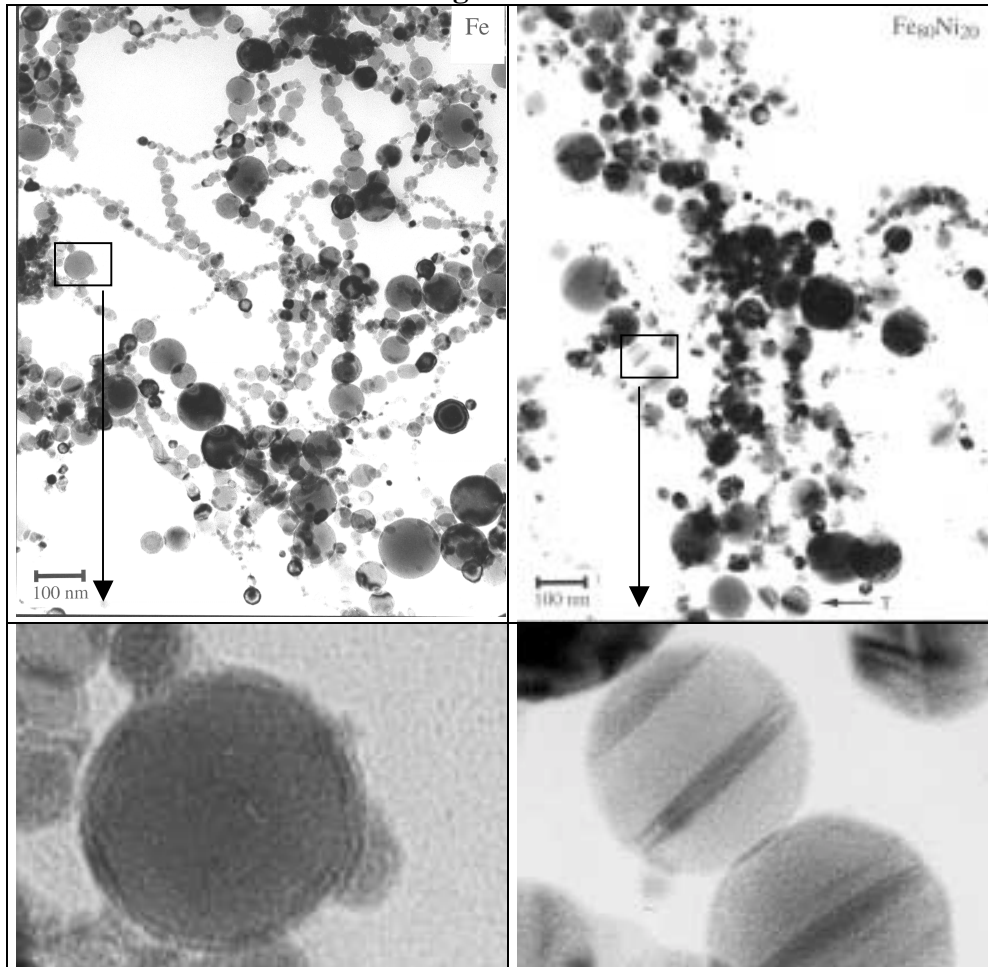
Le tableau suivant résume les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par MET :

**Tableau V-1**

Poudre	Diamètre (nm)		Structure	Paramètre de maille (nm)
	RX	MET		
Fe	61	50	$\alpha$ Fe (cc)	0.2866
Fe <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub>	30	NA	$\gamma$ FeNi (cfc)	0.3546

**Taille, structure et paramètre de maille des cristallites métalliques**

figure V-1



**Photographies en MET des poudres de fer (gauche) et de FeNi (droite)**

Nous avons vu, dans le chapitre traitant de l'élaboration des poudres, qu'une méthode d'évaporation-condensation (dans notre cas, la fusion cryogénique) pouvait induire des variations dans la composition des alliages lorsque les matériaux mis en jeu n'ont pas la même pression de vapeur saturante. C'est par exemple le cas pour les poudres de FeNi : la composition initiale massique de l'alliage était Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>. Parmi plusieurs méthodes, nous avons choisi la mesure du paramètre de maille, particulièrement précise, pour déterminer la composition moyenne de la poudre nanométrique de permalloy.

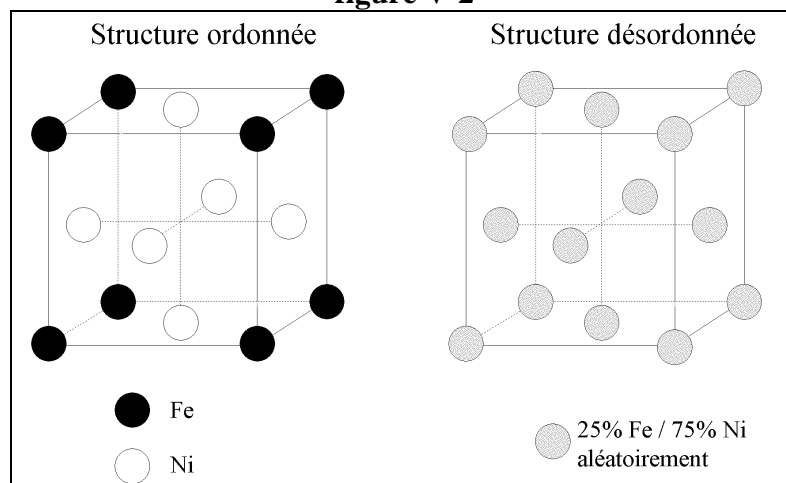
Composition massique du permalloy : Fe<sub>25 ± 1</sub>Ni<sub>75 ± 1</sub>

Il existe deux structures différentes pour un alliage proche de la composition FeNi<sub>3</sub> (cf figure V-2) :

- la structure désordonnée, pour laquelle les atomes de fer et de nickel sont aléatoirement disposés dans les sites de la structure cristalline cubique à face centrée
- la structure ordonnée où chaque atome est dans un site précis : un réseau cubique simple pour le fer et trois réseaux cubiques simples pour le nickel. Ces réseaux sont disposés de manière à ce que les atomes de nickel soient disposés sur les faces du cube formé par les atomes de fer. Cette structure ordonnée est caractérisée par des pics de sous-structures en diffraction de rayons X.



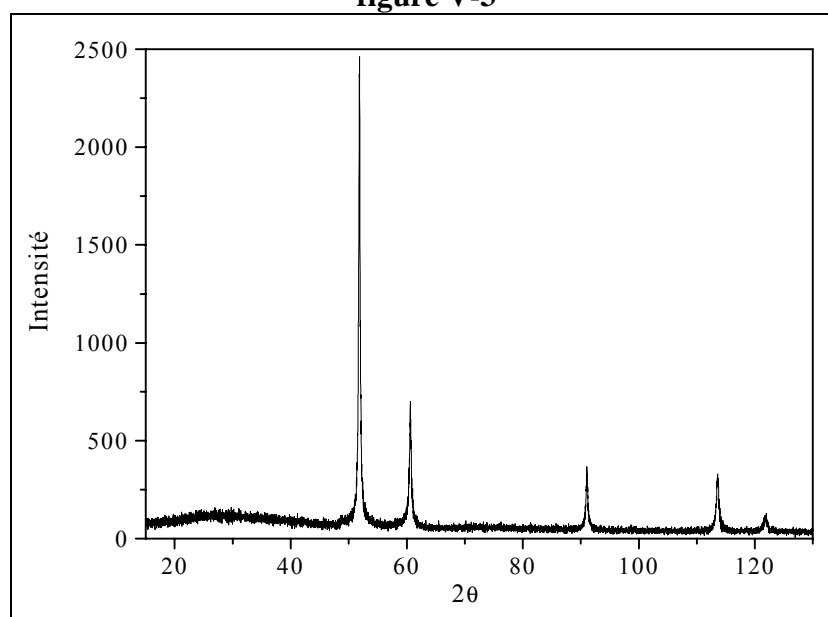
figure V-2

Structures cristallographiques d'un alliage proche de  $\text{FeNi}_3$ 

Le changement de structure s'effectue en fonction du traitement thermique : un refroidissement lent après chauffage au dessus de  $500^\circ\text{C}$  aura tendance à ordonner la structure alors qu'un refroidissement rapide aura tendance à figer le désordre induit.

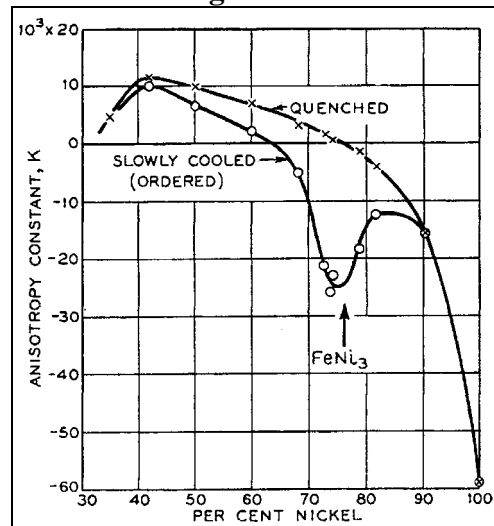
Les pics de sous-structures ne sont pas visibles pour notre poudre (cf figure V-3). On peut donc considérer que le permalloy est à l'état désordonné, ce que le mode d'élaboration aurait pu laisser prévoir (refroidissement extrêmement rapide).

figure V-3

Diagramme de diffraction de la poudre nanométrique de  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ 

Les propriétés magnétiques, électriques et mécaniques sont relativement différentes en fonction de la structure<sup>50,51</sup>. Le contrôle des conditions de frittage des alliages fer-nickel est, de fait, primordial pour optimiser ces propriétés (cf figure V-4). Nous ne nous attarderons toutefois pas sur ces problèmes puisque nos échantillons ont été frittés à  $500^\circ\text{C}$ , il ne devrait donc pas apparaître de transition d'ordre dans le matériau.

figure V-4

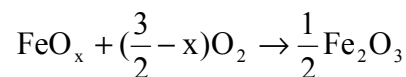


**Constante d'anisotropie magnétocristalline  
d'alliages fer-nickel en fonction de la structure**

### V.1.2. Couche d'oxyde

La couche d'oxyde recouvrant les particules métalliques nanométriques joue un rôle important dans la prédétermination des caractéristiques magnétiques du composite final. En effet, si cette couche est relativement fine et ne peut, de ce fait, pas être quantifiée par diffraction des rayons X, sa position externe lui assure un volume relatif non négligeable.

Plusieurs mesures comparatives ont été réalisées pour déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde du fer. La première est une analyse thermogravimétrique sous oxygène. Connaissant la nature de l'oxyde final ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et supposant que tout le fer a été oxydé à  $1000^\circ\text{C}$ , la variation de masse du matériau permet de déterminer quelle part, correspondant au fer pur, a été oxydée. Dans ces conditions, la variation relative de masse a été déterminée comme étant égale à +31.5%. Le produit initial  $\text{FeO}_x$  s'est oxydé en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :



La variation de masse permet de calculer  $x$  à l'aide des masses molaires de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}_x$ , ce qui donne pour le composé initial  $\text{FeO}_{0.304}$ . On suppose l'oxyde entourant le fer comme étant  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+1}$  (avec  $n = 2$  ou  $3$ ). Le composé initial peut être séparé en :

$$\text{FeO}_x = \frac{x}{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{n+1} + \left(1 - \frac{x}{n+1}\right)\text{Fe}$$

ce qui permet de calculer le nombre d'atomes de fer compris dans l'oxyde entourant le fer pur : 20.3 % si  $n = 2$  et 22.8 % si  $n = 3$ .

La spectroscopie Mössbauer est aussi un outil précieux, car elle permet de doser directement l'entourage de chaque atome de fer, en particulier ceux entouré de fer, donc le fer pur. Selon cette technique, 14% des atomes de fer appartiendraient à l'oxyde.

A partir des résultats de ces deux techniques, on peut calculer le volume relatif de l'oxyde :

$$\tau_{\text{vol.}} = \frac{V_{\text{oxyde}}}{V_{\text{oxyde}} + V_{\text{Fe}}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{m fer}}}{\rho_{\text{m oxyde}}} \frac{n M_{\text{mol fer}}}{M_{\text{mol oxyde}}} \left( \frac{1}{\%_{\text{at. fer dans oxyde}}} - 1 \right)}$$

L'épaisseur de la couche d'oxyde a aussi pu être caractérisée par microscopie électronique à transmission. Nous allons présenter le résultat, bien qu'il ne soit qu'indicatif en raison de la précision toute relative. La couche est épaisse, sur les photographies, de 2 à 2.5 nm.

Enfin, les mesures magnétiques permettent de valider les résultats, bien que se pose le problème de la nature de la couche. Certains auteurs pensent qu'elle est composée de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>31,52,53</sup> alors que d'autres la considèrent comme composée de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou bien même d'un mélange des deux<sup>54,55</sup>. Si les mesures magnétiques doivent directement donner la part de fer lorsque l'oxyde est entouré de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\sigma_{\text{sat}} = 90 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\sigma_{\text{sat}} = 82 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) (ferrimagnétiques), le problème est plus complexe dans le cas d'un mélange des deux. Une question se pose toutefois : comment prédéterminer le comportement magnétique d'une couche de quelques nanomètres seulement, qui de plus n'est pas plane ?

L'aimantation à saturation du fer nanométrique, est égale, à 5K, à  $177 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , et peut être calculée à partir des aimantations du fer pur et de l'oxyde par la relation :

$$\sigma_{\text{fer nano}} = \sigma_{\text{Fe}} (1 - \tau_{\text{mas.}}) + \sigma_{\text{oxyde}} \tau_{\text{mas.}} \quad \text{avec} \quad \tau_{\text{mas.}} = \frac{m_{\text{oxyde}}}{m_{\text{oxyde}} + m_{\text{Fe}}}$$

Le tableau suivant regroupe les résultats des différentes techniques :

**Tableau V-2**

<b>Technique de caractérisation</b>	<b><math>\tau_{\text{vol.}}</math> d'oxyde (<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>)</b>	<b><math>\tau_{\text{vol.}}</math> d'oxyde (<math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>
ATG sous $\text{O}_2$	38.2 %	35.5 %
Mössbauer	26 %	19 %
MET	$\approx 22$ %	$\approx 22$ %
Aimantation spécifique à sat.	40.5 %	39.3 %

### **Caractérisation de l'épaisseur de la couche d'oxyde par différentes techniques**

Ces techniques ne permettent pas de déterminer la contribution volumique de la couche d'oxyde avec précision. On peut éventuellement mettre en cause les dispersions d'oxydation des différents lots de poudre ainsi que les dispersions de taille.

Toutefois, les estimations tirées des mesures magnétiques représentent une valeur maximale de la contribution volumique de l'oxyde  $\tau_{\text{vol.}}$ . La valeur moyenne déduite des autres mesures permet de penser que l'on a légèrement surestimé la valeur à saturation de  $\sigma_{\text{oxyde}}$ , qui n'atteindrait pas celle, théorique, du matériau macroscopique.

La connaissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde du fer permet de calculer la densité du fer nanométrique 100% dense :

$$d_{\text{Fe nano}} \approx 7$$

Pour ce calcul, nous avons considéré que la part volumique d'oxyde était de 30% et que la densité de l'oxyde était de 5.2 (densité moyenne de celles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

L'évaluation de l'épaisseur de la couche externe des particules de FeNi est plus ardue, dans le sens où la composition de cette couche est inconnue. Outre les deux oxydes de fer proposés pour les particules nanométriques de fer, l'oxyde de nickel NiO doit certainement être présent. De plus, le FeNi s'oxyde moins facilement que le fer pur, on peut donc penser que cette couche est plus fine.

La méconnaissance des caractéristiques de la couche d'oxyde rend le calcul de la densité théorique pratiquement impossible. Si l'on estime la part de l'oxyde dans le volume à 25%, et que les oxydes ont à peu près la même masse volumique, la densité du  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  dense à 100% serait :

$$d_{\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75} \text{ nano}} \approx 7.6$$

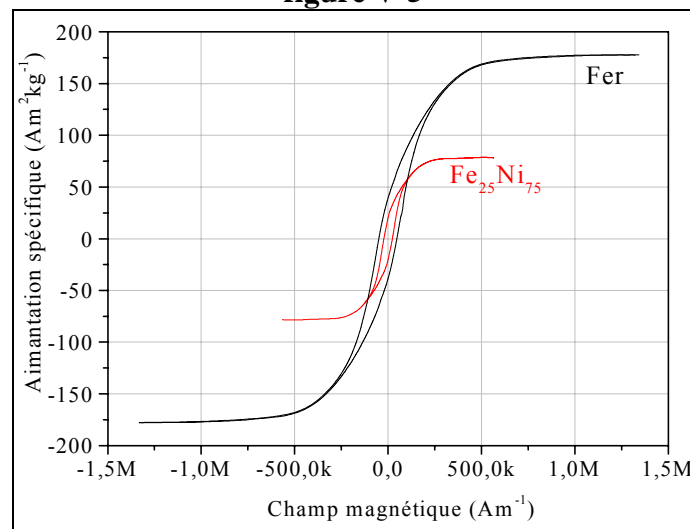
Sachant que la densité du  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  pur est  $8.17^{(51)}$ .

### V.1.3. Caractéristiques magnétiques

Des compacts ont été élaborés avec des poudres nanométriques de fer d'une part, et de FeNi d'autre part. Ces compacts ont ensuite été frittés sous He à  $500^\circ\text{C}$ , puis ils ont été usinés de manière à ce que puissent être caractérisées les différentes grandeurs magnétiques utiles.

#### V.1.3.1. Cycles d'hystérésis

figure V-5



Cycles d'hystérésis des poudres de fer et  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  nanométriques

Le cycle d'hystérésis quasi-statique du FeNi a pu être tracé grâce au VSM du laboratoire. Celui du fer nanométrique a, par contre, été tracé sur un VSM plus puissant, afin de saturer le matériau de façon plus prononcée et à température plus faible (5K et 100K) pour déterminer le champ coercitif. Ces dernières mesures ont été effectuées par G. Pourroy à

l'IPCMS de Strasbourg. Il faut toutefois remarquer que le champ coercitif d'un matériau sous forme de poudre est dépendant de la façon dont est préparé l'échantillon : plus la poudre est compactée, plus le champ coercitif est faible car les particules sont plus proches.

Ces cycles (cf figure V-5) ont permis de déterminer les aimantations à saturation et les champs coercitifs des poudres :

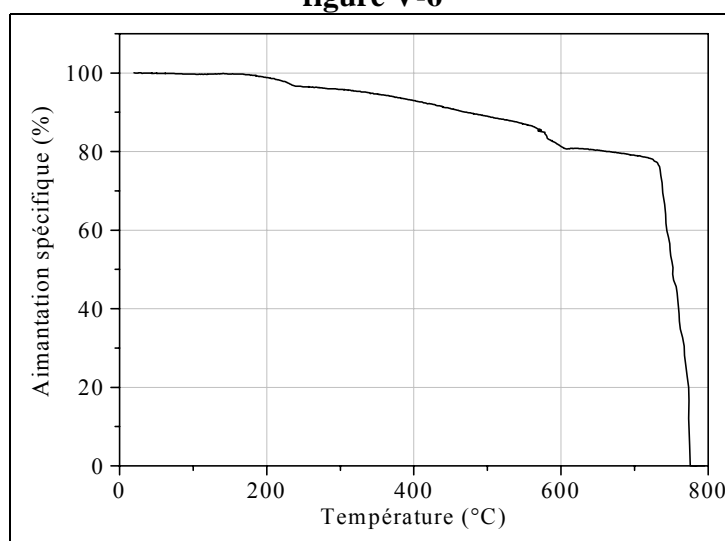
**Tableau V-3**

	$\sigma_s$ ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )	$H_c$ ( $\text{Am}^{-1}$ )
<b>Fer nano</b> (poudre) (D = 60 nm)	169 (300K)	39000
	178 (100K)	
	178 (5K)	
<b>Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> nano</b> (poudre) (D = 30 nm)	79 (300K)	22900

**Aimantations spécifiques à saturation et champ coercitif des poudres métalliques**

#### V.1.3.2. Mesures en température

**figure V-6**



**Aimantation spécifique en fonction de la température du fer nanométrique compacté et fritté**

L'aimantation spécifique a été mesurée en fonction de la température dans une balance de Faraday sous vide secondaire. Le champ magnétique appliqué a pour valeur environ  $20 \text{ kAm}^{-1}$  (le matériau est loin d'être saturé). On voit apparaître trois températures de Curie dans le fer nanométrique :

- la température de Curie du fer pur à  $770^\circ\text{C}$
- une température de Curie s'étalant entre  $570$  et  $610^\circ\text{C}$  environ, correspondant aux différents oxydes couvrant le fer pur (ce qui semblerait étayer la thèse d'un mélange de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )
- une température de Curie autour de  $220^\circ\text{C}$ , ce qui correspond probablement à la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Celle-ci se formerait lors de la phase de frittage à cause du carbone introduit par l'hexane utilisé pour passer les poudres nanométriques<sup>56</sup>. Son influence est faible

puisqu'elle représente environ 5 % de l'aimantation globale. Une étude est toutefois en cours actuellement pour pousser le vide avant le frittage afin de dégazer les poudres au maximum (elle sont, pour l'instant, dégazées durant une nuit sous vide primaire).

## V.2. Ferrites nanométriques

### V.2.1. Caractéristiques du ferrite initial

Le ferrite commercial utilisé lors de notre étude provient d'un tore TPC/AVX référencé T6. La perméabilité annoncée par le fabricant est  $4000 \pm 20 \%$ , avec une induction de 0.41 T lorsque le champ appliqué est de  $800 \text{ Am}^{-1}$ . C'est un ferrite de forte perméabilité, il a principalement été choisi pour sa faible anisotropie.

#### V.2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

La diffraction des rayons X sur une tranche de ce ferrite a permis de déterminer son paramètre de maille avec précision :  $a = 8.482 \text{ \AA}$ .

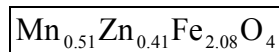
La formule usuellement utilisée par les céramistes, permettant de calculer la masse volumique du matériau, dépend de ce paramètre de maille et de la masse atomique :

$$\rho_m = \frac{8M}{N_a a} \quad (6)$$

La composition donnée par le constructeur est, en pourcentage pondéral :

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &: 70.60 \% \\ \text{MnO} &: 15.20 \% \\ \text{ZnO} &: 14.20 \% \end{aligned}$$

Considérant que le ferrite est stœchiométrique, cela donne comme composition atomique :



Cette composition a, d'autre part, été confirmée par analyse ICP sur le ferrite concassé.

La masse atomique ( $M = 235 \text{ g mol}^{-1}$ ) permet enfin de calculer la masse volumique à l'aide de la formule précédente :

$$\rho_m = 5120 \text{ kg m}^{-3}$$

#### V.2.1.2. Grandeurs magnétiques

L'aimantation spécifique à saturation du ferrite à température ambiante (donc la polarisation à saturation connaissant la densité) a été mesurée au VSM. Il est important de noter que l'aimantation spécifique ne prend en compte que la matière, puisque la mesure est faite grâce à la masse de l'échantillon. Sa valeur correspond à celle d'un ferrite dense. La polarisation à saturation dépend par contre de la masse volumique, et celle que nous avons calculée correspond au ferrite commercial, de densité 4.8.

Le spectre de la perméabilité complexe a permis d'identifier la perméabilité initiale statique ainsi que la fréquence de résonance de la perméabilité imaginaire. La constante d'anisotropie a été évaluée à partir de la formule de Snoek (cf II.1.3.2), par l'intermédiaire de la perméabilité initiale statique et de l'expression du champ d'anisotropie  $H_a$  dans le cas de ferrites spinelles à anisotropie négative :

$$H_a = \frac{4 K_1}{3 J_s} \text{ soit } \mu_{is} = 1 + \frac{J_s^2}{2\mu_0 K_1}$$

Le tableau suivant résume les différentes grandeurs caractérisées pour le ferrite T6 :

<b>Aimantation spécifique à sat. (20°C)</b>	$\sigma_{\text{sat}} = 74.6 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$
<b>Polarisation à sat. (20°C)</b>	$J_{\text{sat}} = 0.48 \text{ T}$
<b>Perméabilité initiale statique relative</b>	$\mu_{is} = 4900$
<b>Fréquence de résonance</b>	$f_r = 770 \text{ kHz}$
<b>Constante d'anisotropie</b>	$K_1 = 16 \text{ Jm}^{-3}$

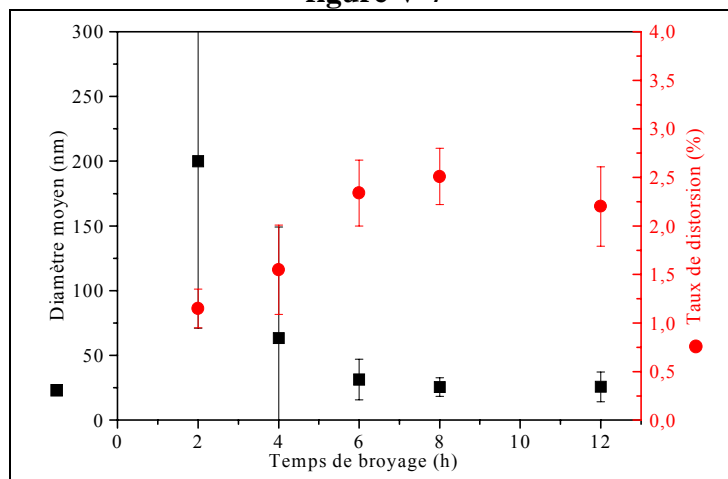
### V.2.2. Influence du broyage

Après concassage manuel, le ferrite est broyé dans un broyeur planétaire, de manière à réduire la taille des grains. Les conditions générales de broyage sont les suivantes :

- Rapport massique bille/poudre :  $R \sim 8$  (5 grammes de poudre et 10 billes d'acier de diamètre 10 mm)
- Vitesse de rotation du plateau :  $\Omega = 400 \text{ tr min}^{-1}$
- Vitesse de rotation des jarres :  $\omega = 800 \text{ tr min}^{-1}$
- Broyage à sec sous air

L'influence du temps de broyage a été étudiée par l'intermédiaire de la taille des grains et du taux de déformation (cf figure V-7) ainsi que du paramètre de maille (cf figure V-8).

figure V-7



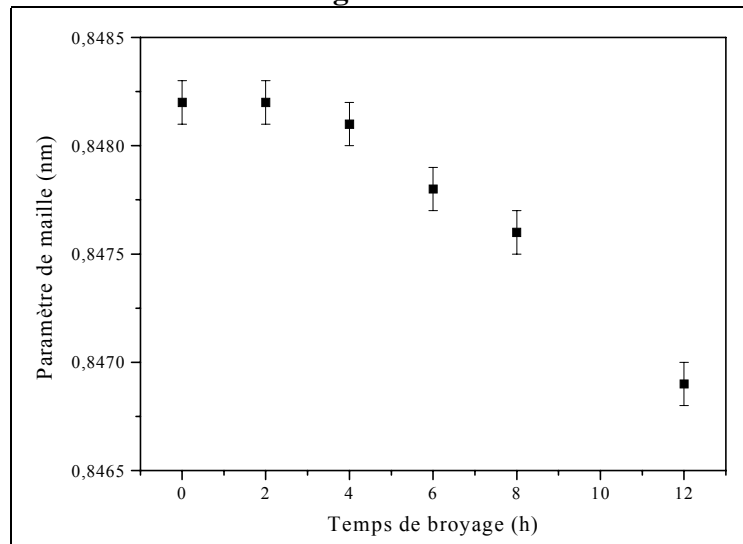
**Influence du temps de broyage sur la taille des cristallites et le taux de distorsion du ferrite**

On peut remarquer que la taille minimale des cristallites de ferrite est obtenue à partir de 6 heures de broyage. Au delà, les grains ne se divisent plus et la contrainte augmente encore légèrement. C'est cette durée de broyage optimale que nous utiliserons pour

l'élaboration des composites, pour lesquels la taille des grains de ferrites et la contrainte doivent être minimisés.

La légère diminution du paramètre de maille est difficile à interpréter. On peut imaginer un changement de la structure cristalline, en particulier au niveau des places relatives des cations dans la structure spinelle, ou la valeur élevée du taux de distorsion.

**figure V-8**



**Influence du temps de broyage du ferrite sur le paramètre de maille**

### **V.2.3. Influence du frittage**

De manière à définir la température de frittage idéale des composites, le ferrite broyé dans les conditions déterminées dans le paragraphe précédent (6 heures) a été compacté dans une presse isostatique, puis fritté à différentes températures. Les échantillons ainsi élaborés ont été mis en forme afin de mesurer leurs propriétés magnétiques (aimantation à saturation, perméabilité complexe, champ coercitif).

La température de frittage des composites, contenant du fer et du FeNi nanométriques, doit permettre de densifier le matériau, sans pour autant induire une croissance des grains trop importante. Pour que le fer reste nanométrique, il ne doit pas être fritté au dessus de 500°C sous He (cf figure II-1), atmosphère représentant le meilleur compromis (cf. III.3.2).

Nous avons toutefois fritté le ferrite seul, à des températures plus élevées, pour étudier l'influence de la taille des grains sur les propriétés magnétiques du ferrite.

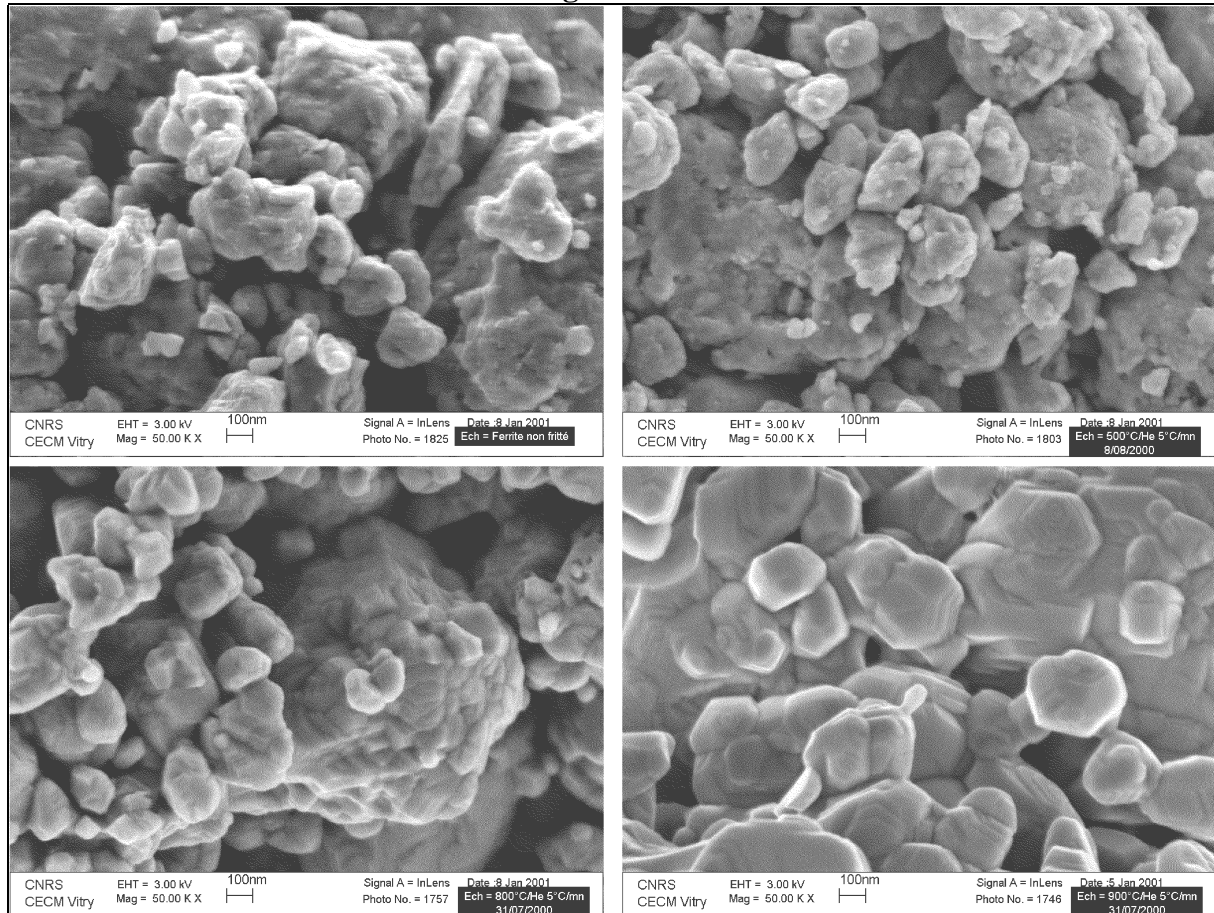
#### **V.2.3.1. Densité et microstructure**

La croissance des grains a été caractérisée par diffraction des rayons X. Si la précision est bonne pour les tailles les plus fines (les pics de diffraction sont larges), il a été nécessaire de confirmer les résultats par mesure directe sur des photographies en microscopie électronique à balayage pour les cristallites les plus grosses (cf figure V-9). La figure V-10 présente les résultats obtenus pour différents échantillons frittés jusqu'à des températures de 900°C.

C'est dans la zone de température 600°C-700°C que commence la croissance des grains, alors que les contraintes internes au matériau ont, en grande partie, disparu.

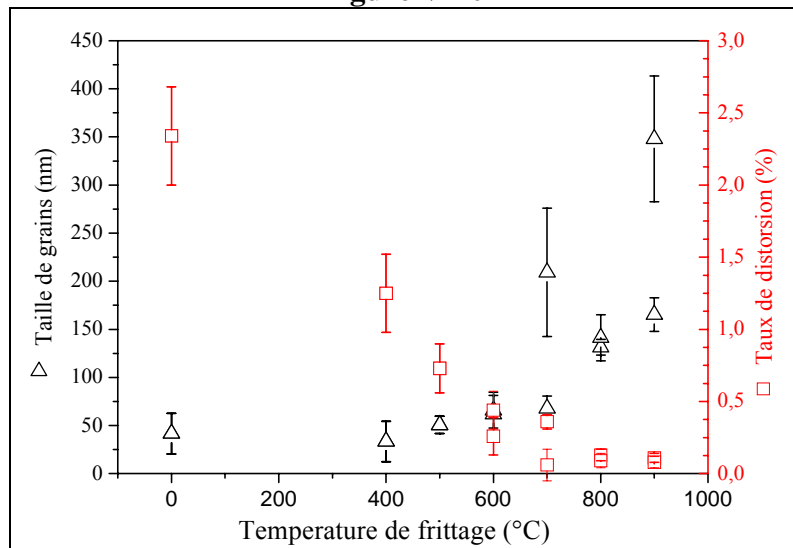


figure V-9



Influence de la température de frittage sur la microstructure des ferrites

figure V-10



Influence de la température de frittage sur la taille des cristallites de ferrite

Si l'on a vu que la température de frittage des métaux diminue de plusieurs centaines de degrés lorsque les grains sont nanométriques (cf §II.1.1), la densification du ferrite est,

dans notre cas, peu observée. Le tableau suivant présente les densités des composés frittés, et l'on peut voir que la porosité résiduelle n'est pas négligeable.

**Tableau V-4**

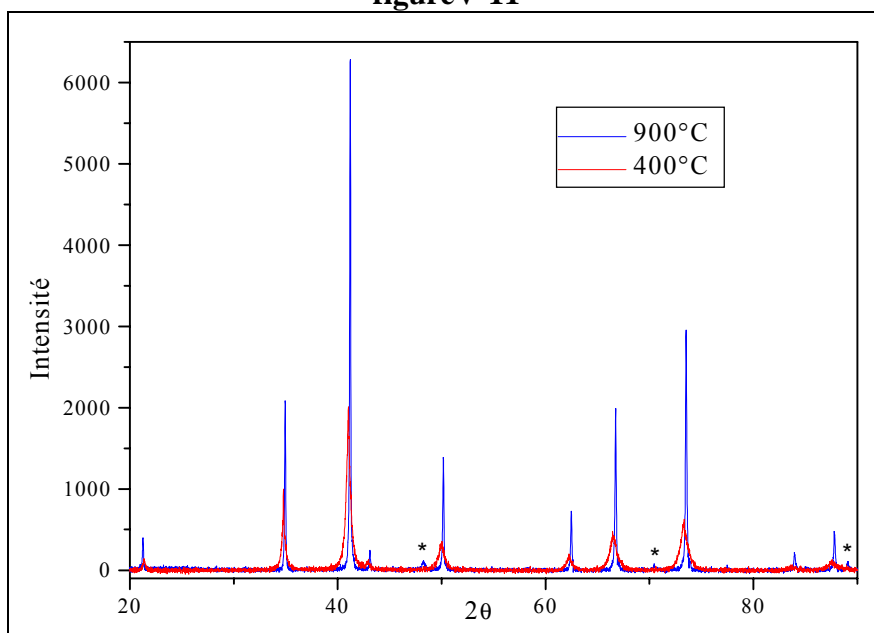
Température de frittage	Densité	Densité relative
Non fritté	$3.77 \pm 0.03$	74 %
600°C	$3.76 \pm 0.03$	73 %
700°C	$3.80 \pm 0.03$	74 %
800°C	$3.84 \pm 0.03$	75 %
900°C	$3.93 \pm 0.03$	77 %
Ferrite commercial T6	4.8	94 %

**Influence du frittage sur la densité des ferrites**

Certains auteurs<sup>57</sup> ont pourtant réussi à densifier un ferrite de manganèse-zinc à des températures comprises entre 650 et 790°C. L'origine des différences de comportement observées semble résider dans la structure des grains constitutifs de la poudre avant le frittage. En effet, des mesures de surface spécifique sur les poudres de ferrite après broyage ont révélé que si les cristallites ont effectivement une taille de l'ordre de 30 nm, elles sont toutefois agglomérées en grains plus gros. Leur surface spécifique d'environ  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , équivaut à celle de grains sphériques d'un diamètre de 300 à 400 nm selon le temps de broyage. On peut donc penser que les grains sont constamment divisés puis réagglomérés lors du broyage, jusqu'à atteindre un équilibre.

Si la basse température de frittage attendue n'est pas observée, nous pouvons certainement l'imputer à la faible surface spécifique de la poudre.

**figureV-11**



**Spectre de diffraction du ferrite fritté à 400°C et 900°C sous He.  
Les étoiles marquent les pics visibles caractéristiques de FeO**

Le paramètre de maille est constant jusqu'à la température de frittage de 700°C, et égal à la valeur de celui du ferrite initial : 0.8482 nm. On peut donc penser que les variations observées lors du broyage étaient effectivement dues au fort taux de distorsion.

Pour les valeurs de température élevées (800°C et 900°C), le paramètre de maille est toutefois légèrement et progressivement plus faible. Ceci peut être expliqué par une variation de la composition nominale. En effet, plusieurs auteurs<sup>28,58,59</sup> ont relaté une évaporation du zinc lors du frittage, caractérisée par une carence en zinc à la périphérie des grains sur une zone de quelques nanomètres.

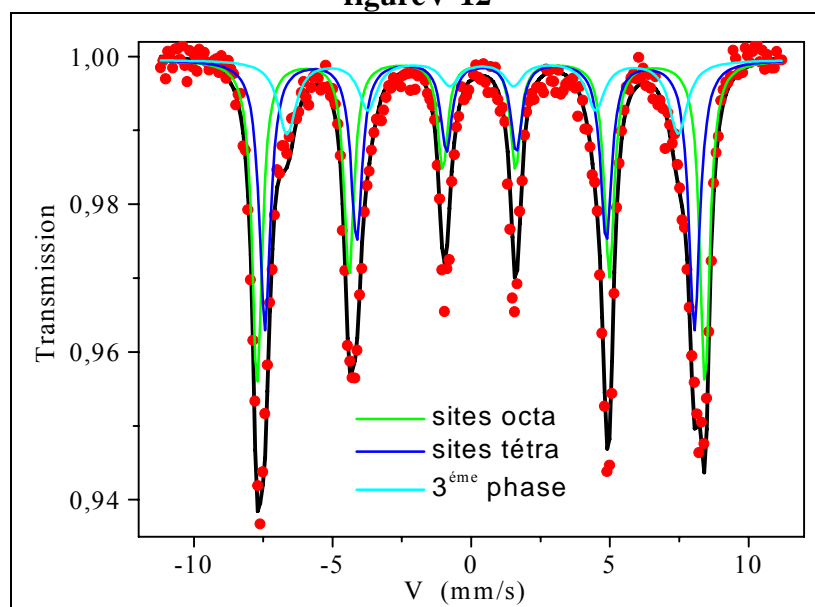
D'autre part, l'atmosphère 'réductrice' que représente l'hélium pour les ferrites, induit à haute température, selon d'autres études<sup>41</sup>, la formation de précipités de FeO et de ZnO à la surface du matériau (ou des grains s'il est poreux). Nous avons, pour notre part, remarqué la présence de pics caractéristiques de FeO dans les spectres de diffraction des rayons X, mais pas de ZnO (cf figureV-11).

Sachant que le paramètre de maille diminue lorsque le taux de Fe<sup>2+</sup> ou de Zn<sup>2+</sup> augmente, on peut penser que l'apparition d'ions Fe<sup>2+</sup> est plus importante que la disparition d'ions Zn<sup>2+</sup>.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon fritté à 500°C (cf figureV-12) met en évidence trois contributions caractéristiques de trois structures magnétiques. Les deux premières sont bien définies, et correspondent, au vu de leur valeur de déplacement isomérique, aux sites octa- et tétraédriques.

La dernière composante correspond à une phase désordonnée de champ hyperfin relativement faible. La surface relative de cette composante permet de déterminer le nombre d'atomes de fer présents (15% ici). Si l'on assimile cette phase à une couche à la surface des grains et que la concentration en fer est homogène dans tout le grain, son épaisseur est comprise entre 1.5 et 2 nm.

figureV-12

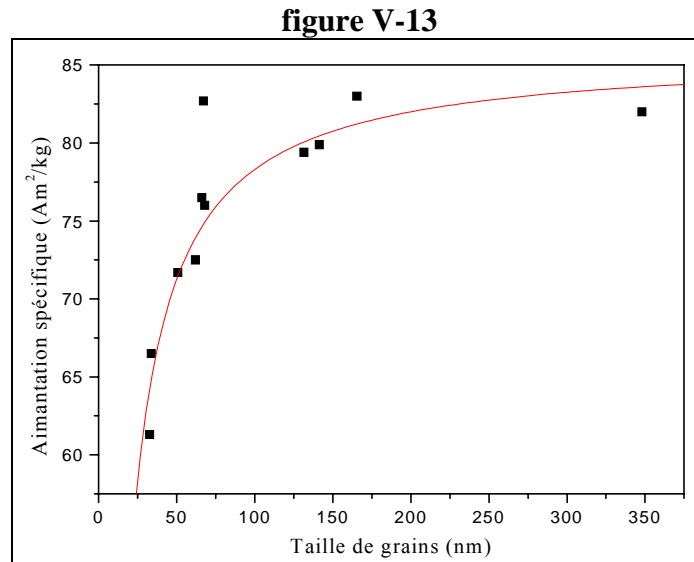


Spectre Mössbauer à 77K de l'échantillon fritté sous He à 500°C

## V.2.4. Caractéristiques magnétiques

### V.2.4.1. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation des ferrites a été mesurée à l'aide du VSM réalisé au laboratoire à température ambiante. Les valeurs présentées sur la figure V-13 ont été extrapolées à champ infini en considérant, dans la zone de saturation, une croissance de l'aimantation inversement proportionnelle au champ magnétique appliqué (méthode de Weiss).



**Aimantation spécifique à saturation des ferrites en fonction de la taille des grains (la courbe est tracée à partir des paramètres optimisés de l'équation V.2.4.1-1)**

On remarque sur cette figure une augmentation de l'aimantation avec la taille des grains. Cette rapide augmentation pour les petits grains se ralentit ensuite. Le modèle du joint de grain amagnétique (NMGB pour Non Magnetic Grain Boundary), qui a été validé sur des mesures de perméabilité<sup>60</sup>, présente le grain de ferrite comme un cœur magnétique entouré d'une couche non magnétique (de perméabilité  $\sim \mu_0$ ). Si l'on considère le cœur comme une sphère de diamètre  $D-\delta$  enrobée d'une couche d'épaisseur constante  $\delta$  ( $\delta$  représente le joint de grains), la valeur de l'aimantation spécifique globale sera :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{int}} \left(1 - \frac{\delta}{D}\right)^3 + \sigma_{\text{ext}} \left(1 - \left(1 - \frac{\delta}{D}\right)^3\right) \quad \text{V.2.4.1-1}$$

avec  $\sigma_{\text{int}}$  et  $\sigma_{\text{ext}}$  les aimantations spécifiques du cœur et de la couche externe. L'application de cette formule aux valeurs expérimentales a permis de calculer les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ext}} &\approx 0 \\ \sigma_{\text{int}} &= 85.4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1} \\ \delta &= 3 \text{ nm} \end{aligned}$$

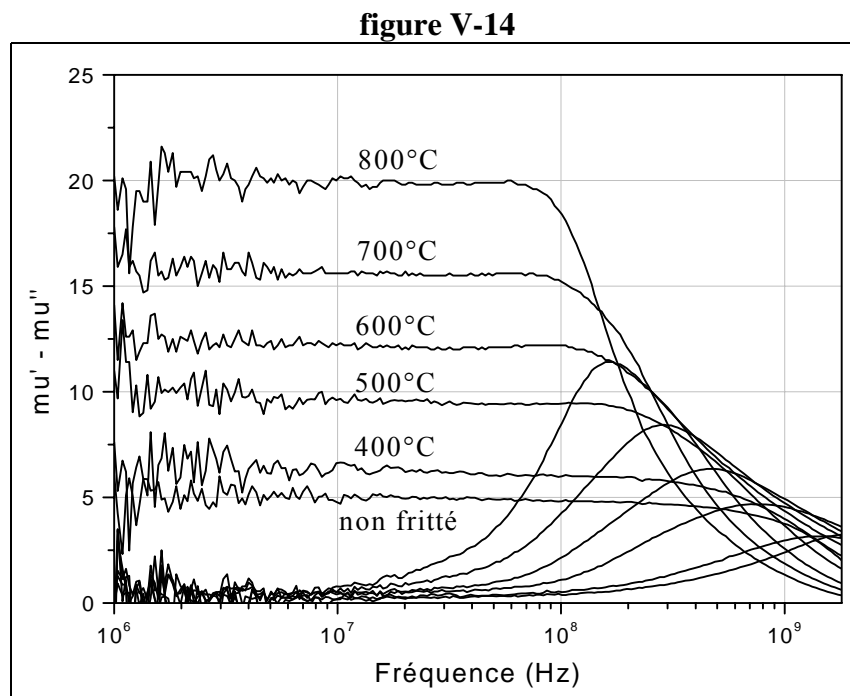
La spectrométrie Mössbauer a mis en évidence une phase désordonnée qui, si elle était associée à une couche revêtant les grains, aurait une épaisseur comprise entre 1.5 et 2 nm. On peut donc accepter cette configuration puisqu'elle a été confirmée par les mesures d'aimantation spécifique. La largeur du joint de grains (distance entre deux grains) est donc comprise entre 3 et 4 nm.

L'application de la formule V.2.4.1-1 a aussi montré que l'aimantation de cette couche est nulle, comme on le suppose dans le modèle du joint de grain amagnétique.

Enfin, l'aimantation spécifique à saturation du cœur des grains est légèrement plus élevée que celle du ferrite initial ( $74.6 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ). Une certaine variation de la composition nominale pour les ferrites frittés aux plus hautes températures, suggérée par la diffraction des rayons X, peut expliquer cet accroissement, en particulier l'augmentation du taux d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (cf paramètre de maille §V.2.3.1).

#### V.2.4.2. Perméabilité complexe

La figure V-14 présente les spectres de perméabilité complexe des ferrites en fonction de la température de frittage. Lorsque la taille des grains et la densité augmentent, la perméabilité statique réelle augmente, entraînant une diminution de la fréquence de résonance.



**Spectres de perméabilité des ferrites en fonction de la température de frittage**

La taille des grains implique qu'ils soient monodomains, ce qui laisse penser que le mécanisme d'aimantation est lié aux rotations des moments de spins plutôt qu'aux déplacements de parois<sup>61</sup>. Les spectres sont toutefois peu résonants, mais plutôt relaxants, ce qui est classique pour des spectres de composites. La dispersion de taille, de forme et de composition des grains, induit une dispersion des fréquences de résonance. L'étalement du spectre de la globalité du matériau cache la résonance.

#### Produit $\chi_s f_r$

On peut remarquer que l'évolution des spectres de perméabilité avec la température de frittage (donc avec la taille de grains, puisque la densité évolue peu) ne se comporte pas de manière classique. Généralement, les différentes perméabilités réelles tendent vers une asymptote commune appelée 'limite de Snoek' (une droite en représentation log-log).

Analytiquement, lorsque le mécanisme d'aimantation est dû aux rotations des moments, le produit  $\chi_s f_r$  est constant. Lorsqu'il est dû aux mouvements des parois, le produit  $\chi_s^2 f_r$  est une constante. Dans le cas présent, comme le montre la figure V-15, c'est le produit  $\chi_s^{1.4} f_r$  qui est constant :

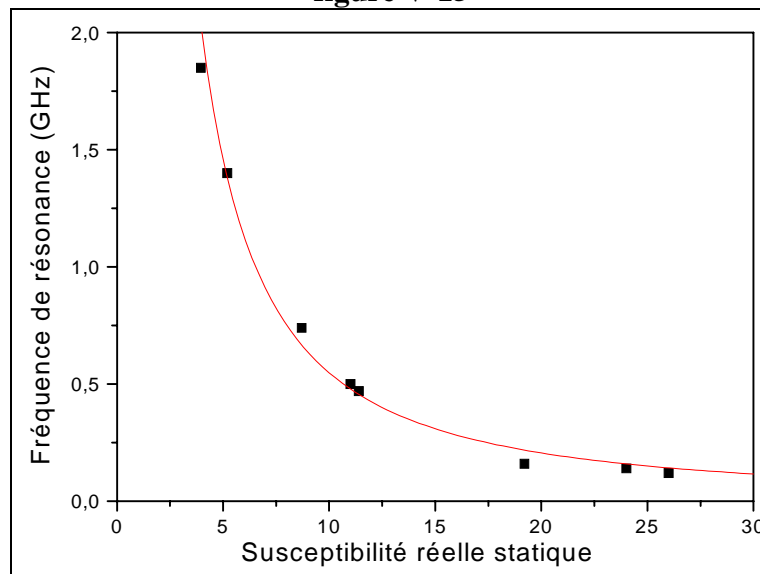
Gyrorésonance : $\chi_s f_r = \text{cnst.}$
Ferrites nano : $\chi_s^{1.4} f_r = \text{cnst.}$
Relaxation : $\chi_s^2 f_r = \text{cnst.}$

On peut émettre deux hypothèses pour expliquer cette puissance 1.4 de la perméabilité, qui devrait normalement être proche de 1 :

- Il y a contribution des deux phénomènes (résonance de spin et relaxation de parois) lors du processus d'aimantation. La présence de quelques gros grains non broyés dans le composite final, visualisés en microscopie électronique à balayage, peut expliquer les mouvements de parois.

- Il y a une légère variation de la composition nominale du ferrite au fur et à mesure que la température de frittage augmente. Cette variation de la composition entraînerait une baisse de la résistivité, donc l'apparition de courants de Foucault responsables d'une chute plus rapide que prévu de la fréquence de résonance lorsque la taille de grains (donc la perméabilité) augmente.

figure V-15



Fréquence de résonance  $f_r$  des ferrites en fonction de la perméabilité statique réelle  $\mu_s$ .  
La courbe représente le produit  $f_r \chi_s^{1.4} = \text{const.}$

#### Etude du joint de grain

La théorie du joint de grains amagnétique prévoit une augmentation de la perméabilité avec la taille des grains :

$$\mu = \frac{\mu_i D}{\mu_i \delta + D}$$

avec  $\mu_i$  la perméabilité intrinsèque du matériau (celle du cœur)

$\delta$  la largeur du joint de grain

Lorsque le diamètre du grain obéit aux relations :  $\delta \ll D$  (sous entendue par le calcul du modèle) et  $D \ll \mu_r \delta$ , la formule précédente devient :

$$\mu \cong \frac{D}{\delta}$$

A partir des valeurs de la perméabilité statique réelle des ferrites (cf figure V-16), nous avons pu estimer la valeur du joint de grains et nous retrouvons une valeur plus importante que celle qui a été estimée à partir de la spectrométrie Mössbauer et des mesures de l'aimantation spécifique à saturation :

$$\text{Joint de grains : } \delta \approx 6 \text{ nm}$$

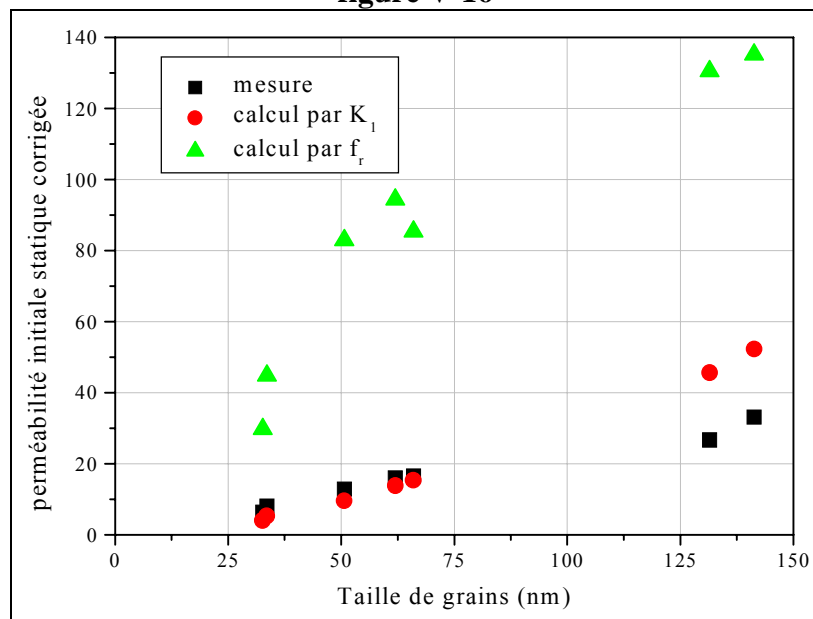
Cette valeur est aussi plus élevée que celles qui ont été évaluées par différents auteurs sur les ferrites micrométriques (entre 0.5 et 1.5 nm).

Deux hypothèses peuvent être émises :

- premièrement, ce calcul tient compte de la porosité, relativement importante ici. Une correction de la perméabilité par la porosité réduit la valeur du joint de grain calculé, sans toutefois atteindre les mesures de spectroscopie Mössbauer et d'aimantation.
- deuxièmement, le joint de grains est habituellement considéré comme une phase amorphe, et on peut imaginer que le mode d'élaboration des ferrites nanométriques utilisé lors de ce travail (le broyage) crée, autour de la dislocation séparant les grains, une zone dans laquelle le matériau est désordonné.

On doit toutefois rester précautionneux sur la nature du joint de grains, même si plusieurs mesures concordent pour affirmer qu'il n'est pas magnétique, ou plutôt paramagnétique. Certains auteurs<sup>28</sup> pensent en effet que ce joint de grain pourrait non pas être paramagnétique, mais pourrait correspondre à une phase magnétique dure (qui, compte tenu des champs de mesure, peut toutefois sembler paramagnétique, puisque de perméabilité  $\sim \mu_0$ ).

figure V-16



mesures et prédéterminations de la perméabilité statique réelle des ferrites en fonction de la taille de grains

### Application des modèles de perméabilité

Différents modèles ont été appliqués aux valeurs de la perméabilité, corrigée par la porosité, en fonction de la taille des grains. Cette correction permet de ne tenir compte que de la nature intrinsèque au ferrite. Sur la figure V-16, on peut voir les valeurs calculées :

1. (ronds) à l'aide de la formule de Snoek en prenant comme champ effectif d'anisotropie le champ dû à l'anisotropie magnétocristalline :

$$H_{\text{eff}} = \frac{4 K_1}{3 J_s} \quad \text{d'où} \quad \mu_{\text{is}} = 1 + \frac{J_s^2}{2\mu_0 K_1}$$

La valeur de  $K_1$  a été évaluée grâce au produit du champ coercitif et de la polarisation à saturation (cas des particules isolées). Cette valeur de  $K_1$  n'est vraie qu'à un rapport 2 près, mais ne donne, de toute façon, pas de bons résultats. Comme l'a montré A. Globus sur des ferrites de NiZn, le modèle ne décrit pas bien les valeurs expérimentales, car il considère l'anisotropie magnétocristalline comme principal facteur tendant à ramener l'aimantation dans sa position d'origine, et surestime la valeur de la perméabilité.

2. (triangles) à partir de la même formule de Snoek, mais en calculant le champ effectif d'anisotropie grâce à la valeur de la fréquence de résonance (cf §II.1.3.2). Cela suppose, bien sur, que le spectre de perméabilité soit connu. Cette évaluation amène à une meilleure estimation de la perméabilité réelle statique.

Les faibles valeurs de la perméabilité, rédhibitoires pour une utilisation industrielle éventuelle, montrent, tout comme la spectrométrie Mössbauer et les mesures de l'aimantation à saturation, que le joint de grains est trop étendu. L'adoucissement de la méthode de préparation de la poudre nanométrique, par l'optimisation des paramètres de broyage, peut certainement réduire ce joint de grain.

### Prise en compte du joint de grains et la porosité du matériau

Le matériau, du point de vue macroscopique, peut être considéré comme hétérogène, puisqu'il est constitué de cristallites magnétiques de ferrite et d'un matériau de perméabilité égale à celle du vide (joints de grains amagnétique et porosité intergranulaire). Plusieurs études<sup>12,62</sup>, basées sur la théorie du milieu effectif, ont déjà été menées sur ce type de matériau, en particulier ceux relatifs aux effets du champ démagnétisant sur la susceptibilité apparente. L'étude et la modélisation de la susceptibilité, en fonction de la concentration  $C$  en matériau magnétique, permettent l'introduction d'un coefficient de démagnétisation équivalent  $N$ . Lorsque  $C$  est grand, la susceptibilité effective peut être exprimée par la relation linéaire :

$$\chi = \chi_i \frac{C - N}{1 - N}$$

Le coefficient  $N$  est donc issu de l'extrapolation en  $\chi = 0$  de la susceptibilité. Il a été montré que  $N$  dépend de la géométrie des particules magnétiques (par l'intermédiaire de ses coefficients démagnétisants), et de leur nature (par l'intermédiaire de leur susceptibilité intrinsèque).

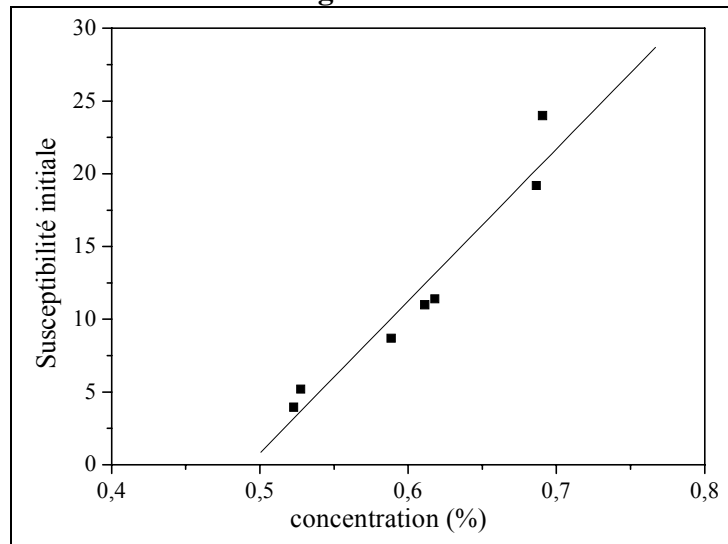
Dans notre cas, les valeurs déduites de la figure V-17 sont :

$$\begin{array}{l} \chi_i = 56 \\ N = 0.48 \end{array}$$



Les valeurs de  $N$  sont normalement inférieures à 0.33 (dans ce cas  $N = N_x = N_y = N_z$  coefficients démagnétisants d'une sphère) pour un échantillon torique<sup>63</sup>. Des valeurs de  $N$  supérieures à 0.33 ont été prédites et mesurées dans le cas d'échantillons constitués de particules orientées<sup>64</sup> ( $N = 0.5$  pour un échantillon constitué de cylindres orientés transversalement par exemple).

figure V-17



Susceptibilité en fonction de la concentration de ferrite magnétique

Deux hypothèses peuvent donc être émises sur la valeur élevée de  $N$ , estimée à partir des mesures de susceptibilité :

- les échantillons peuvent éventuellement être constitués de particules orientées, ce que des études en microscopie peuvent confirmer.
- la concentration en matériau magnétique a peut-être été sous-estimée, sachant qu'elle dépend de deux paramètres : la porosité et la largeur du joint de grains.

L'extrapolation de la susceptibilité pour une concentration de 100% (susceptibilité intrinsèque) est relativement faible, par rapport à son estimation à partir de la valeur de la constante d'anisotropie magnétocristalline ( $\chi_i \approx 100$ ). Elle correspond, de plus à la valeur estimée à partir de la fréquence de résonance, pour les grains d'environ 150 nm (cf figure V-16). Cette valeur de  $\chi_i$  est dépendante de celle de  $N$  (à pente constante). C'est pourquoi nous pensons que, parmi les deux hypothèses précédemment citées, la seconde nous paraît la plus plausible.

Même si les valeurs présentées ne sont qu'indicatives, cette étude montre que la présence de porosité et de joints de grains amagnétique limitent fortement la perméabilité du matériau, par l'intermédiaire d'un champ démagnétisant important.

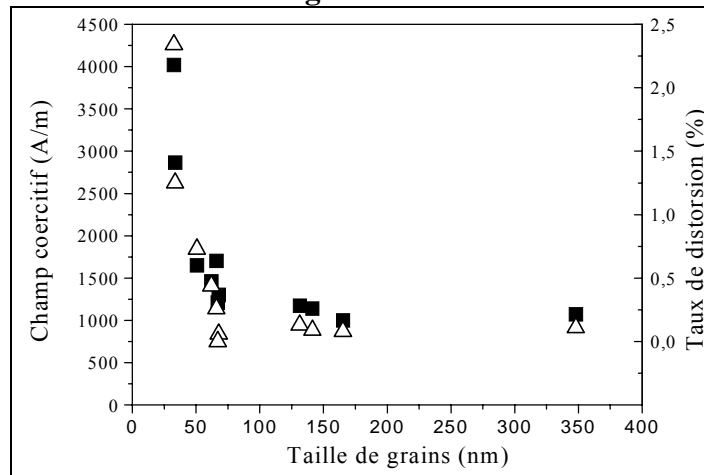
#### V.2.4.3. Champ coercitif

Il a été évalué en même temps que l'aimantation spécifique, lorsque le cycle d'hystérésis quasi-statique du matériau a été tracé grâce au VSM. Les valeurs du champ coercitif sont relativement élevées, et leur évolution avec la taille de grains n'est pas celle qui était attendue (cf figure V-18).

La longueur d'échange du ferrite initial, relativement élevée (cf §II.1.3.1), devrait assurer une diminution de l'anisotropie effective selon le modèle de l'anisotropie aléatoire.

On n'observe cependant pas de diminution du champ coercitif lorsque la taille des grains diminue (cf figure V-18). Le taux de contrainte, relativement important pour une température de frittage inférieure à 600°C, réduit cette longueur d'échange par sa contribution à l'anisotropie globale du matériau.

figure V-18



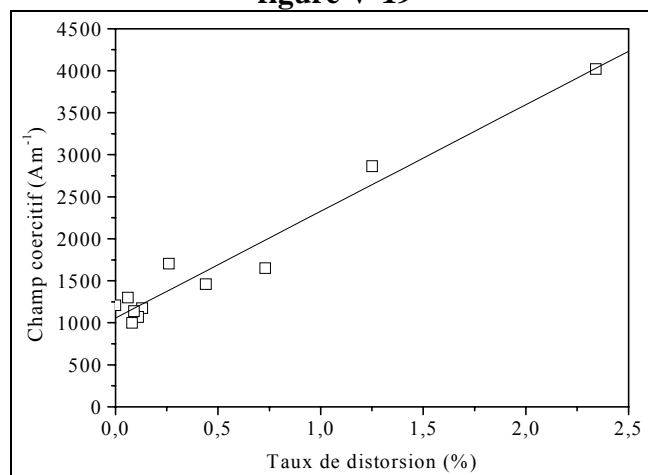
**Champ coercitif et taux de contrainte des ferrites en fonction de la taille de grains**

Cette influence est visible sur la figure V-19 puisque le champ coercitif (proportionnel à l'anisotropie) suit l'évolution de la contrainte. On peut, de la linéarité de cette dépendance, déterminer le champ coercitif, lorsque le taux de distorsion est nul. La constante d'anisotropie magnétocristalline correspondante, approchée par la formule :

$$J_s = 0.64 \frac{K_1}{H_c} \quad (^{51})$$

est égale à  $670 \text{ Jm}^{-3}$ . Cette valeur est bien plus élevée que celle du ferrite initial ( $16 \text{ Jm}^{-3}$ ), ce qui démontre une modification de la structure du ferrite broyé puis fritté.

figure V-19



**Champ coercitif des ferrites en fonction du taux de distorsion**

L'évolution linéaire du champ coercitif avec le taux de distorsion du paramètre de maille montre que l'anisotropie semble être ici préférentiellement de nature magnétoélastique. Lorsque les déformations dans le matériau sont élastiques, on peut directement relier le taux de distorsion aux contraintes par l'intermédiaire du module d'Young  $E_Y$  :

$$\sigma_{\text{méca}} = E_Y \eta$$

La constante d'anisotropie magnétocristalline peut alors être évaluée par :

$$K_1 = \frac{3}{2} \lambda_s E_Y \eta$$

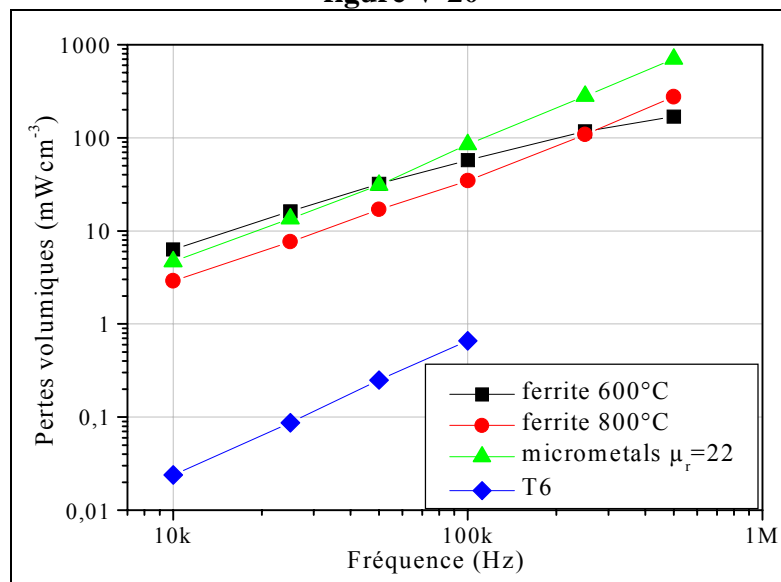
Cela donne pour  $\lambda_s$  une valeur d'environ  $1.5 \cdot 10^{-7}$  ( $E_Y = 164 \text{ Nm}^{-2}$  pour un ferrite proche), une valeur relativement faible. Il faut toutefois rester prudent à propos de ce résultat puisque les déformations ne sont probablement pas élastiques dans le matériau lorsque le taux de déformation est de 2 %.

#### V.2.4.4. Pertes fer

Elles ont été mesurées à l'aide du banc de caractérisation magnétique présenté au paragraphe IV.2.3.

Principalement à cause de la porosité, les pertes sont plus élevées dans nos ferrites que dans le ferrite initial, bien que les différences de perméabilité rendent toute comparaison délicate. Il ne nous a pas été possible de comparer les pertes avec un ferrite de même perméabilité, outre le fait que ce genre de ferrite est généralement dédié aux micro-ondes et pas à l'électronique de puissance.

figure V-20



**Pertes fer ( $B = 10\text{mT}$ ) dans les ferrites frittés  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , le ferrite initial T6 et le produit micrometals™ de perméabilité relative 22**

Nous avons, par contre, pu comparer avec un noyau d'inductance de stockage Micrometals™ de perméabilité relative 22. Ces noyaux sont élaborés à partir de poudres de fer micrométriques isolées (fer-carbonyl). La comparaison des pertes fer est plutôt à notre

avantage pour les hautes fréquences, puisqu'à partir de 50 kHz, les pertes dans le fer-carbonyl sont plus élevées que dans nos ferrites.

On peut, de plus, remarquer que l'augmentation des pertes est proportionnelle à la fréquence, ce qui confirme que le mécanisme d'aimantation est plutôt lié à des rotations de moments qu'à des déplacements de parois.

### **V.2.5. Conclusion**

Le broyage permet de réduire la taille des cristallites de ferrite, mais introduit des contraintes dans le matériau. Ces contraintes disparaissent complètement lorsque la température de frittage dépasse 600°C, en même temps que les grains croissent.

Les mesures de l'aimantation spécifique à saturation, de perméabilité et la spectroscopie Mössbauer ont permis de valider le modèle du joint de grains amagnétique sur nos ferrites de taille nanométrique. Ces deux dernières méthodes amènent à environ la même épaisseur de joint de grains  $\delta = 3.5$  nm, mais ne prennent pas en compte la porosité du matériau. En tenant compte de ce paramètre, la valeur du joint de grain équivalent atteint environ 6 nm.

Le champ coercitif, relativement élevé, augmente lorsque la taille des grains diminue. L'anisotropie du matériau est en effet accrue par les contraintes résiduelles pour les ferrites de plus petites tailles.

## **V.3. Les composites Fe-ferrite et FeNi-ferrite**

Ils sont élaborés à partir des poudres de fer, ainsi que de la poudre de ferrite broyée 6 heures. La poudre métallique est pesée, puis ajoutée directement dans la jarre dans laquelle la ferrite a été broyée. Après une étude plus approfondie des composites Fe-ferrite et des ferrites frittés à différentes températures, nous avons réalisé un échantillon à partir de ferrite et de fer-nickel nanométrique. Les conditions d'élaboration de cet échantillon ont été, en partie, déterminées par les caractéristiques magnétiques des composites Fe-ferrite (cf § V.3.3.2).

Ce chapitre détaille les propriétés des composites réalisés : la qualité de la dispersion des particules métalliques, les propriétés structurales, puis les propriétés magnétiques.

### **V.3.1. Le cobroyage : dispersion des particules métalliques**

La dispersion des particules métalliques dans le ferrite a été observée par microscopie électronique à balayage sur les composites frittés.

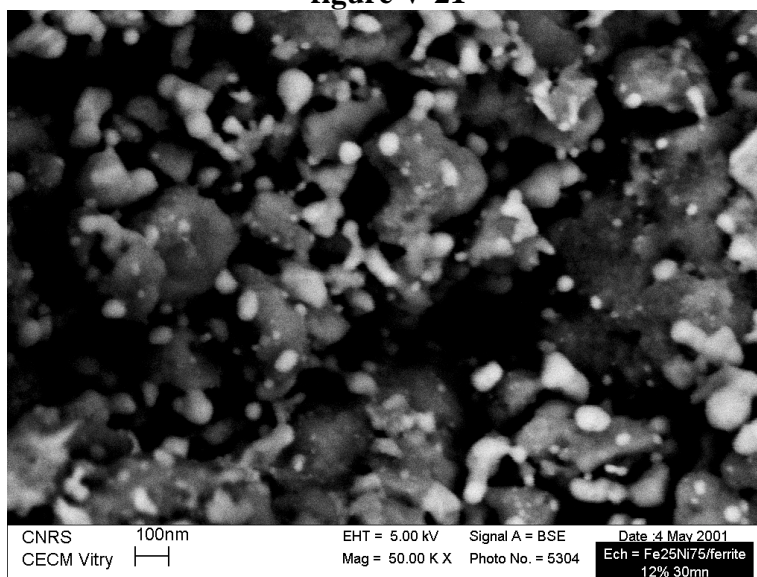
Les photos présentées dans le paragraphe III.1.4.2 montrent que les particules de fer sont relativement bien dispersées lorsque leur taux volumique est de 7% ou 14%. Pour un taux de 27%, on observe des agrégats de particules métalliques, la dispersion n'est pas bonne.

D'autre part, l'influence du temps de cobroyage sur cette dispersion n'est pas notable sur les micrographies, pour le composite contenant 14% de fer nanométrique. La dispersion semble bonne pour 30 minutes, autant que pour 2 heures.

Un seul type de composite a été réalisé avec le fer-nickel, il contenait 14 % volumique de Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, et le temps de cobroyage était de 30 minutes. La figure V-21 montre que la

dispersion des particules métalliques (points blancs) dans le ferrite est relativement élevée dans ces conditions d'élaboration.

figure V-21

Composite Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> (14% vol.) / ferrite visualisé au MEB

### V.3.2. Propriétés générales

#### V.3.2.1. Densité

Tableau V-5

Composite (% vol. init. de métal nano)	Densité	Densité relative
Fe nano 0 % (ferrite)	3.77	74 %
Fe nano 7 % 15 min.	3.8	73 %
Fe nano 7 % 30 min.	3.8	73 %
Fe nano 14 % 15 min.	4.1	76 %
Fe nano 14 % 30 min.	4.1	76 %
Fe nano 14 % 1h.	4.1	76 %
Fe nano 14 % 2h.	4.1	75 %
Fe nano 27 % 15 min.	4.3	77 %
Fe nano 27 % 30 min.	4.3	76 %
Fe nano 100 %	6.47	92 %
FeNi nano 14 % 30 min.	4.3	79 %

Densité des composites (frittés à 500°C sous He)

La densité des composites a été mesurée à partir des dimensions de l'échantillon après usinage. La densité théorique a été calculée à l'aide des densités du fer nanométrique et du ferrite dense à 100%, ainsi que du taux volumique de fer dans les composites. Le Tableau V-5 rappelle les valeurs des densités absolues et relatives pour les échantillons réalisés.

Les composites ont, d'une manière générale, une porosité comprise entre 20 et 25 %. Cette porosité importante provient exclusivement du ferrite, puisque le fer nanométrique pur, compacté puis fritté à la même température que les composites, ne contient que 8 % de porosité.

Cette porosité dépend faiblement de la fraction de fer, car elle ne diminue que de 3% environ, lorsque le taux de fer passe de 0 à 23% volumique.

La porosité est calculée, ici, par rapport à la valeur théorique d'un matériau dense à 100 %.

### V.3.2.2. Influence du frittage sur le taux de fer

La spectroscopie Mössbauer a montré que dans les composites, le taux de fer pur, après broyage et frittage, est plus faible que le taux prévu. Le tableau suivant montre cette diminution du taux de fer dans les échantillons cobroyés durant 30 min. que l'on peut certainement attribuer à une oxydation partielle des particules :

En prenant en compte ces nouvelles valeurs, on peut recalculer le taux volumique de fer nanométrique dans le ferrite. Les anciennes valeurs 4.9 %, 9.7 % et 18.6 % de fer pur (correspondant à 7 %, 14 % et 27 % de fer nanométrique avec l'oxyde de surface) sont remplacées par 1.3 %, 5.6 % et 14 %, ce qui peut être formalisé par :

$$\tau_{\% \text{ vol. fer pur après frittage}} = 0.64(\tau_{\% \text{ vol. fer nano avant frittage}} - 5)$$

**Tableau V-6**

$\tau_{\text{vol. de fer nano avant frittage}}$	% d'atomes de fer pur équivalent avant frittage	% d'atomes de fer pur après frittage (Mössbauer 77K)
7 %	14 %	3 %
14 %	26 %	12 %
27 %	42 %	27 %

**Taux de fer initiaux et finaux (après cobroyage et frittage)  
pour les échantillons cobroyés 30 min.**

Ces différents taux permettent de calculer le diamètre équivalent oxydé lors du frittage. Soit  $\tau_{\text{vol.}}$  et  $\tau'_{\text{vol.}}$  les taux volumiques de fer avant et après frittage, et  $D$  et  $D'$  les diamètres des particules avant et après frittage ( $D = 60$  nm). L'épaisseur de la couche de fer oxydée est donnée par :

$$e_{\text{Fe oxydé}} = \frac{D' - D}{2} = \frac{1}{2} \left( \sqrt[3]{\frac{\tau_{\text{vol.}}}{\tau'_{\text{vol.}}}} - 1 \right) D$$

Le tableau suivant résume l'épaisseur de fer oxydé en fonction du taux initial de fer dans les composites :

Tableau V-7

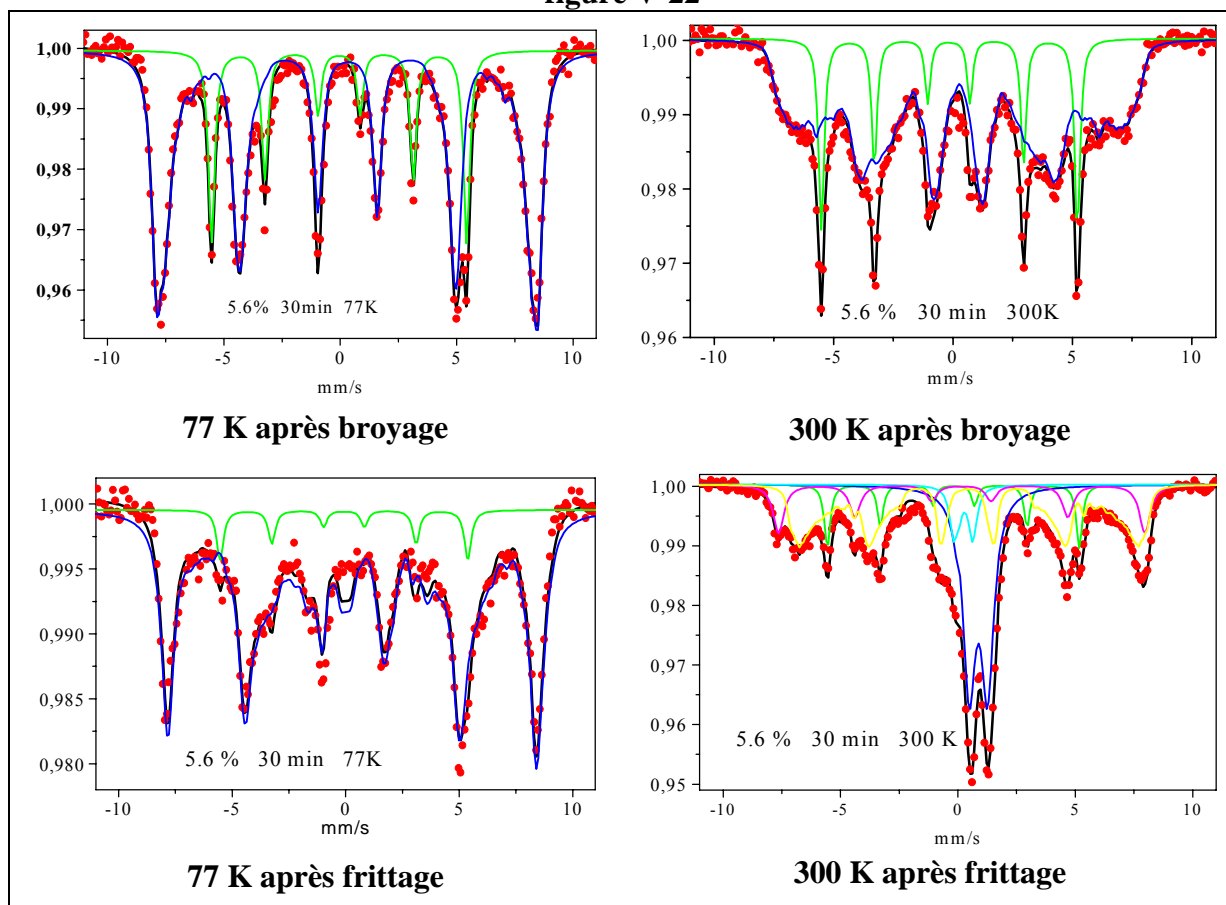
$\tau_{\text{vol. de fer}}$	$e_{\text{Fe oxydé}}$
7 %	17 nm
14 %	6 nm
23 %	3 nm

### Epaisseur de fer oxydée lors du frittage

La réaction d'oxydation du fer lors du frittage est d'autant plus néfaste aux propriétés du matériau qu'elle implique une réduction du ferrite. Cette oxydoréduction a été confirmée par spectroscopie Mössbauer et par diffraction des rayons X, qui ont tous deux mis en évidence l'apparition d'une phase FeO. Le taux d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  appartenant à cette phase a été estimé, par ces deux techniques, comme situé autour de 20 % par rapport au nombre total d'atomes de fer, indépendamment du taux initial de fer. Des traces de ZnO ont, de même, été mis en évidence par la diffraction des rayons X.

Les spectres présentés figure V-22 montrent d'autre part, de façon claire, que seul le frittage et non le broyage, modifie la microstructure du fer et du ferrite. Les deux sextets du fer et du ferrite sont visibles sur le spectre à 77 K après broyage. Après frittage, une bonne partie du fer a disparu, et aux deux sextets s'ajoutent des composantes caractéristiques de  $\text{Fe}^{2+}$ .

figure V-22



Spectres Mössbauer des composites contenant 5.6 % de fer  
(le temps de cobroyage est de 30 min.)

Les composites seront dénommés dans la suite de ce travail par le taux final de fer nanométrique, à savoir 1.3%, 5.6% et 14%.

### V.3.3. Propriétés magnétiques

#### V.3.3.1. Aimantation spécifique à saturation

Les valeurs de l'aimantation à saturation sont présentées dans le Tableau V-8. Les contributions du fer et du ferrite ont été calculées à partir des valeurs des aimantations spécifiques à saturation du fer nanométrique et du ferrite utilisé pour les composites. Ces deux matériaux ont été frittés dans les mêmes conditions (500°C sous He). L'aimantation spécifique théorique du fer est présentée dans les deux cas suivants : taux de fer égal au taux initial lors du mélange des poudres avant le cobroyage, et taux de fer mesuré par spectrométrie Mössbauer.

Tableau V-8

Composite (taux vol. final de métal)	$\sigma_{\text{exp}} (\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$ à $T_{\text{amb.}}$	$\sigma_{\text{th}} (\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$			$\sigma_{\text{th}} (\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$		
		$\tau_{\text{vol. initial}}$			$\tau_{\text{vol. de fer mesuré}}$		
		métal	ferrite	total	métal	ferrite	total
Fe 0 %	71,7	0	71,7	71,7			
Fe 1.3 % 15 min.	63,1	15.9	67.5	83.4	2,2	70,8	73
Fe 1.3 % 30 min.	57,1	15.9	67.5	83.4	2,2	70,8	73
Fe 5.6 % 15 min.	63,4	30.7	61	97.7	9,4	67,7	77,1
Fe 5.6 % 30 min.	59,8	30.7	61	97.7	9,4	67,7	77,1
Fe 5.6 % 1h.	48,9	30.7	61	97.7	9,4	67,7	77,1
Fe 5.6 % 2h.	47,4	30.7	61	97.7	9,4	67,7	77,1
Fe 14 % 15 min.	80,2	56.3	49.7	106	23,3	61,8	85,1
Fe 14 % 30 min.	82,5	56.3	49.7	106	23,3	61,8	85,1
Fe nano ( $\approx 70$ %)	169	169	0	169			
FeNi 14 % 30 min.	74.5	14.3	61	73			
FeNi nano ( $\approx 70$ %)	79	79	0	79			

#### Aimantations spécifiques à saturation des composites

En ce qui concerne les composites au fer, la contribution du fer nanométrique à l'aimantation spécifique totale n'est sensible que pour le taux de fer le plus élevé. Dans ce cas seulement, l'aimantation du composite est plus élevée que celle du ferrite initial.

La différence entre l'aimantation théorique et la valeur mesurée est importante si l'on considère le taux de fer initial (avant le cobroyage). Elle peut être attribuée à la réaction d'oxydoréduction en phase solide endommageant à la fois le ferrite et le fer nanométrique. Toutefois, cette différence reste présente si l'on prend en compte le taux de fer oxydé lors du frittage (colonnes de droite).



La décroissance de l'aimantation spécifique avec le temps de cobroyage montre que cette réaction est activée par le broyage (l'énergie mécanique emmagasinée se soustrait à l'énergie nécessaire pour cette réaction, la réaction est plus facile)

Cette réaction d'oxydoréduction semble limitée entre le ferrite et le FeNi nanométrique. En effet, la valeur de l'aimantation à saturation mesurée correspond à sa valeur théorique, aux erreurs de mesure près. Comparé au composite contenant la même proportion initiale de fer, le composite contenant du FeNi a un  $\sigma_s$  plus élevé, en dépit du  $\sigma_s$  plus faible du FeNi par rapport au fer.

### V.3.3.2. Champ coercitif

Le champ coercitif, mesuré à partir des cycles d'hystérésis quasistatiques tracés au VSM, atteint des valeurs relativement élevées (cf Tableau V-9).

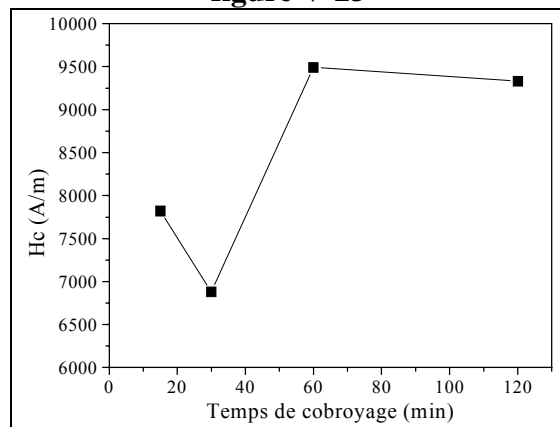
L'ajout de fer dans le ferrite influe de façon claire sur le coercitif, puisque celui-ci augmente de  $1650 \text{ Am}^{-1}$  pour le ferrite fritté à  $500^\circ\text{C}$  à près de  $10000 \text{ Am}^{-1}$  pour un taux de fer maximum, ce qui rejoint d'autres études<sup>65</sup>. La taille des particules de fer semble être trop importante par rapport à la longueur d'échange (environ 20 nm), même en tenant compte de la couche d'oxyde. Pour le fer pur, certains auteurs<sup>52</sup> ont défini une taille critique de 30 nm, pour laquelle le champ coercitif est maximal, et environ en dessous de laquelle peut être appliqué le modèle de l'anisotropie aléatoire.

**Tableau V-9**

Composite	$H_c \text{ (Am}^{-1}\text{)}$
Fe 0%	1650
Fe 1.3 % 15 min.	5035
Fe 1.3 % 30 min.	7040
Fe 5.6 % 15 min.	7820
Fe 5.6 % 30 min.	6880
Fe 5.6 % 1h.	9490
Fe 5.6 % 2h.	9330
Fe 14 % 15 min.	10725
Fe 14 % 30 min.	8930
Fe nano ( $\approx 70\%$ )	40000
FeNi 14 % 30 min.	2340
FeNi nano ( $\approx 70\%$ )	22900

**Champ coercitif des composites**

**figure V-23**



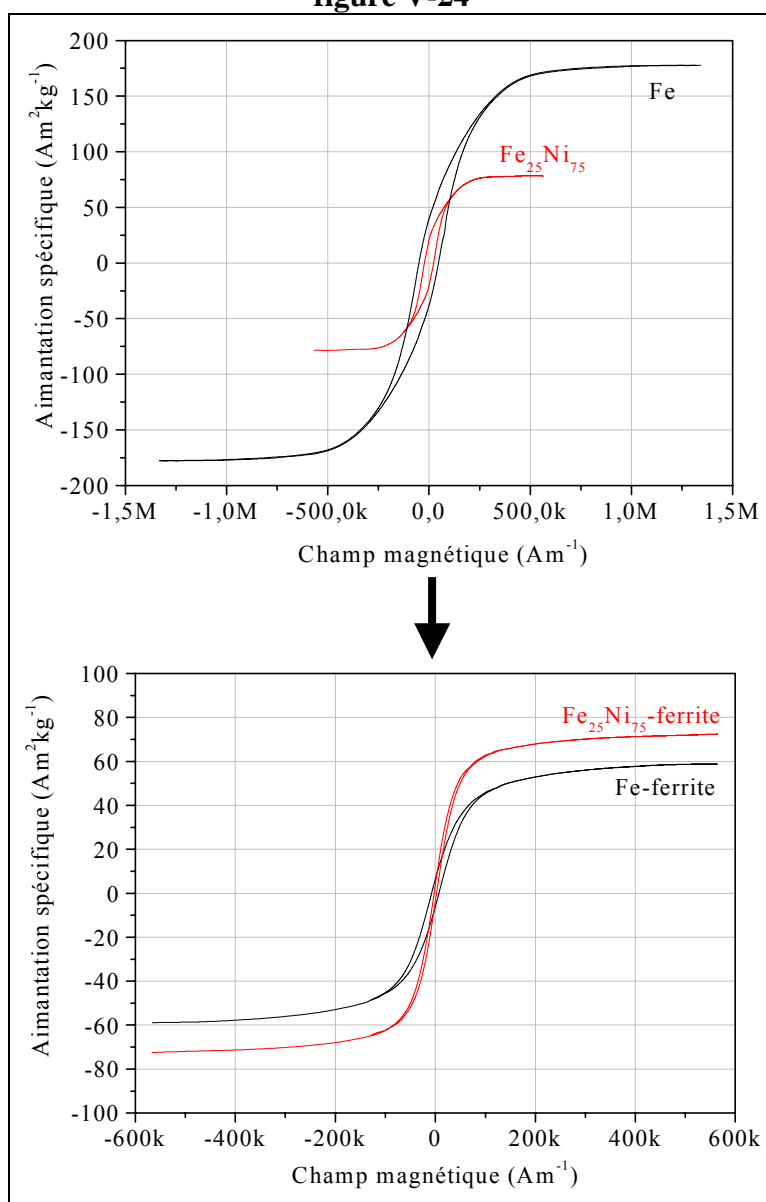
**Champ coercitif du composite 5.6% en fonction du temps de cobroyage**

Le temps de cobroyage semble jouer un rôle non négligeable sur le coercitif (cf figure V-23). Nous avons vu que le broyage ne modifie pas la composition des poudres par réaction chimique. Il semblerait qu'un certain temps de cobroyage soit optimal pour minimiser le

champ coercitif. Les photographies prises au MEB n'ont pas pu révéler de différences de dispersion du fer dans le ferrite. La microscopie électronique à transmission avec analyse énergétique du faisceau transmis permettra, dans une étude à venir, de cartographier les différents éléments chimiques dans le matériau. Cette cartographie permettra de corréler les variations du champ coercitif à la dispersion des particules de fer.

On peut penser qu'il faut un temps minimum de cobroyage pour obtenir une bonne dispersion du fer (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interaction directe entre les particules). Lorsque le temps de cobroyage augmente, il y a compétition entre la dispersion et introduction de contraintes induites dans le ferrite mais, surtout, activation de la réaction d'oxydoréduction.

figure V-24



**Aimantations à saturation des poudres de fer et  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  et des composites contenant avant frittage 14% volumique de métal (cobroyage 30 minutes)**

Pour réaliser le composite contenant du FeNi, nous avons choisi un temps de cobroyage correspondant au minimum de  $H_c$  du composite Fe14%-ferrite, en supposant que la dispersion des particules de FeNi est comparable à celle des particules de Fe.

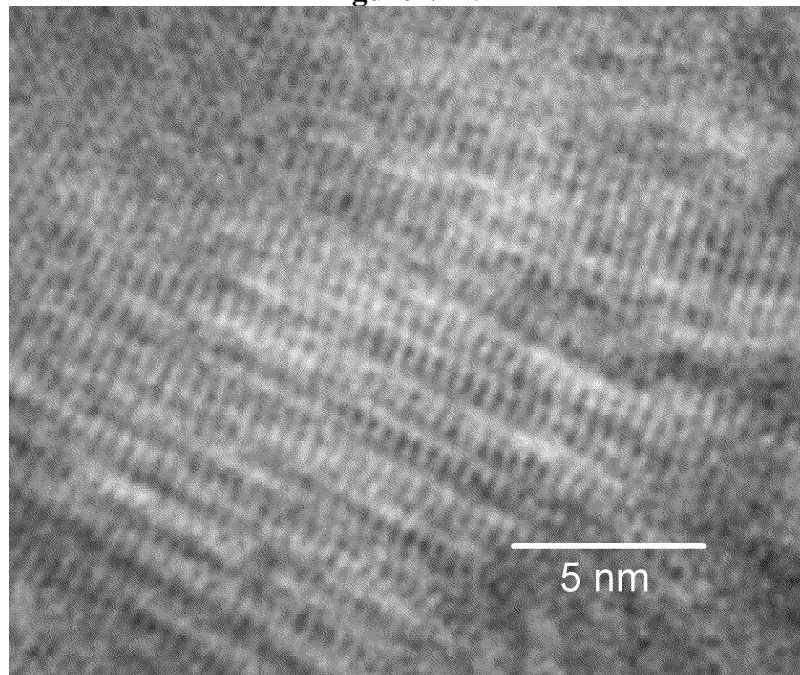
Le champ coercitif du composite contenant du FeNi est bien plus faible que son équivalent contenant du fer (cf Tableau V-9 et figure V-24). Certes, le  $Fe_{25}Ni_{75}$  nanométrique possède, à l'état pur, un champ coercitif près de deux fois plus faible que le Fe, mais le rapport des coercitifs des composites est encore plus élevé (près de 3).

Dans le cas du FeNi, la taille des particules est bien en deçà de la valeur théorique de la longueur d'échange (en faisant abstraction de la couche d'oxyde puisque cette valeur théorique a été calculée pour le  $Fe_{25}Ni_{75}$  pur). En considérant une dispersion uniforme de particules qui n'ont pas crû lors du frittage, la distance inter-particules est de 60 nm pour une longueur d'échange de 178 nm. Il y a donc, en moyenne, 27 particules de  $Fe_{25}Ni_{75}$  dans le volume d'échange.

Selon le modèle de l'anisotropie aléatoire, la constante d'anisotropie magnétocristalline du FeNi devrait être divisée par un facteur 5 environ. Cette dernière est cependant déjà relativement faible et le ferrite a une anisotropie non négligeable par rapport à celle de FeNi ( $H_c = 1650 \text{ Am}^{-1}$  pour le ferrite seul, fritté dans les mêmes conditions). Il est difficile de distinguer si le modèle de l'anisotropie aléatoire s'applique sur les grains de FeNi nanométriques.

La valeur encore top élevée du champ coercitif du composite contenant de FeNi (env.  $2300 \text{ Am}^{-1}$ ) est principalement due au ferrite. La distorsion du réseau cristallin, mise en évidence par microscopie électronique à transmission en haute résolution (cf figure V-25), introduit des contraintes dans le matériau qui contribuent à l'augmentation de l'anisotropie par effet magnétoélastique.

figure V-25

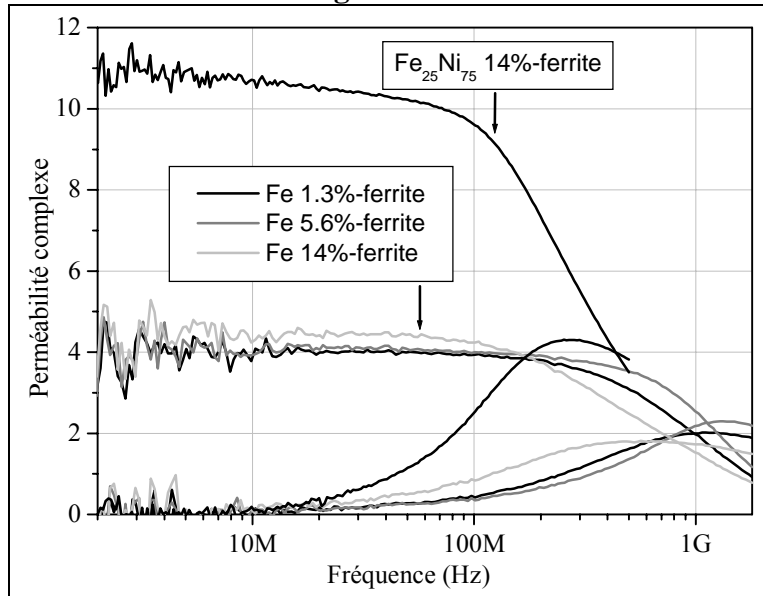


**Distorsion du réseau cristallin dans le ferrite constitutif du composite contenant du FeNi**

### V.3.3.3. Spectres de perméabilité

La perméabilité initiale des composites est faible, entre 4 et 5 pour les composites contenant du fer, et 14.3 pour le composite contenant du FeNi (cf figure V-26 et figure V-27). Ces faibles valeurs sont principalement dues à la porosité trop importante du ferrite. La plus faible valeur de l'anisotropie du FeNi par rapport au fer peut expliquer la perméabilité plus élevée du composite correspondant.

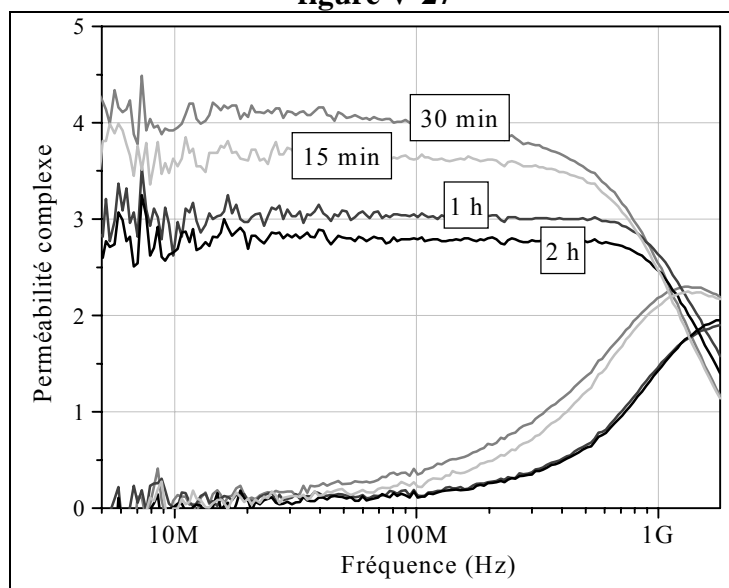
figure V-26



Spectres de perméabilité de composites de compositions différentes

La perméabilité, tout comme le champ coercitif, est optimale pour un temps de broyage de 30 minutes, lorsque le taux de fer est de 5.6 % volumique (cf figure V-29). Les contraintes introduites dans le matériau, ainsi que l'augmentation du volume d'oxyde peu ou non magnétique (ferrite réduit ou métal oxydé), peuvent expliquer la baisse de perméabilité pour les temps de cobroyage longs.

figure V-27



Spectres de perméabilité des composites (Fe 5.6% vol.) pour des temps de cobroyage différents

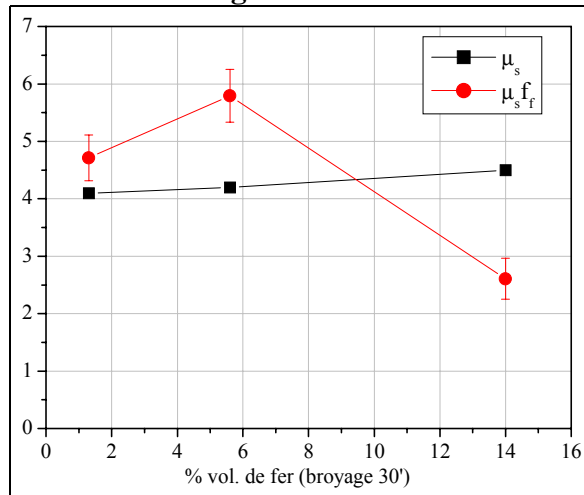
La figure V-28 présente la perméabilité statique initiale et le produit  $\mu_s f_r$  des composites fer-ferrite dont la durée de cobroyage est de 30 minutes. On peut y remarquer que le produit  $\mu_s f_r$  est maximal pour un taux de fer proche de 5% volumique. La perméabilité, comme nous l'avons dit, augmente légèrement avec le taux de fer, sachant que cette variation reste dans l'erreur d'estimation de la perméabilité statique.

En ce qui concerne le composite contenant du  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ , la perméabilité initiale statique a été estimée grâce au spectre de perméabilité et confirmée par des mesures à basse fréquence.

Composite $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ -ferrite : $\mu_{is} = 14.3$ $f_r = 275 \text{ MHz}$
---

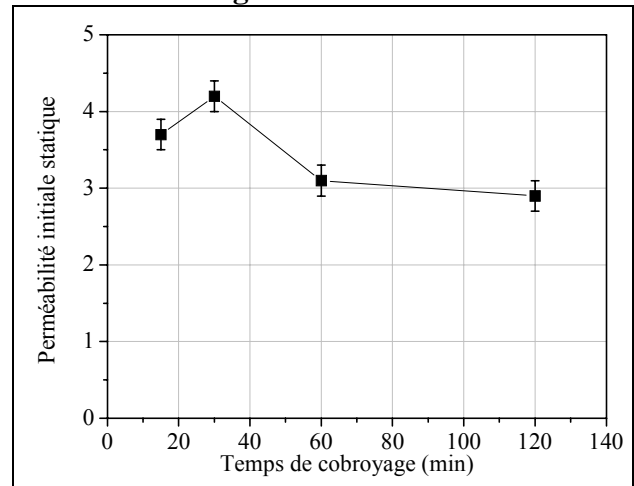
Le produit  $\mu_s f_r$  approche 4 GHz, ce qui est dans la gamme des valeurs classiques pour les ferrites NiZn de faible perméabilité ou les fer-carbonyl.

figure V-28



**Perméabilité initiale statique et produit  $\mu_s f_r$  en fonction du taux de fer**

figure V-29



**Perméabilité initiale statique des composites contenant 5.6% vol de fer en fonction du temps de cobroyage**

#### V.3.3.4. Températures de Curie, températures de blocage

La figure V-30 présente l'évolution de l'aimantation spécifique en fonction de la température pour un champ appliqué de  $20 \text{ kAm}^{-1}$ . Elle a été mesurée dans une balance de Faraday sous vide secondaire à Budapest.

- Composites au fer

L'évolution de l'aimantation spécifique des composites est complexe. On retrouve, pour tous les taux de fer, une légère diminution de l'aimantation pour la température de Curie du ferrite, entre 160 et 200°C. Au delà de cette température, deux phénomènes peuvent coexister :

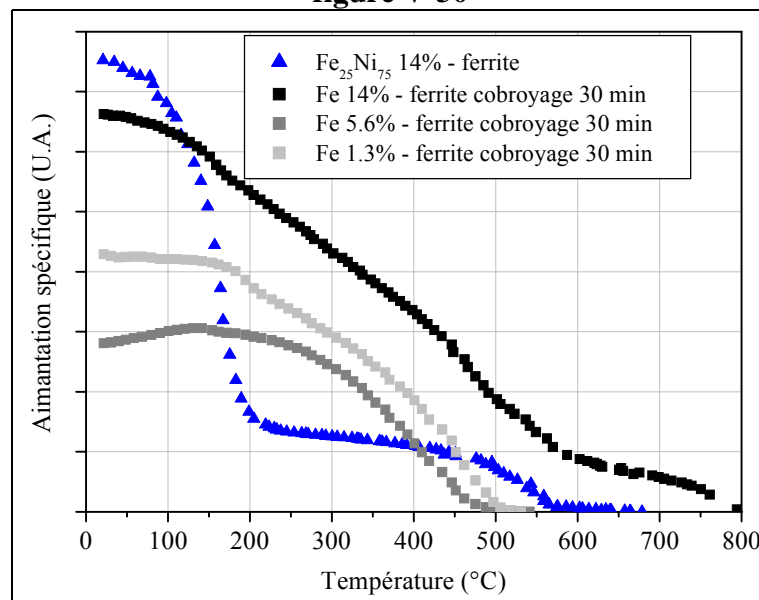
- le ferrite est paramagnétique, et les grains de fer deviennent peu à peu superparamagnétiques, l'aimantation diminue alors jusqu'à s'annuler à la température de blocage.

- la composition d'une partie du ferrite a été modifiée par la phase de frittage, et l'on observe une décroissance de l'aimantation due à une température de Curie étalée (hétérogénéité de composition). De plus, comme précédemment, les particules de fer, dont la taille a été réduite par la réaction d'oxydoréduction, deviennent peu à peu superparamagnétiques.

Connaissant l'anisotropie du matériau, on peut estimer la taille de grains à partir de cette température de blocage (cf §II.1.3.1). Pour les composites contenant 1.3 et 5.6 % de fer nanométrique, la température de blocage (entre 470 et 490°C) suggère un diamètre des grains de fer de 22 nm. Cette valeur n'est qu'indicative mais confirme l'oxydation du fer.

Le composite contenant 14 % de fer évolue de la même manière, sauf en ce qui concerne les températures les plus élevées. On peut penser que les agglomérats importants de particules de fer, visualisés par microscopie électronique à balayage, ne deviennent pas superparamagnétiques à cause de leur taille. Seules les particules isolées atteignent cet état lorsque la température augmente (partie de la courbe entre 200°C et 600°C). Les agglomérats deviennent ensuite paramagnétiques à la température de Curie du fer (770°C).

figure V-30



**Aimantation de composites en fonction de la température.  
La température de frittage des composites est 500°C.**

- Composites au FeNi

Les températures de Curie des deux phases sont clairement visibles pour les composites contenant du FeNi : environ 180°C pour le ferrite, ce qui concorde avec les données fabricant, et environ 570°C pour le Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, une température légèrement plus faible que la valeur attendue (600°C) par rapport à la composition nominale du FeNi. Cette évolution concorde avec les mesures d'aimantation spécifique à saturation, et montre que le ferrite et le FeNi ont été peu touchés par la réaction d'oxydoréduction.

Vu leur taille, les particules de Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> devraient être superparamagnétiques. L'absence de ce phénomène peut s'expliquer en deux points :

- l'anisotropie des particules est plus importante que celle du Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> pur. Si l'on considère le diamètre des grains comme identique avant et après frittage, et que la température de blocage est égale à la température de Curie, la constante d'anisotropie du FeNi serait estimée à 14000 Jm<sup>-3</sup>. Cette valeur est, cependant, extrêmement dépendante du diamètre des

grains, c'est pourquoi une étude plus poussée de la taille des grains de FeNi, après frittage, permettra de déterminer avec plus de précision cette constante d'anisotropie magnétocristalline.

- le volume d'oxyde, peu ou non magnétique (ferrite réduit ou métal oxydé) est relativement faible, donc les particules de FeNi sont proches. Le couplage magnétostatique bloque le superparamagnétisme. Ce phénomène a été étudié pour des rubans nanocristallins<sup>66</sup>. La matrice amorphe de ces matériaux devient paramagnétique lorsque la température dépasse son point de Curie. On peut donc appliquer cette théorie aux composites lorsque la matrice de ferrite est paramagnétique. Si l'on considère l'équilibre entre l'énergie thermique et l'énergie magnétostatique, on obtient :

$$T_{Bm} = \frac{H_i J_s(T_{Bm}) V}{k_B}$$

avec  $T_{Bm}$  la température de blocage due aux interactions magnétostatiques  
 $H_i$  le champ magnétique dans les grains métalliques  
 $J_s(T_{Bm})$  la polarisation à saturation à la température de blocage magnétostatique  
 $V$  le volume des grains

Le champ interne dépend du coefficient démagnétisant (1/3 pour une sphère) et de la contribution de tous les dipôles (c'est-à-dire le champ de Lorentz) :

$$H_i = \tau_{vol} \frac{J_s(T_{Bm})}{9\mu_0}$$

avec  $\tau_{vol}$  le taux volumique de métal

Ce qui donne, pour la température de blocage due aux interactions, pour des grains de diamètre  $D$  :

$$T_{Bm} = \frac{\pi \tau_{vol} D^3}{54 \mu_0 k_B} J_s^2(T_{Bm})$$

Pour le Fe<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>, l'application numérique donne  $T_{Bm} = 2060$  K. Cette valeur, plus élevée que la température de Curie, indique que le couplage magnétostatique empêchera les particules de devenir superparamagnétiques.

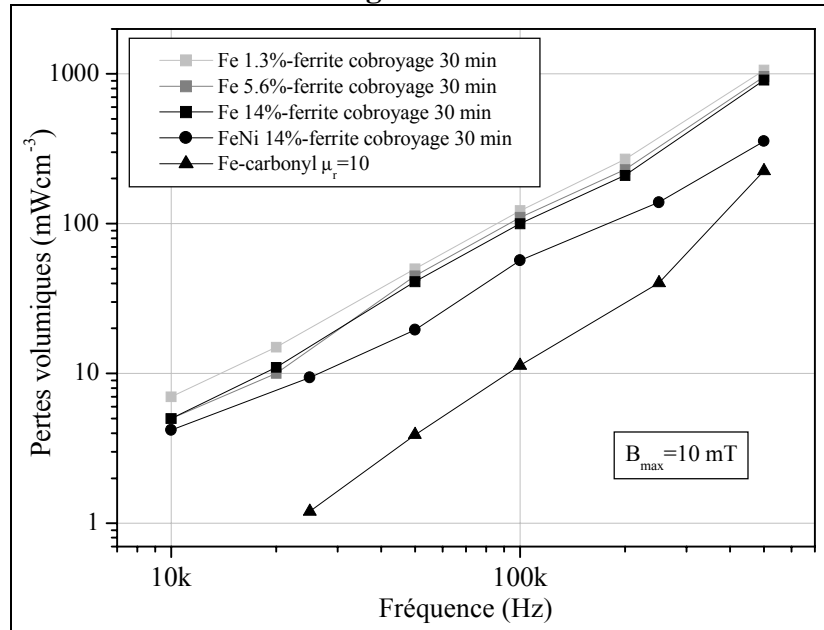
#### V.3.3.5. Pertes fer

Les pertes dans les composites au fer diminuent légèrement lorsque le taux de fer augmente et sont plus élevées que celles du composite contenant du FeNi.

Ces dernières sont elle-même plus élevées que celles du Fer-carbonyl de même perméabilité, mais leurs évolutions laisse penser que la tendance pourrait s'inverser pour des fréquences supérieure à 1 MHz.

Ces pertes élevées dans les composites sont principalement dues à la porosité résiduelle, et peuvent certainement être réduite de façon importante par une meilleure densification des matériaux.

figure V-31



**Pertes fer de différents composites, du ferrite initial et d'un fer-carbonyl de perméabilité proche**

### V.3.4. Conclusion

La figure V-32 représente les structures probables des différents composites, déterminées à partir des mesures d'aimantation spécifique à saturation ou en température, de la spectrométrie Mössbauer et de la diffraction des rayons X :

Le ferrite est constitué de particules, de 40 nm de diamètre moyen, séparées par un joint de grain de 3 à 4 nm, amagnétique ou magnétiquement dur. La porosité est de 25 % environ.

Dans le composite au FeNi, la couche d'oxyde séparant le ferrite et le permalloy est fine, et les grains sont relativement bien dispersés dans la matrice de ferrite.

Dans les composites contenant du fer nanométrique avec un taux initial de 7 et 14 %, les grains sont relativement bien dispersés, mais la réaction d'oxydoréduction entre le fer et le ferrite a fait apparaître un oxyde amagnétique autour des grains, dont l'épaisseur est au moins égale à celle du fer oxydé lors du frittage (cf Tableau V-7) plus celle de l'oxyde initial entourant les particules (2 à 3 nm). L'épaisseur de l'oxyde réduit est, quant à elle, difficile à évaluer.

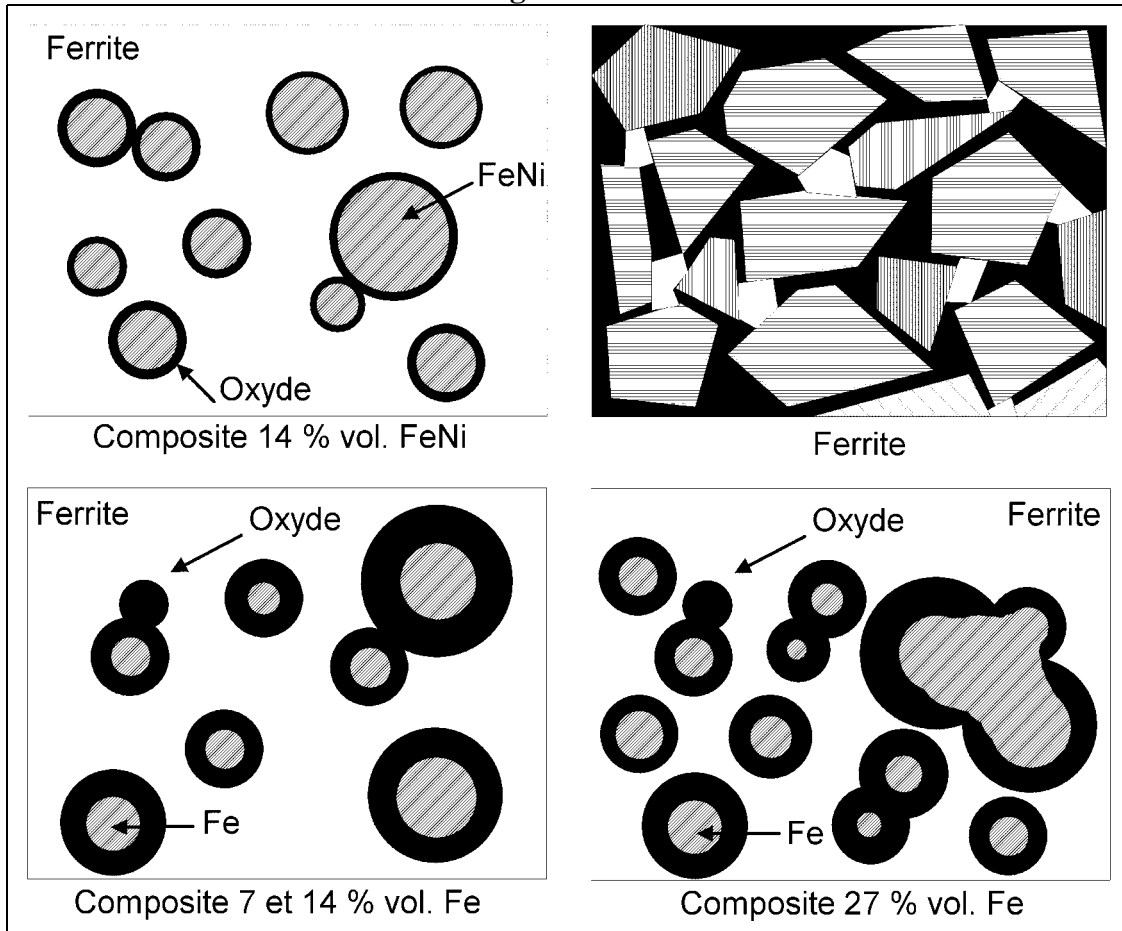
Dans le composite contenant initialement 27 % de fer nanométrique, la structure est identique, sauf qu'il existe des agrégats de fer, apparus lors de la phase de frittage, et dus à une mauvaise dispersion du fer nanométrique initial.

L'utilisation du fer nanométrique pour l'élaboration de composites constitués d'une matrice de ferrite MnZn n'est pas judicieuse. Plusieurs mesures (aimantation spécifique, spectroscopie Mössbauer) ont montré que le fer et le ferrite réagissaient, le premier pour s'oxyder et le second pour se réduire. Les propriétés magnétiques du composite en pâtissent alors.



Cette étude, que l'on peut qualifier de préliminaire, a tout de même permis de déterminer les conditions idéales d'élaboration d'un composite métal-oxyde, en ce qui concerne le temps de cobroyage et le taux de métal.

figure V-32



**Structures des différents composites métal-oxydes et du ferrite**

A partir de ces résultats, un composite  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$ -ferrite a été réalisé. Les mesures d'aimantation spécifique à saturation ont montré que la réaction d'oxydo-réduction entre ces deux produits est quasi-nulle. Le composite profite alors de la résistivité du ferrite, de l'aimantation importante du FeNi et de la taille nanométrique des grains de ce dernier. Les pertes sont ainsi faibles dans un tel composite.

Le problème de la porosité résiduelle dans la matrice de ferrite doit tout de même être traité, afin d'augmenter la perméabilité du composite. L'utilisation d'un ferrite à basse température de frittage semble être une voie prometteuse, tout comme le pressage à chaud, qui permet de densifier le matériau tout en conservant la taille nanométrique des grains, comme cela a été montré avec les métaux<sup>67</sup>. De plus, l'augmentation de la surface spécifique de la poudre de ferrite doit pouvoir être augmentée grâce à un broyage en milieu liquide (eau ou alcool), ce qui permettra une meilleure densification à même température de frittage.

## CONCLUSION

Plusieurs objectifs avaient été fixés au commencement de ce travail : élaborer un composite magnétique doux dont la structure est basée sur la dispersion de particules métalliques nanométriques dans une matrice résistive.

Pour profiter pleinement de la résistivité du ferrite, la dispersion des particules métalliques nanométriques est une nécessité. Nous avons montré, par différentes techniques de microscopie électronique, que la méthode de dispersion par cobroyage menait à de bons résultats pour des particules représentant 7 et 14 % volumique. Pour un taux de 27 %, les particules restent agglomérées. Il aurait fallu, pour les séparer, diminuer la taille des grains de ferrite de façon plus drastique, ce qui s'est révélé impossible par la méthode de broyage à sec.

Nous avons de plus démontré qu'il existait un temps de cobroyage optimal, représentant le meilleur compromis entre la dispersion des particules et la minimisation des contraintes introduites dans la poudre composite.

La dispersion sera, dans quelque temps, étudiée plus en détails grâce à la microscopie électronique en transmission, avec analyse en énergie du faisceau transmis, afin de cartographier chimiquement le matériau.

La réaction d'oxydoréduction entre le fer et le ferrite fait de ce premier un mauvais candidat à l'élaboration de composites. La diminution de l'aimantation spécifique à saturation due à l'oxyde formé (ferrite réduit et fer oxydé) s'ajoute à celle induite par le joint de grains, important, entre les particules de ferrite. De plus, les composites ne sont pas doux car les particules de fer ne sont pas suffisamment fines pour diminuer l'anisotropie effective du matériau selon le modèle de l'anisotropie aléatoire.

Le  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  semble plus inerte vis-à-vis de cette réaction d'oxydoréduction : l'aimantation spécifique à saturation des composites approche la valeur théorique, les propriétés magnétiques sont plus douces et les pertes plus faibles.

Le  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{75}$  permet d'élever l'aimantation spécifique à saturation du ferrite nanométrique de près de 25 % (et l'induction à saturation de 80 % grâce à l'augmentation de la densité). On peut toutefois espérer encore augmenter les capacités du composite par l'utilisation d'un alliage métallique de plus grande induction à saturation, comme le  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  par exemple.

Si le choix du FeNi résout une partie des problèmes posés par la phase métallique, l'amélioration des propriétés de la phase spinelle est une condition à remplir pour espérer atteindre des perméabilités relatives de quelques centaines d'unités.

Deux paramètres principaux doivent alors être réglés : le taux de contraintes introduites dans le matériau par le mode d'élaboration des poudres fines de ferrite, et la température de frittage qui ne doit pas dépasser 500°C pour éviter la croissance des grains métalliques.

On peut penser qu'un broyage plus doux, dans un liquide comme l'alcool par exemple, permettra de limiter les contraintes. Une autre alternative consiste à utiliser une poudre ultrafine de ferrite, élaborée par exemple par chimie douce, ce qui permettra de se dispenser de la phase de broyage.

Le broyage en phase liquide permet, de plus, de produire une poudre à plus grande surface spécifique. Il a toutefois été prévu, pour la poursuite de ce travail qui fait l'objet d'une proposition dans le cadre de l' Action Coordonnée Incitative 'nanostructures' du CNRS, d'utiliser un ferrite NiZnCu à basse température de frittage. En effet, l'utilisation d'un tel ferrite combinée avec la réduction de la taille des grains représente une voie sérieuse pour limiter la température de frittage du matériau.

Avec un ferrite NiZnCu d'une densité de 95%, on peut espérer atteindre une perméabilité de l'ordre de 100 à 200 avec une augmentation de l'induction à saturation, grâce au FeNi, de 20 ou 25 %. De plus, les pertes fer, dans un tel composite, devraient être très faible, si l'on s'en réfère aux pertes mesurées dans les composites élaborés avec le ferrite de MnZn.

Sur le plan instrumental, des améliorations doivent être prochainement apportées au VSM, principalement en ce qui concerne la température de fonctionnement. Le refroidissement de l'échantillon, grâce à l'utilisation d'azote liquide, ainsi que son chauffage par un flux d'air chaud permettront de mesurer son aimantation spécifique de 77 K à quelques centaines de degrés Celsius.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

A	Articles
OG	Ouvrage général
T	Thèse
DC	Documentation commerciale

- <sup>1</sup> P. BRISSONNEAU, Magnétisme et matériaux magnétiques (OG), Hermes, 1997
- <sup>2</sup> L. NEEL, Propriétés magnétiques des ferrites : ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, Annales de physique (A), n°3, pp 137-198, 1948
- <sup>3</sup> J. AGERON, Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés (T), Institut National de Polytechnique de Grenoble, Nov. 1999
- <sup>4</sup> C. KITTEL, Physique de l'état solide (OG), Dunod université, 1983
- <sup>5</sup> E.C. SNELLING, Soft ferrites. Properties and applications, Butterworths, 1988
- <sup>6</sup> R. LEBOURGEOIS, Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles, Techniques de l'ing., E 1760
- <sup>7</sup> J.M. DORLOT, J.P. BAÏLON, J. MASOUNAVE, Des matériaux (OG), Ed. de l'Ecole Polytechn. de Montréal, 1986
- <sup>8</sup> A. GLOBUS, P. DUPLEX, Influence de la structure granulaire sur la dispersion de la susceptibilité des ferrites, ICM, 1964
- <sup>9</sup> P. DEBYE, Polar Molecule (OG), Dover Publications, 1929
- <sup>10</sup> K.S. COLE, R.H. COLE, Dispersion and absorption in polymeric solids (A), J. Chem. Phys. , vol. 9, pp 341-351, 1941
- <sup>11</sup> D.W. DAVIDSON, R.H. COLE, Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol (A), in L.LANDAU and E. LIFSHITZ, PHYS Z der Soviet Union, vol 8, pp 153-169, 1935
- <sup>12</sup> P. LAURENT, Les matériaux magnétiques hétérogènes. Analyse des comportements. Rôle de l'effet démagnétisant (T), Université de Bretagne Occidentale, Dec 1994
- <sup>13</sup> E. Du TREMOLET De LACHEISSERIE, Magnétisme (OG), tome 2 : Matériaux et Applications, §17.3.2, 2000
- <sup>14</sup> THOMSON, Soft ferrites (DC)
- <sup>15</sup> Y. ZHOU, Elaboration de poudres métalliques ultra-fines par fusion en milieu cryogénique. Etudes des transformations structurales et du frittage (T), Université Paris 6, Jan 1990
- <sup>16</sup> O. DOMINGUEZ ESPINOS, Etude de la compaction et du frittage de poudres nanométriques de Fe et de Cu. Propriétés mécaniques de matériaux massifs à structure nanocristalline (T), Université Paris 11, Juil. 1996
- <sup>17</sup> R.M. GERMAN, Powder metallurgy science (OG), MPIF, 1994
- <sup>18</sup> G. HERZER, Nanocrystalline soft magnetic materials (A), Physica Scripta vol. T49, pp 307-314, 1993
- <sup>19</sup> G. BERTOTTI, Hysteresis in magnetism (OG), Academic Press, 1998

- <sup>20</sup> A. HERPIN, Théorie du magnétisme (OG), Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1968
- <sup>21</sup> G. HERZER, Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets (A), IEEE Trans. Mag. vol. 26 n°5, pp 1397-1402, Sept. 1990
- <sup>22</sup> C. KITTEL et J.K. GALT, Ferromagnetic domains (A), Solid State physics vol 3, pp 437-564, 1956
- <sup>23</sup> S. CHIKAZUMI, Physics of magnetism (OG), Krieger, 1964
- <sup>24</sup> E.P. WOHLFARTH, Ferromagnetic materials (OG), North-Holland, 1980
- <sup>25</sup> R. ALBEN, J.J. BECKER et M.C. CHI, Random anisotropy in amorphous ferromagnets (A), J. Appl. Phys. vol. 49 (3), pp1653-1658, Mai 1978
- <sup>26</sup> G. HERZER, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets (A), IEEE Trans. Mag. vol.25 n°5, pp 3327-3329, Sept. 1989
- <sup>27</sup> A. GLOBUS, Thèse, 1963
- <sup>28</sup> P.J. VAN DER ZAAG et al., The initial permeability of polycrystalline MnZn ferrites : The influence of domain and microstructure (A), J. Appl. Phys. Vol. 74 (6), pp 4085-4095, Sept. 93
- <sup>29</sup> J.L. SNOEK, Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s (A), Physica, vol 14 n°4, pp 207-217, 1948
- <sup>30</sup> A. GLOBUS, Comptes rendus de l'académie des sciences, tome 255, pp1709-1711, 8 oct. 1962
- <sup>31</sup> J. BIGOT, Preparation and properties of nanocrystalline powders obtained by cryogenic melting (A), Annales de chimie, vol.18 n°5-6, pp 369-378, 1993
- <sup>32</sup> D. ARCOS et al., Chemical homogeneity of nanocrystalline Zn-Mn spinel ferrites obtained by high-energy ball milling (A), Journal of Solid State Chemistry, vol. 141, pp 10-16, 1998
- <sup>33</sup> M. ABDELLAOUI, Transitions de phase sous chocs mécaniques : mécanosynthèse du système magnétiques Fe- Si (T), Université Paris 6, Juil. 1994
- <sup>34</sup> N. VIART et al., Microstructural and Magnetic properties of Fe/Cr-substituted ferrite composites (A), J Applied Physics (à paraître).
- <sup>35</sup> O. DOMINGUEZ et al., The relationship between consolidation behaviour and particul size in Fe nanometric powders, Scripta Metallurgica Et Meterialia (A), vol 32 n°1, pp 13-17, 1995
- <sup>36</sup> M. EUDIER, Fabrication des produits frittés, Techniques de l'ingénieur, M 864
- <sup>37</sup> D. BERNACHE-ASSOLANT, Chimie-physique du frittage (OG), Hermes, 1993
- <sup>38</sup> J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT, Métallurgie générale (OG), Masson, 1984
- <sup>39</sup> R. MORINEAU, M. PAULUS, Chart of Po<sub>2</sub> versus temperature and oxydation degree for Mn-Zn ferrites in the composition range : 50<Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><54 : 20<MnO<35 :11<ZnO<30 (mol%) (A), IEEE Trans.Mag., vol. 15 n°5, pp 1312-1314, 1975.
- <sup>40</sup> P.I. SLICK, Ferrites for non-microwave applications, chapitre 3 de la référence 10.

- <sup>41</sup> M. RAMESH et al., Effect of heat treatment on the microstructure and magnetic properties of polycrystalline MnZn ferrites (A), IEEE Trans. Mag. vol. 30 n°6, pp 4873-4874, Nov. 1994
- <sup>42</sup> J.I. LANGFORD, The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition (A), NIST Spec. Pub. 846, pp 110-126, Oct. 1992
- <sup>43</sup> B.C. BROOKES, W.F.L. DICK, Introduction to statistical method (OG), Heinemann, 1960
- <sup>44</sup> G. SAPORTA, Théories et méthodes de la statistique (OG), Technip, 1978
- <sup>45</sup> J. CHARPIN, B. RASNEUR, Mesures de surfaces spécifiques, Techniques de l'ingénieur, P 1045
- <sup>46</sup> J.P. EYMERY, J. TEILLET, Spectrométrie Mössbauer, Techniques de l'ingénieur, P 2600
- <sup>47</sup> J.P. EBERHART. Analyse structurale et chimique de la matière (OG), Dunod, 1989
- <sup>48</sup> S. FONER, Versatile and sensitive Vibrating – Sample Magnetometer (A), Review of scientific instrument, vol. 30 n°7, pp 548-557, Juin 1959
- <sup>49</sup> D.-X. CHEN, J. A. BRUG, Demagnetizing Factors for cylinders (A), IEEE Trans. Mag., Vol.27 n°4, Juil. 1991
- <sup>50</sup> T. MUTO, Y. TAKAGI, The theory of order-disorder transitions in alloys (A), Solid State Physics, n°1, 1955, pp 193-272
- <sup>51</sup> R. M. BOZORTH, Ferromagnetism (OR), IEEE Press, 1978
- <sup>52</sup> J. F. LÖFFLER et al., Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni. Role of grain size and trace oxides on the magnetic properties (A), Phys. Rev. B, vol 57 n°5, pp 2915-2924, Fev 1998
- <sup>53</sup> R. KALYANARAMAN et al., Synthesis and consolidation of iron nanopowders (A), Nanostructured materials, vol. 10 n°8, pp 1379-1392, 1998
- <sup>54</sup> S. GANGOPADHYAY et al., Magnetism in ultrafine Fe and Co particles (A), IEEE Trans. Mag., vol. 29, n°6, pp 2602-2607, Nov. 1993
- <sup>55</sup> J. C. SANCHEZ-LOPEZ et al., Preparation and thermal evolution of vapour-condensed nanocrystalline iron (A), Philosophical Magazine B, vol.76 n°4, pp 663-667, 1997
- <sup>56</sup> E.P. YELSUKOV et al., Structure, phase composition and magnetic characteristics of the nanocrystalline iron obtained by mechanical milling in heptane (A), Nanostructured Mat., vol. 12, pp 483-486, 1999
- <sup>57</sup> M. ROZMAN and M. DROFENIK, Sintering of nanosized MnZn ferrite powders (A) , Journal of american Ceramic Society, vol. 81 n°7, pp 1757-1764, 1998
- <sup>58</sup> S.H. CHEN et al., Effect of sintering parameters on Zn loss for preparation of high permeability MnZn ferrites (A), IEEE Trans. Mag., vol. 28 n°5, pp 2436-2438, sept.1992
- <sup>59</sup> J.J. SUH et al., Effect of oxydation degree on electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite (A), IEEE Trans. Mag., vol. 35 n° 5, pp 3448-3450, sept. 1999
- <sup>60</sup> M.T. JOHNSON and E.G. VISSER, A coherent model for the complex permeability in polycrystalline ferrites (A), IEEE Trans. Mag., vol. 26 n°5, sept. 1990

- <sup>61</sup> R. LEBOURGEOIS et al., Permeability mechanisms in high frequency polycrystalline ferrites (A) , JMMM, vol.160, pp 329-332, juil. 1996
- <sup>62</sup> O. MINOT, Approches physique, analytique et numérique du rôle des effets démagnétisants dans les milieux magnétiques hétérogènes (T), Université De Bretagne Occidentale, mars 1998
- <sup>63</sup> M. LE FLOC'H, A. CHEVALIER and J.L. MATTEI, The magnetic susceptibility in soft magnetic composite materials (A), J. Appl. Phys. IV, vol. 8, pp 355-358, 1998
- <sup>64</sup> J.L. MATTEI et al., Theoretical and experimental modelling of composites with oriented soft magnetic particles (A), JMMM, vol. 160, pp 23-24, juil. 1996
- <sup>65</sup> M. PAL et al., Preparation of nanocomposites containing iron and nickel-zinc ferrite (A), J. Mater. Res., vol. 15 n°3, pp 683-688, mars 2000
- <sup>66</sup> F. MAZALEYRAT and L.K. VARGA, Thermo-magnetic transition in two phases nanostructured materials (A) , IEEE Trans. Mag., Juil. 2001 (à paraître).
- <sup>67</sup> J. RAWERS, Comparison of attrition milled, nanostructured, powder-compaction techniques, Nanostructured Materials (A), vol.11 n°4, pp 513-522, 1999