



HAL
open science

Etude du ferrite NiZnCu nanostructuré produit par SPS : des propriétés physiques à la réalisation de composants monolithiques intégrés

Karim Zehani

► **To cite this version:**

Karim Zehani. Etude du ferrite NiZnCu nanostructuré produit par SPS : des propriétés physiques à la réalisation de composants monolithiques intégrés. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2011. Français. NNT : 2011DENS0062 . tel-00840216

HAL Id: tel-00840216

<https://theses.hal.science/tel-00840216>

Submitted on 2 Jul 2013

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.

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de DOCTEUR en
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

ETUDE DU FERRITE NiZnCu NANOSTRUCTURÉ PRODUIT PAR SPS : DES
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES À LA RÉALISATION DE COMPOSANTS MONOLITHIQUES
INTÉGRÉS.

présenté par
Monsieur **Karim ZEHANI**

Soutenue publiquement le 01/12/2011 devant un jury composé de :

<i>Rapporteurs</i>	Lotfi Bessais Thierry Lebey	Professeur d'université à l'UPEC Directeur de Recherches au CNRS
<i>Examineurs</i>	Richard Lebourgeois Patrick Queffelec	Ingénieur de recherche, Thales R&T Professeur d'université à Brest
<i>Invité</i>	Christian Regnault	Professeur d'université à l'UPEC
<i>Directeur de thèse</i>	Frédéric Mazaleyrat	Professeur d'université à l'ENS Cachan
<i>Co-encadrants de thèse</i>	Eric Labouré Vincent Loyau	Professeur d'université, Université Paris Sud Maître de conférence à l'ENS Cachan



Thèse réalisée au Laboratoire SATIE
Systèmes et applications des technologies
de l'information et de l'énergie
61, avenue du Président Wilson
94235 Cachan - Cedex

Web : <http://www.satie.ens-cachan.fr>

Sous la direction de Directeur 1 frederic.mazaleyrat@satie.ens-cachan.fr

Co-encadrement Encadrant 1 eric.laboure@lgep.supelec.fr
Encadrant 2 vincent.loyau@satie.ens-cachan.fr

Financement Allocation de recherche de l'ENS Cachan

**Etude du ferrite NiZnCu nanostructuré produit par SPS : des propriétés
physiques à la réalisation de composants monolithiques intégrés**

« à ma mère, à mon père, à mes
beaux parents, à ma tendre
femme, à mes frères, et à la
mémoire de mes grands
parents » "

(Karim Zehani)

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans la thématique « intégration de puissance ». Il porte sur l'étude des propriétés du matériau ferrite NiZnCu nanostructuré produit par SPS (frittage simple et réactif) et la réalisation de composants électromagnétiques monolithiques intégrés et leurs caractéristiques électriques.

Les objectifs fixés au début de la thèse ont été atteints. Nous avons montré que des ferrites nanostructurés ayant des bonnes propriétés peuvent être obtenues par SPS. Pour un frittage simple, les principales caractéristiques structurales, diélectriques et magnétiques ont été déterminées pour différentes températures et temps de densification. Ces échantillons frittés montrent qu'après une décarburation et des valeurs élevées de résistivité électrique, des faibles valeurs de la permittivité diélectrique, et des valeurs élevées de permabilité magnétique initiale et du facteur de mérite peuvent être obtenues et contrôlées par le temps et la température de frittage. La synthèse in-situ par SPS montrent aussi des propriétés similaires à celles obtenues par frittage simple. Nous avons aussi montré, pour des oxydes de départ de taille nanométrique, que les conditions de broyage et la synthèse in-situ par SPS permettent de concevoir des ferrites ayant des propriétés intéressantes avec des pertes constantes jusqu'à 3 MHz à 15 mT et jusqu'à une température voisine à 60 °C.

Les derniers objectifs ont été aussi atteints, l'ensemble des cofrittages des ferrites avec des matériaux conducteurs et diélectriques montrent qu'il est possible de réaliser des composants électromagnétiques monolithiques intégrés. Ces cofrittages montrent que la ferrite est compatible avec le cuivre, le titanate de barium et des bandes coulées de diélectriques. Des composants inductifs et des transformateurs intégrés ont été réalisés. Les caractéristiques fréquentielles des composants inductifs montrent que l'insertion du diélectrique augmente les performances du composant en réduisant les pertes et l'impact des courants de polarisation. Pour les transformateurs réalisés avec des diélectriques les résultats n'ont pas été satisfaisants. Seul un transformateur sans matériau diélectrique a pu être réalisé et testé et comme attendu, le coefficient de couplage entre le primaire et secondaire s'est avéré faible.

Mots clés : Spark Plasma Sintering (SPS), ferrites spinelles, ferrimagnétisme, synthèse in-situ par SPS, résistivité électrique, permittivité diélectrique, pertes diélectriques, perméabilité initiale statique, aimantation à saturation, champ coercitif, pertes totales, cofrittage SPS.

**Study of nanostructured NiCuZn
ferrite produced by SPS: physical
properties and fabrication of monolithic
integrated components**

Abstract

The work presented in this thesis is part of the theme «power integration». It covers the study of the nanostructured NiZnCu ferrite material sintered by SPS (simple and reactive sintering) and the realization of monolithic integrated components.

The objectives set for the thesis have been achieved. We have shown that nanostructured ferrites with good properties can be obtained by SPS. For a simple sintering, the principal structural, dielectric and magnetic characteristics were determined for different temperatures and densification duration. These sintered samples after decarburization exhibit high electrical resistivity, low dielectric permittivity, high initial magnetic permeability and merit factor. These characteristics can be controlled by sintering time and temperature. The in-situ synthesis by SPS also shows similar properties than those obtained by simple sintering. We have also shown that the starting from oxides of nanometric size, the milling conditions and the in-situ synthesis by SPS can lead to design ferrites with interesting properties with constant losses up to 3 MHz, at 15 mT and up to a temperature of 60 °C.

Other the last objectives were also achieved. The co-sintering of ferrites with conductives and dielectric materials show that is possible to produce monolithic integrated electromagnetic components. These experiments show that the co-sintering ferrite is compatible with copper, barrium titanate and dielectric green tape. Inductive components and transformers were designed and fabricated. The frequency characteristics of inductive components show that the insertion of a dielectric increases the performance of components. Indeed, with dielectric, losses are lower and there is less variation in series resistance and inductance with bias current. For transformers with a dielectric layer, the results aren't satisfactory because the dielectric between the primary and secondary melts, during the fabrication creating a short-circuit. The low values of the coupling coefficient and efficiency of the transformer fabricated without a dielectric were predictable because of the large leakage inductance associated with the presence of a magnetic layer between the two windings of the transformer.

Keywords: Spark Plasma Sintering (SPS), spinel ferrite, ferrimagnetism, in-situ synthesis by SPS, electrical resistivity, dielectric permittivity, dielectric losses, static initial permeability, saturation magnetization, coercitif field, total losses, co-sintering by SPS.

Remerciements

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan. Je tiens à remercier Monsieur Pascal Larzabal directeur du laboratoire de m'avoir accueilli dans ce laboratoire. Je tiens à remercier Monsieur François Costa, responsable de l'équipe Intégration de Puissance et Matériaux (IPEM), de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Un grand merci aux personnels administratifs, particulièrement à Mesdames Sophie Abriet, Beatrice Bacquet et Sandrine Bouissou et à Messieurs Dominique Bach et Radouane Harici.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Frédéric Mazaleyrat, Professeur à l'ENS Cachan, qui a assuré la direction de cette thèse, pour son encadrement de grande qualité, son enthousiasme, sa confiance, et à sa patience à toute épreuve envers moi. Auprès de lui, j'ai énormément appris et j'ai apprécié mon travail de thèse grâce aux nombreuses discussions qui m'ont permis de profiter de sa grande culture scientifique.

Je tiens à remercier Monsieur Eric Labouré, Professeur à l'université Paris Sud 11, qui a assuré la co-direction de cette thèse, pour son encadrement des trois années de thèse, sa disponibilité, et ses conseils de grande qualité. Je remercie également Monsieur Vincent Loyau, Maître de conférence à l'ENS Cachan, pour son encadrement de cette thèse, de sa perspicacité et de ses nombreux conseils.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance l'ensemble du jury de cette thèse : les rapporteurs, Messieurs Lotfi Bessais, Professeur d'université à l'UPEC et à Thierry Lebey, Directeur de recherche au CNRS, qui ont accepté de rapporter cette mémoire ; les examinateurs Messieurs Richard Lebourgeois, Ingénieur de recherche à Thalès R&T, et Patrick Queffelec, Professeur d'université de Brest, ; enfin à Monsieur , qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier tous les responsables de la plateforme IdF du Spark Plasma Sintering de l'ICMPE de Thiais : le responsables scientifiques dont ils ont as-

suré succesivement la responsabilité, Claude Godart, Directeur de recherche au CNRS à l'équipe Chimie Métallurgique des Terres Rares (CMTR) et Judith Monnier, Maître de Conférence à l'Université Paris Est de Créteil (UPEC) , de leurs grandes disponibilités et de leurs conseils pour le frittage SPS ; les responsables techniques, Benjamin Villeroy, ingénieur de recherche au CMTR et Fabrice Coutras, Technicien au CMTR, de m'avoir fait confiance et m'avoir laissé la carte blanche pour les manips SPS.

Je remercie vivement Madame Sandrine Tusseau-Nenez, ingénieur de recherche à l'équipe Métaux et Céramiques à Microstructures Contrôlées (MCMC) de Thiais et responsable de la plateforme « Technique communes d'Analyse et de Caractérisation », de ses conseils pour les analyses *RX* ainsi que de sa grande disponibilité.

Je remercie également Monsieur Oleksandr Pasko, chercheur au SATIE, de ses conseils pour le logiciel *Maud* d'analyse de diffraction de rayon *X*.

Je remercie Monsieur Martino Lobue, Chargé de recherche au CNRS à l'équipe IPPEM, pour sa grande culture scientifique et son humour.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Arnaud Brosseau, assistant ingénieur au laboratoire Photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) à l'ENS Cachan, pour ces conseils pour les analyses thermogravimétriques ainsi que de sa grande disponibilité.

Mes grands merci à Monsieur Bezaad Ahmadi, PostDoctorant à l'équipe IPPEM, pour toutes les discussions scientifiques qu'on a pu avoir pendant la dernière année de la thèse, ainsi que de sa grande gentillesse.

Merci à Monsieur Gérard Chaplier, Ingénieur de recherches au SATIE, de ses nombreuses discussions qui m'ont permis d'enrichir mes connaissances scientifiques.

Un grands merci à l'ensemble des thésards que j'ai côtoyé pendant ces trois années de thèse et un grand merci aux autres chercheurs des différentes équipes du Laboratoire SATIE que je n'ai pas eu la chance de connaître d'avantage.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	vii
Remerciements	ix
Table des matières	xi
Table des figures	xix
Liste des tableaux	xxvii
Introduction générale	1
Cadre général	1
Contexte et objectifs	2
Organisation de la thèse	2
Chapitre 1	5
1 Généralités des matériaux magnétiques	7
1.1 Origine du magnétisme	7
1.1.1 Physique du magnétisme à l'échelle atomique	7
1.1.2 Couplage spin orbite	8
1.2 Magnétisme des matériaux magnétiques	9
1.2.1 Matériaux diamagnétiques	9
1.2.2 Matériaux paramagnétiques :	10
1.2.3 Matériaux ferromagnétiques	11
1.2.4 Matériaux antiferromagnétiques	12
1.2.5 Matériaux ferrimagnétiques	12

1.3	Généralités des matériaux doux	12
1.3.1	Introduction : matériaux doux en génie électrique	12
1.3.2	Ferrites	13
1.3.2.1	Hexaferrites	13
1.3.2.2	Grenats	14
1.3.2.3	Spinelles	14
1.3.3	Propriétés générales des ferrites spinelles NiZnCu	14
1.3.3.1	Propriétés structurales	14
1.3.3.1.1	<i>a. Composition chimique</i>	14
1.3.3.1.2	<i>b. Structure cristalline</i>	15
1.3.3.1.2.1	<i>Ferrite normale :</i>	15
1.3.3.1.2.2	<i>Ferrite inverse :</i>	15
1.3.3.1.2.3	<i>Ferrite mixte :</i>	16
1.3.3.1.3	<i>c. Etude cristallographique :</i>	17
1.3.3.2	Propriétés diélectriques	19
1.3.3.2.1	<i>a. Résistivité électrique</i>	19
1.3.3.2.2	<i>b. Permittivité diélectrique</i>	20
1.3.3.3	Propriétés magnétiques statiques	20
1.3.3.3.1	<i>a. Perméabilité</i>	20
1.3.3.3.2	<i>b. Aimantation à saturation</i>	22
1.3.3.3.3	<i>c. Anisotropie magnétique</i>	24
1.3.3.3.3.1	<i>Anisotropie magnétocristalline</i>	24
1.3.3.3.3.2	<i>Anisotropie magnétoélastique</i>	24
1.3.3.3.4	<i>d. Variation thermique des propriétés magnétiques des ferrites :</i>	25
1.3.3.3.5	<i>e. Mécanismes d'aimantation :</i>	25
1.3.3.3.5.1	<i>Domaines et parois de domaines</i>	25
1.3.3.3.5.2	<i>Cycle d'hystérésis et mécanismes d'aimantation</i>	27
1.3.3.4	Propriétés magnétiques dynamiques	29
1.3.3.4.1	<i>a. Perméabilité initiale complexe</i>	29
1.3.3.4.2	<i>b. Mécanismes mis en jeu</i>	30
1.3.3.4.2.1	<i>Porosité</i>	31
1.3.3.4.2.2	<i>Taille de grain</i>	32
1.3.3.4.2.3	<i>Homogénéité</i>	33
1.3.3.4.2.4	<i>Influence du rapport Ni/Zn</i>	35
1.3.3.5	Perte magnétique totale	35
1.3.3.5.1	<i>a. Perte par hystérésis</i>	36
1.3.3.5.2	<i>b. Pertes par courant de Foucault</i>	37
1.3.3.5.3	<i>c. Pertes supplémentaires</i>	38

Chapitre 2	41
2 Procédés de fabrication et méthodes de caractérisation des ferrites NiZnCu	43
2.1 Procédés de fabrication du ferrite	43
2.1.1 Synthèse de la poudre de ferrite	43
2.1.1.1 Synthèse classique par voie solide	43
2.1.1.1.1 a. Matières premières	44
2.1.1.1.2 b. Broyage	44
2.1.1.1.3 c. Calcination ou chamotage	45
2.1.1.1.4 d. 2 ^{ème} broyage de la poudre chamottée	46
2.1.1.2 Synthèse par voie chimique	46
2.1.1.2.1 a. Synthèse par coprécipitation	47
2.1.1.2.2 b. Synthèse par Sol-gel	47
2.1.1.2.3 c. Synthèse par voie hydrothermale	48
2.1.2 Fabrication du ferrite massif	50
2.1.2.1 Frittage conventionnel	50
2.1.2.2 Frittage non conventionnel Spark Plasma Sintering	50
2.2 Méthodes de caractérisation	52
2.2.1 Caractérisations structurale	52
2.2.1.0.1 a. Diffraction de rayon X (X' Pert <i>PRO MPD</i> <i>PANalytical</i>)	52
2.2.1.0.2 Traitement des données	54
2.2.1.0.3 b. Microscope électronique à balayage (<i>MEB</i> , Hitachi S3200N)	55
2.2.1.0.4 c. Analyse thermogravimétrique (ATG)	57
2.2.1.0.5 Analyse thermogravimétrique magnétique (ATGM)	58
2.2.2 Caractérisations diélectrique	58
2.2.2.1 Mesure de la résistivité électrique	58
2.2.2.2 Mesure de permittivité diélectrique complexe	59
2.2.3 Caractérisations magnétique	60
2.2.3.1 Mesure du cycle d'hystérésis et de température de Curie avec le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, LakeShore 7400)	60
2.2.3.2 Mesure de la perméabilité initiale complexe	63
2.2.3.3 Mesure des pertes magnétiques totales	63
Bibliographie	67

Chapitre 3	69
3 Optimisation du procédé Spark Plasma Sintering pour le frittage du ferrite NiZnCu	71
3.1 Etat de l'art	71
3.2 Influence du frittage simple sur les propriétés du ferrite NiZnCu :Co . .	74
3.2.1 Synthèse de la poudre	74
3.2.2 Frittage de la poudre	74
3.2.3 Etude dilatométrique et densification	74
3.2.4 Etude des propriétés structurales	75
3.2.5 Etude des propriétés diélectriques	77
3.2.5.1 Résistivité électrique	79
3.2.5.2 Permittivité diélectrique complexe	80
3.2.6 Etude des propriétés magnétiques	82
3.2.6.1 Aimantation à saturation	82
3.2.6.2 Perméabilité initiale complexe	82
3.2.7 Conclusion	85
3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu	86
3.3.1 Comparaison entre frittage simple et frittage avec synthèse in-situ (frittage réactif) :	86
3.3.1.1 Synthèse	86
3.3.1.2 Etude dilatométrique et densification	87
3.3.1.3 Etude des propriétés Structurales	89
3.3.1.4 Etude des propriétés diélectriques	91
3.3.1.4.1 Résistivité électrique	91
3.3.1.4.2 Permittivité diélectrique complexe	93
3.3.1.5 Etude des propriétés magnétiques	94
3.3.1.5.1 Aimantation à saturation et champ coercitif . .	94
3.3.1.5.2 Perméabilité initiale complexe	95
3.3.1.6 Conclusion	97
3.3.2 Influence des conditions de broyage	97
3.3.2.1 Oxydes précurseurs	98
3.3.2.2 Composition étudiée	98
3.3.2.3 Densification et propriétés structurales	100
3.3.2.4 Estimation du paramètre de maille et de la taille des grains	100
3.3.2.5 Propriétés diélectriques	100
3.3.2.5.1 Résistivité électrique	102
3.3.2.5.2 Permittivité diélectrique	102
3.3.2.6 Propriétés magnétiques	103
3.3.2.6.1 Aimantation spécifique à saturation et perméabilité initiale	103

3.3.2.6.2	Pertes totales	104
3.3.2.7	Conclusion	105
3.3.3	Influence de la température sur les pertes totales	106
3.3.3.1	Dispositif de mesure	106
3.3.3.2	Résultats et discussion	107
3.3.3.3	Conclusion	110
Bibliographie		113
Chapitre 4		117
4	Etude du cofrittage des ferrites NiZnCu par le procédé Spark Plasma Sintering	119
4.1	Etat de l'art	120
4.2	Cofrittage ferrite / cuivre	123
4.2.1	Réalisation de pastilles des ferrites NiZnCu cofrittées avec le cuivre	123
4.2.2	Analyse EDS des pastilles cofrittées	124
4.2.3	Mesures diélectriques et magnétiques des pastilles cofrittées	126
4.2.3.1	Mesures diélectriques des pastilles cofrittées	126
4.3	Cofrittage Ferrite / SiO ₂	126
4.3.1	Réalisation et caractérisation diélectriques de pastilles de SiO ₂	126
4.3.1.1	Réalisation de pastille	126
4.3.1.2	Densification	127
4.3.1.3	Caractérisation diélectriques	127
4.3.2	Réalisation de pastilles (ferrite / SiO ₂ / ferrite) cofrittées	128
4.4	Cofrittage ferrite / BaTiO ₃	128
4.4.1	Réalisation et caractérisation diélectriques de pastilles de BaTiO ₃	129
4.4.1.1	Réalisation de pastilles de BaTiO ₃	129
4.4.1.2	Caractérisation diélectrique	130
4.4.2	Réalisation et caractérisation diélectriques de pastilles (ferrite / BaTiO ₃ / ferrite) cofrittées	130
4.4.2.1	Caractérisation diélectriques des pastilles cofrittées	131
4.4.2.1.1	En continu,	133
4.4.2.1.2	En HF,	133
4.4.2.2	Analyse EDS des pastilles cofrittées	134
4.4.3	Réalisation de pastilles (BaTiO ₃ / Cuivre / Ferrite) cofrittées	136
4.5	Cofrittage Ferrite / bandes coulées de diélectriques	136
4.5.1	Cofrittage Ferrite / DuPont	137
4.5.1.1	Caractéristiques du diélectrique DuPont 951	137
4.5.1.2	Réalisation de pastilles (ferrite / Dupont 951 / ferrite)	138
4.5.1.3	Caractérisation diélectriques de la pastille cofrittée	139

4.5.1.4	Analyse EDS des pastilles cofrittées	140
4.5.2	Cofrittage ferrite / ESL ElectScience	140
4.5.2.1	Réalisation d'une pastille Ferrite / ESL 41110 et ferrite / ESL 41110 T	142
4.5.2.2	Caractérisations diélectriques des pastilles cofrittées . . .	142
4.5.2.3	Analyse EDS des pastilles cofrittées	143
4.6	Conclusion	144
Bibliographie		147
Chapitre 5		149
5	Réalisation de composants électromagnétiques monolithiques avec le procédé Spark Plasma Sintering pour des applications en électronique de puissance HF.	151
5.1	Réalisation de tores	151
5.1.1	Structure des moules utilisés	152
5.1.2	Fabrication de tores de ferrite	153
5.1.3	Caractérisation magnétiques des tores	154
5.1.3.1	Perméabilité magnétique complexe	155
5.1.3.2	Pertes magnétiques totales	156
5.2	Choix de la structure des inductances intégrés	156
5.2.1	Choix de la Structure des inductances cofrittées	158
5.2.1.1	Structure 1	158
5.2.1.2	Structure 2	159
5.2.1.3	Caractérisations électriques des deux types de structures	159
5.3	Réalisation et tests d'une inductance spirale	162
5.3.1	Fabrication de la spirale planaire en cuivre	163
5.3.2	Caractérisation électriques de la spirale planaire en cuivre dans l'air	163
5.4	Réalisation et simulation par élément finis d'une inductance cofrittée . .	166
5.4.1	Induction sans diélectrique (spirale noyée)	166
5.4.2	Réalisation d'inductance avec diélectrique	170
5.4.3	Caractérisation électriques des inductances cofrittées	172
5.4.3.1	<i>Caractérisation fréquentielle en petits signaux</i>	172
5.4.3.2	Caractérisation fréquentielle petits signaux en mode polarisé	174
5.4.3.3	<i>Caractérisation fréquentielle en grands signaux</i>	177
5.5	Transformateurs cofrittées	181
5.5.1	Structure et fabrication des transformateurs	181
5.5.2	Caractérisation électriques du transformateur cofritté « Transfo 1 »	184
5.6	Conclusion	185

Bibliographie	187
Conclusion et perspectives	189
Rappel des objectifs	189
Bilan des travaux effectués	189
Apports, limites et perspectives	191
Annexes	193
A Caractéristiques du DuPont 951	195
B Caractéristiques du ESL 41110	199
C Caractéristiques du ESL 41110-T	203
D Découpe chimique utilisé chez <i>Chimicmetal</i>	207
E Caractérisation fréquentielle en grands signaux	209

Table des figures

1.2.1	Disposition des dipôles dans un matériau paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.	10
1.2.2	Comportement thermique des matériaux ferromagnétiques : à gauche, la courbe de comportement ferromagnétique, qui décrit l'évolution de la polarisation spontanée, à droite la courbe de comportement paramagnétique décrivant l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique. Et T_C constitue la température de transition magnétique (température de <i>Curie</i>) [Leb06].	11
1.2.3	Comportements thermiques des matériaux ferrimagnétiques [Leb06].	13
1.3.1	Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitielles tétraédrique et octaédrique [Amm07].	16
1.3.2	Spectre de diffraction X et indexation des raies d'un ferrite spinelle ($\lambda_{Cu} = 0.1, 78897$ nm) [Luc10].	18
1.3.3	Courbe de dispersion de la permittivité en fonction de la fréquence pour un ferrite NiZnCu [Wal64].	21
1.3.4	Angle entre les différentes paires d'ions dans une structure spinelle (A et B correspondent aux atomes dans les sites tétraédrique et octaédrique respectivement).	23
1.3.5	Aimantation à saturation en fonction de la température pour le ferrite $Ni_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ [Smi61].	26
1.3.6	Domaines Magnétiques et Parois de Bloch d'un matériau ferromagnétique.	27
1.3.7	Courbe d'induction \vec{B} en fonction de \vec{H} , élimination progressive des parois de <i>Block</i> du domaine de <i>Weiss</i>	28
1.3.8	Courbe d'induction B en fonction de H, élimination progressive des parois de <i>Bloch</i> du domaine de <i>Weiss</i>	29
1.3.9	Spectre en fonction de la fréquence d'une série de ferrite de nickel polycristallins pour différentes densités [Glo62].	31
1.3.10	Spectres en fonction de la fréquence d'une série de ferrite de nickel polycristallins pour différentes tailles de grains [Glo62].	32
1.3.11	Déplacement de parois selon le modèle de Globus.	33
1.3.12	Comparaison entre le caractère d'un spectre de perméabilité complexe et l'homogénéité de la structure granulaire : ^a structure granulaire homogène ayant un caractère relaxant. ^b structure granulaire hétérogène ayant un caractère résonant [Glo62].	34

TABLE DES FIGURES

1.3.13	Micrographie (à gauche) et spectre de perméabilité (à droite) d'un ferrite NiCuZn fritté à 935 °C pendant 2h sous air d'un ferrite de structure granulaire homogène [Luc10, Luc11].	34
1.3.14	Micrographie (à gauche) et spectre de perméabilité (à droite) d'un ferrite MnZn commercial de structure granulaire hétérogène [Ali11].	35
1.3.15	Spectres de perméabilité complexe de ferrite de nickel- zinc $Ni_{\delta}Zn_{1-\delta}Fe_2O_4$ polycristallins pour différentes valeurs de δ	36
1.3.16	Pertes par hystérésis.	37
2.1.1	Principales étapes de synthèse de la poudre de ferrite.	44
2.1.2	Photographie du broyeur planétaire (pulverisette 7 Fritsch).	45
2.1.3	Cycle thermique employé pour la calcination d'une poudre de ferrite.	46
2.1.4	Architecture de l'autoclave.	49
2.1.5	Cycle thermique utilisé pendant le frittage conventionnel.	51
2.1.6	Procédé Spark Plasma Sintering (SPS, nommé frittage flash).	52
2.1.7	Principales étapes de fabrication du ferrite via le procédé Spark Plasma Sintering.	53
2.2.1	Diffractomètre de rayon X.	53
2.2.2	Photographie du Microscope électronique à balayage.	56
2.2.3	Photographie de l'appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG).	57
2.2.4	Photographie du banc de mesure de la résistivité électrique.	58
2.2.5	Photographie du banc de mesure de la permittivité diélectrique : basse fréquence (à gauche), et haute fréquence (à droite).	59
2.2.6	Photographie du magnétomètre à échantillon vibrant permettant de déterminer les paramètres magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, température de Curie...).	61
2.2.7	Photographie du banc de mesure de la perméabilité complexe à haute fréquence.	63
2.2.8	Schéma représentatif du principe de la méthode de mesure des pertes totales magnétiques.	65
3.1.1	Matériaux mis en forme par SPS [Est06].	72
3.2.1	Courbe de dilatométrie du ferrite $Ni_{0.195}Cu_{0.2}Zn_{0.599}Co_{0.006}Fe_2O_4$ fritté par SPS à différentes températures et pour différents temps de frittage : (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min et (f) densité relative « mesuré par la méthode d'Archimède »	76
3.2.2	Diffractogrammes de rayon X du ferrite $Ni_{0.195}Cu_{0.2}Zn_{0.599}Co_{0.006}Fe_2O_4$ fritté par le procédé Spark Plasma Sintering pendant 0 min pour différentes températures.	77
3.2.3	Diffractogrammes de rayon X du ferrite $Ni_{0.195}Cu_{0.2}Zn_{0.599}Co_{0.006}Fe_2O_4$ fritté par le procédé Spark Plasma Sintering pendant 0 min à 650 °C affiné par la méthode Rietveld.	78
3.2.4	Taille de grain en fonction de la température de frittage pour différent temps de frittage déterminé après un affinement par Rietveld des diffractogrammes.	78

3.2.5	Résistivité électrique du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté à différentes température pendant 5, 10 et 15 min.	79
3.2.6	Courbes de permittivité diélectrique en fonction de la fréquence du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté à différentes température pour différents temps de frittage : 5 min (carré), 10 min (cercle) et 15 min (triangle) via le procédé Spark Plasma Sintering.	81
3.2.7	Mesure de la permittivité diélectrique à basse et haute fréquence du ferrite fritté à 800 °C pendant 15 min (figure à gauche) et schéma expliquant le phénomène de la barrière interne du condensateur (IBLC, à droite).	82
3.2.8	Diagramme d'Argand du ferrite fritté à 800 °C pendant 15 min sous une pression de 50 MPa et sous argon.	83
3.2.9	Courbes de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté à différentes température pour différents temps de frittage, 5 min (carré), 10 min (cercle) et 15 min (triangle), par le procédé Spark Plasma Sintering.	84
3.2.10	Facteur de mérite en fonction de la température de frittage du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pour différents temps de frittage : 5 min (carré), 10 min (cercle) et 15 min (triangle).	85
3.3.1	Courbe de dilatométrie du ferrite $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par frittage réactif et simple via le procédé Spark Plasma Sintering.	88
3.3.2	Diffractionogrammes de rayon X du ferrite $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par frittage réactif et simple via le procédé Spark Plasma Sintering.	90
3.3.3	Résistivité électrique en fonction de la température de réaction du ferrite $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par frittage réactif à 700 °C (au dessus), résistivité obtenue par frittage simple et réactif à différente température avec une température de réaction fixé à 580 °C (en dessous).	92
3.3.4	Partie réelle de la permittivité diélectrique complexe du ferrite $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par frittage simple et réactif avant et après décarburation.	93
3.3.5	Aimantation à saturation et champ coercitif pour un frittage simple et réactif : en fonction de la température de réaction (au dessus) et en fonction de la température de frittage (en dessous).	95
3.3.6	Spectres de perméabilité initiale en fonction de la fréquence pour les différents échantillons frittés par FR et FD.	96
3.3.7	Micrographies observées au Microscope Electronique à Balayage des oxydes précurseurs utilisés.	99
3.3.8	Diffractionogrammes de rayon X des échantillons broyé à différentes vitesses de broyage (a) pendant 15 min et (b) pendant 30 min et fritté sous SPS par frittage réactif sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	101
3.3.9	Résistivité électrique des différents échantillons broyé à différentes vitesse et temps de broyage et fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	103
3.3.10	Pertes totales des différents échantillons broyés et fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon et une pression uni-axiale de 50 MPa.	105

TABLE DES FIGURES

3.3.11 Photographie du dispositif de mesure des pertes totales en fonction de la température (à gauche), et photographie de la sonde active (à droite).	107
3.3.12 Pertes magnétiques totales en fonction de la fréquence mesurés à 15 et 25 mT; et à 40 et 80 °C (à gauche), et cycles de Rayleigh mesurés à 500 kHz pour différentes températures (à droite).	108
3.3.13 Courbes de la perméabilité réversible (μ_1), irréversible (ηH_m) identifiées et de la perméabilité d'amplitude mesurées (B_m/H_m) à 500 kHz pour différentes températures.	109
3.3.14 Courbes de la perméabilité réversible (μ_1), irréversible (ηH_m) identifiées et de la perméabilité d'amplitude mesurées (B_m/H_m) à 200 kHz pour différentes densité de flux magnétique.	110
3.3.15 Pertes totales pour différentes fréquences et différentes températures.	111
4.1.1 Inductance fabriqué par la technologie LTCC.	120
4.1.2 Micro-inductances cofrittées (à gauche), et micrographie MEB d'une coupe d'inductance (à droite) [Top05].	121
4.1.3 Micrographie observée au MEB d'un cofrittage ferrite/ Al_2O_3 [Hsu08].	122
4.1.4 Photographies d'un cofrittage ferrite / DuPont 951 à 900 °C pendant 2 heures sous air.	122
4.1.5 Photographies d'une inductance et d'un transformateur cofrittées [Luc10].	123
4.2.1 Micrographies MEB d'un ferrite NiZnCu cofritté avec du cuivre à 700 °C (à gauche) et 850 °C (à droite).	124
4.2.2 Micrographies MEB et analyse EDS de l'interface ferrite / cuivre cofritté à 700 °C (au dessus) et à 850 °C (en dessous).	125
4.3.1 Courbe dilatométrique et photographie de SiO_2 fritté par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon à partir d'une poudre brute non calcinée.	127
4.3.2 Schéma de la structure cofritté et photographies d'un cofrittage ferrite / SiO_2 par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon neutre et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.	128
4.4.1 Courbe dilatométrique et photographie de $BaTiO_3$ fritté par Spark Plasma Sintering à partir d'une poudre de Sigma Aldrich.	129
4.4.2 Schéma de la structure cofritté et photographie d'un ensemble ferrite / $BaTiO_3$ fritté par SPS à 800 °C pendant 5 min sous une pression uniaxiale de 50 MPa et sous argon.	131
4.4.3 Schéma électrique équivalent de la pastille cofrittée.	132
4.4.4 Micrographie MEB de l'interface $BaTiO_3$ / ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	135
4.4.5 Analyse EDS de l'interface $BaTiO_3$ / ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	135
4.4.6 Micrographie MEB de l'interface $BaTiO_3$ / cuivre / ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	136
4.4.7 Analyse EDS de l'interface $BaTiO_3$ / cuivre / ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	137
4.5.1 Photographies de deux bandes coulées de DuPont 951.	138

4.5.2	Photographie de la pièce cofrittée à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.	139
4.5.3	Micrographie de l'interface ferrite / DuPont 951 observée au Microscopie Electronique à Balayage.	140
4.5.4	Analyse EDS de l'interface ferrite / DuPont.	141
4.5.5	Diffractogrammes des rayons X du matériau ESL 41110 fritté à 850 °C [Luc10].	141
4.5.6	Photographies des pastilles Ferrite / ESL 41110 / Ferrite (à gauche) et Ferrite / ESL 41110 T / Ferrite (à droites) cofrittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	142
4.5.7	Micrographies observées au Microscopie Electronique à Balayage des interfaces Ferrite / ESL 41110 (à gauche) et Ferrite / ESL 41110 T (à droite).	143
4.5.8	Analyse EDS des interfaces Ferrite / ESL 41110 (au dessus) et Ferrite / ESL 41110 T (en dessous).	145
5.1.1	Structures de moules utilisés pour la réalisation de tores de ferrite NiZnCu.	152
5.1.2	Photographie de tores de ferrite fritté par SPS dans un moule totalement en graphite (à gauche), et photographie d'un moule totalement en inox après un frittage SPS (à droite).	153
5.1.3	Photographies de tores de ferrite fritté par SPS en utilisant le troisième moule (Graphite + Inox).	154
5.1.4	Comparaison des spectres de perméabilités complexes de tores de ferrite réalisé par SPS et de pastilles de ferrite frittées par SPS et percées.	155
5.1.5	Mesures de pertes totales en fonction de la fréquence à 25 mT.	156
5.2.1	Photographie de micro-inductances MLF fabriqués par TDK.	157
5.2.2	Photographies d'une inductance avec un solénoïde en Cu (à gauche) et avec une spirale planaire en Cu (à droite).	158
5.2.3	Photographie d'une inductance cofrittée à base d'un solénoïde en cuivre (à gauche) et micrographie d'une coupe de l'inductance (à droite).	159
5.2.4	Photographie d'une inductance à base d'une spirale planaire circulaire en fil de cuivre.	160
5.2.5	Comparaison de spectres d'inductances des deux types de structures d'inductances intégrées.	161
5.2.6	Comparaison entre les mesures de résistance série R_s pour les deux types de structures.	161
5.2.7	Comparaison entre les mesures de facteurs de qualité Q pour les deux types de structures.	162
5.3.1	Schéma d'une spirale planaire circulaire.	163
5.3.2	Photographie des spirales planaires de forme circulaire fabriquées par découpe chimique chez <i>Chimicmetal</i>	164
5.3.3	Comportement fréquentiel de l'inductance L_s de la spirale planaire en cuivre.	164
5.3.4	Comportement fréquentiel de la résistance R_s de la spirale planaire en cuivre.	165
5.4.1	Photographie de l'inductance cofrittée par le procédé Spark Plasma Sintering à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.	167

TABLE DES FIGURES

5.4.2	Mesure d'inductance série entre 100 kHz et 300 MHz de l'inductance cofrittée et comparaison avec l'inductance simulée par éléments finis (<i>Comsol</i>).	168
5.4.3	Structure géométrique et structure maillée de l'inductance cofrittée.	169
5.4.4	Modèle simulé par éléments finis de l'inductance cofrittée.	170
5.4.5	Schémas des inductances monolithiques intégrées (vue de coupe).	171
5.4.6	Photographies des inductances cofrittées par SPS à 800 °C sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	172
5.4.7	Comparaison de l'inductance série L_s des inductances cofrittées pour un courant de polarisation I_{DC} nul.	173
5.4.8	Comparaison de la résistance série R_s des différentes inductances cofrittées pour un courant de polarisation I_{DC} nul.	174
5.4.9	Superposition des courbes de mesure d'inductance série L_s des composants inductifs pour différents courant de polarisation I_{DC}	175
5.4.10	Superposition des courbes de mesure d'inductance série L_s des composants inductifs pour une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 10 MHz et pour différents courant de polarisation I_{DC}	176
5.4.11	Superposition des courbes de mesure de la résistance série R_s des composants inductifs pour une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 10 MHz et pour différents courant de polarisation I_{DC}	177
5.4.12	Photographie du dispositif de caractérisation fréquentielle en amplitude.	178
5.4.13	Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 1 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.	179
5.4.14	Comparaison des courbes de mesures à 1 MHz de l'inductance série entre les différents composants réalisés, la résistance série et le facteur de mérite pour différents courants injectés.	180
5.5.1	Schémas de structures de transformateurs sans diélectrique (à gauche) et avec diélectrique (à droite).	182
5.5.2	Photographies des différents transformateurs cofrittés par SPS à 800 °C, sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	183
5.5.3	Micrographie MEB de la découpe du transformateur 2.	184
5.5.4	Courbes de l'inductance magnétisante au primaire, de l'inductance à vide du secondaire, de l'inductance mutuelle et du coefficient de couplage pour différents courants d'excitation.	185
5.6.1	Structures d'un coupleur intégré (gauche) et d'un flitre LC (à droite).	192
E.1	Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 2 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.	210

E.2	Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 3 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.	211
E.3	Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 4 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.	212

Liste des tableaux

1.2	Répartition des électrons 3d et 4s du fer, du nickel et du cobalt et détermination du moment [Leb06].	9
1.3	Distribution Cationique, Structure, Paramètre de maille, masse molaire, et densité pour quelques ferrites spinelles [Smi61].	17
3.1	Traitement thermique et densité relative des différents échantillons frittés sous SPS par frittage in-situ et frittage simple.	87
3.2	Facteur de confiance pondérés, paramètre de maille et taille de grain des différents échantillons fritté sous SPS par frittage réactif et frittage simple.	89
3.3	Valeurs de surface spécifiques des oxydes précurseurs.	98
3.4	Conditions de broyage et densité relative des différents échantillons fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon neutre à une pression uni-axiale voisine de 50 MPa.	99
3.5	Facteur de fiabilité <i>R-Bragg</i> (R_B), paramètre de maille et taille de grain des différents échantillons broyé à différents vitesse et temps de broyage et fritté sous SPS par frittage réactif sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.	102
3.6	Partie réelle de la permittivité diélectrique et l'angle de pertes à 1 MHz des différents échantillons fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon.	104
3.7	Aimantation spécifique à saturation mesuré au VSM à 1.5 T et perméabilité initiale statique mesuré à 100 kHz.	104
4.1	Propriétés diélectriques des pastilles ferrite/Cu/ferrite cofritté à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.	126
4.2	Propriétés diélectriques des pastilles de SiO ₂ frittés par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.	128
4.3	Propriétés diélectriques des pastilles de BaTiO ₃ frittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.	130
4.4	Propriétés diélectriques de la pastille Ferrite / BaTiO ₃ cofrittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon neutre et sous une pression uniaxiale de 50 MPa, ainsi que du ferrite seul.	131
4.5	Comparaison entre les propriétés diélectriques mesurées et calculées de la pastille cofrittée.	134

LISTE DES TABLEAUX

4.6	Caractéristiques diélectriques d'une bande coulée « DuPont 951 » fritté à 850 °C pendant 15 min (donnée par le fabricant, annexe), du ferrite frittée et de la pastille cofrittée.	139
4.7	Caractéristiques diélectriques de la pastille ferrite NiCuZn cofritté avec une bande coulée ESL 41110 à 800 °C pendant 5 min sous Argon.	143
5.1	Conditions de frittage et dimensions des différents échantillons frittés sous forme torique via le procédé SPS sous argon neutre.	154
5.2	Dimensions de la spirale planaire en cuivre de forme circulaire (D_{int} et D_{ext} représentent le diamètre intérieur et extérieur respectivement, d est la distance entre chaque spire, h est la largeur de la spire et e est l'épaisseur de la spirale).	163
5.3	Caractéristiques magnétiques et diélectriques du ferrite utilisé dans l'inductance cofrittée.	166
5.4	Dimensions des inductances après cofrittage et reprise de contacte.	171

Introduction générale

Cadre général

Depuis le milieu des années 90, une véritable explosion du développement et de la mise en vente sur le marché de nouveaux appareils d'électronique de puissance et de télécommunications a été déclenchée. Depuis, de nouvelles recherches en électronique de puissance se sont concentrées sur la miniaturisation des cartes électroniques de ces systèmes en particulier sur la diminution des tailles des composants actifs et passifs.

On utilise souvent dans ces derniers des matériaux magnétiques doux, en particulier les ferrites de la famille spinelle. Ces ferrites présentent beaucoup d'intérêt en raison de leur comportement magnétique qui peut être adapté aux applications liées à l'électronique de puissance dans une bande de radiofréquences qui s'étend de 300 kHz à 3 MHz, qu'on appelle souvent moyenne fréquence (MF). Ils peuvent également être utilisés en hyperfréquences (HF) dans une bande comprise entre 3 MHz et 3 GHz.

Le ferrite Nickel-Zinc-Cuivre fabriqué par frittage conventionnel à 950 °C pendant quelques heures présente de bonnes performances jusqu'à quelques centaines de MHz, grâce à une résistivité électrique élevée. Cette température est trop élevée pour un cofrittage avec des métaux puisqu'on se rapproche de leurs températures de fusion (d'où risque de diffusion des métaux dans le ferrite). Le cofrittage conventionnel n'est possible qu'avec les métaux nobles (Pd ou Ar-Pd voire Ag), mais ces derniers sont trop coûteux pour la fabrication des composants.

Contexte et objectifs

Le projet de la thèse s'inscrit dans la thématique « intégration de puissance » prioritaire pour l'équipe IPEM du laboratoire SATIE dans le cadre du GIS 3DPHI piloté par le laboratoire LAPLACE de toulouse, qui fédère toutes les activités d'intégration en électronique de puissance en France. Dans ce GIS, où SATIE est fortement impliqué, en tant que principal opérateur dans le domaine des composants magnétiques et fait office de plateforme secondaire pour la caractérisation magnétique. De plus, cette activité est un axe majeur de l'équipe commune IPEM/ISHAMS (LGEP) au sein de SPEE labs.

C'est dans ce contexte que les travaux de cette thèse se situent. L'objectif est de réaliser ces composants en utilisant le procédé non conventionnel Spark Plasma Sintering (SPS) nommé souvent frittage flash. C'est une méthode de frittage très novatrice pour les ferrites.

Le frittage conventionnel est un procédé de fabrication industriel déjà utilisée dans de nombreux domaines depuis très longtemps (le plus ancien étant la poterie et de nos jours la plupart des céramiques sont réalisées par frittage). Il consiste à agglomérer des poudres de matériaux en les chauffant en dessous de leur température de fusion. Les grains de matière sont ainsi soudés entre eux assurant la cohésion du matériau. Le tout est réalisé dans une matrice qui donne à la pièce sa forme.

Le frittage SPS diffère du frittage conventionnel au travers de la méthode et du temps de chauffe. Ici le contrôle de la température est réalisé par effet joule avec un temps de chauffe relativement court (30 min au maximum) contrairement au frittage conventionnel qui dure 24h environ.

Organisation de la thèse

Dans cette optique, les travaux de cette thèse reposent sur deux axes :

- l'étude des propriétés du ferrite spinelle NiZnCu fritté par le procédé Spark Plasma Sintering,
- le cofrittage du ferrite NiZnCu et la réalisation de composants électromagnétiques monolithiques intégrés par le procédé SPS.

Cette thèse comporte cinq chapitres. Le premier chapitre détaillera quelques principes de base de la physique. Il présente l'origine du magnétisme, les différents comportements magnétiques que les matériaux peuvent avoir, et les généralités sur les matériaux magnétiques doux en particulier sur les ferrites NiZnCu

Le second chapitre présentera tous les moyens expérimentaux mis en oeuvre pour la fabrication, les caractérisations structurales, diélectriques et magnétiques des ferrites NiZnCu.

La première partie du troisième chapitre est dédiée à un état de l'art du procédé SPS et des matériaux doux et durs frittés par cette technique. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'influence de la température et du temps de frittage SPS sur les propriétés du ferrite NiZnCu :Co. La dernière partie sera consacrée à l'influence du frittage réactif SPS sur les propriétés du ferrite NiZnCu.

La première partie du quatrième chapitre sera consacrée à un état de l'art sur les différents cofrittage qui ont pu être réalisés jusqu'à ce jour, en vue de réaliser des composants intégrés. La seconde sera dédiée à l'étude du cofrittage par SPS des ferrites NiZnCu avec un matériau conducteur comme le cuivre et avec des diélectriques de forte et faible permittivité.

Enfin la dernière partie du dernier chapitre fera l'objet de fabrication de noyaux magnétiques de forme torique par SPS, tandis que la seconde sera dédiée à la réalisation des composants passifs monolithiques intégrés ainsi qu'à leurs caractérisations électriques fréquentielles en petits et grands signaux.

Chapitre 1

Chapitre 1

Généralités des matériaux magnétiques

Cette thèse est basée à l'étude d'une matière qui touche diverses applications, donc il est utile de présenter quelques principes de base de la physique afin d'appréhender les propriétés des matériaux étudiés dans les chapitres suivants.

1.1 Origine du magnétisme

L'histoire des matériaux magnétiques a commencé dans une des îles grecques aux environs 600 ans avant notre ère. Le premier oxyde découvert à cette époque est la magnétite « Fe_3O_4 », il a été trouvé par Thalès de Millet dans une pierre nommée «Magnésie». A cet époque, les grecs connaissaient déjà la propriété spéciale de s'orienter dans une direction particulière lorsqu'elle était librement suspendu, mais il n'y avait pas d'application particulière. C'est qu'au milieu du 12^{ème} siècle, que les chinois l'ont utilisée comme aiguille dans une boussole et au début du 19^{ème} siècle que Faraday a établi la théorie de l'électromagnétisme, et que Weber a utilisé ces résultats pour établir la théorie du «magnétisme» à l'échelle atomique [Wal64].

1.1.1 Physique du magnétisme à l'échelle atomique

Le moment magnétique atomique résulte d'un mouvement d'électrons autour d'un atome. On considère dans cette configuration que la trajectoire de l'électron est assimilée à un courant circulant dans une spire, où les moments orbitaux et cinétique associés à ce dernier sont proportionnelles entre eux. Donc dans un atome, le moment magnétique

orbital est multiplié par le magnéton de Bohr qui est défini par :

$$\mu_B = \frac{h.e}{4.\pi.m_e} \quad (1.1.1)$$

Avec

- h est la constante de Planck (égale à $6.53 \cdot 10^{-34}$),
- e est la charge de l'électron et égale à $1.619 \cdot 10^{-19}$ C,
- et m_e est la masse de l'électron (égale à $9.11 \cdot 10^{-31}$ kg).

On peut compléter cette configuration avec la rotation de l'électron sur lui-même, qui correspond à un ajout de moments cinétique et magnétique de spin (qui sont aussi proportionnels entre eux).

1.1.2 Couplage spin orbite

On peut introduire le couplage spin orbite en introduisant le nombre quantique J , qui a pour des valeurs comprise entre $L + S$ et $|L - S|$. Donc le moment magnétique M résultant peut être exprimé selon cette expression :

$$M = g_J.J.\mu_B \quad (1.1.2)$$

avec

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \text{ (facteur de Landé).}$$

Pour les atomes où les couches électroniques sont complètes, les moments magnétiques des électrons se compensent et le moment magnétique résultant est nul : seuls les atomes possédant des couches électroniques incomplètes auront un moment magnétique permanent.

A l'état solide, se sont seulement les atomes qui auront une couche électronique interne incomplète (c'est-à-dire les couche 3d et 3f) qui ont un moment magnétique permanent,

Eléments	Répartition des électrons				Moment M		Moment de l'atome libre
	4s ⁺	4s ⁻	3d ⁺	3d ⁻	Calculé (μ_B)	Mesuré (μ_B)	
Fer	0.45	0.45	4.7	2.4	2.3	2.226	4
Cobalt	0.35	0.35	5	3.3	1.7	1.729	2
Nickel	0.3	0.3	5	4.4	0.6	0.619	3

TABLE 1.2: Répartition des électrons 3d et 4s du fer, du nickel et du cobalt et détermination du moment [Leb06].

car la couche électronique externe (électron de valence) est complétée par les valences des atomes voisins. Parmi les éléments qui possèdent une couche électronique incomplète on peut citer les éléments de transition particulièrement le fer, le cobalt, et le nickel (tableau 1.2).

1.2 Magnétisme des matériaux magnétiques

Dans ce paragraphe, on évoque les différents comportements magnétiques que les matériaux peuvent avoir, on distinguera cinq classes de matériaux : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

1.2.1 Matériaux diamagnétiques

Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes possèdent une couche électronique complète, et ne possèdent pas de moment magnétique permanent. La polarisation magnétique \vec{J} est proportionnelle au champ appliqué \vec{H} :

$$\vec{J} = \mu_0 \chi \vec{H} \quad (1.2.1)$$

Où χ est la susceptibilité diamagnétique, elle est négative et de l'ordre de 10^{-5} .

On peut rappeler que tous les atomes sont diamagnétiques mais ce type de magnétisme est caché par d'autres phénomènes plus importants tels que le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

1.2.2 Matériaux paramagnétiques :

Les matériaux paramagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique χ positive comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Ce comportement se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent des moments magnétique permanents qui ne sont pas couplés entre eux. Sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} , les moments ont tendance à s'aligner et à renforcer l'influence du champ extérieur (\vec{J} et \vec{H} sont de même sens). Cependant, la valeur de la susceptibilité magnétique χ reste petite car l'agitation thermique réoriente constamment les moments, figure 1.2.1.a ; L'augmentation de la température a tendance à perturber l'organisation des dipôles, ainsi la susceptibilité magnétique χ est inversement proportionnelle à la température et suit la loi de Curie :

$$\chi_r = \frac{C}{T} \quad (1.2.2)$$

Où C est la constante de Curie.

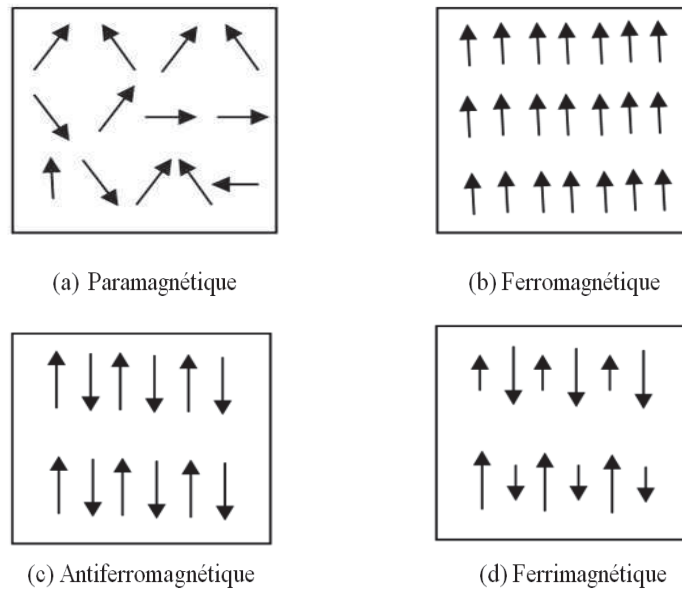


FIGURE 1.2.1: Disposition des dipôles dans un matériau paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

1.2.3 Matériaux ferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques se distinguent par une susceptibilité magnétique χ très élevés et a pour valeur comprise entre 10^3 et 10^6 . Sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} , tous les moments sont alignés parallèlement jusqu'à une certaine température de transition T_C (température de *Curie*) et le champ d'induction magnétique \vec{B} reste considérablement renforcée à l'intérieur du matériau grâce au vecteur aimantation \vec{M} «figure 1.1.b ». Lorsque la température est supérieure à la température de Curie T_C , les forces de couplage (ou d'interaction) entre les différents dipôles ne sont plus suffisantes vis-à-vis de l'énergie thermique pour maintenir les dipôles alignés dans le domaine magnétique. Donc le matériau acquiert un comportement paramagnétique et ce comportement suit la loi de Curie-Weiss « figure 1.2.2 » :

$$\chi_r = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.2.3)$$

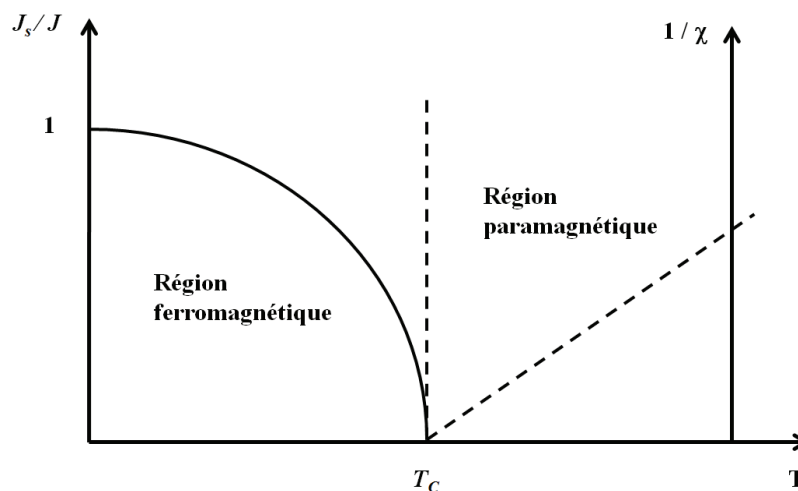


FIGURE 1.2.2: Comportement thermique des matériaux ferromagnétiques : à gauche, la courbe de comportement ferromagnétique, qui décrit l'évolution de la polarisation spontanée, à droite la courbe de comportement paramagnétique décrivant l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique. Et T_C constitue la température de transition magnétique (température de *Curie*) [Leb06].

1.2.4 Matériaux antiferromagnétiques

Dans les matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques atomiques se disposent suivant un mode antiparallèle et égaux « figure 1.2.1.c ». Ils ne disposent en aucun cas de moment magnétique permanent, et leur susceptibilité magnétique χ_r est faible et augmente en fonction de la température jusqu'à une température critique de Néel T_N . A une température supérieure le matériau acquiert un comportement paramagnétique, ainsi l'ordre magnétique est détruit par l'agitation thermique.

1.2.5 Matériaux ferrimagnétiques

Dans ces matériaux, le couplage est globalement antiferromagnétique (AF) mais les moments magnétiques d'ions ou des différents éléments ne se compensent pas et donnent un champ de polarisation spontané, figure 1.2.1.d. Contrairement aux antiferromagnétiques leur susceptibilité magnétique reste donc élevée jusqu'à la température de Curie (analogue à la température de Néel pour les antiferromagnétiques) et au-delà de cette température de transition, ils acquièrent un comportement paramagnétique dont, en première approximation, l'asymptote suit un comportement de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_p} \quad (1.2.4)$$

où T_p est la température de Curie asymptotique (figure 1.2.3 M) avec $T_p \leq 0$.

Enfin, il existe parfois une température de compensation, T_{comp} inférieur à la température de Curie, T_c pour laquelle la polarisation spontanée J_s disparaît ponctuellement « figure 1.2.3 V et N ».

1.3 Généralités des matériaux doux

1.3.1 Introduction : matériaux doux en génie électrique

Les matériaux magnétiques doux présentent un grand intérêt dans le domaine du génie électrique du fait de leur comportement magnétique à moyenne (100 kHz à 1 MHz) et haute fréquence (> 1 MHz). Ces derniers sont très importants pour les industriels de l'électronique puisqu'ils offrent une importante variation de flux pour une faible excita-

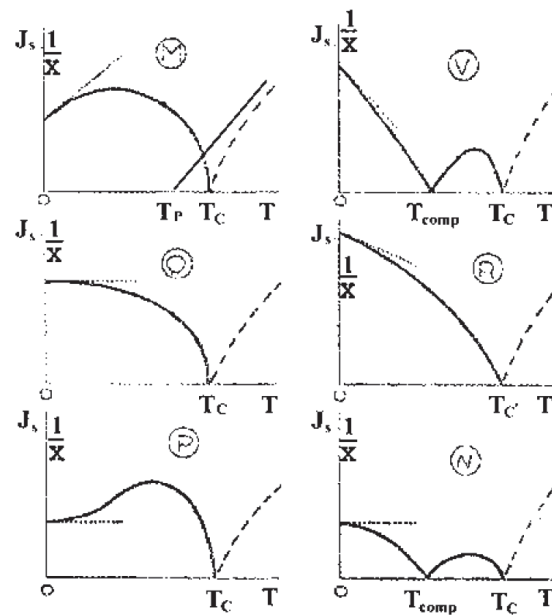


FIGURE 1.2.3: Comportements thermiques des matériaux ferrimagnétiques [Leb06].

tion grâce à une aimantation à saturation très élevée, un champ coercitif assez faible, ainsi qu'une faible dissipation d'énergie.

1.3.2 Ferrites

Ils existent plusieurs classes de ferrites selon leurs structures cristallines : les grenats, les hexaferrites et les spinelles.

1.3.2.1 Hexaferrites

Leur nom provient du fait qu'ils ont une structure hexagonale. Ce sont des matériaux magnétiquement durs (fort champ coercitif, H_c) car ils possèdent une forte anisotropie axiale. On les utilise principalement pour la production d'aimants permanents. Les hexaferrites les plus répandus sont les hexaferrites de baryum ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) et les hexaferrites de strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

1.3.2.2 Grenats

La structure de cristallisation de ces ferrites est cubique. Le nom donné à ce type de structure provient du fait qu'ils possèdent la même structure cristallographique que le minérale $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. Ce sont des matériaux magnétiquement doux (faible champ coercitif, H_c) contrairement aux hexaferrites. Ils sont utilisés en hyperfréquences et sont la base des dispositifs non réciproques. Leur formule générale est de type $R_3Fe_5O_{12}$ où R est généralement un ion de terre rare. Parmi les grenats les plus répandus on peut citer le grenat d'yttrium (YIG).

1.3.2.3 Spinelles

Ces ferrites ont une structure cubique à faces centrées. Leur nom provient du fait qu'ils possèdent la même structure cristallographique que la spinelle minérale $MgAl_2O_4$. Ce sont des matériaux magnétiquement doux, ils sont employés comme noyau magnétique dans des systèmes ayant une gamme de fréquence comprise entre 10 kHz et 1 GHz. Dans les ferrites spinelles on retrouve deux gammes de fréquence distinctes qui sont :

- La basse fréquence (10 kHz à 1 MHz) où on trouve les ferrites $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.
- Les hautes fréquences (1 MHz à 1 GHz) c'est le domaine des ferrites $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons aux ferrites NiCuZn de structure spinelle où nous présenterons les différentes propriétés : structurales, diélectriques, et magnétiques.

1.3.3 Propriétés générales des ferrites spinelles NiZnCu

1.3.3.1 Propriétés structurales

1.3.3.1.1 a. Composition chimique

XY_2O_4 est la formule générale des ferrites qui possède la structure du minéral spinelle $MgAl_2O_4$, où X représente un ion métallique divalent dont le rayon ionique varie entre 60 et 90 pm. Dans la plupart des ferrites, X désigne un des ions de transition Mn^{2+} , Fe^{2+} ,

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} et Y est l'ion trivalent Fe^{3+} qui peut être remplacé partiellement ou complètement par d'autres ions trivalents tels que le Cr^{3+} et Al^{3+} .

1.3.3.1.2 b. Structure cristalline

Au début du siècle, la structure spinelle de structure cubique a été observée par Nishikawa [Nis15] et Bragg [Bra15]. Dans la maille élémentaire du réseau spinelle, on retrouve une symétrie cubique qui contient huit molécules de $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ «Figure 1.3.1». Le groupe d'espace de cette structure est $Fd\bar{3}m$. Les anions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type d'empilement, deux types de sites interstitiels existent, tétraédriques et octaédriques qu'on les symbolise respectivement par les lettres **A** et **B**, entourés respectivement par 4 et 6 oxygènes, les ions métalliques, plus petits « tableau I.2 », viennent se placer dans les deux types de sites interstitiels disponibles. On retrouve dans une maille élémentaire 64 sites tétraédriques « **A** » et 32 octaédriques « **B** » dont seulement 8 et 16 respectivement sont occupés.

Cette formule générale de la structure spinelle, n'influe pas sur la répartition cationique des éléments dans le site tétraédrique et octaédriques, mais, dépend de plusieurs paramètres : le diamètre des ions, la structure électronique et l'énergie électrostatique. On distingue plusieurs types de ferrite spinelle :

1.3.3.1.2.1 Ferrite normale :

Dans le ferrite dite de structure normale, les ions divalents et trivalent occupent les sites tétraédriques et octaédrique respectivement équivalent. Cette structure est aussi celle du ferrite de zinc « ZnFe_2O_4 » [Has53].

1.3.3.1.2.2 Ferrite inverse :

Comme les ions divalents sont plus gros que les trivalents, ils se retrouvent dans les sites tétraédriques qui sont les plus gros dans la maille élémentaire, la structure spinelle normale n'est pas, à priori, la plus commune puisqu'il existe un grand nombre de ferrites spinelles dites inverses où les ions divalents sont en position B, les ions trivalents se répartissant par moitié sur les sites A. C'est le cas du ferrite de nickel « NiFe_2O_4 ».

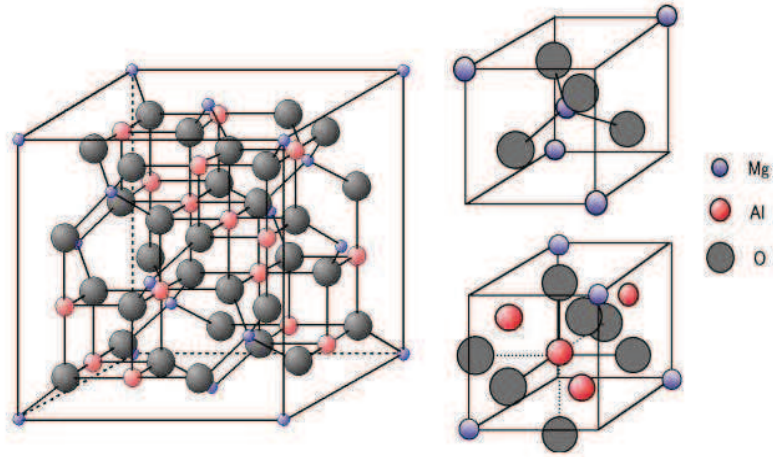
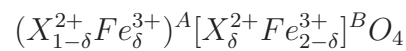


FIGURE 1.3.1: Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitielles tétraédrique et octaédrique [Amm07].

1.3.3.1.2.3 Ferrite mixte :

Les ferrites de structure normale et les ferrites de structure inverse représentent deux extrêmes entre lesquels toute une gamme de répartitions est possible nommée souvent ferrite mixte. Afin de ce rendre compte de cette distribution cationique, la formule du ferrite peut s'écrire d'une manière générale :



(Les ions en sites tétraédriques et octaédriques sont respectivement entre parenthèses et crochets), où :

- δ représente le degré d'inversion cationique,
- $\delta = 1$, dans le cas du ferrite dite inverse,
- $\delta = 0$, pour un ferrite normale,
- $\delta \neq 0$, c'est en particulier le cas du ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$.

1.3.3.1.3 c. Etude cristallographique :

L'étude cristallographique des ferrites est réalisée par diffraction des rayons X et diffraction de neutrons. La diffraction X permet d'identifier la phase spinelle et de déterminer le paramètre de maille mais ne permet pas la détermination précise de la répartition cationique car les ions ont généralement des facteurs de diffusion trop proches pour être résolus. Dans le cas de la diffraction de neutrons, les sections efficaces sont suffisamment différentes pour permettre, par affinement Rietveld (voir chapitre II), d'accéder à la position des atomes dans la maille. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau 1.3 où on donne pour les différents ferrites la distribution des ions métalliques, le paramètre de maille, la masse molaire et la densité théorique obtenue aux rayons X par J. Smit [Smi61]. La densité théorique est déduite de la masse molaire M et du paramètre de maille (a) suivant cette relation :

$$d_x = \frac{8M}{Na^3} (kg.m^{-3}) \quad (1.3.1)$$

Où

- M est la masse molaire ($kg.mol^{-1}$),
- N est le nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23} mol^{-1}$),
- a est le paramètre de maille (m).

Ferrite	Distribution des ions	Structure	a (nm)	M ($g.mol^{-1}$)	$d_x(kg.m^{-3})$
Fe_3O_4	$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]$	Inverse	0.839	0.2316	5 240
$CoFe_2O_4$	$Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]$	Inverse	0.838	0.2346	5 290
$NiFe_2O_4$	$Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]$	Inverse	0.834	0.2344	5 380
$ZnFe_2O_4$	$Zn^{2+}[Fe^{3+}]$	Normale	0.844	0.2411	5 330
$CuFe_2O_4$	Voir paragraphe ci-dessous			239.2	

TABLE 1.3: Distribution Cationique, Structure, Paramètre de maille, masse molaire, et densité pour quelques ferrites spinelles [Smi61].

La structure cristallographique et la répartition cationique du ferrite de cuivre CuFe_2O_4 dépendent du traitement thermique que subit le matériau lors du refroidissement. A haute température la structure est cubique. Dans le cas d'un refroidissement lent, le ferrite de cuivre présente une déformation tétragonale. La température de transition a été observée à $760\text{ }^\circ\text{C}$ par *E. Prince et al* [Pri56] et *L. Weil* [Wei50].

La maille élémentaire est caractérisée par un rapport $\frac{c}{a}$ égale à 1,05. D'autres études ont établi cette transition à $415\text{ }^\circ\text{C}$ et $390\text{ }^\circ\text{C}$ [Ino59]. Dans le cas d'une trempe à partir d'une température supérieure à la température de transition, le ferrite de cuivre reste cubique. La déformation tétragonale est attribuée à l'effet *Jahn-Teller*. Cet effet concerne essentiellement l'ion Cu^{2+} et l'ion Mn^{3+} . L'ion Cu^{2+} dans son état fondamental possède des niveaux d'énergie dégénérés. Cette configuration, lorsqu'elle est placée dans un champ cristallin de structure cubique, est instable à basse température. Afin de tendre vers une configuration plus stable le réseau se déforme créant un champ cristallin de symétrie tétragonale qui permet de lever la dégénérescence de l'ion. La répartition cationique dépend évidemment de la structure cristallographique.

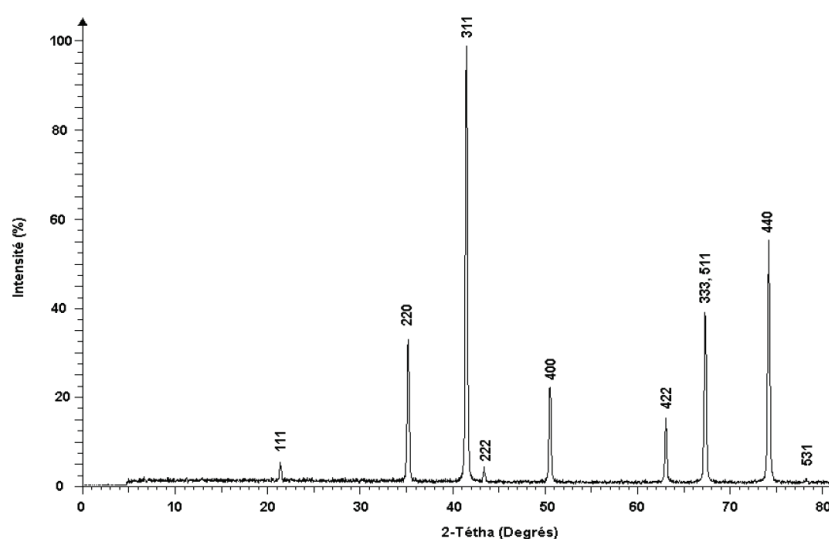


FIGURE 1.3.2: Spectre de diffraction X et indexation des raies d'un ferrite spinelle ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.1, 78897\text{ nm}$) [Luc10].

L. Weil et al ont mis en évidence un ferrite partiellement inverse dans sa structure

cubique et inverse dans sa structure tétragonale. La structure cristallographique des ferrites mixtes de cuivre-zinc et cuivre-nickel dépend du taux de cuivre. Les ferrites $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sont de structure tétragonale pour x respectivement supérieur à 0,95 [Ohi61] et 0,8 [Kir81].

Pour terminer ce paragraphe relatif à la composition chimique et à la cristallographie des ferrites spinelles, nous présentons un spectre de diffraction X obtenue sur un ferrite mixte NiZnCu (Figure 1.3.2). Ce spectre sera utilisé comme référence au cours de cette étude.

1.3.3.2 Propriétés diélectriques

1.3.3.2.1 a. Résistivité électrique

La plupart des oxydes ferrimagnétiques ont une résistivité électrique qui varie considérablement à la température ambiante : pour la magnétite « Fe_3O_4 », elle est voisine de $10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$, et de $10^{12} \Omega\cdot\text{m}$ pour le grenat. Les ferrites doux de structure spinelle ont une résistivité qui varie de 10^1 à $10^4 \Omega\cdot\text{m}$ selon les conditions de fabrication et la composition chimique. La conductivité électrique augmente exponentiellement lorsque la température croît suivant la Loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_{\infty} e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (1.3.2)$$

Où E_a est l'énergie d'activation et a pour valeur comprise entre 0.1 et 0.4 eV.

Donc le comportement thermique de ces ferrites est de type semi-conducteur.

Souvent pour les ferrites spinelles, les porteurs majoritaires sont les électrons : donc on constate généralement une conductivité de type n. Mais, en jouant sur le dopage ou la substitution cationique, ainsi que le degré d'oxygénation au voisinage de la stœchiométrie : on peut obtenir des conductivités de type p puisque la plupart des cations utilisés dans la composition des ferrites ont plusieurs états de valence (Mn^{2+} - Mn^{3+} , Fe^{2+} - Fe^{3+} , etc.).

1.3.3.2.2 b. Permittivité diélectrique

Dans le cas d'un matériau linéaire, homogène et isotrope, la relation entre le champ et l'induction électrique est reliée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.3.3)$$

Où ;

- \vec{D} est le champ d'induction électrique,
- ε_0 est la permittivité du vide, égale à $\frac{c^2}{\mu_0} = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} F \cdot m^{-1}$,
- ε_r est la permittivité relative du matériau,
- et \vec{E} est le champ électrique appliqué.

En fonction de la fréquence, la permittivité diélectrique peut être mesurée pour des faibles champs électriques (soit $E < 100 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$). Cela nous amène à exprimer cette permittivité en grandeur complexe :

$$\underline{\varepsilon}(f) = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (1.3.4)$$

Où ε' et ε'' représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe $\underline{\varepsilon}$.

Ainsi, grâce aux parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe, on peut exprimer l'angle de pertes diélectrique δ_e (nommé souvent perte diélectrique) par :

$$\varepsilon'' = \tan(\delta_e) \cdot \varepsilon' \quad (1.3.5)$$

Les ferrites NiZnCu possèdent une permittivité diélectrique élevée. À basse fréquence, les valeurs sont de l'ordre de quelques milliers, allant jusqu'à dix, voire vingt, en hyperfréquences «figure 1.3.3».

1.3.3.3 Propriétés magnétiques statiques

1.3.3.3.1 a. Perméabilité

En l'absence de matière, le champ d'induction magnétique \vec{B}_0 est donnée par :

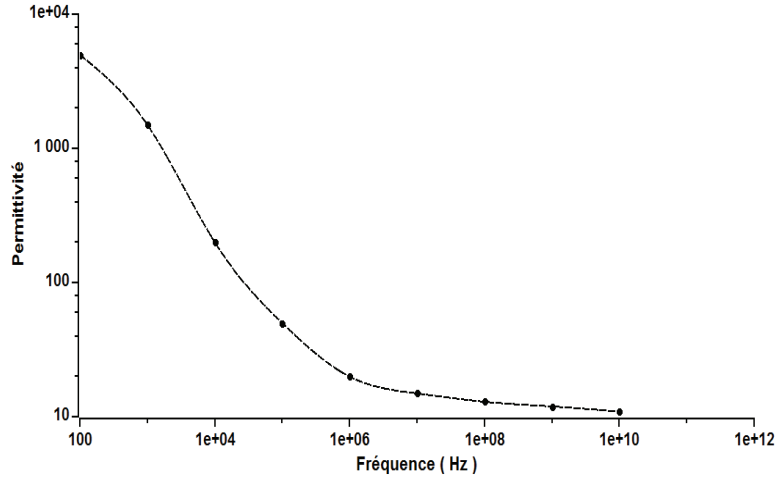


FIGURE 1.3.3: Courbe de dispersion de la permittivité en fonction de la fréquence pour un ferrite NiZnCu [Wal64].

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad (1.3.6)$$

Où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H.m^{-1}$.

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur \vec{H} , il se crée dans les matériaux un champ d'induction magnétique \vec{B} proportionnel à \vec{H} :

$$\vec{B} = \mu_r \cdot \vec{B}_0 \quad (1.3.7)$$

Avec

- μ_r est la constante de proportionnalité, appelée perméabilité magnétique relative du matériau et elle est exprimée en *henry* par m (Hm^{-1}),
- \vec{B} est le champ d'induction magnétique exprimé en *Tesla* (T),

- \vec{H} est le champ magnétique, qui est en général créé par la circulation d'un courant électrique dans un solénoïde, exprimé en $A.m^{-1}$.

L'induction magnétique dans la matière peut également être exprimée par :

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{J} \quad (1.3.8)$$

Où \vec{J} représente le vecteur de polarisation magnétique qui est proportionnelle au vecteur d'aimantation \vec{M} ($\vec{J} = \mu_0 \cdot \vec{M}$) et il est exprimé en *Tesla* (T). \vec{M} mesure la densité volumique du moment magnétique dipolaire et il est exprimé en ampère par mètre ($A.m^{-1}$).

Le vecteur aimantation \vec{M} est directement proportionnel à \vec{H} :

$$\vec{M} = \chi_r \vec{H} \quad (1.3.9)$$

Où χ_r représente la susceptibilité magnétique, qui est une grandeur sans dimension. Pour les matériaux isotropes cette grandeur est un scalaire tandis que pour les matériaux anisotropes la susceptibilité est un tenseur.

Le champ d'induction magnétique peut être exprimé en fonction de χ_r :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi_r) \quad (1.3.10)$$

Ainsi on peut exprimer μ_r en fonction de χ_r :

$$\mu_r = 1 + \chi_r \quad (1.3.11)$$

1.3.3.3.2 b. Aimantation à saturation

Comme on l'a vu précédemment, les ferrites NiZnCu sont constitués de deux sous-réseaux occupés par des atomes magnétiques divalent ou trivalent. Ces deux sous réseaux

sont respectivement les sites tétraédrique (A) et les sites octaédriques (B), l'importante interaction d'échange entre ces deux derniers est de type superéchange où son amplitude dépend fortement de l'angle entre les ions situés dans les sites A et B (c'est-à-dire A-O-B) et de la distance entre les ions métalliques A et B.

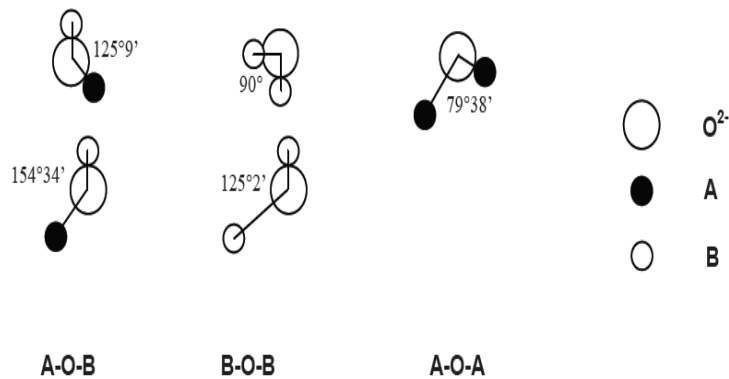


FIGURE 1.3.4: Angle entre les différentes paires d'ions dans une structure spinelle (A et B correspondent aux atomes dans les sites tétraédrique et octaédrique respectivement).

Dans la figure 1.3.4, on peut donc distinguer différentes paires d'ions AB, AA et BB où A et B sont les ions qui se situent dans le site A et B respectivement où l'interaction d'échange A-B est d'autant plus importante lorsque l'angle entre les deux a pour valeur voisine de 180° et diminue lorsque la distance entre les deux augmente. La théorie du ferrimagnétisme qui a été proposée par *Néel* « alignement des spins des électrons des deux sous réseaux d'une façon antiparallèle avec une énergie d'échange négative » a été démontrée expérimentalement par diffraction de neutrons sur un certain nombre de ferrites [Shu51, Has53, Cor53].

1.3.3.3 c. Anisotropie magnétique

Dans les ferrites NiZnCu, on peut distinguer deux types d'anisotropie magnétique :

1.3.3.3.1 Anisotropie magnétocristalline

Les ferrites NiZnCu de structure spinelle présentent une énergie d'aimantation qui dépend fortement de certains axes cristallographiques préférentiels, c'est-à-dire axe de facile aimantation. L'anisotropie magnétocristalline nous renseigne sur la difficulté à tourner l'aimantation spontanée dans un matériau lorsque ce dernier est soumis à un champ appliqué. Donc on peut considérer que les directions de facile et difficile aimantation ainsi que l'anisotropie sont très liées à la structure cristalline du matériau. Dans le cas de la structure cubique spinelle, on peut considérer α_1 , α_2 et α_3 les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes « [100], [011] et [001] » respectivement, on peut ainsi exprimer l'énergie d'aimantation suivant l'expression :

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (1.3.12)$$

Où K_1 et K_2 sont appelés respectivement les constantes d'anisotropie de premier et du second ordre.

Dans la plupart des cas, la valeur de K_2 est négligée devant celle de K_1 ($|K_2| \ll |K_1|$). La contribution de premier ordre « K_1 » est positive lorsque l'une des arêtes du cube élémentaire [100] est considéré comme axe de facile aimantation, et de façon réciproque lorsque K_1 est négatif, c'est la diagonale du cube [111].

1.3.3.3.2 Anisotropie magnétoélastique

Les matériaux magnétiques présentent une déformation de magnétostriction lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Réciproquement, la valeur de l'aimantation à saturation est modifiée lorsqu'il se produit une déformation de la maille cristalline. Cette

énergie est proportionnelle au coefficient de magnétostriction λ_s , qui caractérise la déformation relative du ferrite lorsque celui-ci est aimanté jusqu'à la saturation. Elle peut être exprimée en première approximation suivant cette formule :

$$E_{ms} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta \quad (1.3.13)$$

Où

- λ_s est le coefficient de magnétostriction à saturation,
- σ est la contrainte dans le matériau,
- θ est l'angle entre la direction où la déformation est mesurée et M_S .

Pour les ferrites NiZn, la valeur de λ_s est voisine de -26.10^{-6} lorsque le ferrite est riche en nickel, et atteint -1.10^{-6} pour les ferrites qui sont riche en zinc.

1.3.3.3.4 d. Variation thermique des propriétés magnétiques des ferrites :

Les variations de l'aimantation en fonction de la température des matériaux ferrimagnétiques peuvent présenter des formes très diverses étant donné que la variation globale en fonction de la température est la résultante des variations de chacun des deux sous-réseaux. Dans le cas des spinelles, les courbes de l'aimantation à saturation en fonction de la température sont semblables.

L'aimantation à saturation décroît lorsque la température augmente et s'annule à une température T_c , définie comme la température de Curie (Figure 1.3.5).

1.3.3.3.5 e. Mécanismes d'aimantation :

1.3.3.3.5.1 Domaines et parois de domaines

Dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques sont alignés sur des grandes distances et forment des domaines de même orientation, nommés domaines de *Weiss*, séparés par des interfaces appelées parois de *Bloch* (Figure 1.3.6). Cette notion de domaine magnétique séparé par des parois est fondamentale pour la compréhension du comportement de ferrites doux. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique ou ferri-

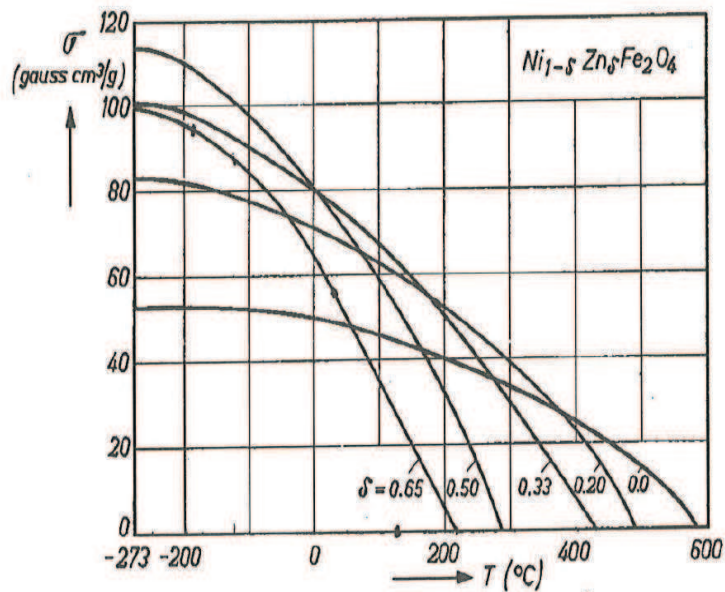


FIGURE 1.3.5: Aimantation à saturation en fonction de la température pour le ferrite $Ni_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ [Smi61].

magnétique entraîne une orientation de tous les dipôles magnétiques élémentaires dans la même direction. Cette aimantation s'effectue en général sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Si l'ensemble des dipôles magnétiques du matériau sont orientés dans une même direction, le matériau est aimanté à saturation (Figure 1.3.6).

Cette situation correspond à un état d'énergie élevé, car les lignes d'induction sortent du cristal pour fermer le circuit magnétique. Une subdivision en domaines de différentes orientations est énergétiquement plus favorable, car cela permet de maintenir le champ magnétique à l'intérieur du cristal. La taille minimale des domaines est cependant limitée en raison de l'augmentation d'énergie associée à la formation des parois de *Bloch*. Dans la situation optimale, le gain énergétique associé à la formation de petits domaines est compensé par la perte énergétique liée à la formation des parois. Les domaines de *Weiss*, dont les dimensions sont en général inférieures à $100 \mu m$, peuvent être observés par différentes méthodes microscopiques (optiques ou électroniques).

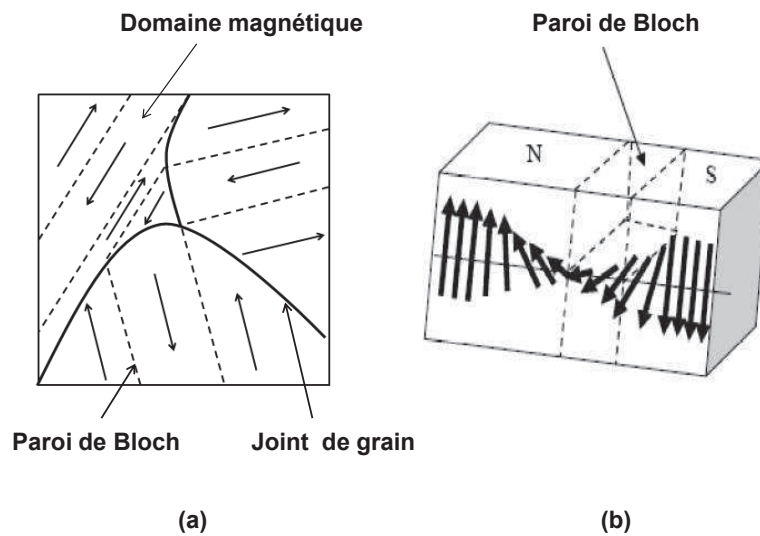


FIGURE 1.3.6: Domaines Magnétiques et Parois de Bloch d'un matériau ferromagnétique.

1.3.3.3.5.2 Cycle d'hystérésis et mécanismes d'aimantation

Lorsqu'on soumet le ferrite NiZnCu sous l'action d'un champ magnétique extérieur faible H (nommé souvent zone de *Rayleigh*), il y a un développement préférentiel et progressif des domaines de *Weiss* dans une direction voisine de H , ainsi les mécanismes de moment magnétique sont linéaire et réversible (figure 1.3.7, point 1), donc on a un mouvement réversible de parois de *Bloch*. Cette croissance de domaines de *Weiss* se fait par l'orientation progressive des dipôles et par élimination des parois de *Bloch* (figure 1.3.7, points 2, 3,4), ceci nous amène à dire qu'on est dans la zone de mécanisme irréversible où les mouvement de parois sont irréversibles. Finalement, l'orientation du champ magnétique interne devient parallèle au champ appliqué. L'induction magnétique B est à saturation et la courbe $B-H$ atteint un palier, car il n'y a plus de domaine à orienter. On ne trouve plus alors qu'un seul domaine de *Weiss* (Figure 1.3.7, point 5), donc le mouvement des parois est réversible, on peut considérer qu'il y a qu'un seul mécanisme dominant : la rotation de moment magnétique.

Si on diminue progressivement le champ magnétique appliqué \vec{H} , on oblige les parois à se déplacer de nouveau, des domaines de *Weiss* désorientés se reforment et le matériau

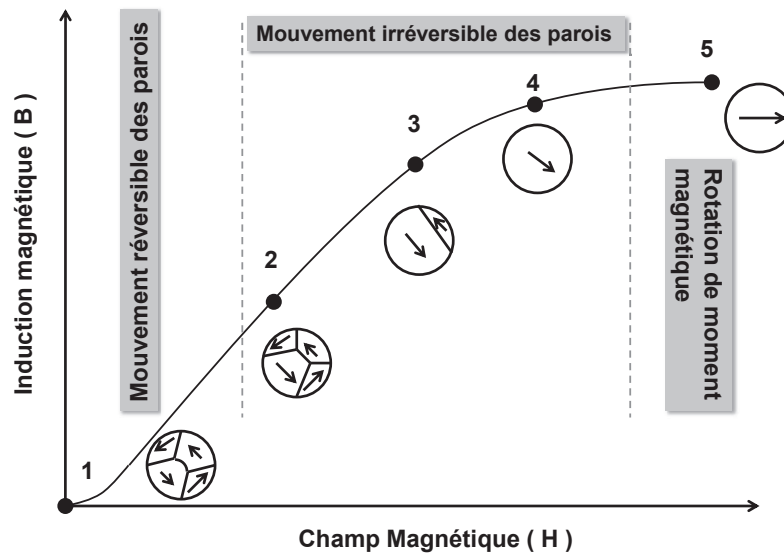


FIGURE 1.3.7: Courbe d'induction \vec{B} en fonction de \vec{H} , élimination progressive des parois de *Block* du domaine de *Weiss*.

tend à retrouver sa structure magnétique initiale. Cette réorientation est accompagnée de la création et du déplacement des parois de *Bloch*, ce qui entraîne une diminution de l'induction magnétique \vec{B} .

Lorsqu'après saturation le champ magnétique \vec{H} est annulé, il subsiste en général une certaine orientation préférentielle qui confère au matériau un moment magnétique permanent. La valeur du champ magnétique interne résiduel B_r est appelée rémanence (Figure 1.3.8, point 3). Pour revenir à l'état initial, il est nécessaire d'appliquer un champ négatif appelé champ coercitif H_c (Figure 1.3.8, point 1). L'induction magnétique $B = 0$, pour $H = H_c$.

En augmentant le champ négatif au-delà de H_c , on sature le matériau ferromagnétique dans l'autre sens. En diminuant le champ \vec{H} dans le sens négatif et en l'augmentant ensuite dans le sens positifs (Figure 1.3.8, points 1, 3 et 5), on forme un cycle d'hystérésis. La partie $B > 0$ et $H < 0$ est aussi appelée courbe de désaimantation. Celle-ci est une caractéristique importante des ferrites pour spécifier leur résistance magnétique (durcissement magnétique). Toute variation d'induction dans un matériau magnétique provoque, à l'intérieur de celui-ci, une dissipation d'énergie généralement sous forme de

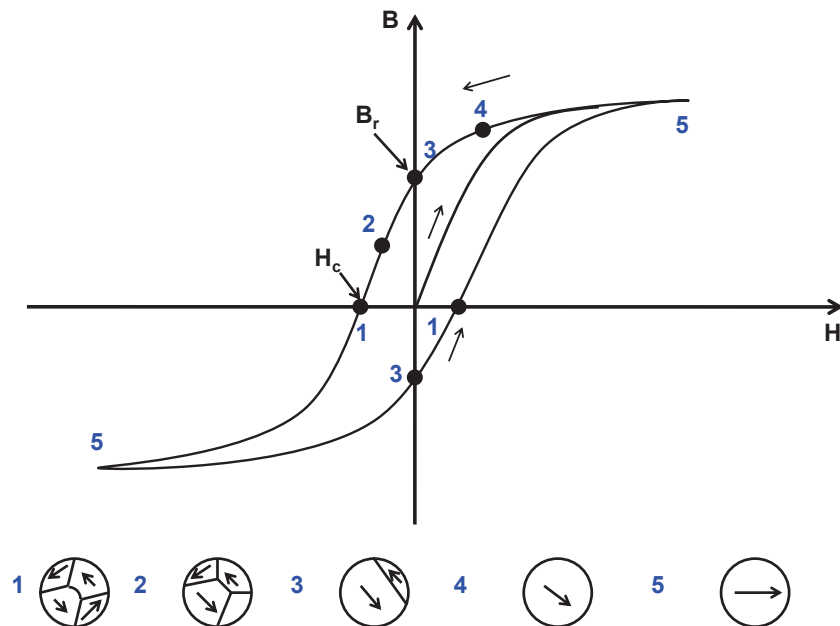


FIGURE 1.3.8: Courbe d'induction B en fonction de H , élimination progressive des parois de *Bloch* du domaine de *Weiss*.

chaleur qui n'est pas récupérable (pertes magnétiques).

1.3.3.4 Propriétés magnétiques dynamiques

1.3.3.4.1 a. Perméabilité initiale complexe

En dynamique lorsqu'on applique à un ferrite un champ magnétique alternatif complexe de type :

$$H(\omega) = h_0 \exp(j\omega t) \quad (1.3.14)$$

Où

- h_0 représente l'amplitude du champ magnétique et a une valeur inférieure à 1 A.m^{-1} ,
- ω représente la pulsation du signal qui est proportionnelle à la fréquence f (soit $\omega = 2\pi f$).

Comme le ferrite présente des pertes magnétiques, alors l'expression de l'induction magnétique peut s'écrire aussi sous la forme complexe :

$$B(\omega) = b_0 \exp(j\omega t - \delta) \quad (1.3.15)$$

Où

- δ représente le déphasage entre \vec{B} et \vec{H} et qui correspond aux pertes magnétiques dans le matériaux,
- b_0 l'amplitude de l'induction magnétique.

On peut exprimer alors la perméabilité initiale $\mu(\omega)$ de la manière suivante :

$$\mu(\omega) = \frac{b_0}{h_0} (\cos \delta - j \sin \delta) \quad (1.3.16)$$

Donc

$$\mu(\omega) = \mu' - j \mu'' \quad (1.3.17)$$

avec

$$\mu'(\omega) = \frac{b_0}{h_0} \cos \delta \text{ et } \mu''(\omega) = \frac{b_0}{h_0} \sin \delta \quad (1.3.18)$$

Ils représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la perméabilité initiale complexe.

Enfin, à partir de ces deux expressions on peut évaluer l'angle de perte :

$$\tan \delta = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (1.3.19)$$

1.3.3.4.2 b. Mécanismes mis en jeu

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, les mécanismes mis en jeu dans les ferrites sont les mêmes : déplacement de parois magnétiques « parois de Bloch » et rotation des moments magnétique (ou gyromagnétisme).

Ces deux mécanismes sont observés sur le spectre de perméabilité initiale complexe, dépendant principalement de quelques paramètres de la microstructure tels que la porosité, la taille des grains, l'homogénéité de la composition granulaire et le rapport Ni/Zn .

1.3.3.4.2.1 Porosité

En 1948, Snoek a montré pour des champs faibles, il y a un effet de rotation des moments magnétiques dans les ferrites. Cet effet se traduit par le rapport gyromagnétique γ , qui est le coefficient de proportionnalité entre le produit liant la perméabilité initiale complexe, la fréquence gyromagnétique f_r et l'aimantation à saturation [Sno 48] :

$$f_r(\mu_i - 1) = \frac{4}{3}\gamma M_s \quad (1.3.20)$$

Dans ce modèle, le seul paramètre de la microstructure qui influe sur ce mécanisme de rotation est la porosité (i.e. la densité) [Bro55]. En 1962, ceci a été confirmé par l'étude de Globus sur une série d'échantillons polycristallins de ferrite de nickel où il a montré que la perméabilité initiale complexe diminuait lorsque la taux de porosité augmentait dans le ferrite (figure 1.3.9) [Glo62].

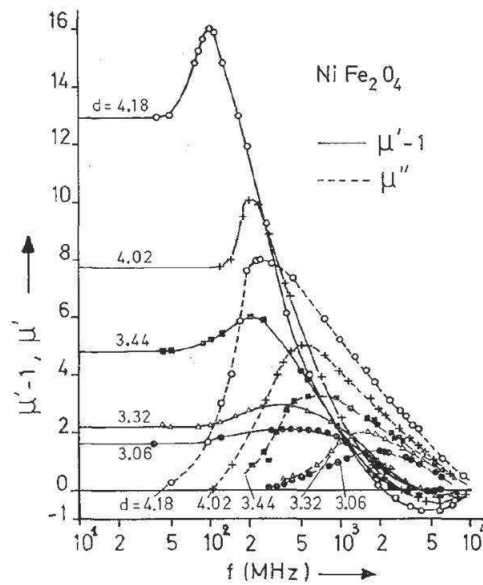


FIGURE 1.3.9: Spectre en fonction de la fréquence d'une série de ferrite de nickel polycristallins pour différentes densités [Glo62].

1.3.3.4.2 Taille de grain

L'influence de la taille de grains sur les deux mécanismes a été montrée par Globus en 1962, il a observé sur une gamme d'échantillons de ferrite de nickel, ayant des tailles de grains différentes, une première dispersion résonante à très haute fréquence ($f_0 = 1.8$ GHz) qui est indépendante de la taille de grain et une seconde dispersion de relaxation qui diminue fortement lorsque la taille des grains augmente (figure 1.3.10).

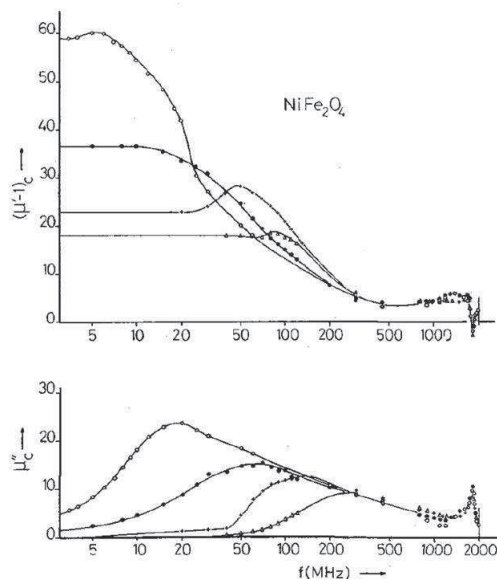


FIGURE 1.3.10: Spectres en fonction de la fréquence d'une série de ferrite de nickel polycristallins pour différentes tailles de grains [Glo62].

La dispersion observée à la RF est attribué au phénomène de relaxation de parois tandis que celle observée à UAF est attribué à la résonance gyromagnétique; afin de montrer l'influence de la taille des grains, Globus a considéré que dans un grain, il existe une paroi qui est accrochée diamétralement au joint de grain. Cette parois se déforme lorsqu'on applique un champ magnétique, et le déplacement est réalisé par courbure avec une aimantation magnétique de même sens que le champ magnétique (figure 1.3.11). Grâce au calcul de l'énergie, Globus a réussi à exprimer la perméabilité inintiale μ' en fonction de la taille moyenne des grains D_m :

$$\mu' = 1 + \frac{3}{16} (4\pi M_s^2 / \gamma_p) D_m \quad (1.3.21)$$

Où

- M_s est l'aimantation à saturation,
- γ_p est l'énergie effective de la paroi,
- D_m est le diamètre moyen des grains.

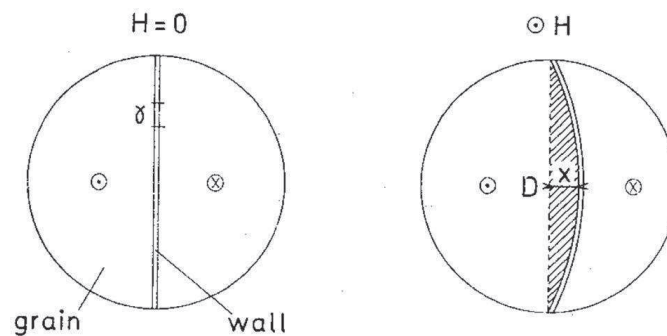


FIGURE 1.3.11: Déplacement de parois selon le modèle de Globus.

1.3.3.4.2.3 Homogénéité

Globus a distingué deux spectres de perméabilité de comportement différent : relaxant et résonant (figure 1.3.12). Le premier comportement relaxant est attribué à un ferrite ayant une distribution granulométrique homogène, tandis que le deuxième possède une granulométrie hétérogène (i.e. de taille de grains différentes).

Ce modèle d'homogénéité établi par Globus a été vérifié par A. Lucas [Luc10], en 2010, pour un ferrite NiZnCuCo de structure granulaire hétérogène (figure 1.3.13 à gauche), de rapport Ni/Zn égale à 1, et un taux de Co = 0.028. Il a montré que le spectre de perméabilité pour ce type de structure possède un caractère résonant (figure 1.3.13 à droite).

Mais en 2011, M. Ali a montré le contraire. En effet, pour un ferrite commercial MnZn de granulométrie hétérogène (figure 1.3.14 à gauche). Il a observé deux relaxations dans

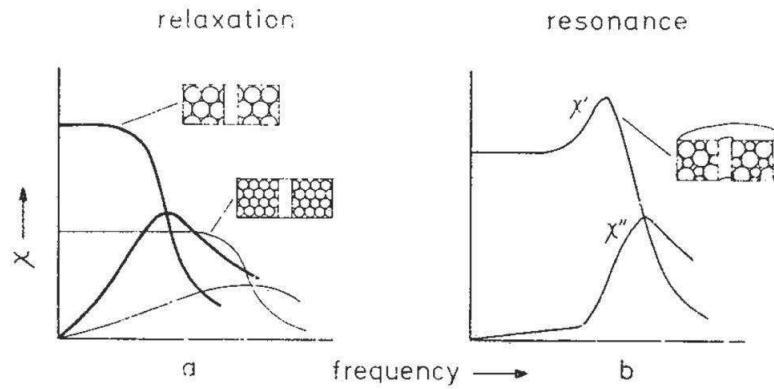


FIGURE 1.3.12: Comparaison entre le caractère d'un spectre de perméabilité complexe et l'homogénéité de la structure granulaire : *a* structure granulaire homogène ayant un caractère relaxant. *b* structure granulaire hétérogène ayant un caractère résonant [Glo62].

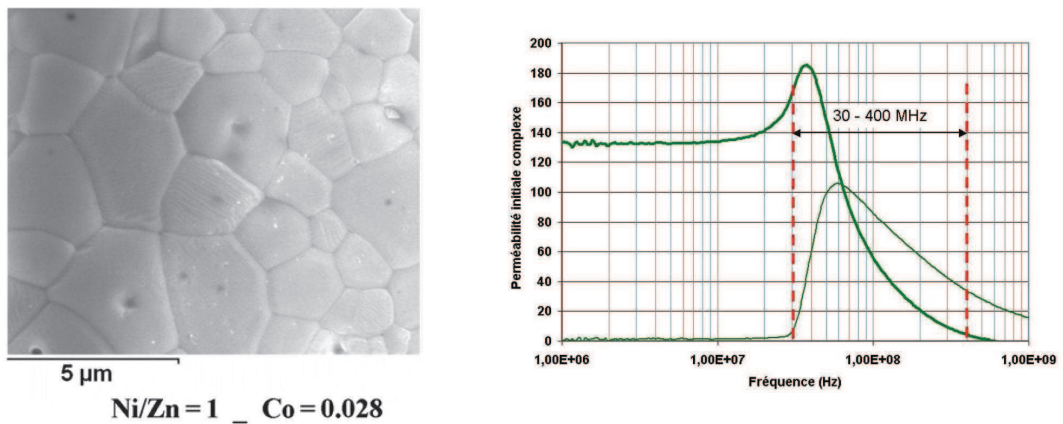


FIGURE 1.3.13: Micrographie (à gauche) et spectre de perméabilité (à droite) d'un ferrite NiCuZn fritté à 935 °C pendant 2h sous air d'un ferrite de structure granulaire homogène [Luc10, Luc11].

le spectre de perméabilité (figure 1.3.14 à droite) [Ali11]. On peut donc conclure que l'hypothèse d'homogénéité de Globus concernant le caractère relaxant et résonant est fausse et que ce phénomène n'est pas encore compréhensible.

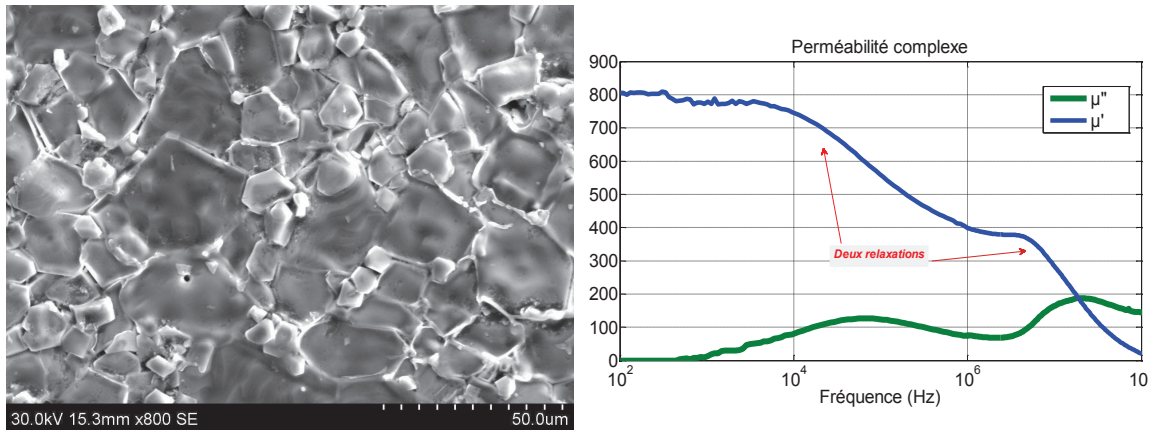


FIGURE 1.3.14: Micrographie (à gauche) et spectre de perméabilité (à droite) d'un ferrite MnZn commercial de structure granulaire hétérogène [Ali11].

1.3.3.4.2.4 Influence du rapport Ni/Zn

Snoek a montré aussi que la perméabilité initiale complexe dépend fortement de la composition chimique (figure 1.3.15). Une augmentation du taux molaire en nickel entraîne une diminution de la perméabilité initiale statique et l'augmentation de la fréquence de résonance f_r (figure 1.3.15). En effet ceci est due à la diminution de l'aimantation à saturation et l'augmentation du champ d'anisotropie magnétocristalline en fonction du taux molaire en nickel. Ceci a été confirmé par A. Lucas en 2010 [Luc10].

1.3.3.5 Perte magnétique totale

Dans ces matériaux, les pertes magnétiques sont dues aux variations de l'aimantation dans le matériau lorsque celui-ci est excité par un champ magnétique externe. Comme l'anisotropie magnétocristalline impose à l'aimantation la direction la plus stable de l'espace (i.e. l'axe de facile aimantation), dès qu'on a sous un champ magnétique extérieur, l'aimantation est écarté de son axe de facile aimantation en produisant un couple de rappel qui sera l'origine des pertes magnétiques.

A faible induction ($B \leq 1 \text{ mT}$), les pertes sont dites bas niveau et peuvent être décrite par l'angle de perte ($\tan \delta$, paragraphe 1.3.3.4.a). A fort induction (supérieure à 1 mT),

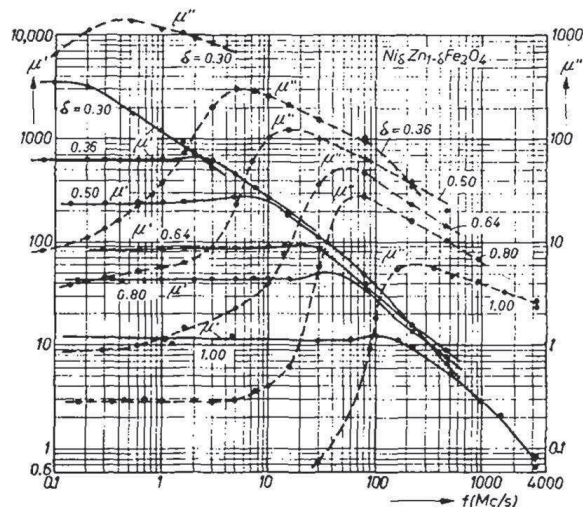


FIGURE 1.3.15: Spectres de perméabilité complexe de ferrite de nickel- zinc $Ni_{\delta}Zn_{1-\delta}Fe_2O_4$ polycristallins pour différentes valeurs de δ .

on peut distinguer trois types de pertes magnétiques totales : les pertes par hysteresis qui sont quasi-statique, par courant de Foucault, et les pertes supplémentaires qui sont essentiellement dues à la résonance gyromagnétique et à la relaxation des parois.

1.3.3.5.1 a. Perte par hystérésis

Sous l'action d'un champ magnétique alternatif :

$$H(\omega) = H_0 \cos \omega t \quad (1.3.22)$$

le matériau magnétique emmagasine de l'énergie magnétique sans la restituer totalement si on enlève ce champ. Ces pertes par hystérésis ou quasi-statique sont dues à la présence de défauts dans la structure cristalline ou encore d'impuretés dans le matériau, qui empêchent le déplacement libre des parois. Les pertes par hystérésis sont dues aux piépages de parois sur les défauts et à leurs nucléation et annihilation. Elles sont essentiellement liée à la constante d'anisotropie, la densité de défauts et la taille des grains. Il est naturel de penser qu'en l'absence de comportement ferromagnétique, le mécanisme de dissipation d'énergie se fait par conversion du moment cinétique de spin en vibration de réseau via la magnétostriction cependant cette vision n'est pas partagée par tous les auteurs tels que M. Guyot [Guy77].

Ces pertes peuvent être décrites analytiquement par :

$$P_{hys} = \int H dB \quad [W.m^{-3}] \quad (1.3.23)$$

Cette équation analytique montre que les pertes par hystérésis sont équivalentes à une énergie dissipée pendant chaque cycle d'hystérésis, qui correspond à l'aire de ce cycle (figure 1.3.16).

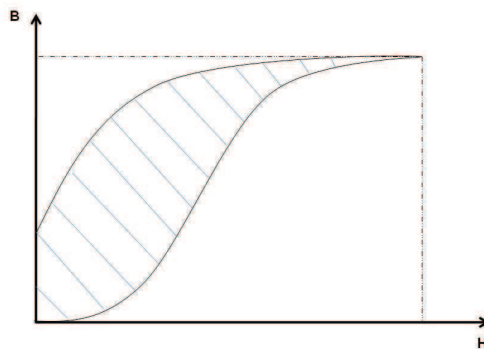


FIGURE 1.3.16: Pertes par hystérésis.

1.3.3.5.2 b. Pertes par courant de Foucault

Pour ces matériaux, le fait d'appliquer un champ magnétique sinusoïdal engendre des courants induits à l'intérieur. Ces courants vont circuler dans le ferrite et provoqueront un échauffement dans celui-ci sous forme de pertes. Ces pertes sont nommées pertes par courant de Foucault, sont inversement proportionnelle à la résistivité électrique du ferrite et peuvent être exprimé en fonction de la fréquence par :

$$P_{CF} = K \cdot \frac{B^2 f^2}{\rho} \quad [W.m^{-3}] \quad (1.3.24)$$

avec

- K un paramètre qui dépend de la forme du signal alternatif ainsi que de la géométrie du matériau,
- B est le champ d'induction magnétique,

- f est la fréquence,
- et ρ est la résistivité électrique du matériau.

Comme la résistivité électrique est très élevée pour les ferrites NiZn et NiZnCu, soit $\rho > 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, les pertes par courants de Foucault sont toujours négligées devant les pertes par hystérésis et les pertes supplémentaires.

1.3.3.5.3 c. *Pertes supplémentaires*

Les pertes supplémentaires (résonance et relaxation) se manifestent dès qu'on approche de la fréquence de résonance du matériau, c'est à dire la fréquence f_r où la partie imaginaire de la perméabilité complexe (*i.e.* μ'') est maximum. Comme il a été montré par Bertotti sur les FeSi, des pertes supplémentaires et hystérésis ont la même origine [Ber85-1, Ber85-2]. Bien qu'ici les mécanismes soient totalement différents (pas de courants de Foucaults microscopiques), on admet généralement que les pertes supplémentaires sont la manifestation dynamique des pertes par hystérésis. Ce qui n'est peut être pas totalement justifié. Ici l'amortissement gyromagnétique joue souvent un rôle important en plus des mécanismes liés au mouvement des parois qui sont à l'origine des pertes par hystérésis.

Bibliographie

- [Wal64] **R. A. Waldron**, Dunod (Ed.) Ferrites : principes et applications aux hyperfréquences **1964**.
- [Leb06] **A. Kedous-Lebouc**, Lavoisier (Ed.) Matériaux magnétiques en génie électrique 1 Germes Sciences, **2006**.
- [Nis15] **S. Nishikawa**, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., **1915**, 8, 199-209.
- [Bra15] **W. H. Bragg**, Nature, **1915**, 95, 561.
- [Amm07] **M. Ammar**, Etude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés. ENS CACHAN, **2007**.
- [Smi61] **Smit et Wigin**, Dunod (Ed.) Les ferrites Bibliothèque technique Philips, **1961**.
- [Pri56] **E. Prince**, Acta Cryst, **1956**, 9, 1025-1028.
- [Wei50] **L. Weil, F. Bertaux, L. W. Haajman, F. C. Romeun, G. W. Van Oosterhout**, Philips Res. Rep., **1950**, 5, 173.
- [Ino59] **T. Inoue**, S. Iida, J. Phys. Soc. Japan, 13, 34S, **1959**.
- [Luc10] **A. Lucas**, Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence ENS CACHAN, **2010**.
- [Ohi61] **H. J. Ohinishi**, Phys. Soc. Japan, **1961**, 16, 35.
- [Kir81] **H. V. Kiran**, Phys. Stat. Sol., **1981**, 66, 743.
- [Shu51] **C. G. Shull, E. O. Wollan et W. C. Koehler**, Phys. Rev., **1951**, 84, 912-921.
- [Has53] **J. M. Hastings et L. M. Corliss**, Rev. Mod. Phys., **1953**, 25, 114-119.
- [Cor53] **L. M. Corliss, J. M. Hastings et F. G. Brockman**, Phys. Rev., **1953**, 90, 1013-1018.
- [Bro55] **F. Brown, C. L. Gravel**, Phys. Rev., **1955**, 97, 55.
- [Glo62] **A. Globus**, C. R. Acad. Sci., **1962**, 255, 1709.
- [Luc11] **A. Lucas, R. Lebourgeois, F. Mazaleyrat, et E. Laboure**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **2011**, 323, 735-739.

- [Ali11] **M. Ali**, Nouvelles Architectures Intégrées de Filtres CEM Hybrides, Thèse à l'ENS Cachan, **2011**.
- [Guy77] **M. Guyot, A. Globus**, Journal de Physique, Colloque C1, N°4, Tome 38, Avril 1977, C1-157
- [Ber85-1] **G. Bertotti**, Physical interpretation of eddy current losses in ferromagnetic materials. I. Theoretical considerations, J. Appl. Phys. 57, **1985**, 2110.
- [Ber85-2] **G. Bertotti**, Physical interpretation of eddy current losses in ferromagnetic materials. II. Analysis of experimental results, J. Appl. Phys. 57, **1985**, 2118.

Chapitre 2

Chapitre 2

Procédés de fabrication et méthodes de caractérisation des ferrites NiZnCu

Dans le domaine de l'électronique, le procédé de synthèse et de frittage de matériaux magnétiques est primordial pour avoir de bonnes performances dans les diverses applications de l'électronique (c'est-à-dire un matériau bien densifié, avec de bonnes propriétés électriques, diélectriques et magnétiques). Dans ce chapitre on se propose de décrire les différents procédés de fabrication classiques utilisés dans l'industrie des ferrites. Ensuite, nous présenterons le procédé de fabrication et les méthodes de caractérisation (structurales, magnétiques et diélectriques) utilisées aux cours de notre travail.

2.1 Procédés de fabrication du ferrite

2.1.1 Synthèse de la poudre de ferrite

Les poudres de ferrite peuvent être synthétisées selon deux procédés de synthèse : la synthèse classique par voie solide et la synthèse par voie chimique en milieu humide.

2.1.1.1 Synthèse classique par voie solide

La synthèse classique par voie solide est utilisée par toutes les industries des céramiques en particulier celle des ferrites [Leb06]. Cette synthèse est issue de la métallurgie des poudres et elle est nommée souvent « procédé céramique conventionnel ». La figure 2.1.1

présente un organigramme qui décrit toutes les étapes de fabrications de la poudre de ferrite par ce procédé.

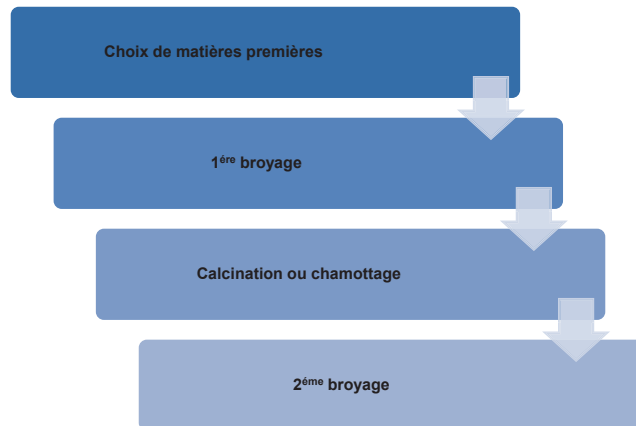


FIGURE 2.1.1: Principales étapes de synthèse de la poudre de ferrite.

2.1.1.1.1 a. Matières premières

Les matières premières utilisées au cours de notre travail sont constituées particulièrement d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de fer (Fe_2O_3), de nickel (NiO), de zinc (ZnO) et du cuivre (CuO). Afin d'avoir une meilleur réactivité du matériau, les oxydes précurseurs utilisés dans ce travail ont une granulométrie supérieure à $1\ \mu\text{m}$, et une forme régulière.

2.1.1.1.2 b. Broyage

Pour la fabrication des ferrites, cette étape est essentielle pour que l'on obtienne une répartition uniforme des précurseurs. Les différentes poudres d'oxydes sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues pour la réaction. L'échantillon de référence à

synthétiser possédant une certaine masse est broyé dans un milieu sec ou humide dans un jarre avec des billes en aciers (le nombre de bille est déterminé à partir de la masse de poudre à synthétiser, soit un rapport massique entre bille et poudre de 6) . Le tout est placé dans un broyeur planétaire (pulverisette 7, Figure 2.1.2) pendant 24 h. La barbotine ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 100 °C pendant quelques heures.



FIGURE 2.1.2: Photographie du broyeur planétaire (pulverisette 7 Fritsch).

2.1.1.1.3 c. Calcination ou chamotage

Cette opération a pour objectif de transformer un mélange de poudres d'oxydes en un matériau de composition définie et de structure bien cristallisée. Dans cet objectif, les mélanges sont soumis à un cycle thermique (figure 2.1.3), éventuellement sous oxygène, où ils vont réagir et former la phase recherchée grâce à des phénomènes de diffusion en phase solide. La calcination de la poudre est faite dans un four à régulation programmable permettant de contrôler les différents paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, le temps du palier et la rampe de refroidissement.

2.1.1.1.4 d. 2^{ème} broyage de la poudre chamottée

Après l'étape de la calcination, la poudre nommée « chamotte » est broyée une seconde fois afin d'homogénéiser la poudre, d'augmenter sa réactivité et de diminuer la taille de grain. La chamotte est d'abord pulvérisée dans un mortier en agate puis broyée en milieu humide (dans d'éthanol) avec un broyeur planétaire ou attriteur ou autre.

2.1.1.2 Synthèse par voie chimique

La voie liquide diffère de la voie solide par le type des précurseurs solides mis en jeu lors de la réaction. La fabrication des précurseurs finement divisés est plus réactive que ceux utilisés par voie solide permettent la réaction à plus basse température et l'obtention des poudres homogène en composition, à grains fins et à distribution granulométrique étroite.

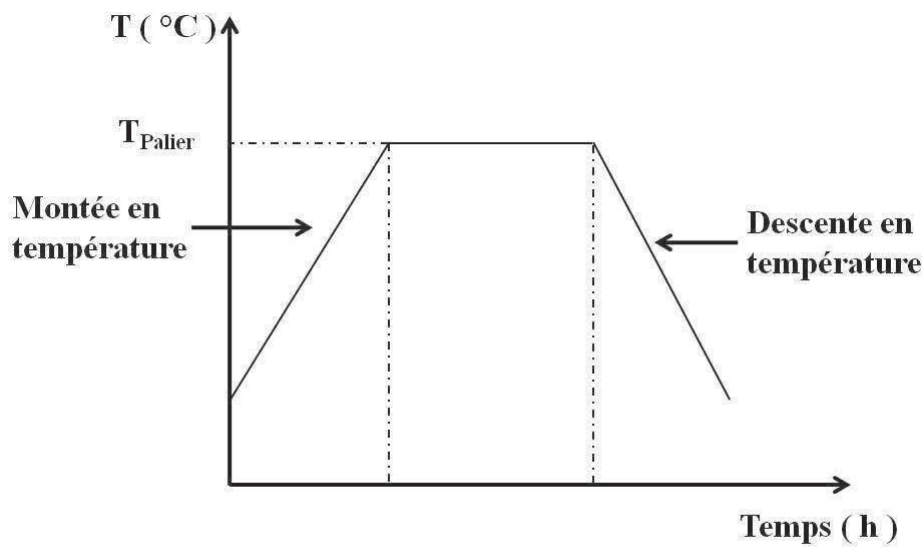


FIGURE 2.1.3: Cycle thermique employé pour la calcination d'une poudre de ferrite.

Les nanoparticules d'oxydes spinelle peuvent être obtenues par coprécipitation d'ions en phase aqueuse. Le détail des mécanismes permettant la formation de particules de

taille nanométrique à partir des ions de transition en solution est expliquée dans les références [Jol98, Cus04]. Les particules de spinelles mixtes, telles que Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 ou plus complexes ($\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Zn}_z\text{Co}_t\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec $x + y + z + t = 1$ et $0 \leq x, y, z$, et $t \leq 1$) peuvent être obtenues par coprécipitation en phase aqueuse selon différentes protocoles, on distingue trois principales techniques :

2.1.1.2.1 a. Synthèse par coprécipitation

La Coprécipitation directe des nanoparticules est obtenue par la modification des conditions d'équilibre physico-chimiques telles que la concentration des réactifs ou des solvants, le pH ou bien le potentiel d'oxydoréduction. On procède généralement par précipitation directe de solutions aqueuses contenant les ions métalliques à concentration contrôlée pour former le ferrite spinelle visé. La cinétique de précipitation est lente et la phase qui précipite est amorphe. Elle évolue par dissolution et recristallisation à plus haute température vers la phase spinelle. Le contrôle de la taille des particules n'est pas assuré puisqu'il y a une phase de murissement du solide, mais elles sont bien cristallisées. La taille des nanoparticules obtenues est de l'ordre de 5-7 nm et contrôlée par le traitement thermique [Mor04]. Des particules d'oxydes parfaitement cristallisées sont obtenues par coprécipitation d'ion Fe^{3+} et Fe^{2+} principalement et d'ions d'autres éléments de transition dans le cas d'oxydes mixtes.

Ceci se déroule par alcalinisation d'un mélange de ces deux ions. La précipitation a une cinétique rapide. La taille des particules est contrôlée par l'ajustement des paramètres physico-chimique du milieu : pH et force ionique [Alb00, Mod09].

2.1.1.2.2 b. Synthèse par Sol-gel

C'est le même principe de la méthode de précipitation, sauf que pour celle-ci on hydrolyse des solutions d'alkoxydes $\text{Me}(\text{OR})_n$ en milieu alcoolique. Si les alkoxydes sont peu soluble, on passe plutôt par hydrolyse-condensation de complexes alkoxyacétate en utilisant des solvants-réducteurs doux tel que les polyols . On obtient des solutions colloïdales où les nanoparticules sont maintenues en suspension avec une taille de l'ordre de 5 nm. Par ces méthodes, on peut élaborer des ferrites doux [Amm07] et dure [Maz11], ainsi que les nanocomposites de ferrite et d'alumine [Cha07].

2.1.1.2.3 c. Synthèse par voie hydrothermale

Parmi ces méthodes la synthèse hydrothermale [Buk07] est aussi une variante de la coprécipitation puisque le mélange de réactif est préparé par la coprécipitation de différents hydroxydes. Le qualificatif « hydrothermale » peut être appliqué à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en général entre environ 90 et 500 °C (le plus souvent entre 100 et 350 °C) dans un réacteur sous pression.

On peut classer les divers procédés développés selon qu'ils impliquent la dissolution sélective d'une partie du matériau de départ, ou bien (et c'est en ceci que consiste la synthèse de poudres par voie hydrothermale) la précipitation d'un solide formé par une réaction chimique dans le milieu hydrothermal. La synthèse hydrothermale diffère des autres voies « chimiques » d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en œuvre.

Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs (ou de dérivés intermédiaires) suivie d'une précipitation des produits, la solubilité des réactifs (sels, hydroxydes...) étant plus élevée dans le milieu que celle des oxydes formés. La nature chimique des précurseurs et les réactions mis en jeu sont parfois semblables à celles d'autres méthodes à pression ambiante, mais l'influence des facteurs de pression et de température est de favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance.

Les étapes ultérieures de calcination et de broyage peuvent être alors le plus souvent évitées, la synthèse hydrothermale conduisant directement à l'obtention de poudres nanométriques cristallisées ayant une grande réactivité lors du frittage. Dans le laboratoire, des conditions identiques sont réalisées par chauffage d'une solution ou d'un gel (solide + liquide) dans un autoclave fermé avec un bouchon en téflon afin d'atteindre des pressions très élevées de quelques dizaines de bar (Figure 2.1.4).

Le tout est inséré dans un four, sous agitation mécanique, qui peut atteindre une température de 300 °C. Le principe de cette méthode consiste donc à introduire un mélange de réactifs et un solvant (l'eau) dans un autoclave de 250 ml. Celle-ci est remplie jusqu'à 50 % de son volume et ensuite chauffée grâce à un régulateur de température. Comme le bouchon en Téflon est hermétique, il nous permet donc d'avoir une pression autogène, tout en gardant une bonne homogénéité chimique et l'obtention d'une poudre nanométrique. Des nanoparticules de ferrites spinelle $M_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($M = Ni, Mn, Co$; $x = 0.4 - 0.6$) parfaitement cristallisées sont obtenues par coprécipitation suivie par un

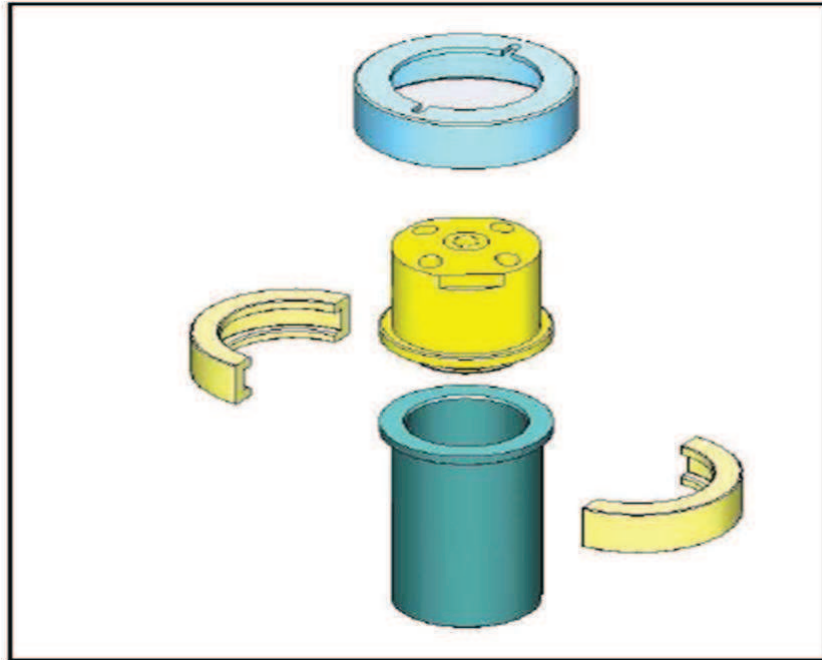


FIGURE 2.1.4: Architecture de l'autoclave.

traitement hydrothermal du précipité.

La technique de coprécipitation a été appliquée pour préparer un mélange homogène d'hydroxyde, la taille et la morphologie des grains sont contrôlées par la valeur du pH de la solution de départ et par la température de la réaction hydrothermale [Xiu02]. La synthèse hydrothermale a attiré un grand intérêt ; vu qu'elle procure des poudres très fines, faiblement agglomérées, et extrêmement cristallisées. Les autres avantages de la réaction hydrothermale sont :

- la basse température de synthèse ;
- les poudres de ferrites peuvent être obtenues à l'état doux : une aimantation spécifique à saturation élevée et un champ coercitif de faible valeur ;
- la taille, la morphologie et d'autres caractéristiques des particules synthétisées par cette voie peuvent être contrôlé par les conditions de la réaction (la température, la durée du processus, les précurseurs et autres facteurs) ;
- la poudre de ferrite peut être aussi frittée à basse température pour donner un matériau massif bien dense.

2.1.2 Fabrication du ferrite massif

Il existe différents types de fabrication des ferrites NiZnCu, en particulier le frittage conventionnel utilisé par la plupart des industries des ferrites. Dans cette partie nous présenterons ce procédé puis le procédé alternatif utilisé dans ce travail, le Spark Plasma Sintering « nommé souvent SPS ».

2.1.2.1 Frittage conventionnel

Ce type de procédé est particulièrement utilisé par les industriels des céramiques en particuliers ceux des ferrites [Leb06]. Il consiste en un pressage de la poudre de ferrite avec un liant organique permettant d'obtenir des disques de quelques millimètres de diamètre ou des formes très compliquées (dont les dimensions seront précises), et l'application d'un traitement thermique à la pièce (figure 2.1.5). Ce cycle consiste en une étape de déliantage avant de commencer le frittage, une montée de 200 °C / h jusqu'au palier de frittage (soit une température supérieure à 950 °C, afin d'avoir une pièce bien densifiée) et enfin un refroidissement de 200 °C / h. Ce cycle dure plusieurs heures, en général 8 à 15 h voir plus. Avec ce type de procédé, on peut également appliquer une pression uniaxiale pendant le frittage.

2.1.2.2 Frittage non conventionnel Spark Plasma Sintering

Le procédé Spark Plasma Sintering (nommé SPS, figure 2.1.6) est un procédé non conventionnel qui a été développé au début des années 60 par Inoue et al [Ino66-1, Ino66-2].

Dans ce procédé, on introduit la poudre d'oxydes dans un moule en graphite soumis à une pression uniaxiale (qui peut atteindre 200 MPa). La seule différence entre ce procédé et les méthodes conventionnelles, c'est que la source de chaleur n'est pas externe. Ici un courant électrique (continu ou alternatif) appliqué via des électrodes passe au travers du moule de la presse et également à travers l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur et autour de lui lorsqu'il est isolant. Le moule et l'ensemble des pistons agissent comme source de chauffage ce qui nous permet d'obtenir des vitesses de montée en température énormes soit 600 °C par minute lorsque l'échantillon est conducteur et 200 °C par minute pour les céramiques. La plupart de temps, le frittage est effectué sous vide secondaire ou sous argon.

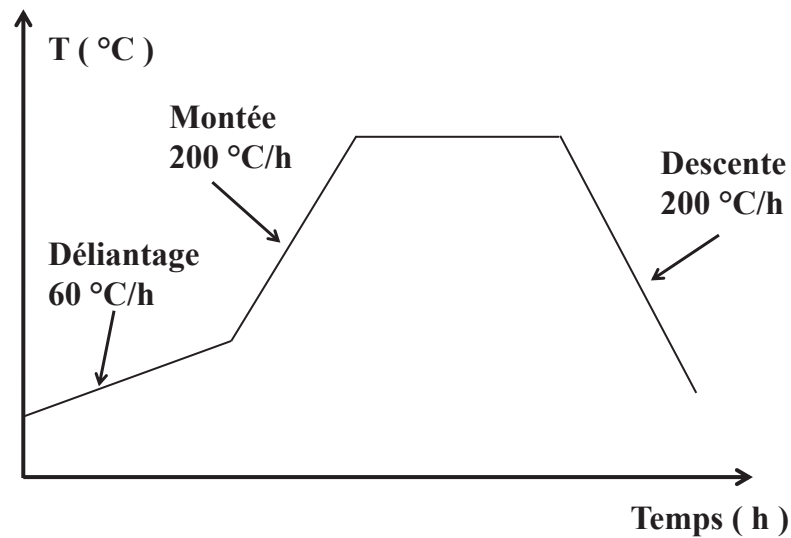


FIGURE 2.1.5: Cycle thermique utilisé pendant le frittage conventionnel.

La fabrication du ferrite massif par le procédé Spark Plasma Sintering peut être décrite suivant l'organigramme (figure 2.1.7). On peut distinguer deux types de procédés : le frittage simple dans lequel la phase spinelle est déjà cristallisée (après synthèse de la poudre) d'une part et la synthèse in-situ (ou frittage réactif) qui consiste à former la structure cristalline (spinelle) du ferrite pendant le frittage Spark Plasma Sintering d'autre part. Les deux méthodes se distinguent par deux étapes identiques : choix de matières premières et broyage dans un broyeur planétaire.

Le frittage SPS simple consiste à passer par l'étape de calcination du mélange d'oxydes broyés et à fritter ensuite sous SPS. Tandis que le frittage SPS réactif consiste à fritter directement un mélange d'oxydes broyés. Le broyage est effectué dans un broyeur planétaire à une vitesse de broyage comprise entre 200 et 500 tr.min^{-1} pendant 15 , ou 30 min, ou plus.

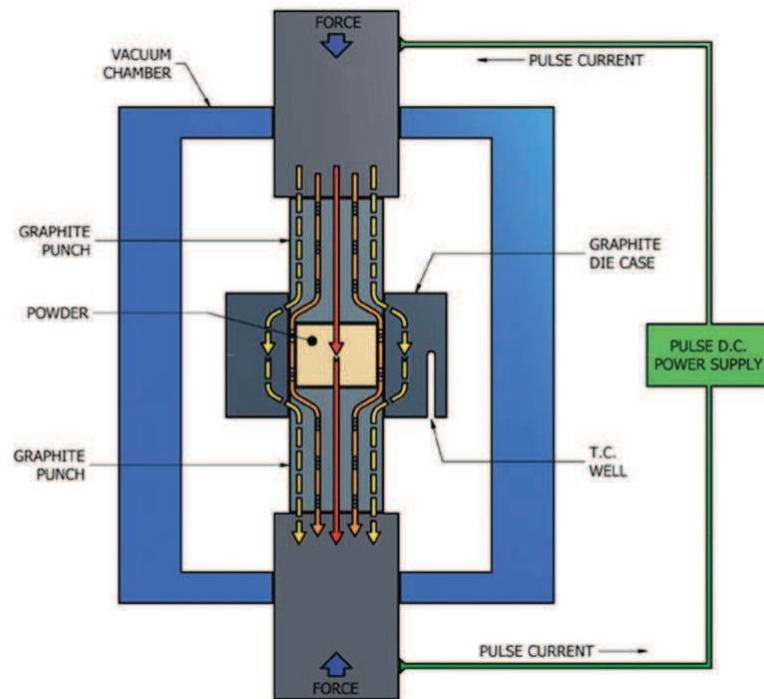


FIGURE 2.1.6: Procédé Spark Plasma Sintering (SPS, nommé frittage flash).

2.2 Méthodes de caractérisation

2.2.1 Caractérisations structurale

2.2.1.0.1 a. Diffraction de rayon X (*X'Pert PRO MPD PANalytical*)

L'analyse de poudres par diffraction des rayons X (Figure 2.2.1) permet d'identifier la phase cristallographique du matériau, et de déterminer le paramètre de maille du matériau polycristallin. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques qui ont une longueur d'onde beaucoup plus petite que celle de la lumière visible ; ce qui signifie que les photons X ont une énergie beaucoup plus grande. Ces rayons proviennent d'un tube à RX dans lequel une anticathode, constituée d'une cible de métal (du cobalt), est soumise à un bombardement d'électrons d'énergie appropriée. Ces électrons, très énergétiques, excitent les atomes de la cible en éjectant des électrons des couches profondes.

Le retour à l'équilibre du métal entraîne l'émission de photons d'énergie caractéristique des niveaux énergétiques des atomes de la cible. Les photons interagissent ensuite avec les atomes de l'échantillon que l'on cherche à analyser. Les photons incidents créent un

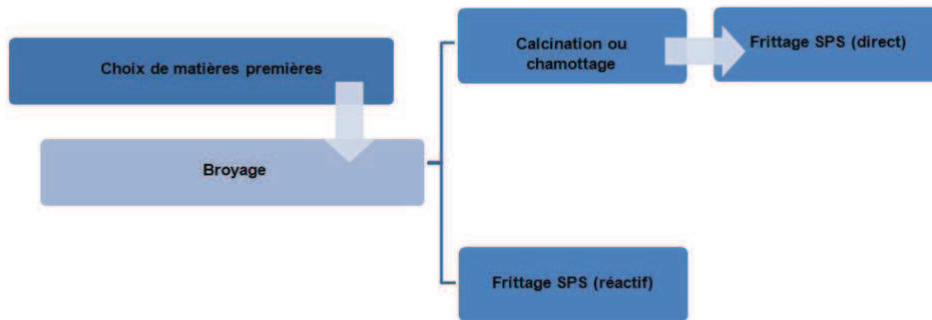


FIGURE 2.1.7: Principales étapes de fabrication du ferrite via le procédé Spark Plasma Sintering.



FIGURE 2.2.1: Diffractomètre de rayon X.

champ électrique qui fait vibrer les électrons qui émettent à la fréquence d'oscillation de l'atome ; celle-ci dépend des densités électroniques. C'est un phénomène de diffusion. Les électrons émettent donc un rayonnement électromagnétique de même fréquence, mais de phase variable. Ces RX secondaires diffusent dans toutes les directions et donc leurs ondes interfèrent, ce qui produit la diffraction. On a une interférence constructive lorsque les rayons diffractés des plans atomiques parallèles sont en phase, c'est-à-dire que la loi de Bragg est vérifiée :

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (2.2.1)$$

avec

- n : ordre de la diffraction,
- d : distance inter-réticulaire,
- θ : angle d'incidence sur le plan cristallin considéré,
- λ : longueur d'onde du faisceau incident.

2.2.1.0.2 Traitement des données

La détermination précise de la structure d'un cristal nécessite la connaissance de 9 paramètres par atome qui sont : les 3 coordonnées de l'espace et les 6 paramètres d'agitation thermique. Or, avec un diagramme de poudre, on ne dispose que des intensités de quelques raies du diffractogramme.

Rietveld a proposé en 1969 une méthode d'affinement qui permet la résolution de structures à partir des spectres de poudre. Cette méthode dite affinement de Rietveld est basée sur la simulation du profil des raies de diffraction [Rie69]. On donne un modèle a priori de la structure et ce modèle est ensuite affiné par comparaison, point par point, des profils de raies calculés et mesurés. Pour chaque point i mesuré, on calcul l'intensité I_{ci} et on la compare à l'intensité observée I_{oi} . L'affinement consiste à minimiser la quantité :

$$S = \sum_i \omega_i |I_{oi} - I_{ci}|^2 \quad (2.2.2)$$

Où ω_i est un facteur de pondération qui est fonction de la qualité de la mesure.

L'intensité calculée I_{ci} est donnée par :

$$I_{ci} = I_{Fci} + s \cdot \sum_k m_k \cdot L_p \cdot |F_k|^2 \cdot G(\Delta\Theta_{ik}) \quad (2.2.3)$$

Où

- I_{Fci} représente le fond continu au point i de position angulaire $2\theta_i$,
- s est facteur d'échelle,
- m_k est la multiplicité de la raie,
- L_p est le facteur de correction de Lorentz et de polarisation,
- F_k est le facteur de structure,
- $\Delta\Theta_{ik}$ est égale à $2 \cdot (\Theta_i - \Theta_k)$,
- $G(\Delta\Theta_{ik})$ est la fonction modélisant le profil de la raie.

La fonction G est calculée sur une plage angulaire de largeur de part et d'autre de la réflexion considérée afin de prendre en compte les contributions non négligeables des réflexions voisines. Cette plage angulaire est de l'ordre de 3 fois de la largeur à mi hauteur lorsque la fonction choisie pour modéliser la raie est une gaussienne. Les paramètres à ajuster dans cette méthode sont : les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres d'agitation thermique, les paramètres de la fonction G et le fond continu.

La validité de l'affinement est donnée par les facteurs de confiance standards et pondérés donnés par :

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{oi} - I_{ci}|}{\sum_i I_{oi}} \quad \text{et} \quad R_{wp} = \frac{\sum_i \omega_i \cdot |I_{oi} - I_{ci}|^2}{\sum_i \omega_i \cdot I_{oi}^2} \quad (2.2.4)$$

Le programme *Maud* [Lut05-1, Lut05-2] a été utilisé pour mettre en oeuvre la méthode Rietveld. Pour cela les divers paramètres précédemment cités ont été modifiées par itérations successives afin de minimiser S .

2.2.1.0.3 b. Microscope électronique à balayage (*MEB*, Hitachi S3200N)

La microscopie électronique à balayage (Figure 2.2.2) est le résultat du bombardement des atomes de la surface de l'échantillon à observer par des électrons d'énergie E_0 .

Différentes particules sont émises selon la nature du choc entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon. Les différents signaux sont captés par le détecteur approprié, de façon synchrone avec le balayage de la surface à imager, et ceci de manière à reconstituer une image électronique en 2 dimensions de l'original.



FIGURE 2.2.2: Photographie du Microscope électronique à balayage.

Selon leur énergie, on peut distinguer les particules émises par la surfaces : les électrons rétrodiffusés ; les électrons secondaires ; les photons X ; et les électrons Auger. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident qui ne subissent que des chocs élastiques avec l'échantillon. Ils ressortent donc avec une énergie similaire à l'énergie du faisceau incident. Les électrons secondaires, ceux qui servent à faire de l'imagerie, sont le fruit de collisions inélastiques au cours desquelles les électrons du faisceau incident cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface imagée en les excitant par éjection d'un autre électron entrant en photon. Le signal transformé est ensuite amplifié par un photomultiplicateur pour obtenir l'image.

Suite à l'excitation des atomes de la surface par la perte d'un électron secondaire, ceux-ci se dés excitent et émettent des photons X . Ces photons X correspondent à la transition d'énergie entre la couche externe et la couche interne d'origine de l'électron secondaire, accompagnant le repeuplement de cette dernière. Cette énergie est donc caractéristique de l'atome et rend ainsi possible l'identification chimique des atomes de la surface. La détection et l'analyse des photons X permettent donc à la fois l'identification, mais aussi la quantification des éléments chimiques de l'échantillon. Deux types de spectrométrie peuvent être réalisés à partir de ces émissions X : soit en longueur d'onde (on parle de *WDS – Wavelength Dispersive Spectrometry*) ; soit en énergie (*EDS*

– *Energy Dispersive Spectrometry*). Le détecteur utilisé est un filtre en énergie. Les électrons Auger proviennent également d'un processus de désexcitation des atomes de la surface, au cours duquel l'atome n'émet pas une radiation (photon X), mais un électron de très faible énergie (quelques dizaines d'eV). Ce phénomène ne concerne que les atomes d'extrême surface.

2.2.1.0.4 c. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (figure 2.2.3) a pour objectif de caractériser des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. C'est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Cette technique permet de déterminer les variations de masse de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à un balayage en température.



FIGURE 2.2.3: Photographie de l'appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG).

Au cours d'une expérience de thermogravimétrie, la variation du poids (de la masse) d'un échantillon est mesurée suivant un programme de température donné. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, l'oxydation (prise de masse) peut également se produire en plus des décompositions (perte de masse). Chaque accident dans le thermogramme correspond à une réaction donnée et peut être attribuée à la formation d'une substance donnée.

2.2.1.0.5 Analyse thermogravimétrique magnétique (ATGM)

Cette analyse consiste à associer un aimant susceptible de créer un champ magnétique important au niveau de l'échantillon sans perturber la balance autorise la caractérisation des propriétés magnétiques de l'échantillon en fonction de la température et la détermination de la température de transition nommée souvent température de Curie T_C . Cette technique consiste à mesurer la variation de masse en fonction de la température. A la température de Curie T_C , on observe une variation importante de la masse.

2.2.2 Caractérisations diélectrique

2.2.2.1 Mesure de la résistivité électrique

La mesure est effectuée grâce à un multimètre de précision 7 digits « Keithley » en mesurant directement la résistance R du matériau (figure 2.2.4).

Pour cela, on effectue un dépôt d'argent (en utilisant la laque conductrice) sur les deux facettes de la pastille frittée, on place le ferrite entre deux électrodes en cuivre et on mesure avec le multimètre la résistance R en utilisant le montage 4 points.



FIGURE 2.2.4: Photographie du banc de mesure de la résistivité électrique.

Connaisant la valeur de R , on peut remonter à la valeur de la résistivité électrique ρ qui est défini par :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{e} \quad (2.2.5)$$

Où

- R est la résistance du matériau (Ω),
- S la surface de l'échantillon (m^2),
- e est l'épaisseur de l'échantillon (m).

2.2.2.2 Mesure de permittivité diélectrique complexe

La permittivité diélectrique en fonction de la fréquence est mesurée grâce à l'impédancemètre HP 4194A « pour des fréquences comprise entre 100 Hz et 40 MHz et à l'analyseur de spectre HP 4195B pour des fréquence supérieures (figure 2.2.5).

Pour effectuer ces mesures, on a métallisé les deux facettes de chaque pastille avec une encre d'argent et on a mesuré l'admittance complexe :

$$Y = G + jB \quad (2.2.6)$$

Où G et B sont respectivement la partie réelle et imaginaire de l'admittance mesurée.

Pour remonter aux valeurs de la permittivité complexe ε' et ε'' , on a considéré que notre matériau est équivalent à un circuit RC en parallèle.



FIGURE 2.2.5: Photographie du banc de mesure de la permittivité diélectrique : basse fréquence (à gauche), et haute fréquence (à droite).

L'admittance équivalente de ce circuit est :

$$Y = \frac{1}{R} + j.\tilde{C}.\omega = \frac{1}{R} + j.\frac{(\varepsilon' - j\varepsilon'')S}{e}.\omega \quad (2.2.7)$$

Où

- R est la résistance ohmique du matériau à caractériser,

- ε' et ε'' représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique,
- S est la surface du matériau à caractériser,
- e l'épaisseur de la pastille,
- Et ω est la pulsation égale à $2\pi f$.

A partir des équations 2.2.6 et 2.2.7, on retrouve respectivement la partie réelle et imaginaire de la permittivité complexe :

$$\varepsilon' = \frac{B.e}{\varepsilon_0.S.\omega} \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = \frac{(G - \frac{1}{R}).e}{\varepsilon_0.S.\omega} \quad (2.2.8)$$

2.2.3 Caractérisations magnétique

2.2.3.1 Mesure du cycle d'hystérisis et de température de Curie avec le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, LakeShore 7400)

La mesure des paramètres magnétiques avec cette technique consiste à appliquer un champ magnétique H (A.m^{-1}) à un échantillon de nature magnétique et de mesurer le moment magnétique m ($\text{Am}^2.\text{kg}^{-1}$). La courbe obtenue est nommée cycle d'hystérisis $m = f(H)$.

On peut considérer l'échantillon comme un dipôle ponctuel qui produit un champ d'induction magnétique $\vec{B}(M)$:

$$\vec{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi\rho^3} \left[\frac{3(\vec{m}.\vec{\rho}).\vec{r}}{\rho^3} - \vec{m} \right] \quad (2.2.9)$$

Où M est un point de l'espace repéré par le vecteur $\vec{\rho}$.

Dans notre cas l'échantillon est en vibration sinusoïdale d'amplitude A et suivant l'axe de la tige du VSM (figure 2.2.6), on peut alors exprimer la force électrométrice induite en fonction du flux induit par N spires de la bobine placée juste à côté de l'échantillon par :

$$e(t) = NA\omega \frac{d\phi}{dt} \sin \omega t \quad (2.2.10)$$

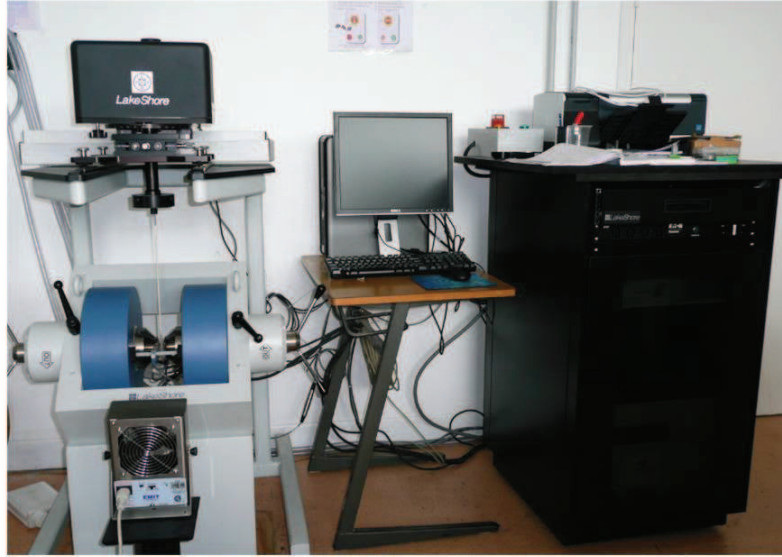


FIGURE 2.2.6: Photographie du magnétomètre à échantillon vibrant permettant de déterminer les paramètres magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, température de Curie...).

Comme l'échantillon est placé à une distance x_0 de l'échantillon considéré ponctuel et placé à une distance z_0 , on peut alors exprimer la f.e.m par :

$$e(t) = \frac{3AN\omega\mu_0 m}{4\pi} \sin(\omega t) \iint_{\text{spire}} \frac{\rho(\rho \sin \theta + z)}{\rho_0^5} \left(5 \frac{x_0^2}{\rho_0^2} - 1 \right) d\rho d\theta \quad (2.2.11)$$

Avec

- (ρ, θ) les coordonnées polaires,
- m : est le module du moment magnétique (Am^2),
- Et $\rho_0^2 = x_0^2 + \rho^2 \cos^2 \theta + (\rho \sin \theta + z)^2$.

Dans notre cas on peut supposer que le déplacement de l'échantillon est très négligable par rapport à ses dimensions, l'intégrale double est alors considérée comme une constante K et $e(t)$ peut être exprimé par :

$$e(t) = K.N.A.m.\omega.\mu_0 \sin(\omega t) \quad (2.2.12)$$

Où K est une constante qui ne dépend que de la géométrie.

Si on considère que le champ magnétique appliqué est statique, le champ magnétique rayonné par l'échantillon en mouvement induira une f.e.m dont on peut en déduire le moment magnétique spécifique σ (Am^2kg^{-1}) du matériau en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{m}{M} = C \frac{E}{M f} \quad (2.2.13)$$

avec

- $C \propto K.N.A$ est une constante qui dépend de la géométrie du système de détection (i.e. une ou plusieurs bobines), ainsi que de leurs positions,
- E est l'amplitude de la tension induite mesurée aux bornes des bobines de mesure (V),
- f est la fréquence de vibration de l'échantillon, égale à $\frac{2\pi}{\omega}$,
- Et M est la masse de l'échantillon à caractériser.

Connaissant le moment magnétique spécifique de l'échantillon, la polarisation magnétique J peut être déterminé en utilisant la relation suivante :

$$J = \mu_0 \cdot \rho_m \cdot \sigma \quad (2.2.14)$$

Où ρ_m est la masse volumique du matériau ($kg.m^{-3}$).

Pour caractériser un échantillon (déterminer son cycle d'hystérisis), il est nécessaire de faire une calibration avec une sphère de Nickel dont le moment magnétique est connu ($m = 6.92 \text{ mA.m}^2$ pour $H = 500 \text{ mT}$). On place l'échantillon (poudre ou matériau massif) dans un porte échantillon et on l'accroche à la tige qui est placée au milieu des quatre bobines placées deux à deux en série et en opposition (de configuration de type *Helmholtz*). Grâce au logiciel fourni par le fabricant *LakeShore*, on introduit la valeur du moment magnétique de la sphère de nickel dans le menu calibration et on lance l'étalonnage. Une fois la calibration est finie, on peut lancer l'acquisition du cycle d'hystérisis en relevant point par point l'aimantation spécifique pour chaque valeur de champ appliqué.

Pour faire des mesures en température le VSM est équipé d'un cryostat fonctionnant de 77 à 900 K.

2.2.3.2 Mesure de la perméabilité initiale complexe

La perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence pour les différents échantillons a été mesurée grâce à un impédancemètre d'impédance (HP4195 B) entre 100 kHz et 500 MHz (figure 2.2.7). Les échantillons de forme torique sont placés dans une ligne coaxiale préalablement étalonnée. L'appareil mesure ensuite l'impédance (4) de la ligne :

$$Z(w) = R_s + j.\omega.L_s \quad (2.2.15)$$

Où R_s et L_s représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe du matériau.

A partir des parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe, on peut déterminer respectivement la partie réelle et imaginaire de la perméabilité initiale complexe :

$$\mu'(w) = \frac{2.\pi.L_s}{\mu_0.h.\ln\left(\frac{D_{ext}}{D_{int}}\right)} \quad \text{et} \quad \mu''(w) = \frac{R_s}{L_s.w}.\mu'(w) \quad (2.2.16)$$



FIGURE 2.2.7: Photographie du banc de mesure de la perméabilité complexe à haute fréquence.

2.2.3.3 Mesure des pertes magnétiques totales

Les mesures des pertes magnétiques en fonction de la fréquence ont été réalisées par la méthode fluxmétrique (figure 2.2.8). Cette méthode consiste à mesurer le courant et la

tension pour déduire le champ magnétique et l'induction magnétique dans le matériau respectivement. Pour cela, on alimente un transformateur (matériau à caractériser de forme torique avec 2 enroulements primaire et secondaire) à travers un bobinage primaire pour mesurer le courant I qui le parcourt afin de déduire la valeur du champ appliqué via le théorème d'Ampère :

$$\oint \vec{H}.d\vec{l} = \sum I \quad (2.2.17)$$

Dans ce cas, si on considère un contour d'ampère, le champ magnétique peut s'exprimer en fonction de la longueur moyenne du noyau l_m sous la forme :

$$H.l_m = I \quad (2.2.18)$$

Pour N_p contours l'expression devient :

$$H.l_m = N_p.I \quad (2.2.19)$$

L'induction moyenne B dans le matériau est déterminé via la loi de Faraday en mesurant la tension V_s au secondaire :

$$V_s = -\frac{d\phi}{dt} \quad (2.2.20)$$

Et

$$\phi = \iint \vec{B}.d\vec{S} = B.S \quad (2.2.21)$$

(Si $S =$ constante le long d'une ligne de champ).

Si on considère qu'on a N_s spires au secondaire, on peut exprimer l'induction moyenne B dans le noyau selon :

$$B = \frac{1}{N_s S} \int V_s . dt \quad (2.2.22)$$

Où

- S est la section effective du noyau,
- N_p et N_s le nombre de spires primaire et secondaire respectivement.

A partir des mesures effectuées précédemment, on peut déduire le cycle d'hystérésis pour

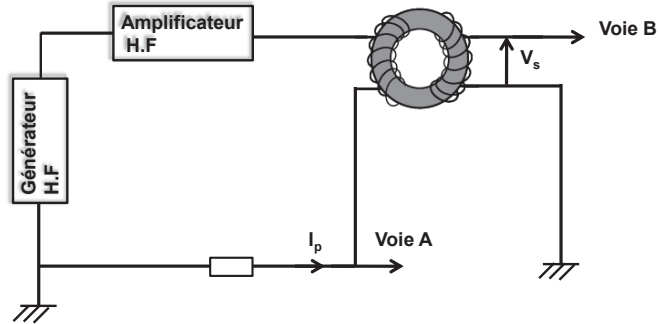


FIGURE 2.2.8: Schéma représentatif du principe de la méthode de mesure des pertes totales magnétiques.

une fréquence et une induction donnée et notamment les pertes magnétiques totales dans le matériau qui peuvent être déduite à partir de l'aire du cycle et en utilisant :

$$P = \frac{1}{T} \int H \cdot dB = \frac{1}{T} \cdot \frac{N_p}{N_s} \int v_s \cdot i \, dt \quad (2.2.23)$$

Bibliographie

- [Leb06] **A. Kedous-Lebouc**, Lavoisier (Ed.) Matériaux magnétiques en génie électrique 1 Germes Sciences, **2006**.
- [Mor04] **S. A. Morrison, C. C. Cahill, E. E. Carpenter, S. Calvin, R. Swaminathan, E. McHenry, V. G. Harris**, Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature. *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 6392.
- [Alb00] **A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. Macedo**, Nanosized powders of NiZn ferrite : synthesis, structure, and magnetism *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 4352.
- [Mod09] **S. Modak, M. Ammar, F. Mazaleyrat, S. Das, P. K. Chakrabarti**, XRD, HRTEM and magnetic properties of mixed spinel nanocrystalline Ni-Zn-Cu ferrite *J. Alloy. Comp.*, **2009**, 47, 15-19.
- [Amm07] **M. Ammar**, Etude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés. ENS CACHAN, **2007**.
- [Maz11] **F. Mazaleyrat, A. Pasko, A. Bartok, et M. Lobue**, Giant coercivity of dense nanostructured spark plasma sintered barrium hexaferrite *J. Appl. Phys.*, **2011**, 109, 07A708.
- [Cha07] **P. K. Chakrabarti, B. K. Nath, S. Brahma, S. Das, D. Das, M. Ammar, F. Mazaleyrat**, Magnetic and hyperfine properties of chemically synthesized nanocomposites of $(Al_2O_3)_x(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4)_{1-x}$ *Solid State Communications*, **2007**, 144, 305-309.
- [Buk07] **M. M. Bucko, K. Haberko**, *Journal of the European Ceramic Society*, **2007**, 27, 723-727.
- [Xiu02] **Xiuling Jiao, Dairong Chen, Young Hu**, *Material Research Bulletin*, **2002**, 37, 1583-1588.
- [Ino66-1] **K. Inoue**, US Patent, **1966**, 3, 250 892.
- [Ino66-2] **K. Inoue**, US Patent, **1966**, 3, 241 956.
- [Rie69] **H. M. Rietveld**, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65.

BIBLIOGRAPHIE

- [Lut05-1] **L. Lutterotti**, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 38 (3), 462-465.
[Lut05-2] **L. Lutterotti**, *J. Appl. Cryst.*, **2005**, 12 (3), 354-360.

Chapitre 3

Chapitre 3

Optimisation du procédé Spark Plasma Sintering pour le frittage du ferrite NiZnCu

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier l'influence du procédé non conventionnel « Spark Plasma Sintering, SPS », nommé souvent frittage flash, sur les propriétés du ferrite NiZnCu de structure spinelle. Pour cela, Thalès *TRT* nous a procuré deux compositions de poudres de ferrite.

Dans un premier temps, nous présenterons un état de l'art sur le procédé Spark Plasma Sintering, suivi d'une étude sur l'influence de la température et du temps de frittage sur une poudre de ferrite NiZnCu :Co dont la structure spinelle est préalablement formée, frittage que nous nommerons simple. Nous étudierons ensuite l'influence du frittage SPS sur un mélange d'oxyde dont la phase spinelle n'est pas encore formée, frittage que nous nommerons frittage in-situ ou encore frittage réactif, et enfin nous terminerons l'étude de l'influence des conditions de broyage pour un mélange d'oxydes nanométriques acheté chez Sigma Aldrich sur les propriétés du ferrite NiZnCu fritté par frittage in-situ.

3.1 Etat de l'art

Le recours au champ électrique pour le déclenchement du processus de frittage n'est pas nouveau, il date des années 1930-1940 [Tay33]. Inoue a breveté l'idée de base de la technique Spark Plasma Sintering (SPS) à la fin des années 60. Elle consistait à développer une machine capable de produire un plasma pendant le frittage des métaux

et des céramiques sous pression. La machine SPS de troisième génération a été mis au point par la société japonaise Sumitomo Corporation et elle a permis un très fort développement de ce procédé en Asie Sud-Est et particulièrement au Japon. En début 2004, le nombre de machines étaient plus de deux cents au Japon dont un tiers dans l'industrie, on y comptait deux aux Etats-Unis, trois en Europe mais aucun en France [Est06]. L'activité SPS a commencée en France début 2000 sous l'impulsion conjointe du LRRS à Dijon et de l'IRMAT à Belfort mais avec des collaborations étrangères : avec les équipes de Z. A. Munir (Université de Californie, Davis, USA) et Y. Grin (Institut Max Planck Dresden, Germanie). C'est qu'en automne 2004 et à l'initiative de chercheurs du CEMES/CNRS que la France possède une machine de frittage SPS (*Sumitorno Dr Sinter 2080*) qui était alors la plus puissante en Europe. Depuis le CNRS a créé une plateforme (PNF2) en coopération avec l'équipe CEMES et le CIRIMAT accessible aux chercheurs public et industriels nationaux et internationaux.

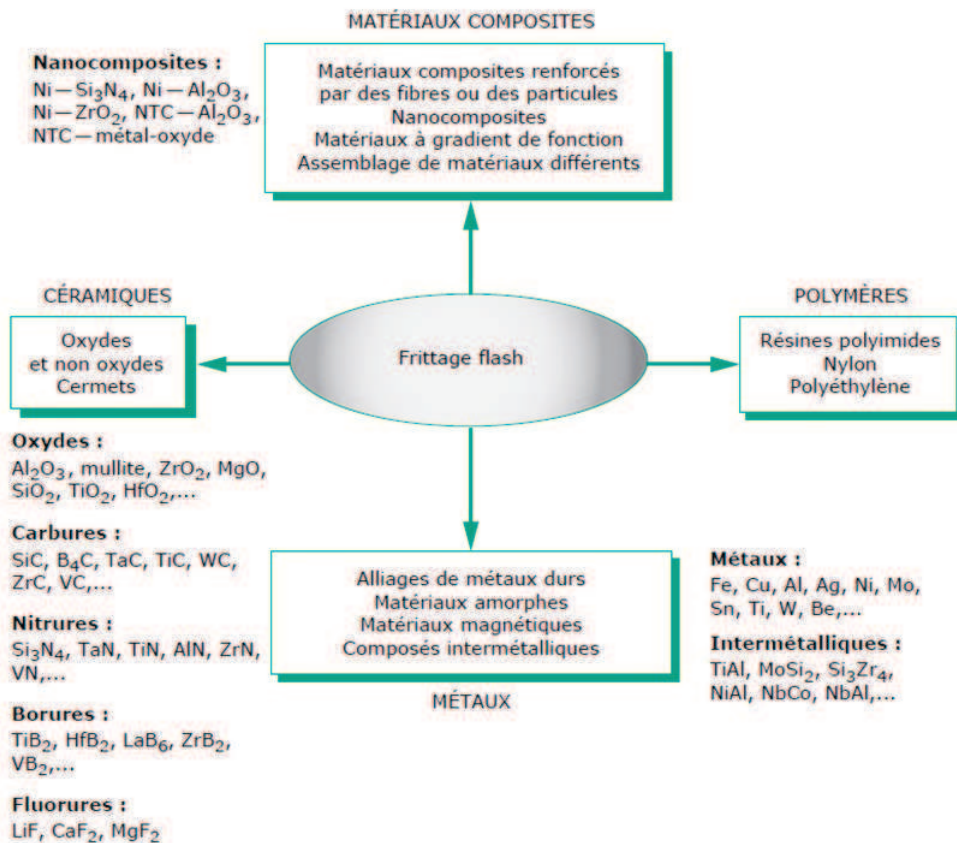


FIGURE 3.1.1: Matériaux mis en forme par SPS [Est06].

En avril 2007, deux autres machines ont été installées en France, l'une de marque Syntex (*ex Sumintorno, 515S*) qui est localisée au CMTR de l'ICMPE de Thiais. L'autre est de type FCT (*HP D 25*) qui est localisée au MATEIS de l'INSA de Lyon. Et depuis 2009, on y comptait une dizaine de machines SPS en France. Jusqu'à ce jour, différents matériaux (les composites, les polymères, les métaux et les céramiques) ont été densifiés par cette méthode (cf. figure 3.1.1) avec des temps de cycles de frittage beaucoup plus faible que celles des techniques conventionnelles. Dans l'état de l'art, on trouve plusieurs articles où ils utilisent ce procédé pour la mise en forme de ces différents matériaux, sauf pour les ferrites (doux ou durs) où on peut citer que quelques uns :

- En 2001 le chercheur Japonais S. Yamamoto et son équipe ont réalisé par SPS des multicouches de ferrites MnZn et de permalloy à une température de frittage de 1000 °C durant 30 min. Ils ont obtenus des valeurs élevées de densités de flux magnétiques et de perméabilité élevée jusqu'à 100 kHz [Yam01].
- En 2002, Jingjing Sun et all ont frittés des ferrites NiZn par SPS à 900 °C, durant 0, 2 et 5 min, et sous une pression de 20 MPa. Le ferrite est bien densifié ($d \geq 98$ %) mais une contamination par le graphite s'est apparue dans le diffractogramme de RX. Un recuit a été effectué à 800 °C pendant 2h sur ces ferrites pour enlever le carbone. Et des valeurs élevées d'aimantation à saturation et de champ coercitif ont été obtenue [Sun02].
- En 2006, Zhao et all ont fritté par SPS des nanofils de ferrites de barrium. Ils ont parvenue à obtenir à 800 °C pendant 10 min une phase majoritaire de ferrite de barrium de type M avec des faibles quantités de $\text{BaFe}_{0.24}\text{Fe}_{0.76}\text{O}_{2.88}$. Ils ont obtenue pour la même composition une valeur d'aimantation à saturation proche de celle obtenue par la voie sol-gel et fritté à 900 °C pendant 4h. Tandis que la valeur du champ coercitif a été divisé par quatre [Zha05].
- En 2007, N. Millot et all ont fritté par SPS le ferrite de cobalt à différentes températures comprise entre 700 et 1000 °C et ils ont obtenue une valeur élevée d'aimantation à saturation [Mil07].
- Enfin en 2007, M. Ammar a fritté des ferrites NiZnCu par SPS. Il a obtenu des valeurs d'aimantation à saturation élevées mais malheureusement des valeurs élevées de champ coercitif et des faibles valeurs de résistivité électrique ont été obtenues, du probablement à la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} [Amm07].

A travers ces quelques exemples, on peut s'apercevoir qu'il n'y a pas eu beaucoup de travaux concernant l'influence du frittage SPS sur les propriétés du ferrite NiZnCu. C'est cette optique qui guidera ce chapitre. Nous chercherons à comprendre comment améliorer les propriétés diélectriques de ces matériaux tout en gardant des bonnes propriétés magnétiques.

3.2 Influence du frittage simple sur les propriétés du ferrite NiZnCu :Co

3.2.1 Synthèse de la poudre

La poudre de ferrite fournie par TRT a été synthétisée de la manière suivante :

- broyage des oxydes précurseurs (Fe_2O_3 , NiO, ZnO, CuO) pendant 24h,
- ajout de Co_2O_3 ,
- calcination à 760 °C pendant deux heures,
- re-broyage par attrition pendant 30 min,
- et une seconde calcination (même traitement que la première).

Le rapport molaire a été ajusté pour obtenir la composition $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

3.2.2 Frittage de la poudre

Le frittage par le procédé Spark Plasma Sintering de la poudre de ferrite a été effectué à différentes températures (de 650 à 800 °C par pas de 50 °C) et pour différentes durées (0, 1, 5, 10, et 15 min) dans un moule en graphite de diamètre 8 mm, sous une pression uni-axiale de l'ordre de 50 MPa (soit 2.6 kN).

3.2.3 Etude dilatométrique et densification

La dilatométrie constitue l'un des moyens importants pour l'étude du frittage. Avec cette méthode, on mesure le retrait de l'échantillon au cours d'un chauffage à vitesse

constante ou d'un palier isotherme. L'évolution du retrait et de la vitesse de retrait, permettent de déterminer l'évolution de la densité au cours du frittage. Donc pour étudier l'influence de la température et du temps du frittage sur la densification, une étude dilatométrique a été effectuée à partir des mesures de la vitesse de retrait afin de déterminer l'évolution de la densité au cours du frittage. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.2.1.

On peut constater pour un temps de frittage supérieur $t \geq 5$ min et une température $T \geq 700$ °C que ce maximum n'a plus influé par le temps et la température. Donc, on peut conclure que la densité du matériau augmente en fonction de la température et le temps de frittage et que le matériau est bien densifié à 700 °C pendant 5 min et voir même à 650 °C pendant 15 min. Ceci a été confirmé par les mesures de la densité relative en utilisant la méthode d'Archimède (figure 3.2.1 f), qui montrent que la densité relative est la même (soit 96 %) pour un frittage à 700 °C pendant 5 min, pour des températures supérieures lorsqu'on fritte plus longtemps, ainsi que pour un frittage à 650 °C pendant 15 min.

3.2.4 Etude des propriétés structurales

Dans le but de réaliser une étude de propriétés structurales, les composés obtenus après frittage ont été analysés par diffraction de rayon X. La structure cristalline des différents échantillons frittés a été étudiée en utilisant le diffractomètre *X'Pert PRO MPD PANalytical*. Le rayonnement X est constitué des raies K_{α_1} ($\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1.78901$) et K_{α_2} ($\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1.7929$) du cobalt. Le domaine balayé dans cette étude est compris entre 20° et 80° par pas de 0.001°.

La figure 3.2.2 présente les diffractogrammes de rayon X pour un frittage d'une durée de 0 min pour différentes températures de frittage. Elle montre que la structure spinelle est bien constituée après le frittage au SPS. Ceci a été observé pour les différents échantillons frittés pendant 1, 5, 10 et 15 min.

La figure 3.2.3 présente un diagramme affiné de diffraction du ferrite fritté par SPS à 650 °C pendant 0 min. Les points en bleus représentent le diagramme expérimental, la ligne noire, le diagramme théorique déduit de l'affinement par la méthode Rietveld. La courbe en noir en bas représente la qualité de l'affinement : elle correspond à la différence entre l'intensité observée expérimentalement et celle qui a été calculée. L'affinement de

Chapitre 3 Optimisation du procédé Spark Plasma Sintering pour le frittage du ferrite NiZnCu

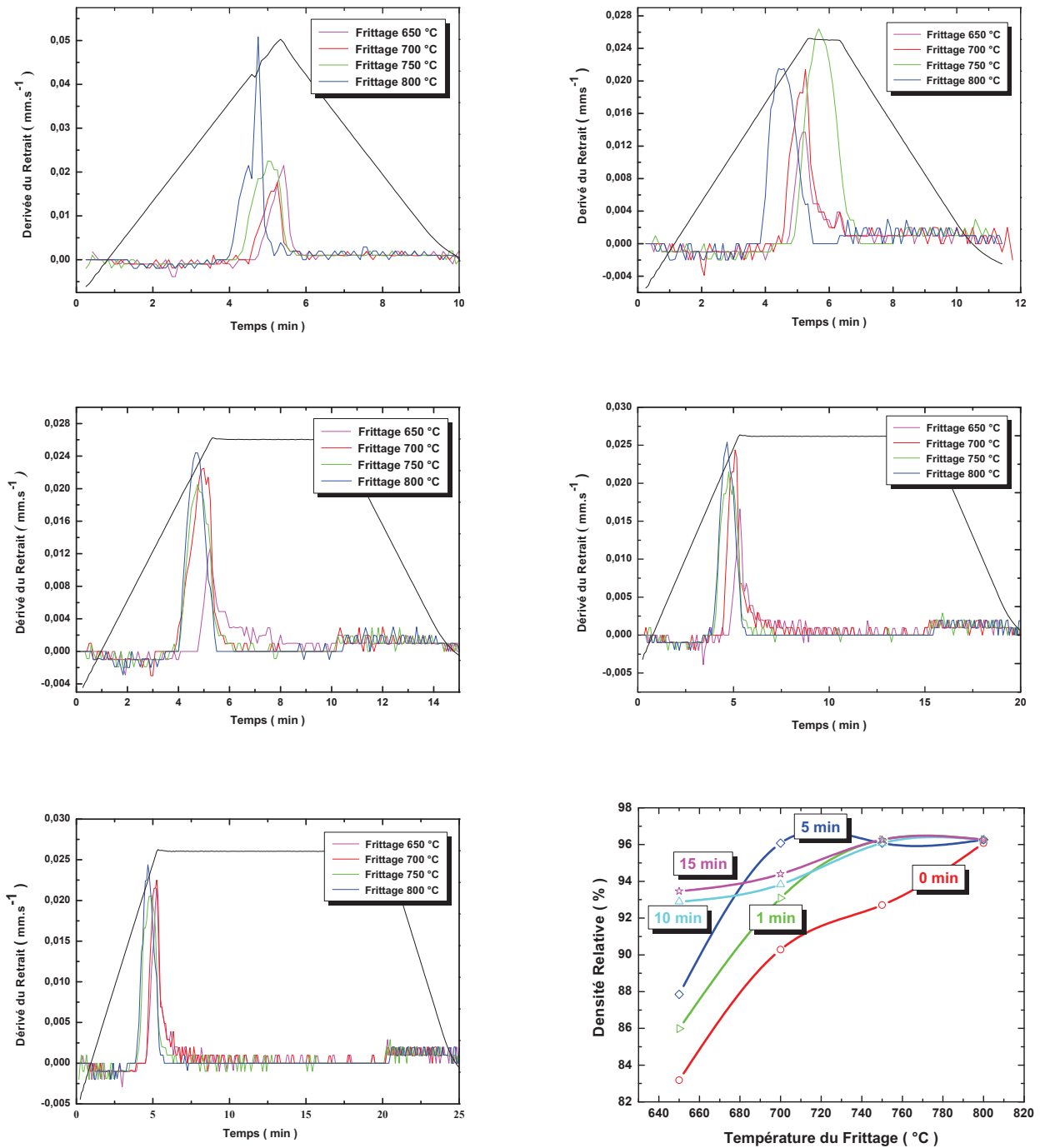


FIGURE 3.2.1: Courbe de dilatométrie du ferrite $Ni_{0.195}Cu_{0.2}Zn_{0.599}Co_{0.006}Fe_2O_4$ fritté par SPS à différentes températures et pour différents temps de frittage : (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min et (f) densité relative « mesuré par la méthode d'Archimède » .

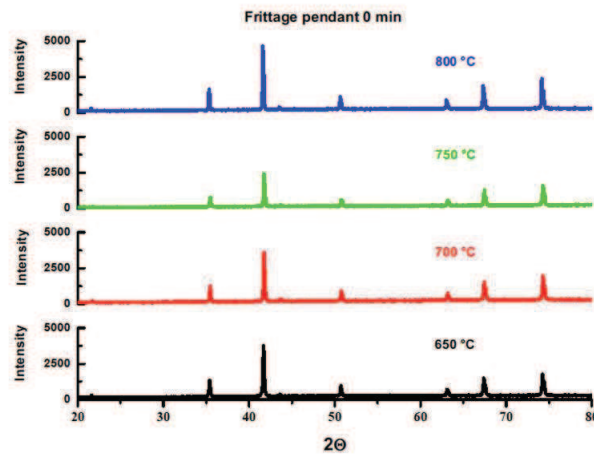


FIGURE 3.2.2: Diffractogrammes de rayon X du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par le procédé Spark Plasma Sintering pendant 0 min pour différentes températures.

ce diagramme permet de mettre en évidence la coexistence de la seule phase spinelle et de remonter à la taille des grains après frittage.

Après l'affinement Rietveld [Rie69] des différents diagrammes de diffraction par le logiciel Maud [Lut05-1, Lut05-2], nous avons montré que le temps et la température de frittage n'a pas d'influence sur la valeur du paramètre de maille de la structure (soit 841.7 pm), et nous avons constaté que la taille des cristallites augmente en fonction de la température de frittage, alors que le temps de frittage a peu d'influence (figure 3.2.4).

3.2.5 Etude des propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques présentées dans cette sous section ont été effectuées avec un multimètre pour la résistivité électrique et à l'analyseurs HP 4194A et HP 4195A dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2. Dans cette partie, nous n'allons étudier que des ferrites bien densifiés (densité relative $> 90\%$), c'est à dire ceux qui ont été frittés à différentes températures pendant plus de 5 min. La résistivité électrique et la permittivité diélectrique complexe ont été mesurées avant et après brûlage afin de clarifier l'effet du carbone dans les propriétés du ferrite (la présence du carbone est liée à l'utilisation d'un moule en graphite pour fritter sous SPS).

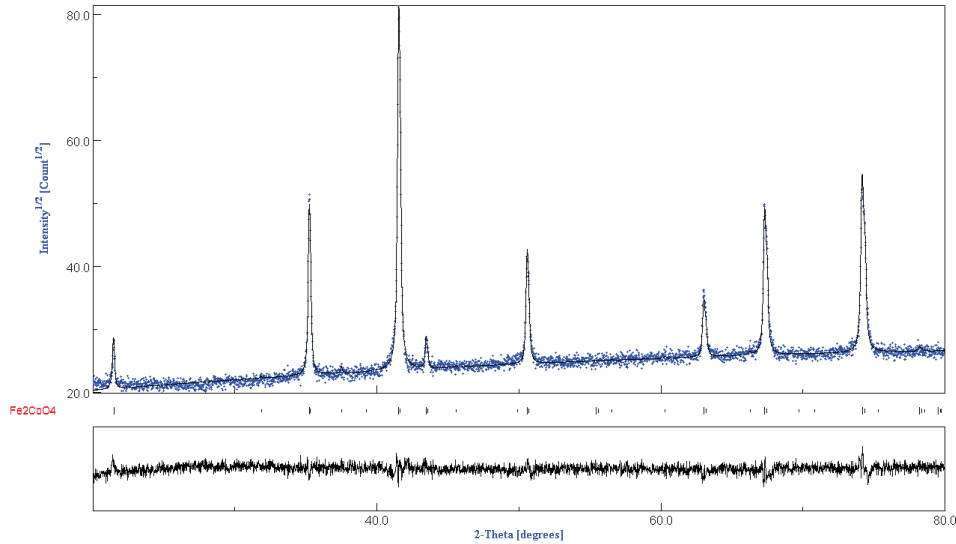


FIGURE 3.2.3: Diffractogrammes de rayon X du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par le procédé Spark Plasma Sintering pendant 0 min à 650 °C affiné par la méthode Rietveld.

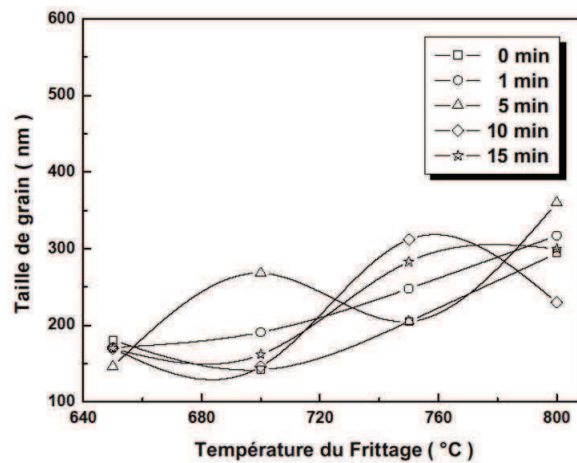


FIGURE 3.2.4: Taille de grain en fonction de la température de frittage pour différent temps de frittage déterminé après un affinement par Rietveld des diffractogrammes.

3.2.5.1 Résistivité électrique

La figure 3.2.5 présente la résistivité en fonction du temps de frittage pour différentes températures de frittage avant et après brûlage. On remarque bien l'augmentation importante de la résistivité après la combustion. Cette forte résistivité peut être expliquée par deux phénomènes :

Premièrement, le frittage sous SPS dans un moule en graphite produit l'évaporation du carbone et un dépôt sur la surface de l'échantillon qui court-circuite le ferrite. Cette couche de carbone est visible sur le diffractogramme de diffraction de rayons X de l'échantillon fritté. Le chauffage à l'air à une température voisine de 500 °C pendant 30 min brûle facilement le carbone déposé à la surface. Deuxièmement, l'évaporation du carbone peut réagir avec le ferrite et produire une réduction partielle. Après ce traitement, la résistivité électrique récupère la haute valeur attendue pour le ferrite NiZnCu, sauf pour les échantillons frittés à 800 °C qui sont probablement réduits en profondeur et ne peuvent pas être réoxydés du fait que la porosité est fermée.

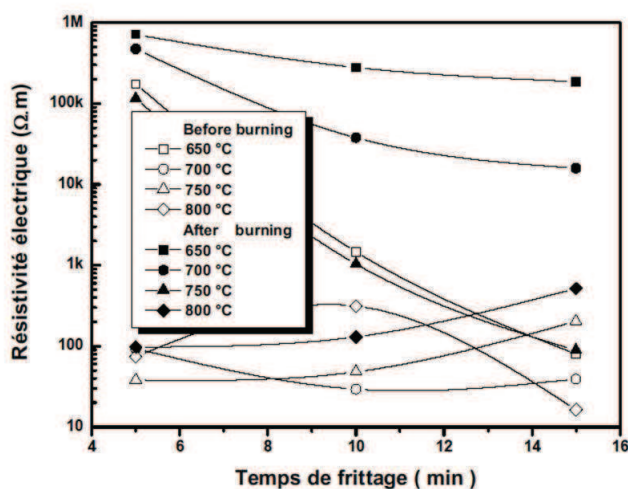


FIGURE 3.2.5: Résistivité électrique du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté à différentes températures pendant 5, 10 et 15 min.

3.2.5.2 Permittivité diélectrique complexe

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de ces ferrites afin de confirmer la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Pour effectuer ces mesures, nous avons réalisé un dépôt d'or (une couche d'environ 100 nm) sur les deux faces de chaque pastille. Les propriétés diélectriques ont été étudiées dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 500 MHz à température ambiante.

La figure 3.2.6 présente les différents spectres de permittivité diélectrique complexe pour différents temps et températures de frittage avant et après décarburation (à 500 °C). Avant la combustion, tous les échantillons présente une permittivité élevée (50 à 1 MHz) qui diminue en fonction de la fréquence, alors qu'on s'attend à retrouver une valeur comprise entre 15 et 20 pour des fréquences supérieure à 1 MHz [Age99, Luc10]. Pour les échantillons frittés à 700 ou 700 °C pendant 5 min et brûlés, la permittivité diélectrique recouvre le comportement attendu alors que le carbone n'a aucun effet sur la permittivité : cela signifie qu'une ré-oxydation s'est produit en profondeur.

Par contre, les échantillons frittés à 750 °C pendant 10 et 15 min montrent une diminution de la permittivité en fonction de la fréquence après la combustion du carbone. Comme la porosité est fermée (la densité relative est supérieure à 96 %), l'ion Fe^{2+} ne peut pas être oxydé de nouveau en profondeur en Fe^{3+} . La haute permittivité à basse fréquence a été observé dans les échantillons ferroélectriques (CCTO et BTO) [Ni07, Bri06, 1, Yan06, Shr07, Hom03, Chu09, Gui08] et s'explique par l'effet de la barrière interne du condensateur (figure 3.2.7 à droite). Ceci est lié à la microstructure qui est composé de grains (qui joue le rôle d'un semi-conducteur) et des joints de grains jouant le rôle d'un isolant. Une mesure de permittivité diélectrique à basse fréquence a été effectuée sur l'échantillon fritté à 800 °C pendant 15 min (figure 3.2.7 à gauche).

On remarque une valeur permittivité élevée à basse fréquence, ceci confirme qu'on a le même phénomène IBLC observé dans les ferroélectriques. Ainsi, on peut évaluer l'épaisseur t du joint de grain en utilisant cette relation :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_2 \cdot D}{t} = 5 \text{ nm}$$

où ε_{eff} , ε_2 présentent respectivement la permittivité diélectrique du ferrite mesurée à 100 Hz, du joint de grain et D la taille de grain.

La figure 3.2.8 présente le diagramme d'Argand du ferrite fritté à 800 °C pendant

3.2 Influence du frittage simple sur les propriétés du ferrite NiZnCu :Co

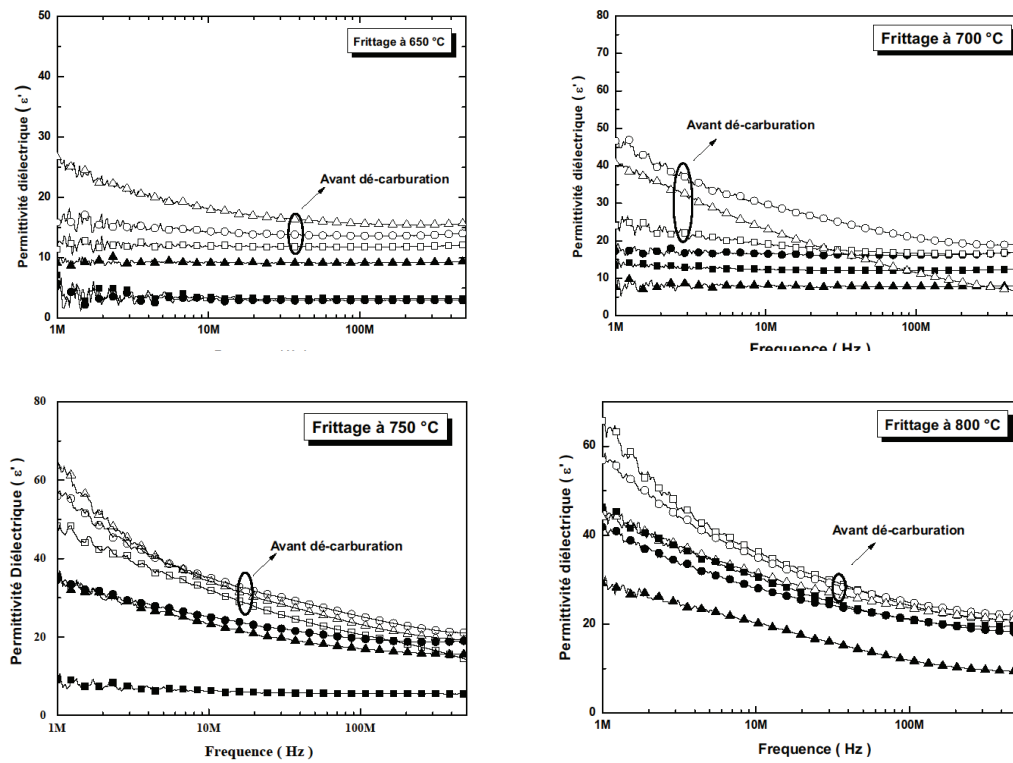


FIGURE 3.2.6: Courbes de permittivité diélectrique en fonction de la fréquence du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté à différentes température pour différents temps de frittage : 5 min (carré), 10 min (cercle) et 15 min (triangle) via le procédé Spark Plasma Sintering.

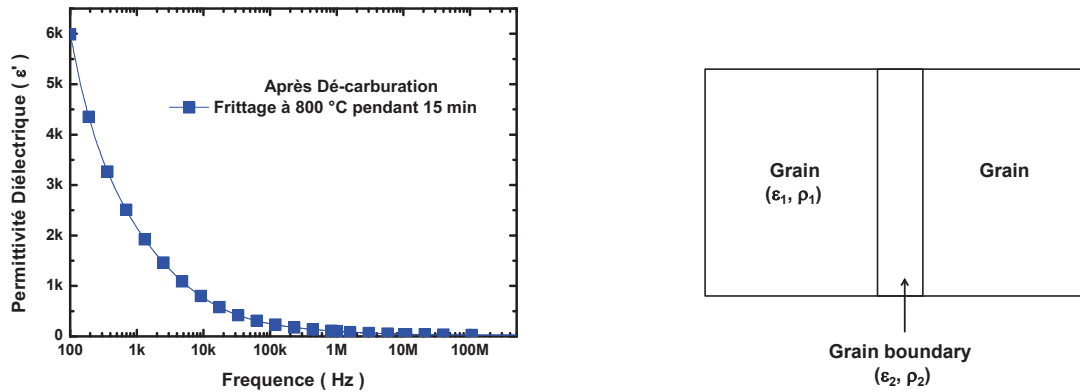


FIGURE 3.2.7: Mesure de la permittivité diélectrique à basse et haute fréquence du ferrite fritté à 800 °C pendant 15 min (figure à gauche) et schéma expliquant le phénomène de la barrière interne du condensateur (IBLC, à droite).

15 min sous argon et sous une pression de 50 MPa. On peut noter que les propriétés diélectriques du ferrite au delà de 500 MHz sont proches de l'état de l'art. Ceci confirme la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .

3.2.6 Etude des propriétés magnétiques

3.2.6.1 Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation a été mesurée en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et en mesurant la courbe de première aimantation. Les résultats montrent que la température de frittage n'influe pas trop sur la valeur de l'aimantation à saturation qui est de l'ordre de 0,36 T. Cette valeur coïncide avec les valeurs trouvées par J. Ageron et A. Lucas qui trouvent une aimantation à saturation de 0,38 T pour la même composition [Age99, Luc10].

3.2.6.2 Perméabilité initiale complexe

La figure 3.2.9 présente les spectres de perméabilité initiale (partie réelle et imaginaire) du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté pour différents temps et température de frittage. On constate que la perméabilité augmente en fonction du temps et de la température de frittage. Cette augmentation peut être expliquée par la croissance des grains

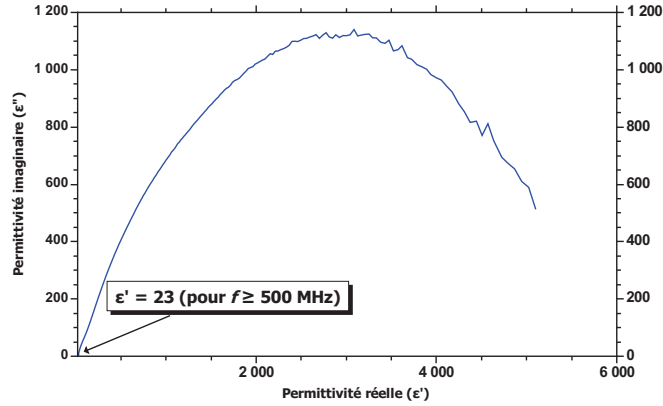


FIGURE 3.2.8: Diagramme d'Argand du ferrite fritté à 800 °C pendant 15 min sous une pression de 50 MPa et sous argon.

pendant le frittage, à la diminution de la porosité, ainsi qu'à l'augmentation de la densité [Sat05, Glob71]. En effet, la perméabilité initiale du au mécanisme de déplacement de parois de Bloch s'exprime par :

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2 D}{\sqrt{K}} (1 - p) \quad (3.2.1)$$

Où

- M_s est l'aimantation à saturation,
- K est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline,
- D le diamètre moyen du grain,
- et p la porosité intra granulaire.

Comparativement aux valeurs de perméabilité obtenue par A. Lucas [Luc10] pour des ferrites de mêmes types frittés à 935 °C pendant 2h par frittage classique, nous notons que la perméabilité initiale est beaucoup plus faible, ses valeurs sont comprise entre 20 et 250 alors qu'elle est de 560 par la méthode conventionnelle. Cela est dû au fait que la taille des grains est très faible, diminuant ainsi le nombre de parois dans chaque grain. La fréquence de relaxation f_r de parois, diminue donc pour les différents échantillons

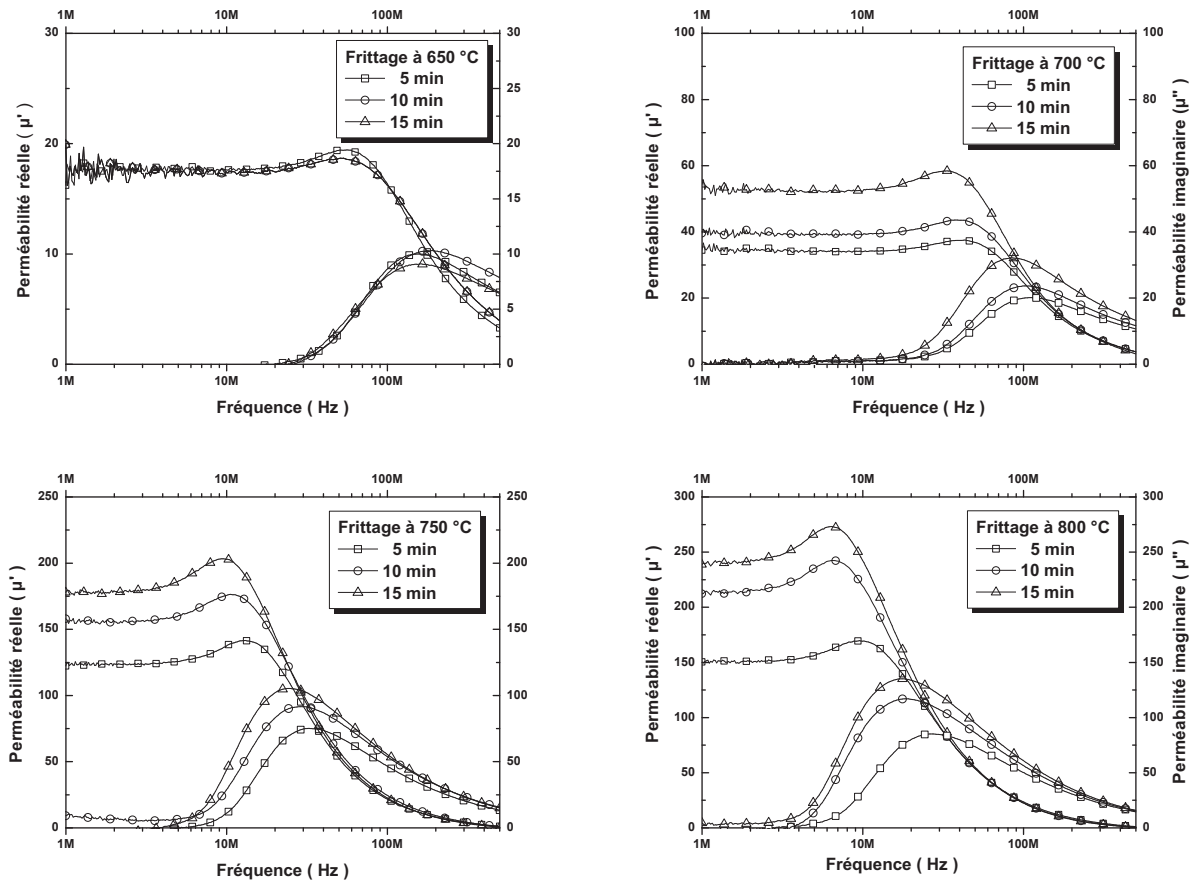


FIGURE 3.2.9: Courbes de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté à différentes température pour différents temps de frittage, 5 min (carré), 10 min (cercle) et 15 min (triangle), par le procédé Spark Plasma Sintering.

lorsque la température de frittage augmente.

La figure 3.2.10 présente le facteur de mérite ($\mu_i \times f_r$) en fonction de la température de frittage pour différents temps de frittage. Elle montre la loi de Snoek ($\mu_i \times f_r = \text{cst}$) n'est pas vérifiée [Nak00], mais que le facteur de mérite dépend de la porosité. En Comparant ces résultats aux valeurs trouvées par A. Lucas pour un frittage à 700 °C, on retrouve le même ordre de grandeur, soit, des valeurs de $\mu_i \times f_r$ comprise entre 4,8 et 5,2 GHz, alors qu'elles sont de 5,5 GHz par les techniques conventionnelles.

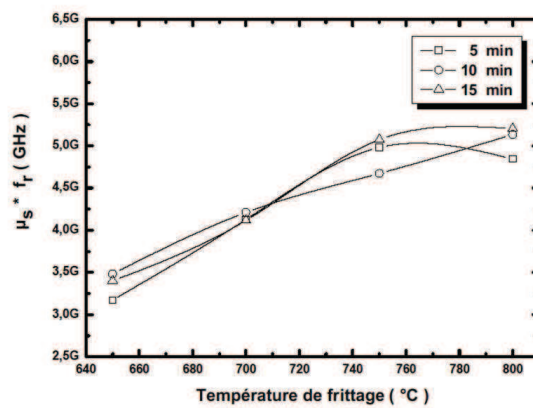


FIGURE 3.2.10: Facteur de mérite en fonction de la température de frittage du ferrite $\text{Ni}_{0.195}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.599}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pour différents temps de frittage : 5 min (carreau), 10 min (cercle) et 15 min (triangle).

3.2.7 Conclusion

En conclusion, cette étude a montré que le procédé SPS est très efficace pour la fabrication du ferrite NiZnCu. Ces échantillons denses et bien cristallisés présentent une granulométrie très fine par rapport au frittage classique. Les propriétés diélectriques et magnétiques peuvent être contrôlées par le temps et la température de frittage, avec le maintien d'une forte valeur de facteur de mérite. Les échantillons fritté à 750 °C pendant 5 min et brûlés sous air à 500 °C montre un bon compromis en terme de perméabilité et de fréquence de relaxation (f_r), et lorsque l'échantillon est soumis à un traitement de réoxydation, des valeurs supérieures de résistivité électrique et de perméabilité magnétique peuvent être obtenue, mais seulement au prix d'une augmentation de pertes diélectriques.

Ainsi, le procédé SPS devrait être utilisé pour la fabrication de composants électromagnétiques monolithiques intégrées combinant du ferrite NiCuZn, des conducteurs et des diélectriques grâce à la température de frittage très faible obtenue par cette technique.

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

Dans cette section, nous nous intéresserons particulièrement à la comparaison des propriétés structurales, diélectriques, et magnétiques d'une poudre de ferrite NiZnCu (fourni par Thalès TRT) fritté par frittage in-situ (réactif) , par le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) [Tok93], à partir des oxydes de base, d'une part, et au frittage simple de la même composition à partir d'un ferrite dont la phase spinelle est déjà formé, d'autre part. Ensuite, nous présenterons l'influence du broyage sur les propriétés du ferrite NiZnCu fritté par frittage in-situ (réactif).

3.3.1 Comparaison entre frittage simple et frittage avec synthèse in-situ (frittage réactif) :

3.3.1.1 Synthèse

Le frittage in-situ (ou réactif, FR) du ferrite spinelle $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par le procédé SPS a été fait à partir d'un mélange d'oxyde NiO, ZnO, CuO et Fe_2O_3 broyé dans un broyeur planétaire (pour homogénéiser le mélange). Le mélange a été placé dans un moule de graphite de diamètre 8 mm, sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa, et avec le traitement thermique suivant : une première montée de température jusqu'à 380 °C pendant 3 min, avec un palier de 10 min à cette température (dite température de réaction), une montée de 3 min jusqu'à 700 °C avec un palier de 5 min à cette température (dite température de frittage) et enfin, un refroidissement de 5 min (nommé FR 1). Trois autres échantillons ont été synthétisés et frittés directement avec le même procédé en augmentant la température de réaction de 100 °C (nommé respectivement FR 2, FR 3, et FR 4 ; voir tableau 3.1). Ensuite, on a fixé la température de réaction à 580 °C et on a augmenté la température de frittage par pas de 100 °C (nommé respectivement FR5 et FR 6 ; voir tableau 3.1).

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

Echantillons	$T_{\text{réaction}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{frittage}}(^{\circ}\text{C})$	Densité relative (%)
Frittage SPS par synthèse in-situ			
FR 1	380	700	87.6
FR 2	480	700	89.5
FR 3	580	700	90.4
FR 4	680	700	92.7
FR 5	580	800	97.7
FR 6	580	900	97.6
Frittage SPS simple			
FD 1		700	91.9
FD 2		800	97.5
FD 3		900	97.9

TABLE 3.1: Traitement thermique et densité relative des différents échantillons frittés sous SPS par frittage in-situ et frittage simple.

Le frittage simple (FD) consiste à fritter à 700 °C, 800 °C et 900 °C une poudre de ferrite de même composition pendant 5 min (nommé respectivement FD1, FD 2 et FD 3; voir Tableau 3.1).

Cette poudre a été préalablement broyée et calcinée à 750 °C deux fois pendant 2h pour obtenir la structure spinelle. La poudre a été aussi placée dans un moule de même diamètre, sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

3.3.1.2 Etude dilatométrique et densification

La figure 3.2.8 présente les courbes dilatométriques des différents échantillons frittés par SPS. Pour le frittage réactif à 700 °C, on remarque un pic dans la dérivée du retrait qui apparaît à la température de réaction ($T_{\text{Réaction}} > 480$ °C) et un deuxième pic qui correspond au processus de frittage à la température de frittage ($T_{\text{Frittage}} = 700$ °C). Le maximum des deux pics augmente en fonction de la température de réaction qui correspond à l'augmentation de la densité : ceci a été vérifié par les mesures de densité « via la méthode d'Archimède », qui passe de 87,6 à 92,7% en valeurs relatives, voir tableau 3.1. Le deuxième pic disparaît naturellement lorsque la température de réaction est proche de la température de frittage, puisque le processus de frittage est déjà déclenché.

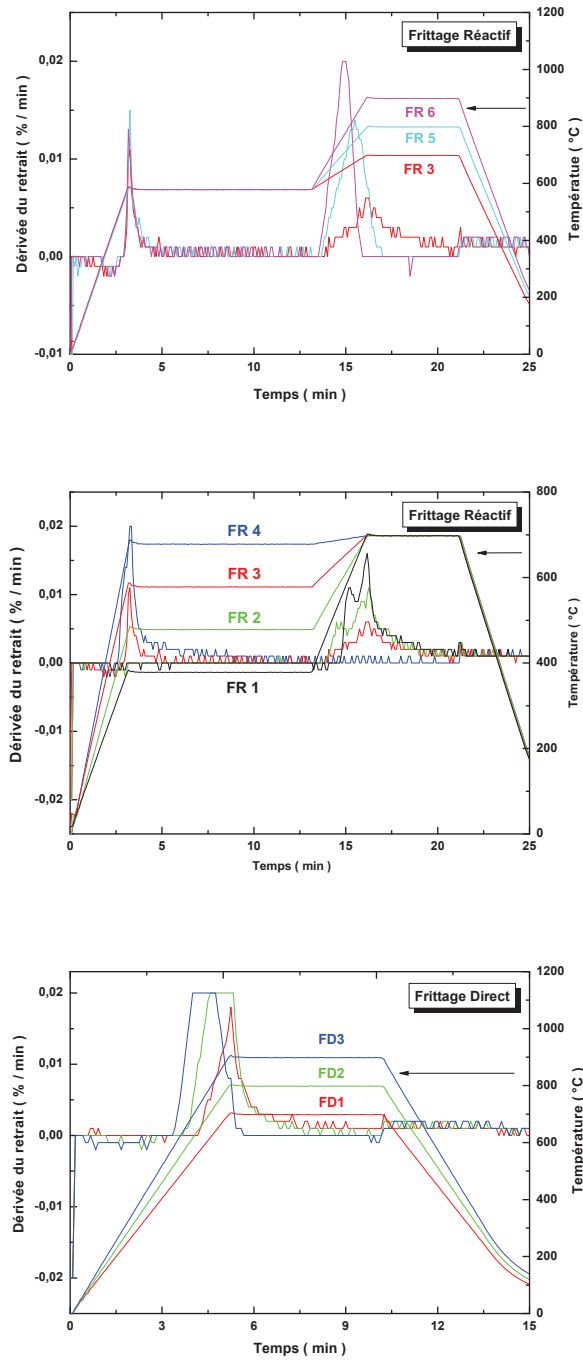


FIGURE 3.3.1: Courbe de dilatométrie du ferrite $Ni_{0.25}Cu_{0.2}Zn_{0.55}Fe_2O_4$ fritté par frittage réactif et simple via le procédé Spark Plasma Sintering.

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

Dans un second temps, la température de réaction a donc été fixée à 580 °C et on a fait varier la température de frittage. On constate que la vitesse de retrait maximal se déplace en fonction de la température de frittage. Ceci a également été confirmé par les mesures de la densité relative : $d_r = 91.9\%$ à $T_{Frittage} = 700\text{ °C}$ jusqu'à 97.9 % pour $T_{Frittage} = 900\text{ °C}$.

3.3.1.3 Etude des propriétés Structurales

La figure 3.3.2 présente les diffractogrammes de rayon X des différents échantillons fritté par frittage réactif et par frittage simple. On constate que la phase spinelle est formée et bien cristallisée pour le mélange d'oxyde fritté par frittage SPS réactif. Pour les échantillons frittés par frittage simple, on observe que la structure spinelle reste inchangée après frittage de la poudre dont la phase était déjà formée (grâce au traitement thermique avant frittage).

Afin d'étudier l'influence du frittage simple et réactif sur le paramètre de maille de la structure et de la taille des grains, les diffractogrammes obtenu précédemment ont été analysé par la méthode Rietveld [Rie69] en utilisant le logiciel Maud [Lut05-1, Lut05-2].

Echantillons	$R_{wp}(\%)$	$a\text{ (pm)}$	$D\text{ (nm)}$
FR 1	9.47	841.9	102
FR 2	8.64	841.7	112
FR 3	8.47	841.5	109
FR 4	12.78	841.6	100
FR 5	9.21	842.1	135
FR 6	8.31	841.4	264
FD 1	8.6	841.5	149
FD 2	8.42	841.6	192
FD 3	8.65	841.6	200

TABLE 3.2: Facteur de confiance pondérés, paramètre de maille et taille de grain des différents échantillons fritté sous SPS par frittage réactif et frittage simple.

On constate que le paramètre de maille ne varie pas en fonction de la température

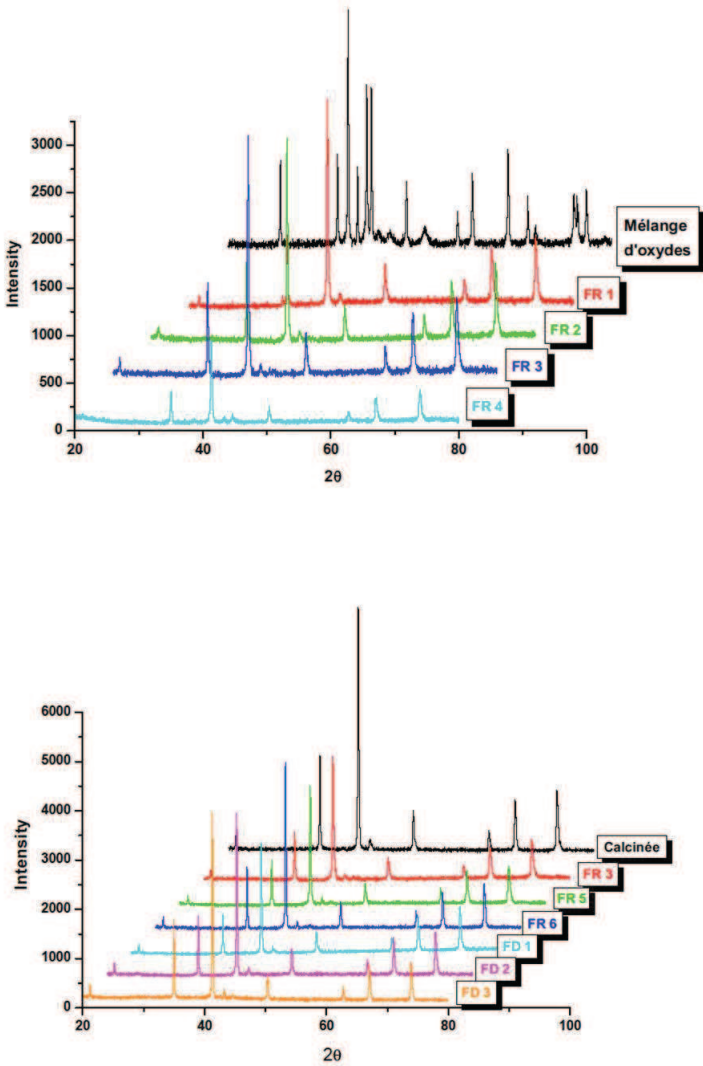


FIGURE 3.3.2: Diffractogrammes de rayon X du ferrite $Ni_{0.25}Cu_{0.2}Zn_{0.55}Fe_2O_4$ fritté par frittage réactif et simple via le procédé Spark Plasma Sintering.

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

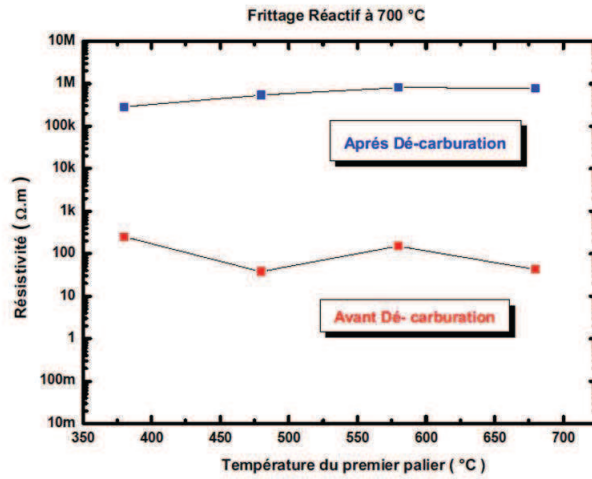
pour les frittages réactif et simple, ce qui signifie que la température de réaction et la température de frittage (dans la gamme étudiée) n'ont pas d'influence sur la formation de la phase. Pour une température de frittage fixé à 700 °C, la température de réaction n'influe pas sur la valeur de la taille de grain (soit D compris entre 100 et 112 nm), tandis que pour une température de réaction fixé à 580 °C, la taille de grain augmente de 109 nm à 264 nm (voir tableau 3.2), ce qui tend à prouver que les processus de réaction et de densification ne doivent pas nécessairement être dissociés.

3.3.1.4 Etude des propriétés diélectriques

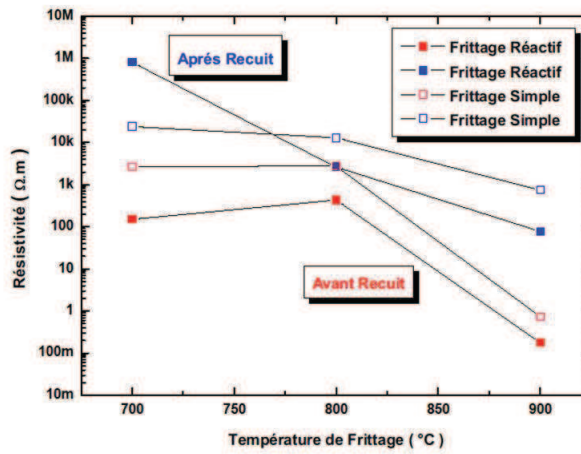
Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés diélectriques des différents ferrites frittés par frittage réactif et simple par le procédé SPS avant et après décarburation à 500 °C sous air pendant 1 heure. Ce traitement a pour vocation de décarburer les échantillons pollués par la feuille de papyex et éventuellement ré-oxyder la surface du ferrite où des ions Fe^{3+} on pu réduire en Fe^{2+} par un processus classique de réduction par le carbone.

3.3.1.4.1 Résistivité électrique

La figure 3.3.3 présente la résistivité électrique en fonction de la température de réaction pour un frittage réactif à 700 °C avant et après décarburation. On remarque l'augmentation importante de la résistivité : elle passe de 100 k Ω .m, avant recuit, à 1 M Ω .m, après recuit. Ceci confirme la disparition du carbone qui pouvait court-circuiter le ferrite dans la mesure. La figure 3.3.3b présente la comparaison de la résistivité électrique entre un frittage réactif pour une température de réaction à 580 °C et un frittage simple, où on observe une augmentation de la résistivité après recuit de 10 fois par rapport à la valeur avant recuit et une augmentation de la résistivité des échantillons traités par frittage réactif à 700 °C par rapport à ceux traités par frittage simple. On remarque également, dans tous les échantillons, une diminution de la résistivité en fonction de la température de frittage. Cette diminution peut être expliquée par le fait qu'une partie des ions Fe^{3+} sont réduits en Fe^{2+} , suffisamment profondément pour interdire une ré-oxydation complète, la porosité étant fermée après frittage.



(a)



(b)

FIGURE 3.3.3: Résistivité électrique en fonction de la température de réaction du ferrite $Ni_{0.25}Cu_{0.2}Zn_{0.55}Fe_2O_4$ fritté par frittage réactif à 700 °C (au dessus), résistivité obtenue par frittage simple et réactif à différente température avec une température de réaction fixé à 580 °C (en dessous).

3.3.1.4.2 Permittivité diélectrique complexe

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de ces ferrites afin de confirmer la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . En principe, la permittivité n'est pas affectée par la présence du carbone puisqu'il est conducteur.

La figure III.12 présente la comparaison entre les différents spectres de la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe ϵ' en fonction de la fréquence pour les différents échantillons traités par frittage réactif à différentes températures de réaction et par frittage direct à 700 °C. On observe une diminution de ϵ' après recuit, ce qui confirme la ré-oxydation de la surface.

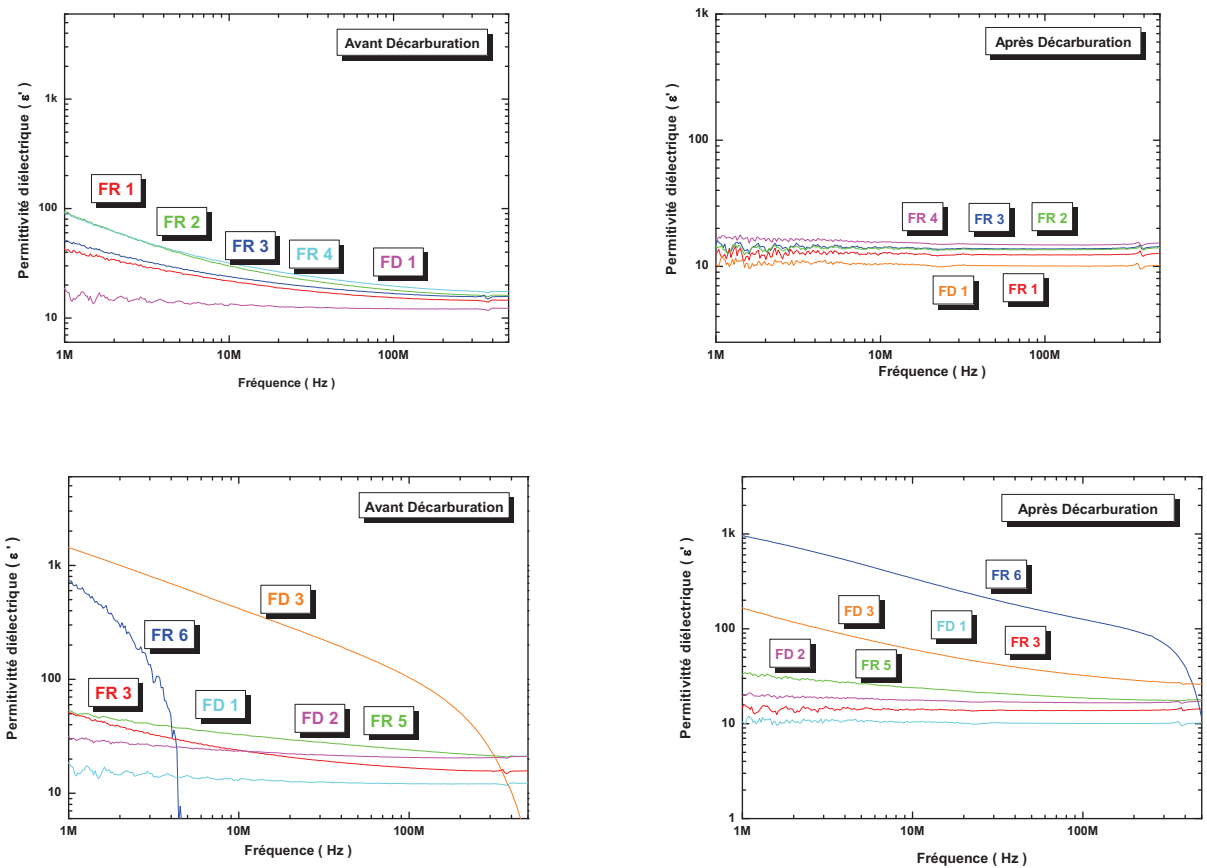


FIGURE 3.3.4: Partie réelle de la permittivité diélectrique complexe du ferrite $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fritté par frittage simple et réactif avant et après décarburation.

On remarque aussi la diminution de ϵ' en fonction de la température de réaction. La

figure III.12 (en dessous) présente la comparaison entre les différents échantillons avant et après recuit. On observe également la diminution de ε' après recuit avec des valeurs assez proches de celle donnée par l'état de l'art ($\varepsilon' = 13$), sauf après frittage réactif et direct à 900 °C : dans ce cas, ε' est assez élevée (respectivement $\varepsilon' = 1800$ et 1000).

Des résultats similaires ont été observés dans d'autres études [Jah10, Su09]. Ceci peut être expliqué par la théorie de la polarisation interfaciale prédite par Maxwell [Max73, Gui08]. La structure diélectrique du ferrite devrait être divisé en deux parties : des grains ayant une conductivité élevées et des joints de grain qui jouent le rôle d'un isolant. Sous l'influence d'un champ électrique, le déplacement de charges dans les grains est interrompu aux joints de grains. Cela provoque l'accumulation des charges à l'interface, donc l'apparition d'une polarisation interfaciale. A haute fréquence, l'échange d'électrons entre ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne suit pas le champ appliqué, ce qui entraîne une diminution de la contribution de la polarisation interfaciale, d'où la diminution de la constante diélectrique à haute fréquence. De toute évidence, ε' croit en fonction de la température de frittage, puisque le matériau est de plus en plus dense. En effet, la porosité diminue lorsque la taille des grains augmente, ce qui est le cas pour des températures de frittage plus importantes. Les pores agissent comme un matériau isolant, qui crée des obstacles à la polarisation interfaciale et réduit l'accumulation des charges. La diminution de la permittivité en fonction de la fréquence pour la température de frittage ($T_{\text{Frittage}} = 900$ °C) peut confirmer qu'il y a du Fe^{2+} dans le ferrite spinelle, ceci devra être confirmé par une analyse XPS.

3.3.1.5 Etude des propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'influence du frittage réactif sur les propriétés magnétiques (aimantation à saturation, champ coercitif, et perméabilité initiale complexe) et la comparaison par rapport aux propriétés obtenues par frittage simple.

3.3.1.5.1 Aimantation à saturation et champ coercitif

La figure 3.3.5 à gauche présente la comparaison entre les valeurs de l'aimantation à saturation et du champ coercitif pour les frittages réactifs en fonction de la température de réaction et celle des échantillons traités par frittage direct à 700 °C. Pour le

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

frittage réactif, on observe une augmentation de l'aimantation probablement liée à une augmentation de la quantité de phase transformée. En revanche, pour le frittage simple sur spinelle formé, la baisse observée est probablement liée à la réduction d'une partie du fer ferrique en fer ferreux.

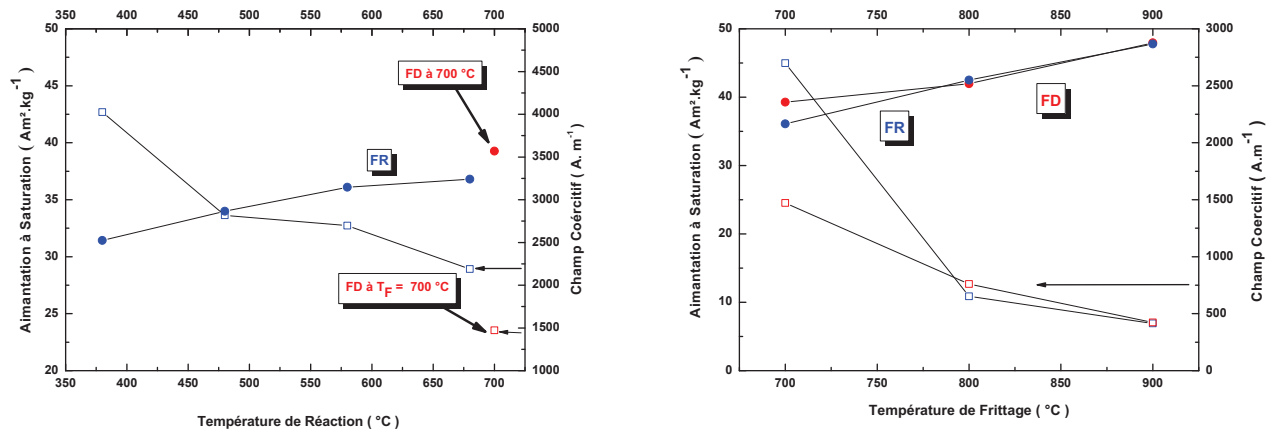


FIGURE 3.3.5: Aimantation à saturation et champ coercitif pour un frittage simple et réactif : en fonction de la température de réaction (au dessus) et en fonction de la température de frittage (en dessous).

En ce qui concerne l'effet de la température de frittage, on voit nettement, au travers de l'augmentation de l'aimantation, l'importance de la distribution cationique qui s'établit de façon similaire que l'on parte des oxydes ou du spinelle formé. Aimantation la plus élevée, 48 Am²kg⁻¹, correspond à une polarisation à saturation de 0.32 T. La valeur plus basse pour l'échantillon traité par frittage réactif à 700 °C (par rapport au frittage simple) tend à prouver que les oxydes ne sont pas entièrement transformés. Le champ coercitif baisse fortement avec la diminution de la porosité et l'augmentation de la taille des grains. Le frittage réactif à 700 °C donne un champ coercitif très élevé qui peut être expliqué par la formation de spinelles de composition hétérogène et notamment de phases riche en Cu, plus réactives et plus dures magnétiquement.

3.3.1.5.2 Perméabilité initiale complexe

La figure III.14 (à gauche) présente la partie réelle de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence pour les différents échantillons frittés par SPS. L'augmen-

tation de la perméabilité initiale μ_i à basse fréquence, est due à l'augmentation de l'aimantation à saturation, de la densité et de la diminution de la fraction volumique des interfaces liés à l'augmentation de la taille des grains. Etant donnée la valeur des constantes physiques de ces matériaux (constant d'échange $A \sim 0,5$ à 10^{-11} et d'anisotropie $K \leq 1000 \text{ J.m}^{-3}$), il est probable que les grains soient mono-domaines puisque la paroi de Bloch a une largeur de :

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \approx 210 \text{ nm} \quad (3.3.1)$$

Il n'est donc pas possible de relier directement la perméabilité à la taille des grains comme on le fait usuellement en ce basant sur des mécanismes de déplacement de paroi [Gui08, Sat05].

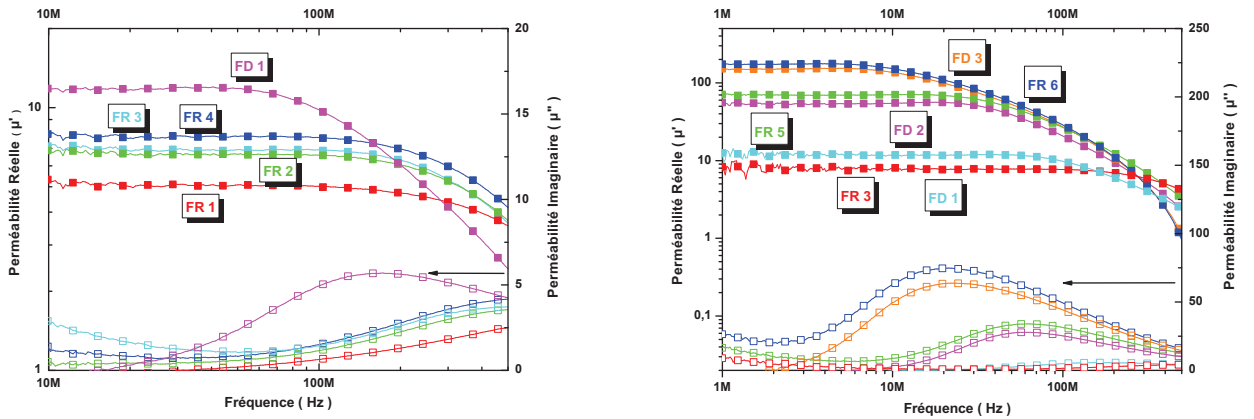


FIGURE 3.3.6: Spectres de perméabilité initiale en fonction de la fréquence pour les différents échantillons frittés par FR et FD.

La figure III.13 (à droite) présente la partie réelle de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence pour les différents échantillons frittés sous SPS (FR et FD) à différentes température de frittage. On observe l'augmentation attendue de μ_i en fonction de la température de frittage avec une valeur plus élevée pour un frittage réactif à même température de frittage. Ceci n'est manifestement pas lié à la taille de grain puisque FR 5 à une perméabilité supérieure à FD 2 avec des grains plus petits. Ceci confirme que le processus d'aimantation n'est pas lié au parois de domaines mais à la rotation de spin. Le fait de partir d'une poudre plus oxydée que le spinelle dans le frittage réactif

pourrait permettre d'éviter la réduction et ainsi éviter une dégradation des propriétés magnétiques. La diminution de la fréquence de résonance de spin, f_r , en fonction de la température de frittage vérifie la loi de Snoek, $\mu_i \times f_r = \text{cste}$ [Nak00].

Ce fait et celui que le spectre de μ'' semble procéder d'une seule résonance – et non par une résonance de spin et une résonance de paroi comme cela a été observé dans les mêmes ferrites à grains plus gros [Luc10] – indique également l'absence de paroi de Bloch dans les grains.

3.3.1.6 Conclusion

Nous avons montré que le frittage réactif par SPS du ferrite NiZnCu à partir des oxydes de base sous forme de poudre fine permet de réaliser des échantillons avec des grains de taille nanométrique qui présentent de bonnes propriétés à haute fréquence. Par rapport au frittage simple par SPS de ferrite dont la phase spinelle est préalablement formée, le frittage réactif semble être une voie intéressante pour limiter la réduction du fer ferrique, inévitable en atmosphère neutre et en présence de carbone jusqu'à 800 °C environs. Un brûlage sous air après frittage est néanmoins indispensable pour décarburer la surface et ré-oxyder le Fe^{2+} en Fe^{3+} à la surface. Pour les frittage à 900 °C, la réduction est plus profonde et la ré-oxydation totale n'est pas réalisable puisque la porosité est fermée. Les différentes mesures effectuées montrent que tous les grains seraient monodomaine, comme cela est attendu dans cette gamme de granulométrie et pour ce matériau. Ceci pourrait constituer un avantage important pour des applications de puissance à des niveaux d'induction moyen (25-50 mT) et en haute fréquence (> 1 MHz). En effet, la rotation de spin étant moins dissipative que le déplacement de parois, on s'attend à ce que les pertes magnétiques soient moins élevées pour les échantillons frittés par SPS.

3.3.2 Influence des conditions de broyage

Comme on l'a vu précédemment, le frittage in-situ nous a permis d'augmenter légèrement la température de frittage à 800 °C tout en gardant les mêmes propriétés par rapport au ferrite (dont la phase spinelle est déjà formée) fritté directement. Dans cette sous section, on se propose alors d'étudier l'influence des conditions de broyage sur les propriétés des ferrites frittés par frittage SPS [Tok93, Jau09, Zha07] par la synthèse

in-situ.

3.3.2.1 Oxydes précurseurs

La figure III.3.3.7 et le tableau III.3 présentent respectivement les micrographies MEB et les surfaces spécifiques des différents oxydes commerciaux acheté chez « Sigma Aldrich ». Les valeurs de surfaces spécifiques des différents oxydes sont très élevées, ils nous renseignent pas sur la répartition granulométrique.

Oxydes précurseurs	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Fe_2O_3	50 - 245
NiO	> 50
ZnO	> 10.8
CuO	29

TABLE 3.3: Valeurs de surface spécifiques des oxydes précurseurs.

Par contre, les oxydes de Sigma Aldrich présentent des grains plus petit que celles utilisés par « TRT Thalès », soit une taille de grain inférieure à 50 nm. Ce paramètre est très important pour l'élaboration du ferrite par frittage réactif par le procédé SPS, puisqu'une poudre de départ très fine va permettre à obtenir un mélange d'oxydes très réactif et encore de mieux densifier le matériau à plus basse température.

3.3.2.2 Composition étudiée

La même composition de ferrite spinelle ($\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.56}\text{Fe}_2\text{O}_4$) que celle étudié dans le paragraphe précédent a été synthétisée à différentes vitesse de broyage pendant 15 et 30 min (tableau 3.4) et fritter via la synthèse in-situ selon le traitement thermique suivant :

- Une montée jusqu'à 580 °C pendant 3 min, un maintien à cette température pendant 10 min pour faire la réaction,
- Une seconde montée jusqu'à 800 °C pendant 2 min, et un palier de frittage à cette température pendant 5 min,
- et enfin un refroidissement pendant 5 min jusqu'à la température ambiante.

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

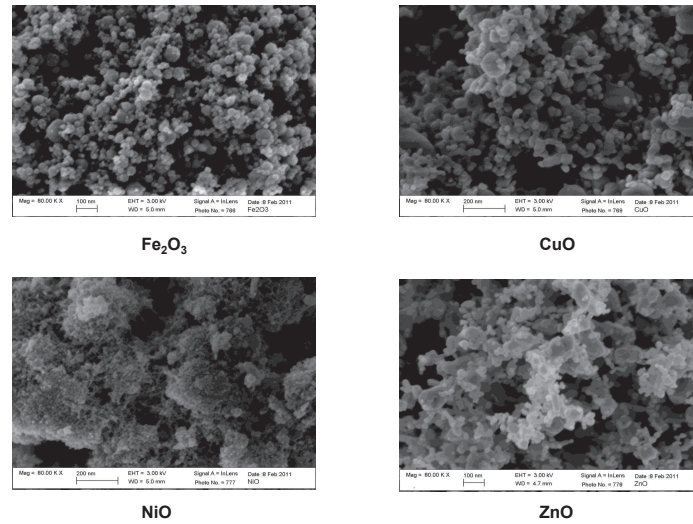


FIGURE 3.3.7: Micrographies observées au Microscope Electronique à Balayage des oxydes précurseurs utilisés.

Echantillons	Vitesse de broyage ($\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$)	Temps de broyage (min)	$d_r(\%)$
A	200	15	93
B	300	15	94
C	400	15	95
D	500	15	96
E	200	30	94
F	300	30	94
G	400	30	95
H	500	30	96

TABLE 3.4: Conditions de broyage et densité relative des différents échantillons fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon neutre à une pression uni-axiale voisine de 50 MPa.

3.3.2.3 Densification et propriétés structurales

Dans le but de réaliser une étude de densification et une étude cristallographique, les composés obtenus ont été polis, analysés par la diffraction de rayon X et la densité a été mesurée par la méthode d'Archimède.

Les résultats des mesures de la densité relative et d'analyses structurales obtenues par la méthode d'Archimède et l'affinement des données de diffraction de rayon X sont référencés dans les tableaux 3.4 et 3.5 respectivement.

Les mesures de densité relative des différents échantillons ont montré que la valeur de la densité relative est comprise entre 93 et 96 %. Ceci montre que la densité dépend peu des conditions de broyage et que le ferrite est toujours bien densifié après frittage réactif.

La figure 3.3.8 présente les diffractogrammes de rayon X des différents échantillons broyés à différentes vitesses pendant 15 min et 30 min (3.3.8 a et b respectivement) et fritté par SPS sous argon et sous une pression uni-axiale qui a une valeur voisine de 50 MPa ; les diffractogrammes des échantillons A, B, D et E montrent qu'il existe une seconde phase (Fe_2O_3) mise à part de la phase spinelle, tandis que pour les diffractogrammes des autres échantillons, on peut confirmer que seul la phase spinelle est cristallisée [Pre10].

3.3.2.4 Estimation du paramètre de maille et de la taille des grains

Pour étudier l'influence de la vitesse et du temps de broyage sur la taille des grains des échantillons frittés précédemment, les différents diffractogrammes de rayon X ont été aussi affinés par la méthode *Rietveld* [Rie69] en utilisant le logiciel *Maud* [Lut05-1, Lut05-2]. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.5, et montrent que les conditions de broyage influent légèrement sur la taille des grains et jamais sur le paramètre de maille de la structure cristalline. Des résultats semblable ont été observé par J. Moulin [Mou01], où il a montré que le paramètre de maille varie peu pour un temps de broyage inférieure à 2h et une viteese voisine de 800 tr.min⁻¹.

3.3.2.5 Propriétés diélectriques

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence des conditions de broyage sur les propriétés diélectriques des différents échantillons frittés par sous SPS par frittage in-

3.3 Influence du frittage par synthèse *in-situ* (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

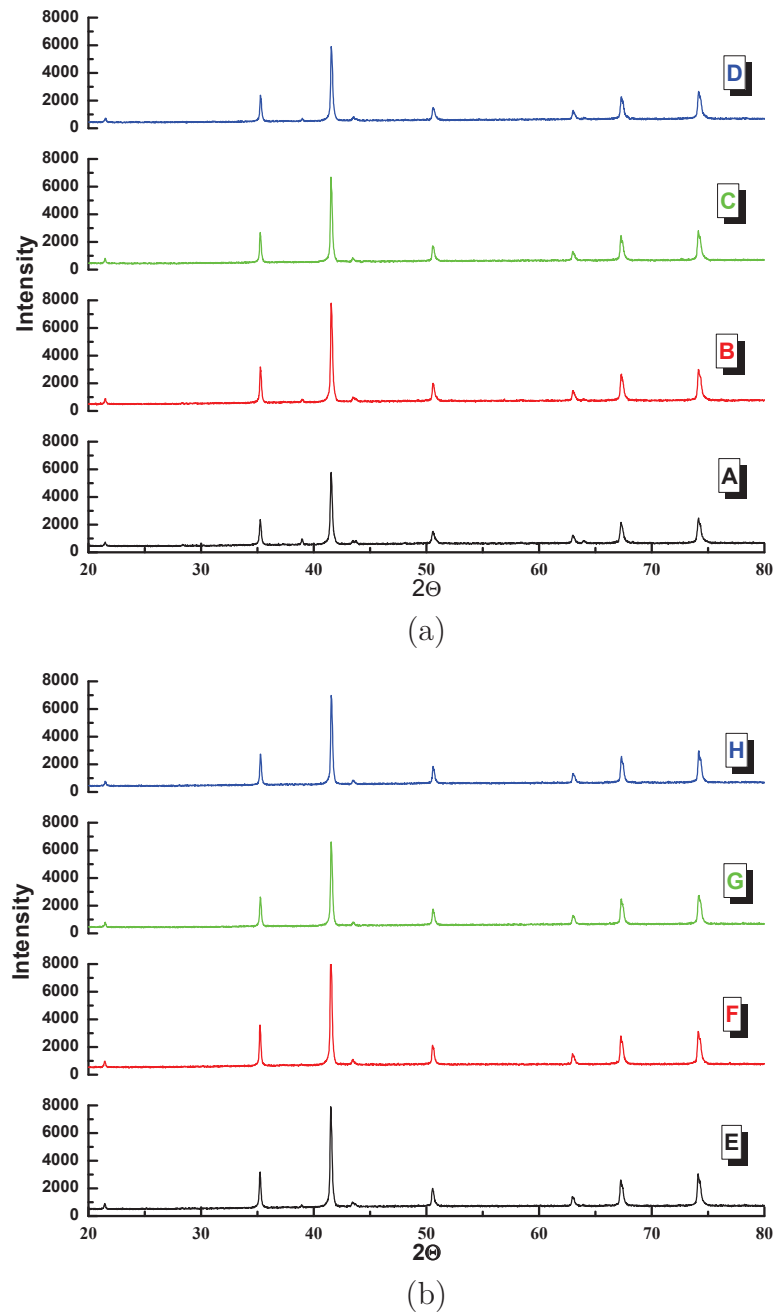


FIGURE 3.3.8: Diffractogrammes de rayon X des échantillons broyé à différentes vitesses de broyage (a) pendant 15 min et (b) pendant 30 min et fritté sous SPS par frittage réactif sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

Echantillons	$R_B(\%)$	a (nm)	D (nm)
A	4.42	841	100
B	4.06	841	117
C	4.20	841	130
D	4.13	841	112
E	3.90	841	122
F	3.95	841	132
G	3.97	841	137
H	4.01	841	134

TABLE 3.5: Facteur de fiabilité R -Bragg (R_B), paramètre de maille et taille de grain des différents échantillons broyé à différents vitesse et temps de broyage et fritté sous SPS par frittage réactif sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

situ. On présente ici les mesures de la résistivité électrique et de la permittivité électrique des différents échantillons après avoir procédé à la décarburation à 500 °C pendant 30 min.

3.3.2.5.1 Résistivité électrique

La figure 3.3.9 présente la résistivité électrique en fonction de la vitesse de broyage pour un broyage de 15 (courbe en rouge) et 30 min (courbe en bleu). On remarque que la résistivité diminue en fonction de la vitesse de broyage jusqu'à une vitesse voisine de 400 tr.min⁻¹ et ré-augmente au delà. Pour un broyage durant 15 ou 30 min la valeur de la résistivité électrique passe de quelques milliers de $\Omega.m$ (200 tr.min⁻¹) à quelques centaines de $\Omega.m$. Les valeurs élevées de résistivité à des faibles vitesses de broyage (≤ 300 tr.min⁻¹) peuvent être expliquées par le fait qu'il existe une seconde phase (Fe_2O_3) après frittage, cf paragraphe précédent.

Vu les mesures de la résistivité électrique et les analyses structurales déjà effectuées, on peut conclure pour l'instant que la vitesse de broyage doit être supérieure ou égale à 400 tr.min⁻¹ du fait que la phase spinelle est bien formée.

3.3.2.5.2 Permittivité diélectrique

L'effet des conditions de broyage a été étudié aussi pour la permittivité diélectrique. Cette mesure a été effectuée pour les différents échantillons broyés et fritté par SPS in-situ

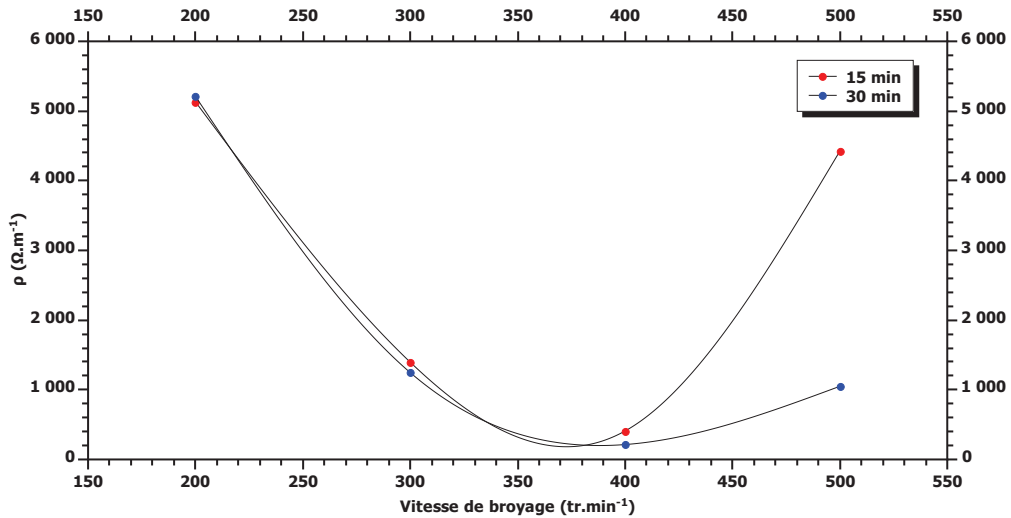


FIGURE 3.3.9: Résistivité électrique des différents échantillons broyé à différentes vitesse et temps de broyage et fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa (Tableau 3.6). On remarque que les valeurs obtenues sont proche de la littérature ($13 \leq \varepsilon' \leq 25$ pour $f \geq 1$ MHz, cf chapitre 1) sauf pour un broyage où la vitesse est voisine de $400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ [Age99, Luc10]. On observe un maximum de ε' et $\text{tg}\delta_e$ (64 et 0.055 respectivement) pour un mélange de 15 min .

3.3.2.6 Propriétés magnétiques

3.3.2.6.1 Aimantation spécifique à saturation et perméabilité initiale

Les propriétés magnétiques mesurées à température ambiante sont présentées dans le tableau 3.7 :

Pour les deux temps de broyage, l'augmentation de la vitesse de broyage a pour effet d'augmenter l'aimantation à saturation (M_s) et la perméabilité initiale statique (μ_i). Cette augmentation est continue avec l'augmentation de la vitesse de broyage mais n'évolue pas de façon linéaire, la chute de M_s et de μ_i sont très marquées à partir d'une vitesse de broyage voisine de $400 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. En effet, pour un broyage de 30 min elles passent respectivement de 61.15 à $51.58 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ et de 63 à 48 .

Chapitre 3 Optimisation du procédé Spark Plasma Sintering pour le frittage du ferrite NiZnCu

Echantillons	ε' (1 MHz)	$\text{tg}\delta_e(1 \text{ MHz})$
A	33.7	0.035
B	40.8	0.033
C	64.0	0.055
D	31.3	0.034
E	34.0	0.028
F	50.9	0.041
G	84.3	0.069
H	38.8	0.036

TABLE 3.6: Partie réelle de la permittivité diélectrique et l'angle de pertes à 1 MHz des différents échantillons fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon.

Echantillons	A	B	C	D	E	F	G	H
$M_s(\text{Am}^2.\text{kg}^{-1})$	45.89	47.96	54.96	46.85	44.08	52.03	61.15	51.58
μ_i	30	34	44	35	40	55	63	48

TABLE 3.7: Aimantation spécifique à saturation mesuré au VSM à 1.5 T et perméabilité initiale statique mesuré à 100 kHz.

3.3.2.6.2 Pertes totales

Les mesures de pertes totales présentées dans cette partie ont été effectuées avec la méthode flumétrique grâce aux caractéristiques du banc de mesure décrit dans le chapitre 2, partie 1.2.3.3. Les courbes de pertes totales en fonction de la fréquence à 25 mT ont été systématiquement mesurées pour chaque composé (figure 3.3.10).

En effet, on constate pour les deux temps de broyage que les pertes totales diminuent en fonction de la vitesse et ré-augmentent au delà de 400 tr.min⁻¹. Ces pertes passent donc par un minimum, ainsi pour une fréquence égale à 1 MHz et pour un broyage de 15 et 30 min, ils passent de 6.136 (200 tr.min⁻¹) à 3.899 W.cm⁻³(400 tr.min⁻¹) et de 3.83 (200 tr.min⁻¹) à 1.98 W.cm⁻³(400 tr.min⁻¹) respectivement. Ces valeurs sont très élevées par rapport à la littérature, en effet A. Lucas a trouvé des pertes inférieure à 300 mW.cm⁻³ pour des valeurs de perméabilité initiale supérieure à 300 [Luc10, Tsa07]. On peut donc interpréter ces valeurs élevées par le faite qu'on a des valeurs de perméabilité initiale statique très basse (soit $\mu_i=63$ pour un broyage à 400 tr.min⁻¹ pendant 30 min), puisque les pertes totales sont inversement proportionnelles à la perméabilité :

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

$$P = f \frac{B^2}{\mu_i} \quad (3.3.2)$$

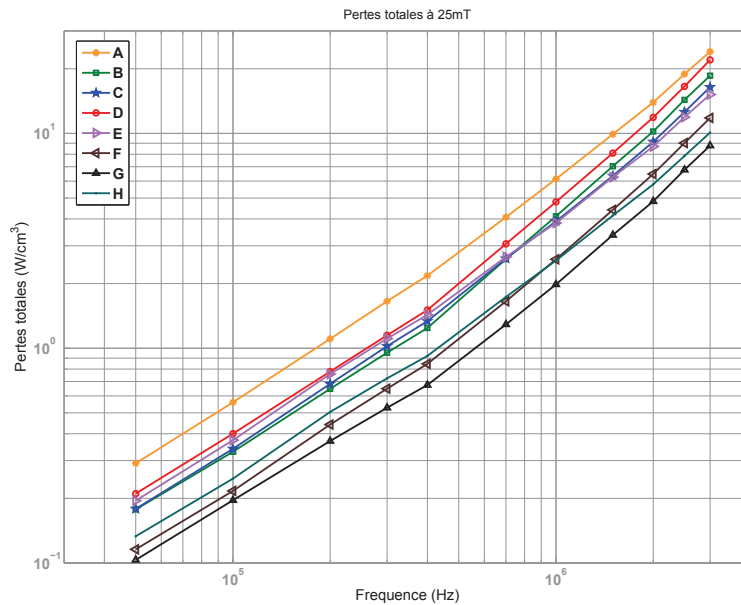


FIGURE 3.3.10: Pertes totales des différents échantillons broyés et fritté par SPS via la synthèse in-situ sous argon et une pression uni-axiale de 50 MPa.

3.3.2.7 Conclusion

Nous avons montré que les conditions de broyage des ferrites NiZnCu frittés par SPS via la synthèse in-situ a beaucoup d'influence sur les propriétés générales du matériau. En effet après frittage, on a prouvé que la phase spinelle est formée pour un temps de broyage supérieure ou égale à 30 min, et qu'il existe un optimum où la taille de grain, l'aimantation à saturation et la perméabilité initiale statique passent par un maximum (pour une vitesse de broyage voisine de 400 tr.min⁻¹) et que les pertes totales passe aussi par un minimum pour la même vitesse, ceci montre que que M_s et μ_i sont proportionnelle à la taille des grains et inversement pour les pertes totales.

3.3.3 Influence de la température sur les pertes totales

Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'influence de la température sur le comportement magnétique de l'échantillon G de taille de grains nanométriques ayant des propriétés optimales. Les mesures des courbes d'hystérisis, de la perméabilité d'amplitude et des pertes totales ont été réalisées à une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 5 MHz et à différentes températures comprise entre - 5 et 110 °C. Ces mesures ont été réalisées, en collaboration, avec Behzad Ahmadi « Postdoctorant au sein de l'équipe ». On se propose donc d'étudier les mécanismes d'aimantation des pertes totales. Pour cela le comportement quasi-statique est étudié à travers la théorie de Rayleigh, et les parties réversibles et irréversibles de l'aimantation sont identifiées et leur dépendance avec la température est discutée. Cette analyse est ensuite complétée par les mesures à haute fréquence (où les pertes par courant de Foucault sont encore négligables). Les résultats obtenus seront comparés au comportement des ferrites de taille de grains micrométrique, qui sont couramment utilisés pour des applications de puissance à haute fréquence [Fio09, Luc11].

3.3.3.1 Dispositif de mesure

Les mesures de cycles d'hystérisis et de pertes totales en fonction de la température ont été effectués en utilisant un montage de configuration fluxmétrique développé par B. Ahmadi. Des signaux sinusoïdaux sont fournis par un générateur HP33120A qui sont amplifiés par un amplificateur « NF4055, DC 10 MHz » et appliqués sur les échantillons à caractériser (figure 3.3.11 à gauche).

La gamme de température de fonctionnement des sondes passives conventionnelles est comprise entre -10 et 50 °C. Afin d'étendre cette gamme de température de mesure, une sonde active a été conçue à partir d'amplificateurs opérationnels (figure 3.3.11 à droite). L'impédance d'entrée de cette sonde est de 3.3 M Ω et elle est calibrée pour une plage de température comprise entre -10 et 150 °C. L'échantillon est soudé à la sonde et placé dans une chambre de température régulée. La température de l'échantillon est surveillée grâce à un capteur à résistance en platine « PT100 » et un multimètre Kethley 2700. Afin d'éviter un auto-échauffement de l'échantillon pendant les mesures, 50 cycles de signal sont appliqués sur l'échantillon pour chaque mesure. La température est maintenue constante avec une précision de 0.1 °C.

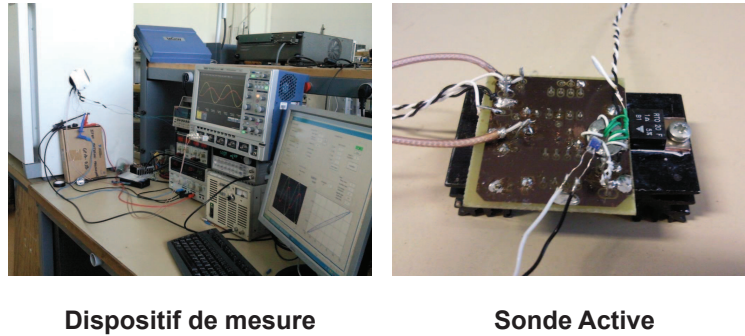


FIGURE 3.3.11: Photographie du dispositif de mesure des pertes totales en fonction de la température (à gauche), et photographie de la sonde active (à droite).

3.3.3.2 Résultats et discussion

La figure 3.3.12 (à gauche) présente les mesures de pertes totales en fonction de la fréquence de l'échantillon G pour deux températures (40 °C et 80 °C) et pour deux inductions fixées à 15 et 25 mT. Elle montre que les pertes quasi-statiques reste dominantes jusqu'à 1 MHz. Pour les faibles fréquences le matériau présente des cycles de Rayleigh comme le montre la figure 3.3.12 « à droite ». Les parties ascendantes et descendantes de ces cycles peuvent être exprimées comme [Boz93] :

$$B = (\mu_1 + \eta H_m)H \pm \frac{1}{2}\eta(H_m^2 - H^2)$$

Les parties réversibles et irréversibles de l'aimantation, quand le flux varie de $-B_m$ à B_m , sont égales à $2\mu_1 H_m$ et $2\eta H_m^2$ respectivement. Les variations de la perméabilité réversible (μ_1), de la perméabilité irréversible (ηH_m) et de la perméabilité d'amplitude (B_m/H_m), pour 15 et 25 mT sont montrées dans la figure 3.3.12. Pour chaque cycle BH, à une température et fréquence données, les paramètres μ_1 et η sont identifiés en superposant les deux courbes théoriques et expérimentals et en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces paramètres sont constants pour toutes les fréquences comprises entre 100 kHz et 1 MHz, et pour une température donnée. Pour les fréquences supérieures

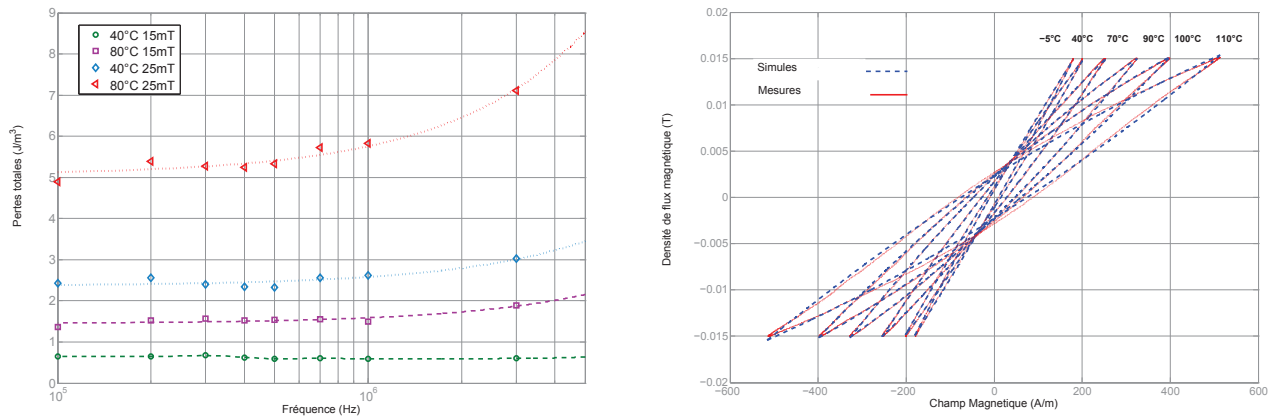


FIGURE 3.3.12: Pertes magnétiques totales en fonction de la fréquence mesurés à 15 et 25 mT ; et à 40 et 80 °C (à gauche), et cycles de Rayleigh mesurés à 500 kHz pour différentes températures (à droite).

à 1 MHz, les cycles BH s'écarte légèrement de la théorie de *Rayleigh* et la perméabilité est en baisse continue avec la température. Ce point est en accord avec la perméabilité initiale mesurée pour les basses fréquences par Johnson [Joh92] où il a montré que la perméabilité initiale est toujours décroissante avec la température lorsqu'on atteint une taille de grain d'environ 300 nm. Ce comportement est principalement du à la diminution de la contribution du mécanisme réversible au processus de l'aimantation. On peut observer sur la courbe identifiée (figure 3.3.13), que la perméabilité réversible diminue rapidement lorsque la température augmente et que la partie irréversible de la perméabilité augmente linéairement avec la température.

Il convient de souligner que la partie réversible de la perméabilité reste constante à 15 et 25 mT et qu'elle a le même comportement en température. La partie irréversible est en légère augmentation. Pour étudier ce phénomène et déterminer la limite de la densité de flux de cette description, les cycles d'hystérésis ont été mesurés pour différents densité de flux magnétique et à température ambiante. La figure 3.3.14 montre les parties identifiées de la perméabilité relative à 25 °C. La perméabilité réversible reste constante jusqu'à 30 mT tandis que la partie irréversible augmente linéairement avec la densité de flux magnétique. La température limite, de ce type de comportement, diminue avec la densité de flux. Cette description est valable pour 15 mT jusqu'à 110 °C et pour 25 mT jusqu'à 90 °C (figure 3.3.13). On peut déduire qu'il existe un mécanisme qui est responsable

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

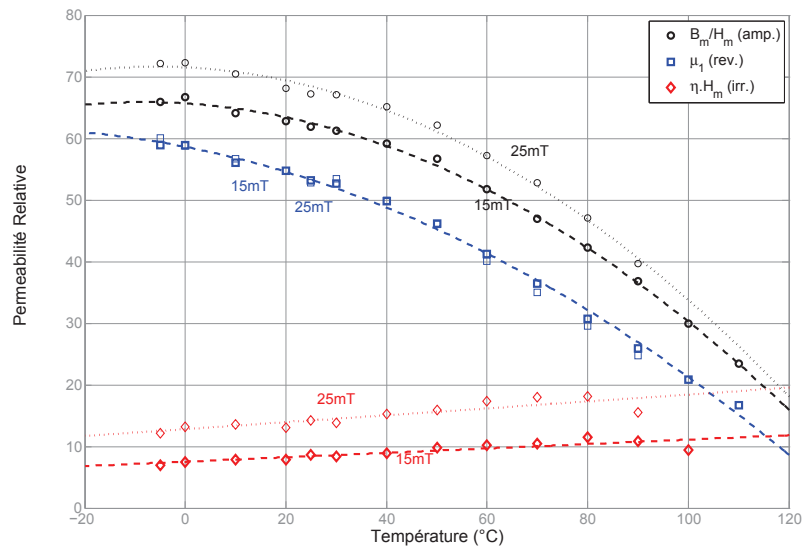


FIGURE 3.3.13: Courbes de la perméabilité réversible (μ_1), irréversible (ηH_m) identifiées et de la perméabilité d'amplitude mesurées (B_m/H_m) à 500 kHz pour différentes températures.

de ce comportement dissipatif et de son augmentation avec la température. Comme les grains sont mono-domaine, il n'y a pas de paroi de domaine à l'intérieur du grain. Ce comportement dissipatif est ainsi relié au mécanisme de rotation. Ceci est cohérent avec l'analyse de Fiorillo et al [Fio09] qui montrent que les pertes liées au déplacement de parois de domaines se réduisent avec la température et que ceux liés au mécanisme de rotation augmentent avec la température.

Pour la même composition de ferrite (Ni/Zn = 0.43) avec des grains de taille micro-métrique ($\approx 5 \mu\text{m}$), il a été démontré que la perméabilité initiale augmente en fonction de la température et que le comportement dissipatif est minimisé à une température comprise entre 5 et 50 °C [Luc11].

Les pertes mesurées à différentes températures et différentes fréquences sont représentés dans la figure 3.3.15. On note que le comportement dissipatif augmente avec la température pour toutes les fréquences. Les pertes à 100 kHz correspondent à un comportement quasi-statique qui peut être décrit avec la théorie de Rayleigh. Pour une densité de flux magnétique de 15 mT, jusqu'à 60 °C, les pertes sont identiques pour toutes les fréquences jusqu'à 3 MHz; cette température est limitée à 40 °C à 25 mT. La déviation est plus importante à haute température : pour 15 mT, on peut observer que l'énergie de perte

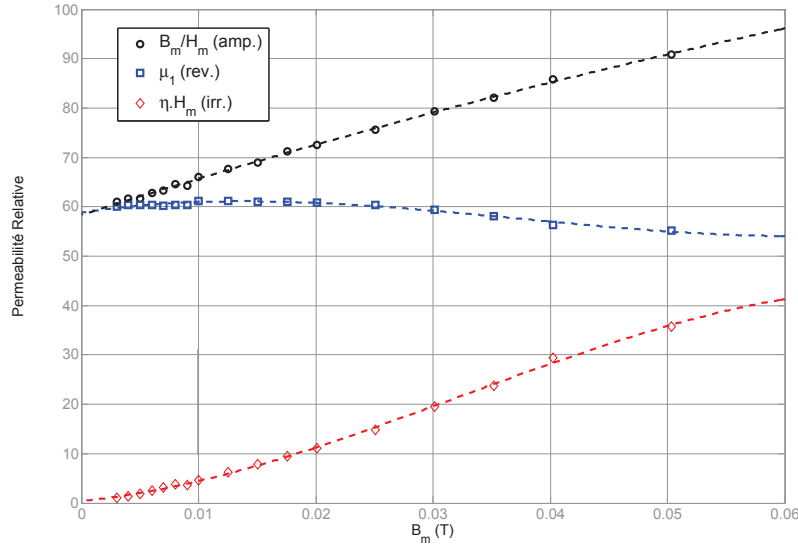


FIGURE 3.3.14: Courbes de la perméabilité réversible (μ_1), irréversible (ηH_m) identifiées et de la perméabilité d'amplitude mesurées (B_m/H_m) à 200 kHz pour différentes densité de flux magnétique.

$E_{3MHz,100^\circ C} = 1.65 E_{100kHz,100^\circ C}$ et pour 25 mT $E_{3MHz,80^\circ C} = 1.45 E_{100kHz,80^\circ C}$. Fiorillo et al [Fio09] ont aussi montré qu'à basse fréquence, les pertes pour les micrograins de ferrite NiZn diminuent avec la température, entre 20 et 100 °C, et augmente dans les hautes fréquences où le mécanisme de rotation est dominant. Ainsi dans notre matériau, les pertes quasi-statiques et dynamiques sont toutes deux à l'origine de l'augmentation des pertes avec la température.

3.3.3.3 Conclusion

Les pertes quasi-statique et le comportement fréquentiel des ferrites de grains nanométrique monodomains ont été étudiées. Nous avons montré que la théorie de Rayleigh peut décrire le comportement de ces ferrites jusqu'à plusieurs MHz et plusieurs dizaines de mT. En utilisant cette théorie et les mesures des cycles BH à différentes température, une augmentation linéaire de l'aimantation irréversible avec la température est déduite. Ces paramètres peuvent être obtenu par une simple mesure du cycle BH et peut fournir une estimation des pertes allant jusqu'à quelques MHz pour ces matériaux. Ceci peut intéresser les concepteurs des composants dans le domaines de l'électronique de

3.3 Influence du frittage par synthèse in-situ (frittage réactif) sur les propriétés du ferrite NiZnCu

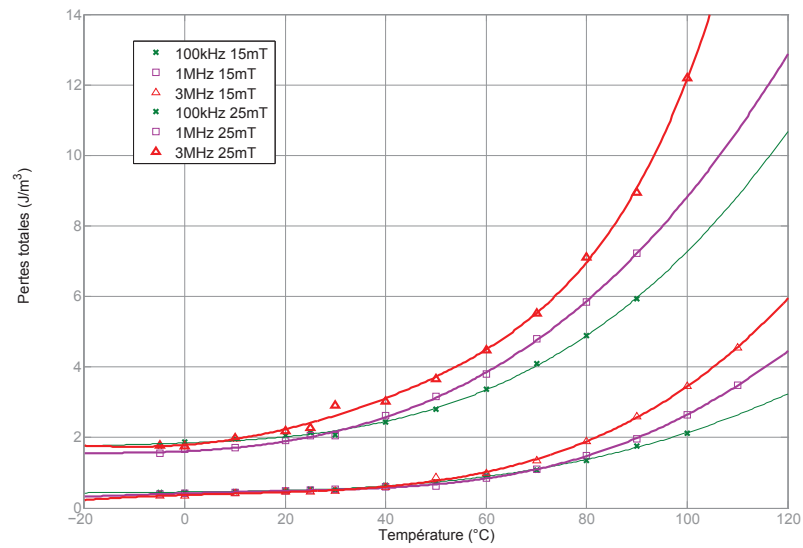


FIGURE 3.3.15: Pertes totales pour différentes fréquences et différentes températures.

puissance.

Bibliographie

- [Tay33] **G. F. Taylor**, US Patent, **1933**, 1, 896 854.
- [Est06] **C. Estournes**, Mise en forme de matériaux par frittage flash Technique de l'ingénieur, **2006**, 8, IN 56.
- [Yam01] **S. Yamamoto, S. Horie, N. Tanamachi, H. Kurisu, M. Matsuura**, Fabrication of high-permeability ferrite by spark plasma sintering method J. Mag. Mag. Mat., **2001**, 235, 218-222.
- [Sun02] **J. Sun, J. Li, G. Sun, W. Qu**, Synthesis of dense NiZn ferrites by Spark Plasma Sintering Ceramics International, **2002**, 28, 855-858.
- [Zha05] **W. Zhao, Q. Zhang, X. Tang, H. Cheng**, Synthesis of nanostochiometric M-type barrium ferrite nanobelt by spark plasma sintering method Chinese Science Bulletin, **2005**, 50 (13), 1404-1408.
- [Mil07] **N. Millot**, Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis Journal of the European Ceramic Society, **2007**, 27, 921-92.
- [Amm07] **M. Ammar**, Etude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés. ENS CA-CHAN, **2007**.
- [Rie69] **H. M. Rietveld**, J. Appl. Cryst., **1969**, 2, 65.
- [Lut05-1] **L. Lutterotti**, J. Appl. Cryst., **2005**, 38 (3), 462-465.
- [Lut05-2] **L. Lutterotti**, J. Appl. Cryst., **2005**, 12 (3), 354-360.
- [Ni07] **W. Q. Ni, X. H. Zheng, and J. C. Yu**, J. Mater. Sci., **2007**, 12 (3), 1037.
- [Bri06] **V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais and F. Gervais**, Mater. Sci Eng. B, **2006**, 129 (1-3), 135.
- [1] **T. T. Fang and H. K. Shiau**, J. Am. Ceram. Soc., **2004**, 87 (11), 2072.
- [Yan06] **Y. Yan, L. Jin, L. Feng, and G. Cao**, Mater. Sci Eng. B, **2006**, 130 (1-3), 146.

- [Shr07] **B. Shri, Prakash and K. Varma**, J. Solid State Chem., **2007**, 180 (6), 1918.
- [Hom03] **C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, M. Subramanian, and A. P. Ramirez**, Phys. Rev. B, **2003**, 67 (9), 092106.
- [Chu09] **U. C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, and C. Estournes**, Appl. Phys. Lett., **2009**, 94, 072903.
- [Gui08] **S. Guillement-Fritsh, Z. Valdez-Nava, C. Tenaillieu, T. Lebey, B. Durand and J-Y. Chane-Ching**, Adv. Mater., **2008**, 20, 551.
- [Sat05] **A. A. Sattar, H. M. El-Sayed, K. M. El-Shokrofy, M. M. El-Shokrofy, and M. M. El-Tabey**, J. Appl. Sci., **2005**, 5 (1), 162.
- [Glob71] **A. Globus, P. Duplex, and M. Guyot**, IEEE Trans. Magn., **1971**, 7, 617.
- [Luc10] **A. Lucas**, Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence ENS CACHAN, **2010**.
- [Nak00] **T. Nakumura**, J. Appl. Phys., **2000**, 88 (1), 348.
- [Age99] **J. Ageron**, Ferrites Ni-Cu-Zn low temperature sintering components for HV-VHF integrated INPG, **1999**.
- [Tok93] **M. Tokita**, J. Soc. Powder Tech. Jpn., Vol (30), **1993**, 790-804.
- [Jah10] **T. Jahanbin, M. Hashim, K.A. Mantori**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, 2684-2689, **2010**.
- [Su09] **Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, Yulan Jing, Zhiyong Zhong**, Complex permeability and permittivity spectra of polycrystalline Ni-Zn ferrite samples with different microstructures, J. Alloys Compd., Vol 481, **2009**, 841-844.
- [Max73] **J. C. Maxwell**, In : Electricity and Magnetism, Oxford University Press, Oxford, **1873**.
- [Jau09] **L. Jaurez F., C. Vahlas, Z. Li, et S. Diaz de la T.**, Science and Technology for Humanity (TIC-STH), IEEE Toronto International Conference, Page 1019, **2009**.
- [Zha07] **Y. Zhao, H. Suo, M. Liu, D. He, Y. Zhang, R. Fan, L. Ma, et M. Zhou**, IEEE Transactions On Applied Superconductivity, Vol 17, N° 2, June, **2007**.
- [Pre10] **P. Predeep, A. S. Prasad, S. N. Dolia, M. S. Dhawan, S. K. Chaudhuri et V. Ghose**, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 46, NO. 3, Mars, **2010**.
- [Mou01] **J. Moulin**, Thèse, ENS Cachan, Elaboration and caractérisation de composite metal-ferrite nanostructuré , pour des applications de moyenne et haute-fréquence, **2001**.

- [Age99] **J. Ageron**, Thèse de l'INPG, Ferrites Ni-Cu-Zn low temperature sintering components for HF-VHF integrated, **1999**.
- [Tsa07] **V. Tsakaloudi, E. Eleftheriou, M. Stoukides, and V. Zaspalis**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 318, 58-64, **2007**.
- [Fio09] **F. Fiorillo, C. Beatrice, M. Coisson, and L. Zhemchuzhna**, IEEE Transactions on Magnetics, Vol 45, **2009**, 4242.
- [Luc11] **A. Lucas, R. Lebourgeois, F. Mazaleyrat, et E. Laboure**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **2011**, 323, 735-739.
- [Boz93] **R. M. Bozorth**, Ferromagnetism, 1st ed. Wiley-IEEE Press, **1993**.
- [Joh92] **M. Johnson, A. Noordermeer, M. Severin, and W. Meeuwissen**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 116, **1992**, 169.

Chapitre 4

Chapitre 4

Etude du cofrittage des ferrites NiZnCu par le procédé Spark Plasma Sintering

Nous avons abaissée la température de frittage des ferrites NiZnCu jusqu'à 700 °C avec le procédé Spark Plasma Sintering tout en gardant des propriétés magnétiques et diélectriques intéressantes (voir chapitre III). Dans ce chapitre, on se propose de cofritter ce matériau avec des matériaux conducteurs (comme le cuivre afin d'éviter d'utiliser des matériaux nobles) et avec des diélectriques (de faible et de forte permittivité) afin de réaliser des composants passifs monolithiques intégrés. Pour cela nous présenterons tout d'abord dans le premier paragraphe un état de l'art sur les différents cofrittages des ferrites NiZnCu qui ont pu être réalisées jusqu'à aujourd'hui. Ensuite nous étudierons les différents cofrittages que nous avons réalisé sur des pastilles densifiées via le procédé Spark Plasma Sintering tels que :

- cofrittage ferrite / cuivre,
- cofrittage ferrite / SiO₂,
- cofrittage ferrite / BaTiO₃ / cuivre,
- et cofrittage ferrite / bande coulée de diélectrique.

4.1 Etat de l'art

Depuis les débuts des années 90, plusieurs travaux ont été réalisés sur le cofrittage des ferrites avec un métal conducteur ou un diélectrique, en vue de réaliser des composants intégrés.

En 1992, les premiers essais de cofrittage ont été réalisés par TDK en utilisant la technologie LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) en vue de réaliser des micro-inductances. Pour cela, ils ont fabriqué des bandes coulées de ferrite (d'épaisseur comprise entre 50 et 300 μm). Ils ont alors déposé des encres conductrices et empilé plusieurs bandes (figure 4.1.1). Malheureusement, des problèmes de diffusion et de contraintes sont apparus [Nom92, Mom92, Ono92].

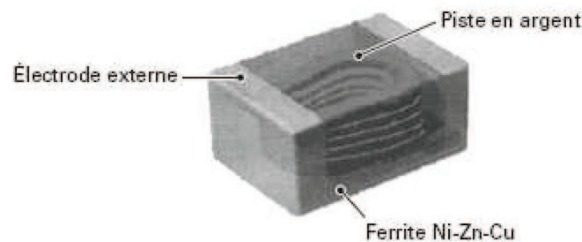


FIGURE 4.1.1: Inductance fabriqué par la technologie LTCC.

En 1999, Jérôme Ageron chez Thalès a réalisé un composant en cofrittant un solénoïde (réalisé avec un fil d'argent bobiné, $N = 8$ spires) avec du ferrite NiZnCu à 880 °C pendant 10 heures sous air. Vues les caractéristiques diélectriques et magnétiques mesurées sur ce composant et après comparaison avec les prédéterminations par calcul, le cofrittage est a priori concluant [Age99].

En 2000, un cofrittage de bandes de ferrite NiZnCu avec un matériau diélectrique (à base de TiO_2) a été réalisé par Yagamuchi en vue de réaliser des filtres cofrittés [Yam00]. Au début de l'étude, l'auteur a rencontré le même problème que TDK en 1992 (soit l'apparition de nombreuses fissures). Cependant, il a réussi à contourner ces problèmes en jouant sur les coefficients de dilatation thermique à travers la variation du rapport Ni / Zn.

En 2005, une tentative de cofritter le ferrite NiZnCu avec le diélectrique commercial DuPont 951 (faible permittivité) a été réalisée par Hagymasi sans succès. L'auteur a observé des fissures qui ont été provoquées par la grande différence de la température de frittage, ainsi que la différence des coefficients de dilatation thermique des différents matériaux [Hag05].

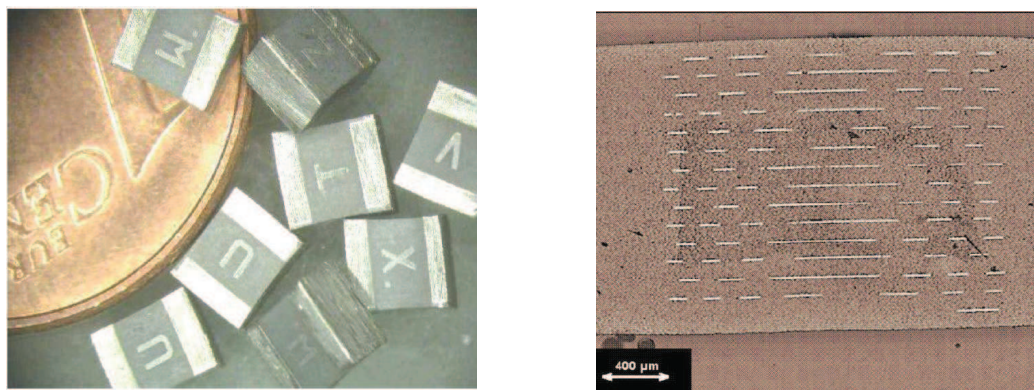


FIGURE 4.1.2: Micro-inductances cofrittées (à gauche), et micrographie MEB d'une coupe d'inductance (à droite) [Top05].

En 2005, Töpfer a réussi à réaliser des micro-inductances intégrées en cofrittant des bandes coulées de ferrite NiZnCu (qui contiennent du Bi_2O_3 , d'épaisseur comprises entre 100 et 300 μm) avec des métallisations à base d'argent ou d'or. Il a réalisé deux types de composants, un composant ayant une configuration spirale ($N = 60$ spires, et de dimensions $7 \times 7 \text{ mm}^2$) d'une part (figure 4.1.2a) et un composant ayant une spirale planaire (N compris entre 5 et 10 spires et de dimension $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$) d'autre part (figure 4.1.2b). Les mesures de l'inductance révèlent une inductance comprise entre 100 et 1000 μH selon le type de la configuration [Top05].

En 2008, Wang a réalisé un filtre EMI (Electro-Magnetic Interference) pour lequel il a cofritté le ferrite NiZnCu avec deux matériaux diélectriques différents : un à faible permittivité à partir d'un mélange de $\text{CaO-BaO-MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ et un deuxième ayant une forte permittivité à base de BaTiO_3 [Wan08].

En 2008, Hsu a essayé de cofritter un composant dont la structure alterne un ferrite NiZnCu et un diélectrique (à base d'alumine). Au départ, il a remarqué que le ferrite n'a pas bien densifié et qu'un délaminage est apparu sur le contour de la pièce cofrittée.

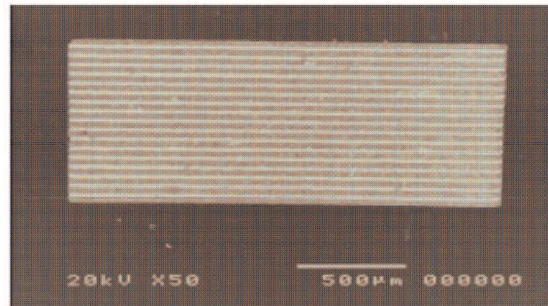


FIGURE 4.1.3: Micrographie observée au MEB d'un cofrittage ferrite/ Al_2O_3 [Hsu08].

Il a réussi à s'affranchir de ces problèmes en cofrittant le tout sous une pression voisine de 1.2 MPa et à une température voisine de 900 °C (figure 4.1.3) [Hsu08].

Enfin en 2010, Anthony Lucas a cofritté un ferrite NiZnCu avec différents diélectriques (Dupont 951 et 952, ESL 41110 et $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$). Les premiers essais avec les matériaux Dupont 951, 952 et l'ESL 41110 n'étaient pas concluants puisqu'ils révélèrent des diffusions chimiques du diélectrique dans le ferrite et un délaminage aux interfaces ferrite / diélectrique (figure 4.1.4).

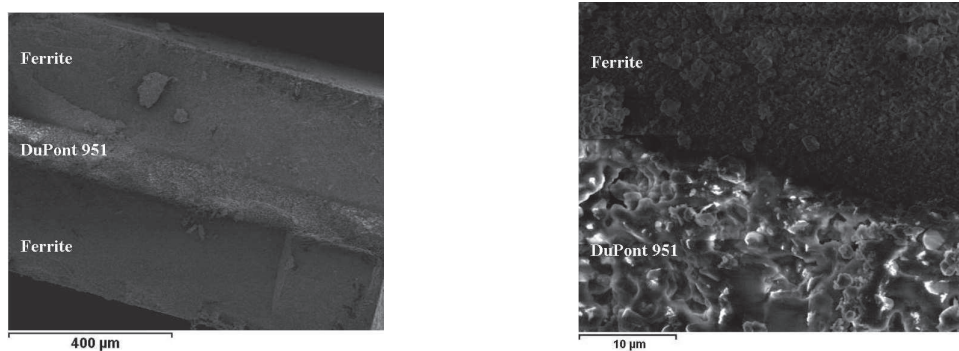


FIGURE 4.1.4: Photographies d'un cofrittage ferrite / DuPont 951 à 900 °C pendant 2 heures sous air.

Il est parvenu à surmonter ce problème en utilisant l' $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (ANT), et il a réalisé des inductances et des transformateurs en cofrittant des bandes coulées de ferrites

NiZnCu avec une boucle d'argent conductrice et de l'ANT (figure 4.1.5). Les mesures de l'inductance révèle une inductance voisine de $2 \mu\text{H}$ jusqu'à 10 MHz et les mesures effectuées sur les transformateurs de différentes configurations révèlent une inductance série comprise entre 220 nH et $1.25 \mu\text{H}$, une inductance mutuelle comprise entre 145 et 540 nH et un coefficient de couplage compris entre 18 % et 97 % selon la configuration [Luc10].

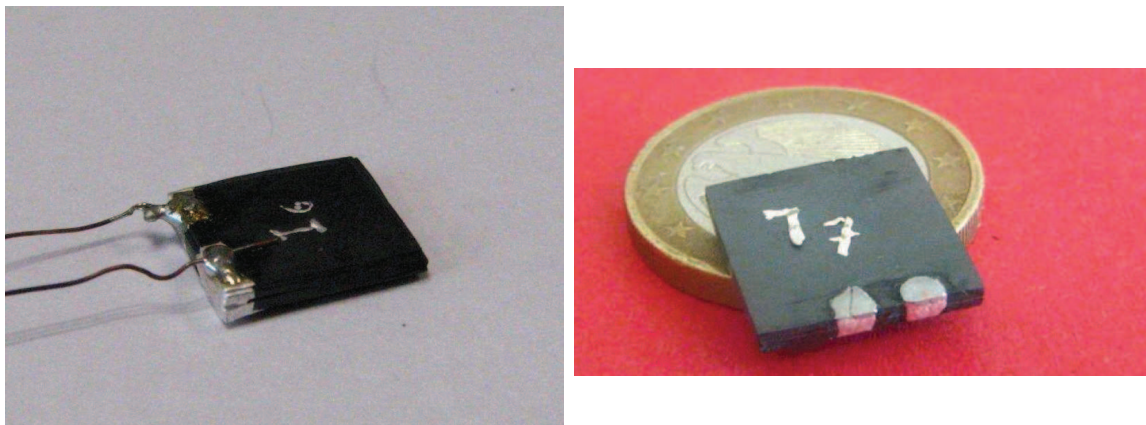


FIGURE 4.1.5: Photographies d'une inductance et d'un transformateur cofrittées [Luc10].

4.2 Cofrittage ferrite / cuivre

4.2.1 Réalisation de pastilles des ferrites NiZnCu cofrittées avec le cuivre

Les premiers essais de cofrittages des ferrites NiCuZn avec le cuivre par le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) ont été réalisés dans un moule en graphite de diamètre ($\phi = 8 \text{ mm}$) et de la manière suivante :

- Dans un premier temps, on place une première couche de poudre de ferrite NiZnCu de composition $(\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.56})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et d'épaisseur 1 mm après frittage.
- Ensuite, une feuille en cuivre de diamètre ($\phi = 8 \text{ mm}$) et d'épaisseur $100 \mu\text{m}$.
- Et enfin une deuxième couche de poudre de ferrite de même composition et même épaisseur après frittage.

Le tout est placé entre deux spacers dans l'enceinte du SPS sous une pression uniaxiale voisine de 50 MPa (soit 2.6 kN) et sous argon. Les pièces sont ensuite frittées à 700 °C et 850 °C pendant 5 min (voir chapitre II).

4.2.2 Analyse EDS des pastilles cofrittées

Pour évaluer s'il y a diffusion du cuivre dans le ferrite, nous avons utilisé l'analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) qui est couplée au microscope électronique à balayage (MEB, voir chapitre II). Pour cela, nous avons réalisé une coupe des deux pastilles en deux afin d'observer l'interface ferrite / cuivre.

La figure 4.2.1 présente une micrographie des échantillons cofrittés à 700 et 850 °C sous SPS, où on observe bien que la tenue mécanique après cofrittage est satisfaisante. Les interfaces sont régulières et ne présentent ni délaminages ni fissures.

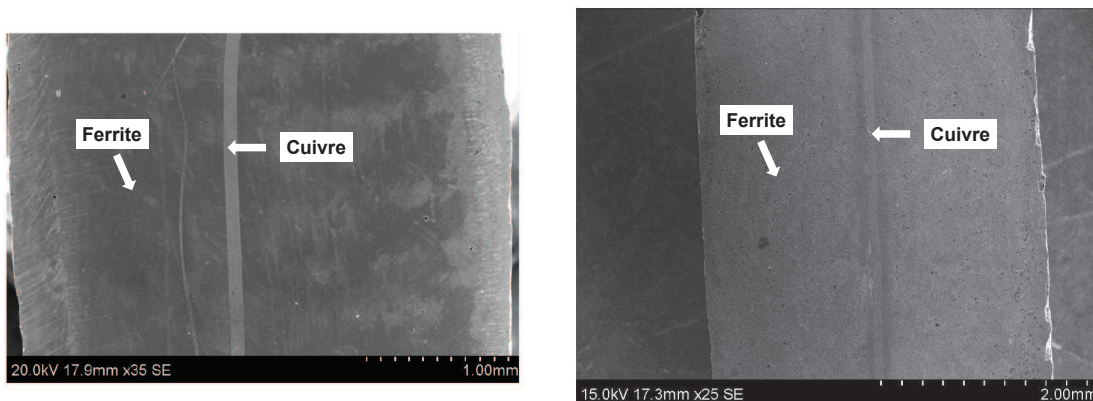


FIGURE 4.2.1: Micrographies MEB d'un ferrite NiZnCu cofritté avec du cuivre à 700 °C (à gauche) et 850 °C (à droite).

Suite à ces observations micrographiques, nous avons réalisé l'analyse de la composition chimique de la surface par l'analyse EDS. La figure 4.2.2 présente les deux interfaces ferrite / cuivre / ferrite sur l'analyse EDS. La frontière entre les deux éléments est parfaitement visible. La feuille de cuivre reste localisée entre les deux couche de ferrite, elle se retrouve sur une épaisseur de 100 µm. A la vue de ces analyses, nous pouvons donc conclure que le cofrittage est parfaitement réussi entre ces deux matériaux pour les deux températures de frittage testées.

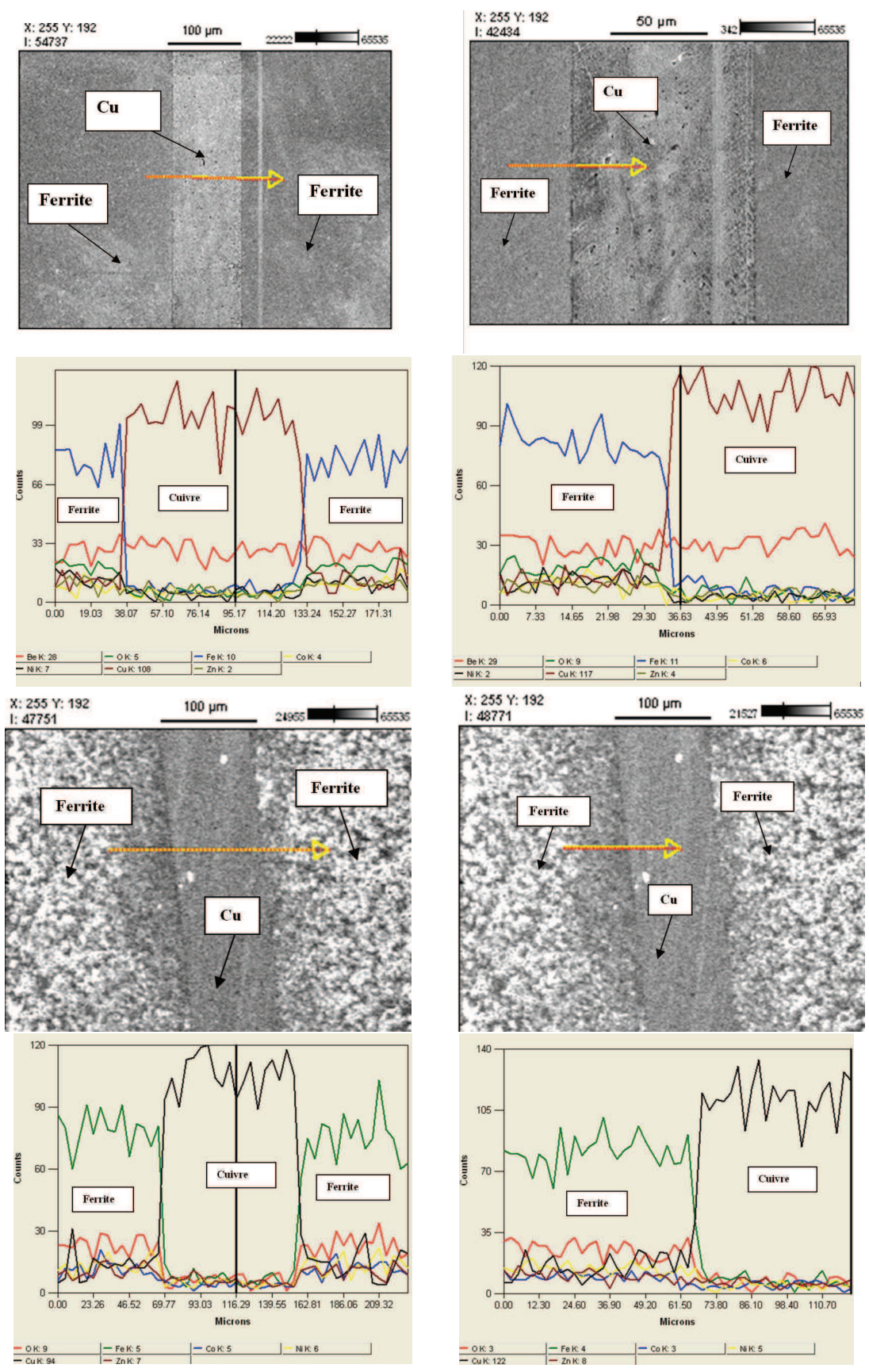


FIGURE 4.2.2: Micrographies MEB et analyse EDS de l'interface ferrite / cuivre cofritté à 700 °C (au dessus) et à 850 °C (en dessous).

4.2.3 Mesures diélectriques et magnétiques des pastilles cofrittées

4.2.3.1 Mesures diélectriques des pastilles cofrittées

Le tableau 4.1 présente les mesures de résistivité électrique, permittivité diélectrique et des angles de pertes diélectriques du ferrite fritté à 800 °C sous argon et sous pression uniaxiale de 50 MPa, ainsi que celles du ferrite cofritté avec une feuille de cuivre (d'épaisseur 100 μm) dans les mêmes conditions. En comparant les valeurs mesurées de la résistivité électrique du ferrite seul et de la pastille cofritté, on remarque qu'elles sont du même ordre de grandeurs (ferrite : $\rho = 0.495 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$, et ferrite cofritté : $\rho = 0.486 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$). De même, les valeurs de la permittivité diélectrique (ferrite : $\varepsilon' = 23$, et ferrite cofritté : $\varepsilon' = 17.09$) et les valeurs de l'angle de perte diélectrique (ferrite : $\text{tg}\delta_e = 0.007$ et ferrite cofritté : $\text{tg}\delta_e = 0.008$) mesurées à 1 MHz sont très proches. Ceci confirme les résultats de l'analyse EDS : le cuivre n'a pas diffusé dans le ferrite.

	ρ (M $\Omega\cdot\text{m}$)	ε' (1 MHz)	$\text{tg}\delta_e$ (1 MHz)
Ferrite seul	0.495	23	0.007
Ferrite / Cu / Ferrite	0.486	17.09	0.008

TABLE 4.1: Propriétés diélectriques des pastilles ferrite/Cu/ferrite cofritté à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

4.3 Cofrittage Ferrite / SiO₂

La première étape avant cofrittage consiste à étudier le frittage SPS de la poudre commerciale (Sigma Aldrich) de silice (SiO₂) de taille nanométrique ($D < 50\text{nm}$) pour voir si la température de frittage du ferrite est compatible avec celle de la silice et pour connaître ainsi les propriétés diélectriques de la silice après frittage SPS.

4.3.1 Réalisation et caractérisation diélectriques de pastilles de SiO₂

4.3.1.1 Réalisation de pastille

Le test de frittage a été réalisé sur une pastille de silice de formule SiO₂ diamètre ($\phi = 8 \text{ mm}$). La pastille a été réalisée à partir d'une poudre nanométrique de silice brute

fourni par Sigma Aldrich ($D < 50 \text{ nm}$). Elle a été frittée à une température voisine de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min avec une montée et une descente en température de 5 min chacune. Le frittage est fait sous atmosphère neutre (argon) et sous une pression uniaxiale voisine de 50 MPa (soit 2.6 kN).

4.3.1.2 Densification

La figure 4.3.1 à gauche présente la courbe dilatométrique mesuré pendant le frittage de la silice où on observe que la silice est bien densifiée et qu'elle est déjà frittée à $420 \text{ }^\circ\text{C}$. La figure 4.3.1 à droite montre aussi une tenue mécanique satisfaisante de la pastille frittée ainsi qu'une bonne densification.

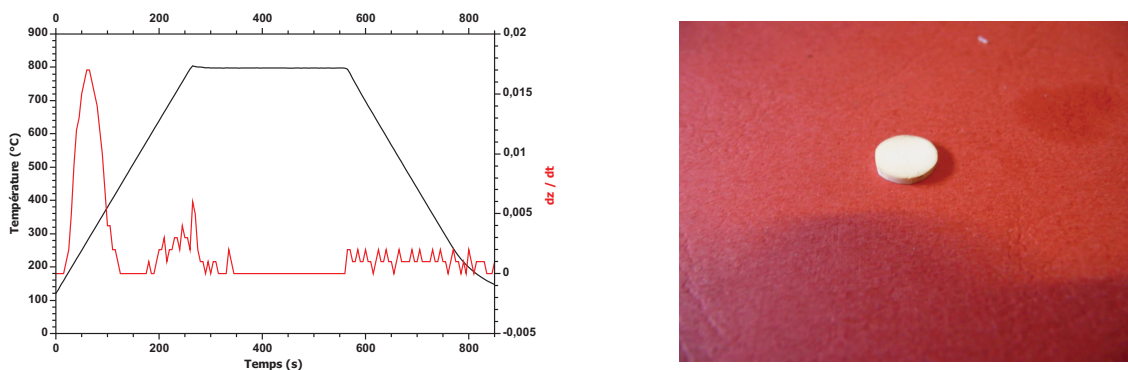


FIGURE 4.3.1: Courbe dilatométrique et photographie de SiO_2 fritté par SPS à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min sous argon à partir d'une poudre brute non calcinée.

4.3.1.3 Caractérisation diélectriques

Les mesures de la résistivité électrique et de la permittivité diélectrique sont présentées dans le tableau 4.2 :

La valeur élevée de la résistivité électrique et la faible valeur de permittivité diélectrique confirme qu'après frittage SPS la silice reste un bon matériau isolant.

	ρ (M Ω .m)	ε' (1 MHz)	$\tan \delta$ (1 MHz)
SiO ₂	881	3.69	0.036

TABLE 4.2: Propriétés diélectriques des pastilles de SiO₂ frittés par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

4.3.2 Réalisation de pastilles (ferrite / SiO₂ / ferrite) cofrittées

Dans cette étude, nous avons réalisé un cofrittage ferrite / SiO₂ sous forme d'une pastille en plaçant la poudre de silice entre deux couches de poudre de ferrite (figure 4.3.2). La tenue mécanique de la pastille cofrittée n'est pas satisfaisante, les deux couches de ferrites présentent des fissures qui sont certainement dues aux contraintes importantes exercées par le diélectrique « SiO₂ ». Ainsi la cohésion entre les deux matériaux n'est pas satisfaisante puisque la température de frittage de la silice est beaucoup plus faible que celle du ferrite.

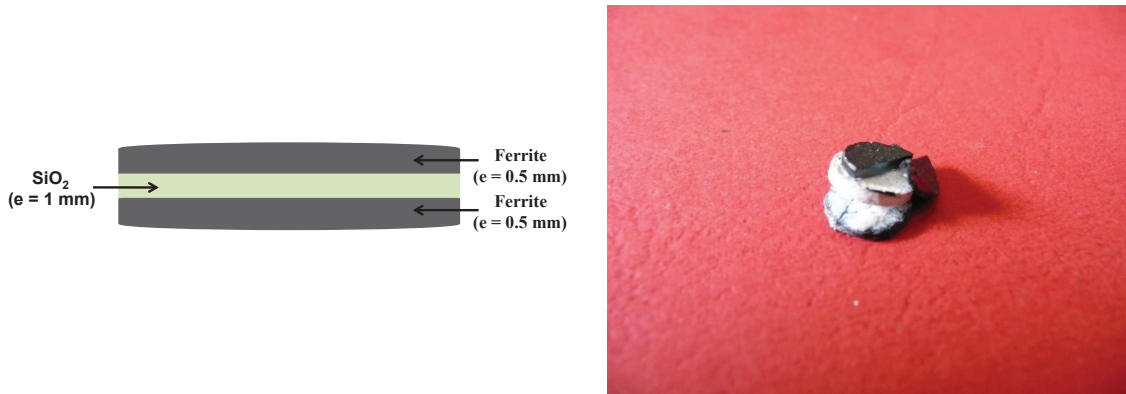


FIGURE 4.3.2: Schéma de la structure cofrittée et photographies d'un cofrittage ferrite / SiO₂ par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon neutre et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

4.4 Cofrittage ferrite / BaTiO₃

Comme pour la silice, nous allons étudier ici le frittage de la poudre de BaTiO₃ par SPS afin de savoir si la température de frittage est compatible avec celle du ferrite et afin de connaître ses propriétés diélectriques après frittage.

4.4.1 Réalisation et caractérisation diélectriques de pastilles de BaTiO₃

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le frittage d'une poudre commerciale, de taille nanométrique ($D < 50$ nm), de titanate de barium « BaTiO₃ » qui a été achetée chez Sigma Aldrich.

4.4.1.1 Réalisation de pastilles de BaTiO₃

Une pastille a été réalisée dans un moule en graphite de diamètre ($\phi = 8$ mm), frittées par SPS à la même température de frittage que celle du ferrite (soit 800 °C) et sous une pression uni-axiale de 50 MPa (soit 2.6 kN).

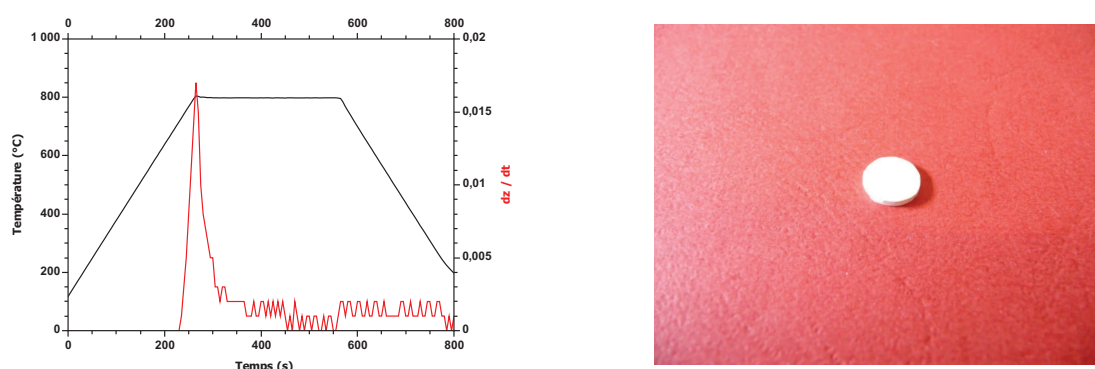


FIGURE 4.4.1: Courbe dilatométrique et photographie de BaTiO₃ fritté par Spark Plasma Sintering à partir d'une poudre de Sigma Aldrich.

La figure 4.4.1 à gauche présente la courbe dilatométrique mesurée pendant le frittage du titanate de barium et montre que le matériau commence à fritter à partir de 800 °C contrairement à la silice qui fritte à une température beaucoup plus basse. La photographie après frittage est présentée dans la figure 4.4.1 à droite. On observe bien que la pastille est bien densifiée et présente une tenue mécanique satisfaisante.

4.4.1.2 Caractérisation diélectrique

Comme pour la silice, nous avons réalisé une mesure de résistivité électrique et de permittivité diélectrique du BaTiO₃(fritté par SPS) pour voir si l'on obtient des valeurs proches de l'état de l'art .

Le tableau 4.3 présente les mesures de la résistivité électrique et de la permittivité diélectrique (à 1 MHz) après frittage :

	ρ (M Ω .m)	ε' (1 MHz)	$\tan \delta_e$ (1 MHz)
BaTiO ₃	0.234	335.75	0.037

TABLE 4.3: Propriétés diélectriques des pastilles de BaTiO₃ frittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

On remarque que la valeur de la résistivité électrique ainsi que de la permittivité diélectrique sont très faibles par rapport à l'état de l'art [Hub03]. La faible valeur de la permittivité peut être expliquée par la taille de grain nanométrique « D » obtenue après frittage SPS. En effet, Dinh Quang Nguyen a obtenu pour des céramiques de BaTiO₃ ($D \leq 300$ nm) fritté classiquement à 1250 °C pendant 10h (à partir d'une poudre nanométrique, $D < 50$ nm) une permittivité voisine de 445 à 1 kHz [Ngu06].

4.4.2 Réalisation et caractérisation diélectriques de pastilles (ferrite / BaTiO₃ / ferrite) cofrittées

Après avoir fritté le BaTiO₃, nous avons réalisé le cofrittage avec le ferrite en plaçant la couche du diélectrique ($e_D = 2$ mm après frittage) entre deux couches de ferrite ($e_F = 1$ mm après frittage) dans un moule en graphite de diamètre 8 mm et fritté par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uni-axiale voisine de 50 MPa (figure 4.4.2).

La photographie de la pastille obtenue après cofrittage (figure 4.4.2) présente une tenue mécanique satisfaisante et une bonne densification. Aucune fissure n'est à déplorer. Le cofrittage entre les deux matériaux est donc réussi.

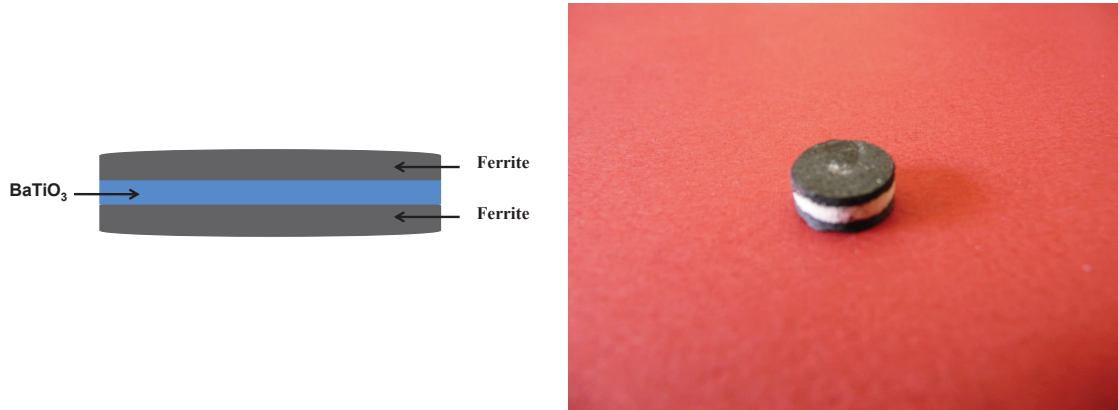


FIGURE 4.4.2: Schéma de la structure cofrittée et photographie d'un ensemble ferrite / BaTiO₃ fritté par SPS à 800 °C pendant 5 min sous une pression uniaxiale de 50 MPa et sous argon.

4.4.2.1 Caractérisation diélectriques des pastilles cofrittées

Les mesures de la résistivité électrique et de la permittivité diélectrique du ferrite seul sont illustrées dans le tableau 4.4 :

	$\rho(\text{M}\Omega.\text{m})$	$\varepsilon'(1 \text{ MHz})$	$\text{tg}\delta_e(1 \text{ MHz})$
Ferrite NiZnCu seul	2.69	22.47	0.083

TABLE 4.4: Propriétés diélectriques de la pastille Ferrite / BaTiO₃ cofrittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon neutre et sous une pression uniaxiale de 50 MPa, ainsi que du ferrite seul.

La figure 4.4.3 présente le modèle électrique équivalent de la pastille cofrittée (constituée de trois couches de matériaux différents). Ce modèle couramment utilisé est constitué de 3 circuits RC parallèle montés en série, chaque circuit RC correspond à une couche de matériau [Nei00] :

- les capacités C_F et C_D représentent respectivement les capacités du ferrite et du diélectrique,
- les résistances R_F et R_D représentent aussi respectivement les résistances du ferrite et du diélectrique dues à la résistivité électrique des différents matériaux utilisés.

En effet, ce schéma électrique nous permet de calculer l'impédance équivalente Z_{eq} définie par :

$$Z_{eq} = Z_{F_1} + Z_D + Z_{F_2} \quad (4.4.1)$$

L'impédance équivalente d'un circuit RC parallèle correspondant à une couche de ferrite ou diélectrique s'écrit :

$$Z_{F,D} = \frac{1}{\frac{1}{R_{F,D}} + j \cdot C_{F,D} \cdot \omega} \quad (4.4.2)$$

Où ω représente la pulsation qui est définie en fonction de la fréquence f par $2\pi f$.

Comme les origines physiques de la capacité C_F (respectivement la capacité C_D) proviennent de la permittivité diélectrique (ϵ') et des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta_e$) du matériau ferrite utilisé (respectivement du matériau diélectrique utilisé), on peut exprimer C_F ou C_D en fonction de ces paramètres :

$$C_{F,D} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon'_{F,D} - j\epsilon''_{F,D}) \cdot \frac{S}{e_{F,D}} \quad (4.4.3)$$

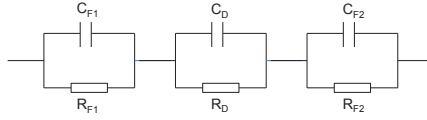


FIGURE 4.4.3: Schéma électrique équivalent de la pastille cofrittée.

En remplaçant les équations (IV.2) et (IV.3) dans l'équation IV.1, l'impédance équivalente Z_{eq} peut s'écrire :

$$Z_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{R_{F_1}} - \epsilon_0 \epsilon''_{F_1} \frac{S\omega}{e_1} + j \epsilon_0 \epsilon'_{F_1} \frac{S\omega}{e_1}} + \frac{1}{\frac{1}{R_D} - \epsilon_0 \epsilon''_D \frac{S\omega}{e_D} + j \epsilon_0 \epsilon'_D \frac{S\omega}{e_D}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{F_2}} - \epsilon_0 \epsilon''_{F_2} \frac{S\omega}{e_2} + j \epsilon_0 \epsilon'_{F_2} \frac{S\omega}{e_2}} \quad (4.4.4)$$

On peut également assimiler le circuit équivalent précédent à un seul circuit RC parallèle de résistance apparente (ou équivalente) R_a et de capacité apparente (ou équivalente) C_a . L'impédance apparente (ou équivalente) Z_a de ce circuit vaut :

$$Z_a = \frac{1}{\frac{1}{R_a} + j.C_a.\omega} \quad (4.4.5)$$

Dans le cas des sandwich ferrite/diélectrique/ferrite, on mesure les propriétés électriques perpendiculairement aux couches, donc on peut considérer qu'elles sont en série.

4.4.2.1.1 En continu,

on a une résistance apparente R_a :

$$R_a = R_{f1} + R_d + R_{f2} = \frac{2\rho_f e_f}{S} + \frac{2\rho_d e_d}{S} = \frac{2\rho_a(2e_f + e_d)}{S} \quad (4.4.6)$$

Ainsi la résistivité apparente ρ_a peut être exprimée par :

$$\rho_a = \frac{2\rho_f e_f + \rho_d e_d}{2e_f + e_d} \quad (4.4.7)$$

On sait que $\rho_d \gg \rho_f$ mais comme l'épaisseur des bandes coulées est très faible devant celle des ferrites ($e_d \ll e_f$) donc $\rho_a \ll \rho_d$.

4.4.2.1.2 En HF,

on a une capacité apparente C_a :

$$\frac{1}{C_a} = \frac{1}{C_f} + \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_f} = \frac{2e_f}{\varepsilon_f} + \frac{e_d}{\varepsilon_d} = \frac{2e_f + e_d}{\varepsilon_a} \quad (4.4.8)$$

Ainsi on peut déduire la permittivité apparente ε_a :

$$\varepsilon_a = \frac{(2e_f + e_d)\varepsilon_f \varepsilon_d}{2e_f \varepsilon_d + e_d \varepsilon_f} \quad (4.4.9)$$

avec

$$\inf(\varepsilon_f, \varepsilon_d) < \varepsilon_a < \sup(\varepsilon_f, \varepsilon_d)$$

si $\varepsilon_d \ll \varepsilon_f$ et $e_d \ll e_f$,

$$\varepsilon_a \longrightarrow \varepsilon_f \quad (4.4.10)$$

A partir de ces équations théoriques, on peut évaluer les valeurs de la résistivité électrique, de la permittivité diélectrique et des angles de pertes de la pastille cofrittée (tableau 4.5) :

	$\rho(\text{M}\Omega.\text{m})$	$\varepsilon' (1 \text{ MHz})$	$\text{tg}\delta_e (1 \text{ MHz})$
Valeurs mesurées	1.22	30.89	0.054
Valeurs calculées	1.462	42.12	0.077

TABLE 4.5: Comparaison entre les propriétés diélectriques mesurées et calculées de la pastille cofrittée.

Les valeurs calculées prennent en compte des paramètres diélectriques des différents matériaux utilisés. La résistivité électrique, la permittivité diélectrique et l'angle de perte diélectrique mesurées sont beaucoup plus faibles que celles calculées. Cette différence importante entre valeurs calculées et mesurées semble révéler l'existence de diffusions entre les matériaux ou d'un effet de polarisation interfaciale.

4.4.2.2 Analyse EDS des pastilles cofrittées

Afin de confirmer que le cofrittage est réussi entre les deux matériaux et de vérifier si les constituants du diélectrique ont ou non diffusé dans le ferrite, nous avons effectué une analyse EDS de l'interface BaTiO₃/ ferrite (figure 4.4.5).

A partir de la micrographie électronique à balayage (figure 4.4.4), on constate qu'il n'y a pas de fissure et que l'interface est régulière.

L'analyse EDS (figure 4.4.5) effectuée sur une ligne de base en partant du ferrite et arrivant dans le diélectrique, confirme qu'il n'y a pas de diffusion d'éléments chimiques vers les autres. Les mesures montrent que le barium et le titane restent bien confinés dans le diélectrique, de même pour le fer, le cuivre, le nickel et le zinc qui restent aussi à l'intérieur du matériau magnétique. L'interface ferrite / BaTiO₃ apparaît clairement sur l'analyse EDS.

Vu que les analyses EDS ont confirmé qu'il n'y pas de diffusion entre les matériaux, on peut conclure à partir des résultats diélectriques qu'il existe un effet de polarisation interfaciale.

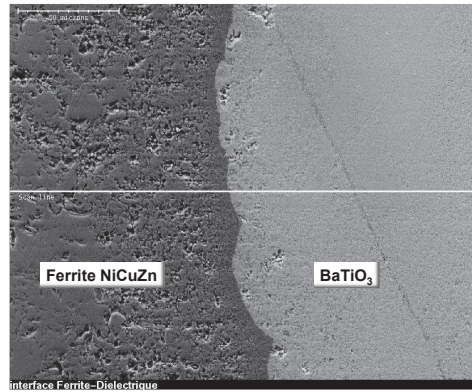


FIGURE 4.4.4: Micrographie MEB de l'interface BaTiO₃/ ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

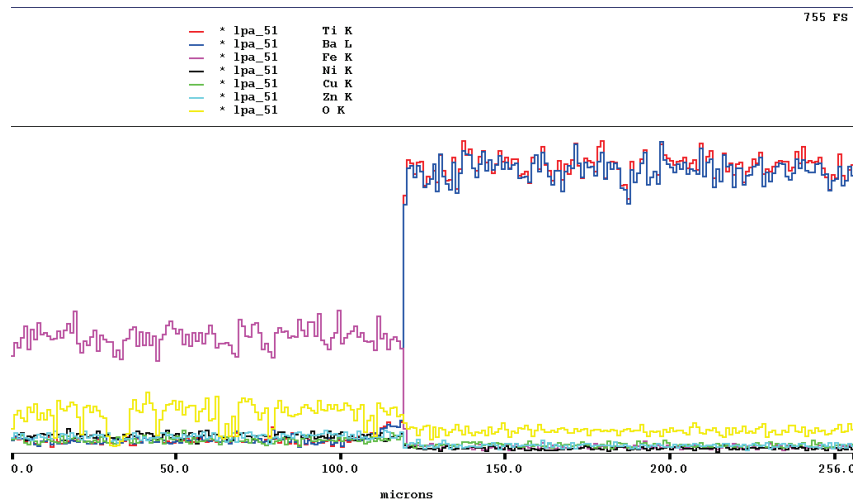


FIGURE 4.4.5: Analyse EDS de l'interface BaTiO₃ / ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

4.4.3 Réalisation de pastilles (BaTiO₃ / Cuivre / Ferrite) cofrittées

Afin d'étudier la compatibilité du BaTiO₃ avec le cuivre, nous avons réalisé un deuxième cofrittage du BaTiO₃ avec le cuivre en le plaçant entre la couche de diélectrique et une couche de ferrite, puis nous avons effectué une analyse EDS de l'interface BaTiO₃ / Cuivre / Ferrite. Les figures 4.4.6 et 4.4.7 présentent respectivement la micrographie de l'interface BaTiO₃ observée au MEB et l'analyse EDS de cette interface. On observe bien une bonne tenue mécanique de la pièce cofrittée et une interface régulière entre les différents matériaux, le cuivre reste bien confiné entre la couche du diélectrique et celle du ferrite, on ne retrouve aucun des éléments du diélectrique dans la couche du cuivre et inversement on ne retrouve pas de cuivre dans le diélectrique. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas eu de diffusion entre les différents éléments de chaque couche à l'échelle du micron.

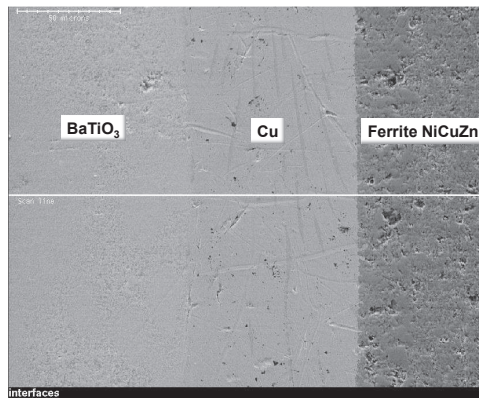


FIGURE 4.4.6: Micrographie MEB de l'interface BaTiO₃ / cuivre / ferrite cofrittée avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

4.5 Cofrittage Ferrite / bandes coulées de diélectriques

Dans cette section, comme le cofrittage avec la silice n'est pas une réussite et comme le BaTiO₃ présente des valeurs de permittivité très élevées pour les différents échantillons étudiés précédemment, nous nous sommes intéressés aux cofrittages avec des bandes coulées de diélectriques (de faible permittivité diélectrique) fabriqués par le procédé Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) puisqu'elles permettent de faire des géométries

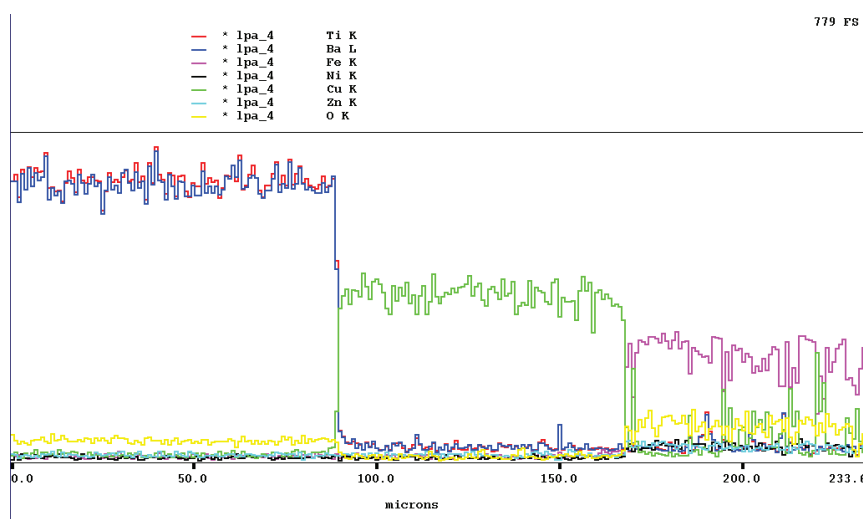


FIGURE 4.4.7: Analyse EDS de l'interface BaTiO₃ / cuivre / ferrite cofritté avec SPS à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

plus complexes. Pour cela, on se propose d'étudier le cofrittage de poudre de ferrite avec trois bandes diélectriques différentes :

- une bande coulée fournie par DuPont France ($\epsilon' = 7.8$),
- et deux bandes coulées fournies par ESL ElectroScience ($\epsilon' = 4.2$).

4.5.1 Cofrittage Ferrite / DuPont

4.5.1.1 Caractéristiques du diélectrique DuPont 951

La bande coulée utilisée dans cette étude est commerciale (Dupont 951, figure 4.5.1). Elle est constituée de 50 % d'alumine (Al₂O₃) et de 50 % de phase vitreuse où on trouve un mélange d'oxyde (B₂O₃-CaO-K₂O-Na₂O₃-PbO-SiO₂). Cette phase vitreuse permet de diminuer la température de frittage classique de 1500 °C à 850 °C [Dup, Dug].

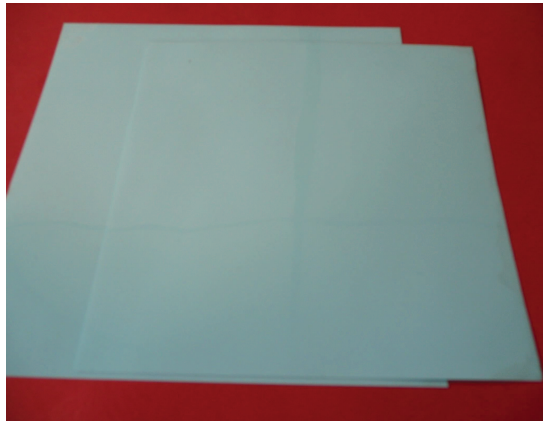


FIGURE 4.5.1: Photographies de deux bandes coulées de DuPont 951.

4.5.1.2 Réalisation de pastilles (ferrite / Dupont 951 / ferrite)

Dans ce paragraphe, nous proposons d'étudier le cofrittage du ferrite NiZnCu avec le diélectrique « DuPont 951, annexe A ». Pour cela, nous avons placé une première couche d'une poudre de ferrite NiCuZn dans un moule en graphite de diamètre 8 mm, suivi d'une couche constituée de deux bandes de matériau DuPont 951 (d'épaisseur 100 μm) et enfin une deuxième couche de ferrite. Nous avons cofritté le tout sous argon sous une pression uniaxiale de 50 MPa et selon le cycle thermique suivant :

- Une montée de 10 min jusqu'à 80 °C,
- une seconde montée de 3 min jusqu'à 580 °C, avec un palier à cette température pendant 10 min pour l'étape de déliantage,
- une montée de 2 min jusqu'à 800 °C et un palier de frittage à cette température pendant 5 min,
- et enfin un refroidissement de 5 min jusqu'à la température ambiante.

L'épaisseur de la pièce obtenue après cofrittage et polissage est égale à 1.90 mm, elle est présentée à la figure 4.5.2. Le cofrittage s'est déroulé de façon satisfaisante, aucun délaminage et aucune fissure ne sont à déplorer.



FIGURE 4.5.2: Photographie de la pièce cofrittée à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

4.5.1.3 Caractérisation diélectriques de la pastille cofrittée

Dans ce paragraphe l'effet du cofrittage sur les propriétés diélectriques a été étudiée. Les caractéristiques de la bande coulée du diélectrique « fournie par DuPont », du ferrite et de la pastille cofrittée sont indiquées dans le tableau 4.5 :

Matériaux	$\rho(\text{M}\Omega.\text{m})$	$\varepsilon'(1 \text{ MHz})$	$\tan \delta (1 \text{ MHz})$
DuPont 951 (fabricant)	26585	7.8	0.006
Ferrite NiCuZn	2.69	22.76	0.082
Pastille cofrittée (Valeurs mesurées)	0.2	91.35	0.025
Pastille cofrittée (Valeurs calculées)	667	21.70	0.043

TABLE 4.6: Caractéristiques diélectriques d'une bande coulée « DuPont 951 » fritté à 850 °C pendant 15 min (donnée par le fabricant, annexe), du ferrite frittée et de la pastille cofrittée.

Les valeurs calculées prenant en compte les valeurs mesurées du ferrite fritté dans les mêmes conditions que de la pastille cofrittée et les valeurs données par le fabricant pour le diélectrique DuPont 951. La différence importante entre les valeurs mesurées et calculées peut être expliquée par deux phénomènes : soit les propriétés du diélectrique fritté par SPS ne sont pas identiques à celles données par le fabricant, soit il y a eu diffusion entre un des éléments du ferrite vers le matériau DuPont 951 après cofrittage, ou inversement. La présence de fondant en grande proportion favorise probablement la diffusion.

4.5.1.4 Analyse EDS des pastilles cofrittées

L'analyse EDS a été effectuée sur l'interface ferrite / diélectrique d'un cofrittage SPS réalisé à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa. Cette analyse s'effectue sur une ligne de base partant du ferrite passant par le diélectrique et arrivant une seconde fois vers le ferrite (figure 4.5.3).

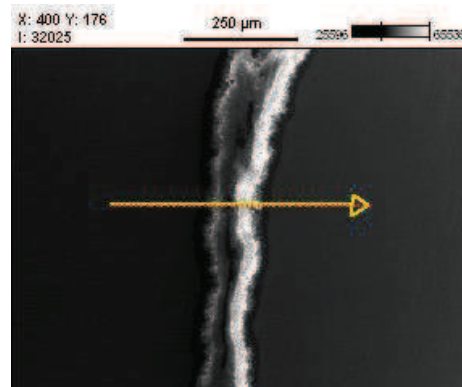


FIGURE 4.5.3: Micrographie de l'interface ferrite / DuPont 951 observée au Microscopie Electronique à Balayage.

La figure IV.18 présente les résultats obtenus de l'analyse EDS de l'interface ferrite / diélectrique. Le diélectrique est constitué de 50 % d'alumine et 50 % de phase vitreuse (mélange $\text{SiO}_2\text{-CaO-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$). Pour repérer la diffusion d'un des éléments, les analyses de profils en ligne sont nécessaires. Les mesures montrent que l'aluminium et le silicium restent à l'intérieur du diélectrique. L'interface ferrite / DuPont apparaît nettement sur l'analyse. Aucun éléments du ferrite ne diffuse dans le diélectrique et inversement. La frontière entre les deux matériaux est très lisible sauf qu'elle n'est pas régulière.

4.5.2 Cofrittage ferrite / ESL ElectScience

Dans cette sous section, nous proposons d'étudier le cofrittage du ferrite NiZnCu avec deux bandes diélectriques ESL 41110 et ESL 41110 T fournis par le fabricant ESL ElectScience. Les fiches techniques de ces deux matériaux (anexes B et C) n'apportent pas beaucoup de renseignements sur les propriétés structurales de ces derniers. Anthony

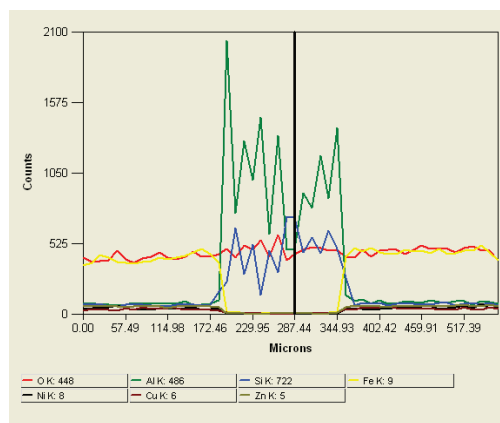


FIGURE 4.5.4: Analyse EDS de l'interface ferrite / DuPont.

Lucas a analysé le matériau ESL 41110 par diffraction des rayons X sur une pièce frittée classiquement à 850 °C (figure IV.19) et a montré qu'il existe une phase silice qui n'est pas bien cristallisée et une seconde phase vitreuse semblable à celle du matériau DuPont 951 [Luc10].

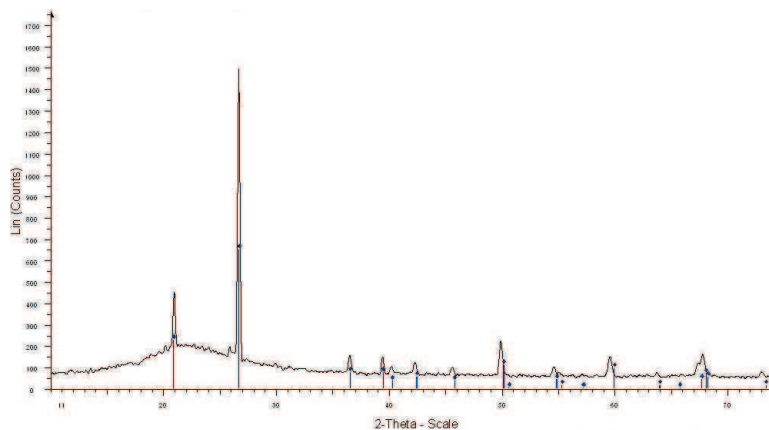


FIGURE 4.5.5: Diffractogrammes des rayons X du matériau ESL 41110 fritté à 850 °C [Luc10].

4.5.2.1 Réalisation d'une pastille Ferrite / ESL 41110 et ferrite / ESL 41110 T

Comme pour le matériau DuPont 951, nous avons placé deux bandes coulées de matériau ESL 41110 (d'épaisseur égale à 120 μm) entre deux couches de ferrite (même composition que celle utilisée précédemment) et frittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa avec le même cycle thermique utilisé pendant le cofrittage ferrite / DuPont (paragraphe 4.5.1.2). Un même empilement Ferrite / ESL 41110T / Ferrite a aussi été réalisé et fritté dans les mêmes conditions. Les photographies des pièces obtenues sont présentées à la figure 4.5.6.



FIGURE 4.5.6: Photographies des pastilles Ferrite / ESL 41110 / Ferrite (à gauche) et Ferrite / ESL 41110 T / Ferrite (à droites) cofrittées par SPS à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

Les pastilles cofrittées présentent une tenue mécanique satisfaisante, les deux pastilles sont bien densifiées et aucune fissure n'est à déplorer. Les deux pièces obtenues sont bien laminées. Et la cohésion entre les différents matériaux est satisfaisante.

4.5.2.2 Caractérisations diélectriques des pastilles cofrittées

L'écart entre valeurs mesurées et calculées des paramètres diélectriques des deux pastilles cofrittées avec ESL 41110 et ESL 41110 T est moins remarquable que celles obtenues avec le matériau DuPont 951. En effet, pour le matériau DuPont l'écart entre le calcul et mesure était supérieur à 400 %, tandis que pour l'ESL, l'écart est de 65 %. Il y a donc peu de diffusion de l'ESL dans la ferrite et inversement.

4.5 Cofrittage Ferrite / bandes coulées de diélectriques

	ρ (M Ω .m)	ε' (1 MHz)	$\text{tg}\delta_e$ (1 MHz)
Ferrite seul	2.69	22.76	0.082
ESL 41110 (fabricant)	26585	4.5	0.004
ESL 41110 T (fabricant)	26585	4.5	0.004
Ferrite / ESL 41110 / Ferrite (mesurées)	2.84	58.73	0.007
Ferrite / ESL 41110 T / Ferrite (mesurées)	3.14	55.73	0.006
Ferrite / ESL 41110 / Ferrite (calculées)	796	20.3	0.026
Ferrite / ESL 41110 T / Ferrite (calculées)	796	20.3	0.026

TABLE 4.7: Caractéristiques diélectriques de la pastille ferrite NiCuZn cofritté avec une bande coulée ESL 41110 à 800 °C pendant 5 min sous Argon.

4.5.2.3 Analyse EDS des pastilles cofrittées

Comme pour le cofrittage Ferrite / DuPont, nous avons aussi analysé l'interface Ferrite / ESL grâce à l'analyse EDS couplée au Microscope Electronique à Balayage, MEB. Pour cela, les deux pastilles ont été chacune coupées afin d'observer l'interface.

Les figures IV.23 et IV.24 représentent respectivement les micrographies observées au MEB et l'analyse EDS des interfaces Ferrite / ESL 41110 et Ferrite / ESL 41110 T des pastilles cofrittées à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

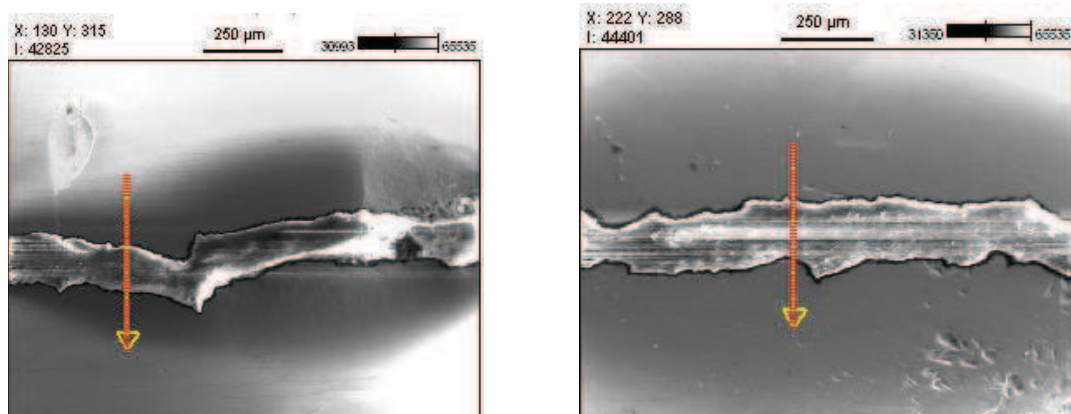


FIGURE 4.5.7: Micrographies observées au Microscope Electronique à Balayage des interfaces Ferrite / ESL 41110 (à gauche) et Ferrite / ESL 41110 T (à droite).

Les micrographies observées des deux pastilles cofrittées montrent que la couche ESL est bien localisée entre les deux couches de ferrite. L'interface Ferrite / ESL est nettement observée pour les deux micrographies et aucune fissure n'est à déplorer. Pour les deux

pastilles cofrittées, l'épaisseur de la couche reste inchangée par rapport à l'épaisseur des bandes à l'état brute (soit 120 μm).

L'analyse EDS des deux pastilles cofrittées montrent également que la couche ESL est bien localisée entre les deux couches de ferrite mais irrégulière dû aux fondants. Elle révèle également un élément majoritaire dans la bande ESL qui est le silicium et un second élément qui est l'aluminium. Le silicium et l'aluminium sont bien confinées dans le diélectrique, les éléments du ferrite NiZnCu sont aussi confinées dans les deux couches de ferrite. L'interface Ferrite / ESL est clairement lisible pour les deux pièces cofrittées mais elle est irrégulière, aucun élément du diélectrique n'a été retrouvé dans le ferrite et inversement. A travers ces analyses, on peut ainsi confirmer qu'il n'y a eu diffusion d'aucun élément du ferrite dans le diélectrique et inversement à l'échelle micronique.

4.6 Conclusion

Ce chapitre rapporte les différents résultats des essais de cofrittage entre matériaux conducteurs, magnétiques et diélectriques qui ont été réalisés par le procédé Spark Plasma Sintering. Les résultats obtenus ont montré que cette voie de frittage est un progrès significatif pour la réalisation de composants monolithiques passifs. Les premiers essais de cofrittage avec une bande en cuivre d'épaisseur 100 μm ont révélé que les deux matériaux sont compatibles entre eux et que les propriétés diélectriques du ferrite étaient conservées.

En ce qui concerne le cofrittage du ferrite avec un diélectrique sous forme de poudre, nous avons montré que la silice et le ferrite ne sont pas compatibles. La variation entre les coefficients de dilatation des deux matériaux est importante ce qui a tendance à provoquer une dégradation mécanique du ferrite et la fissuration de ce dernier. Nous nous sommes parvenus à cofritter une poudre de titanate de barium avec le matériau ferrite tout en gardant une bonne tenue mécanique. Les analyses EDS ont montré qu'aucun éléments du diélectrique n'a diffusé dans le ferrite et inversement.

En ce qui concerne le cofrittage du ferrite avec des bandes coulées de diélectriques commerciaux, nous avons révélé que le ferrite était bien compatible avec ces matériaux commerciaux. Même avec la quantité importante de phase vitreuse, le ferrite n'a pas été pollué. La faible durée du cofrittage en est sans doute la cause. En effet, les analyses EDS ont montré que les éléments des diélectriques commerciaux sont resté piégés entre

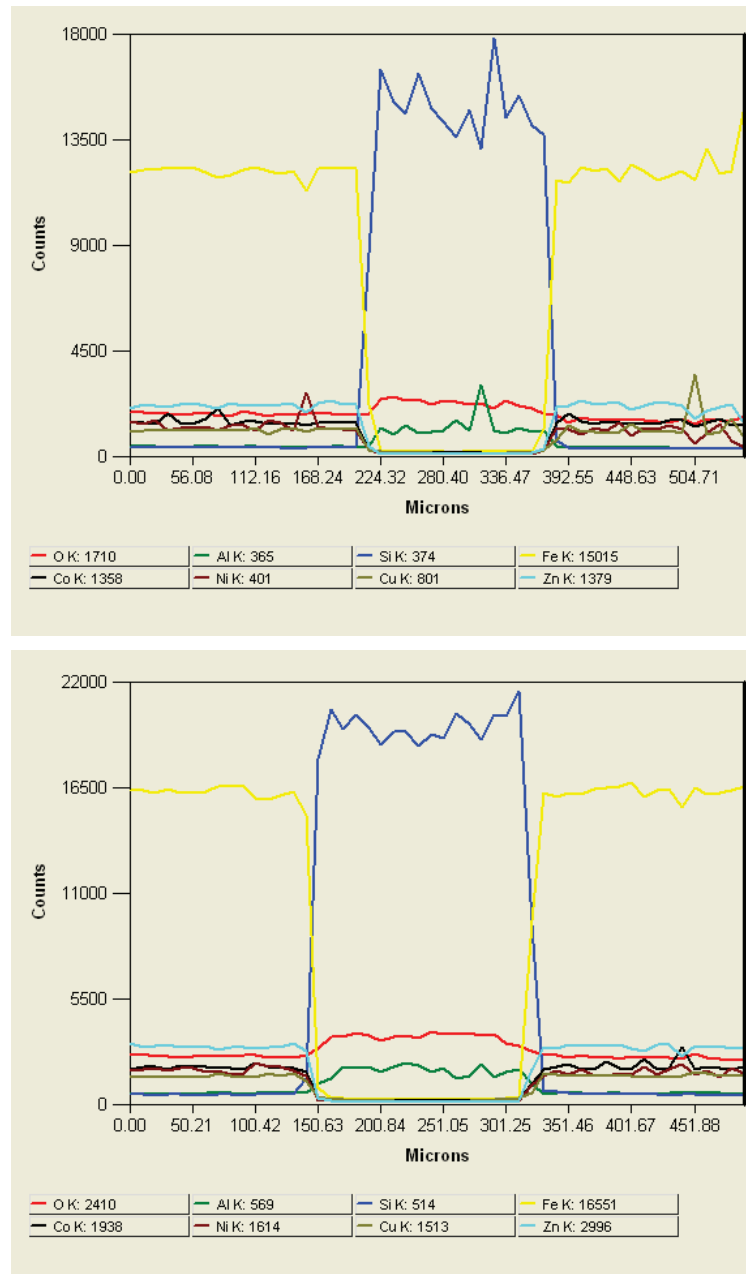


FIGURE 4.5.8: Analyse EDS des interfaces Ferrite / ESL 41110 (au dessus) et Ferrite / ESL 41110 T (en dessous).

les deux couches de ferrite. Des difficultés restent toutefois à surmonter car les propriétés résultantes des matériaux cofrittés sont très éloignées de ceux escomptés. Nous n'avons actuellement pas de pistes pour justifier clairement cette modification des propriétés.

La maîtrise de ce procédé SPS donne la possibilité de réaliser des composants électromagnétiques monolithiques intégrés possédant des structures complexes. Dans le dernier chapitre de cette thèse, nous évoluerons la possibilité de réaliser de tels composants.

Bibliographie

- [Nom92] **T. Nomura, A. Nakano**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, **1992**, 1198-1201.
- [Ono92] **A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, **1992**, 1206-1213.
- [Mom92] **H. Momoi, A. Nakano, T. Sukuki, T. Nomura**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, **1992**, 1202-1205.
- [Age99] **J. Ageron**, Ferrites Ni-Cu-Zn low temperature sintering components for HV-VHF integrated INPG, **1999**.
- [Yam00] **T. Yamaguchi, Y. Irisawa, K. Hoshi, H. Kishi**, Effect of coefficient of linear expansion on crack generation in cofired magnetic and dielectric materials, Proceeding of the 8th international conference on ferrites, **2000**.
- [Hag05] **M. Hagymasi, A. Roosen, R. Karmazin, O. Dernovsek, W. Haas**, Constrained sintering of dielectric and ferrite LTCC tape composites, Journal of European Ceramic society n° 25, 2061-2064, **2005**.
- [Top05] **J. Töpfer, J. Mürbe**, Sintering behaviour of Ni-Zn-Cu ferrites for multilayer inductors, Proceeding of the 107th annual meeting of the American Ceramic Society, Baltimore USA, vol 174, **2005**.
- [Wan08] **S. Wang, Y. Wu, Y. M. Wang and J.Y. Zhang**, Tape casting of ferrite and dielectric materials for multilayer devices, proceeding of the 10th international conference on ferrites, 256-258, **2008**.
- [Hsu08] **R. T. Hsu, J. H. Jean and Y. Y. Hung**, Stress required to densify a low-fire NiZnCu ferrite under constrained sintering, Journal of American Ceramic Society, 91 , 2051- 2054, **2008**.
- [Luc10] **A. Lucas**, Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence ENS CACHAN, **2010**.
- [Hub03] **C. Huber**, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferro-électriques accordables pour applications hyperfréquences, **2003**.

- [Ngu06] **D. Q. Nguyen**, Etude de matériaux ferroélectriques à base de titanate de baryum. Application à l'intégration de composants passifs en électronique de puissance, **2006**.
- [Nei00] **D. O. Neill, R. M. Browman, et J. M. Gregg**, Appl. Phys. Lett., vol 77, **2000**, 1520.

Chapitre 5

Chapitre 5

Réalisation de composants électromagnétiques monolithiques avec le procédé Spark Plasma Sintering pour des applications en électronique de puissance HF.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à la réalisation de tores de ferrites directement par le procédé Spark Plasma Sintering. Sur cette base, nous proposerons la réalisation par SPS de composants passifs monolithiques intégrés, c'est à dire des composants qui intègrent des matériaux magnétiques, conducteurs et diélectriques. Les composants magnétiques fabriqués et dimensionnés pour fonctionner dans les applications électronique de puissance seront testés en fin de ce chapitre dans un convertisseur.

5.1 Réalisation de tores

Les noyaux magnétiques de ferrites NiZnCu sont utilisés dans divers domaines de l'électronique en particulier en radiofréquences où ils présentent une forte densité de puissance et des faibles pertes magnétiques à haute fréquence. Dans ce paragraphe, on se propose de fabriquer des noyaux magnétiques par le procédé SPS en tentant de conserver les mêmes propriétés magnétiques que celles des noyaux fabriqués par la méthode classique (par voie solide), méthode qui permettrait de diminuer le coût de fabrication pour les industriels des ferrites.

5.1.1 Structure des moules utilisés

Dans ce paragraphe nous nous intéresserons à la réalisation de tore de ferrites. Pour cela, nous avons défini la géométrie puis usiné trois types de moules (figure 5.1.1) dans différents matériaux mais de même architecture (un cylindre creux constituant la chemise extérieure, deux rondelles, un piston centrales et deux pistons presseurs) :

- Moule 1 : totalement en graphite.
- Moule 2 : totalement en inox.
- Moule 3 : les pièces du moule sont constituées de différents matériaux (graphite + inox).

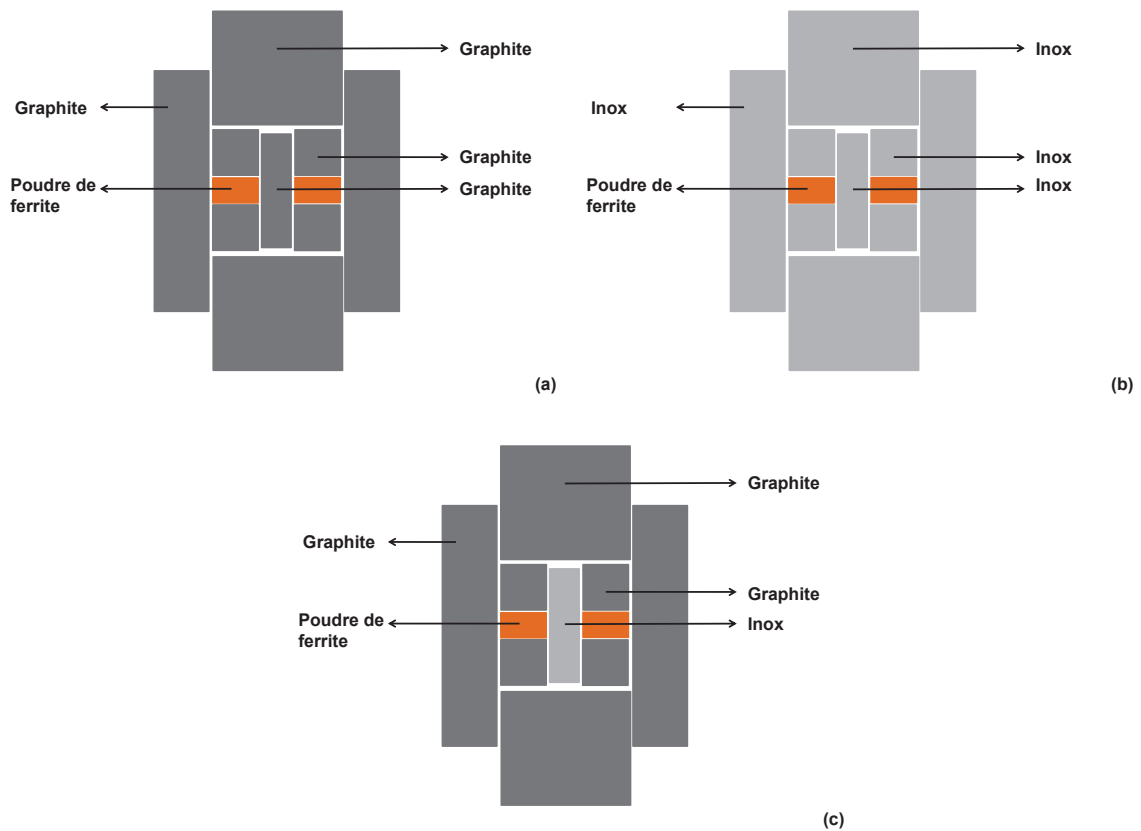


FIGURE 5.1.1: Structures de moules utilisés pour la réalisation de tores de ferrite NiZnCu.

5.1.2 Fabrication de tores de ferrite

Le deux premiers essais de réalisation de tore de ferrite avec un moule totalement en graphite (figure V.1a) d'une part et un moule totalement en inox (figure V.1b), d'autre part, ont totalement échoué.

En effet, pour le premier cas nous avons fritté deux tores à 700 °C et 800 °C pendant 5 min et sous une pression uni-axiale voisine de 50 MPa. Au cours du démoulage, le ferrite s'est cassé en plusieurs morceaux (figure 5.1.2a).

En ce qui concerne le moule en inox, les différentes pièces (chemise, rondelles et pistons) se sont collées entre elles après frittage SPS du fait que toutes les pièces sont faites dans le même métal (inox) et se dilatent de la même manière, ce qui explique le fluage de l'inox (figure 5.1.2b).

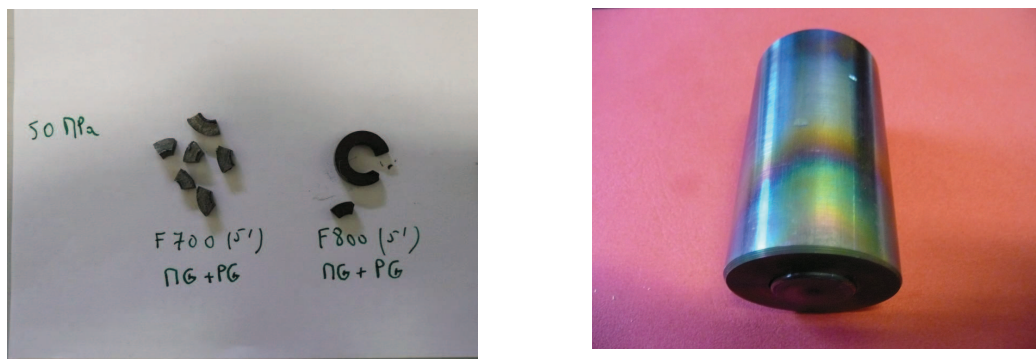


FIGURE 5.1.2: Photographie de tores de ferrite fritté par SPS dans un moule totalement en graphite (à gauche), et photographie d'un moule totalement en inox après un frittage SPS (à droite).

A l'issue de la troisième tentative et avec la troisième structure de moule (piston central en inox), nous sommes parvenus à fritter par SPS des tores de ferrite (de même composition qu'au chapitre IV, section 1) à des températures voisines de 700 et 750 °C pendant 5 min et sous une pression uni-axiale voisine de 50 MPa (figure 5.1.3).

En effet, le coefficient de dilatation de l'inox est plus élevé que celui du ferrite. Lors du chauffage, la poudre n'est pas frittée, les contraintes appliquées par la dilatation du piston ne posent pas de problèmes. Au refroidissement, l'inox se retire plus que le ferrite qui est maintenant fritté et libère le tore.

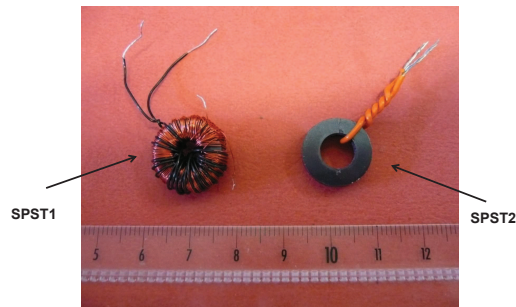


FIGURE 5.1.3: Photographies de tores de ferrite fritté par SPS en utilisant le troisième moule (Graphite + Inox).

Les conditions de frittage des différents tores ainsi que leurs dimensions sont présentés au sein du tableau 5.1 :

Conditions de frittage	Echantillons	
	SPST1	SPST2
Température de frittage (°C)	700	750
Pression appliquée (MPa)	50	50
Durée du palier de frittage (min)	5	5
Hauteur (mm)	4	4.1
Diamètre extérieur (mm)	15	15
Diamètre intérieur (mm)	7.5	7.5

TABLE 5.1: Conditions de frittage et dimensions des différents échantillons frittés sous forme torique via le procédé SPS sous argon neutre.

5.1.3 Caractérisation magnétiques des tores

L'avantage de la réalisation de tores par le procédé Spark Plasma Sintering serait de permettre aux industriels fabriquant de composants à base de ferrites d'obtenir des noyaux magnétiques de façon beaucoup plus rapide. Ceci leur permettrait de diminuer l'énergie de fabrication et ainsi de réduire le coût de fabrication. A l'échelle du laboratoire, la réalisation de tores directement par SPS nous permettra de caractériser

les matériaux ferrites plus rapidement que la solution classique consistant à fritter des pastilles cylindriques puis à les percer mécaniquement en leur centre.

5.1.3.1 Perméabilité magnétique complexe

Dans ce paragraphe, on se propose de comparer les spectres de perméabilité magnétique complexe des deux tores réalisés par le procédé Spark Plasma Sintering directement sous forme torique avec ceux de pastilles frittées par SPS et percées après frittage.

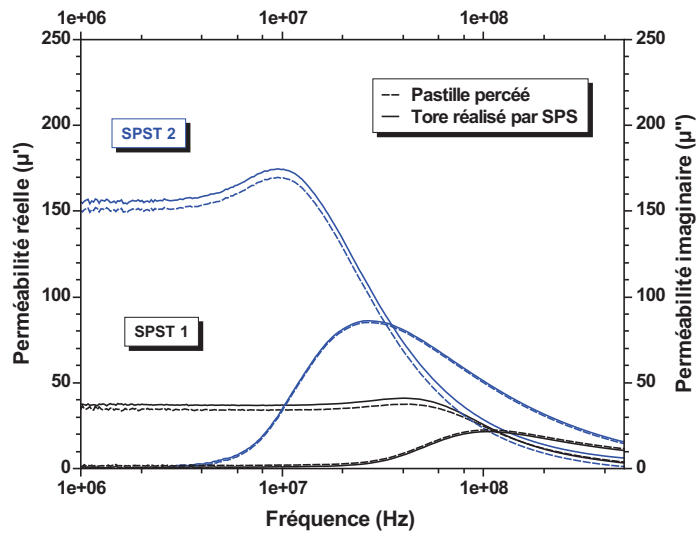


FIGURE 5.1.4: Comparaison des spectres de perméabilités complexes de tores de ferrite réalisé par SPS et de pastilles de ferrite frittées par SPS et percées.

Les tores de ferrite réalisés par SPS présentent une perméabilité initiale statique voisine de celle des pastilles percées après frittage, soit une valeur de 156 pour SPST 2 et 152 pour la pastille fritté. On remarque qu'on a une erreur relative de seulement 2.5 %. Ceci nous permet de conclure que la fabrication directe sous forme de tore n'a pas d'impact sur les propriétés magnétiques qui restent identiques à celles obtenues au chapitre 3, partie 1.

5.1.3.2 Pertes magnétiques totales

Les mesures de pertes magnétiques totales en fonction de la fréquence ont été réalisées par la méthode fluxmétrique (cf. chapitre II, partie 3.2.3.3). La figure 5.1.5 présente les pertes totales en fonction de la fréquence à 25 mT pour les deux tores fritté par SPS.

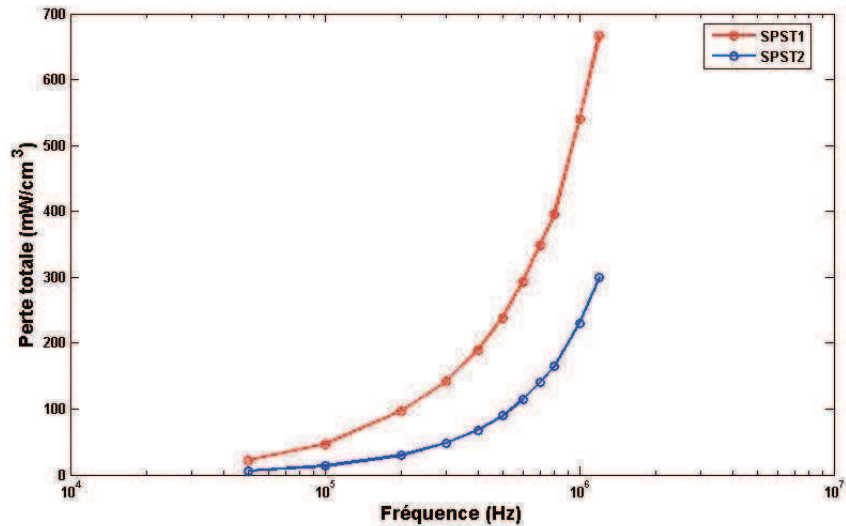


FIGURE 5.1.5: Mesures de pertes totales en fonction de la fréquence à 25 mT.

Le ferrite fritté à 750 °C pendant 5 min présente des pertes totales beaucoup plus faibles que celui fritté à 700 °C pendant le même temps de frittage. A 1 MHz, SPST2 présente des pertes totales égales à environ 300 mW.cm⁻³ contre 670 mW.cm⁻³ pour SPST1. Ces valeurs obtenues ont le même ordre de grandeur que celles obtenues par Anthony Lucas pour la même composition de ferrite fritté par frittage classique à une température de 935 °C, ce qui nous permet de conclure que le procédé SPS est une méthode de fabrication de ferrite NiZnCu qui ne semble pas détériorer les propriétés magnétiques des matériaux [Luc10].

5.2 Choix de la structure des inductances intégrés

Dans les chapitres précédents, nous sommes parvenus à diminuer la température de densification du ferrite NiZnCu et à cofritter ce matériau avec le cuivre et d'autres maté-

rioux diélectriques. Ces études préliminaires nous ouvrent donc la voie vers la réalisation de composants magnétiques monolithiques intégrés.

Dans cette section, on se propose de concevoir et réaliser des composants magnétiques monolithiques intégrés réalisés par cofrittage (via le procédé Spark Plasma Sintering) de ferrite NiCuZn avec des conducteurs en cuivre et des matériaux diélectriques étudiés dans le chapitre précédent. Les composants fabriqués constitueront des inductances et des transformateurs.

Les premières inductances cofrittées ont vu le jour au début des années 90. Elles ont été réalisées par TDK (figure 5.2.1). Ces composants sont aujourd'hui commercialisés mais ils ne sont pas optimisés pour présenter une forte énergie de stockage et pour faire circuler un courant de forte valeur. L'objectif de cette étude est donc de réaliser des inductances monolithiques intégrées dédiées aux applications de l'électronique de puissance HF, ce qui signifie qu'elles doivent posséder les propriétés suivantes :

- une valeur d'inductance importante jusqu'au courant de saturation,
- une capacité à faire circuler des courants importants,
- un faible champ de fuite,
- et de faibles pertes.

Dans ce paragraphe, nous présenterons les différentes structures d'inductances que nous avons pu réaliser ainsi que leurs caractérisations électriques.

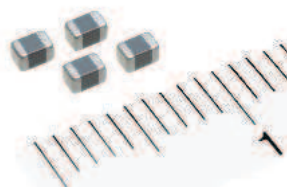


FIGURE 5.2.1: Photographie de micro-inductances MLF fabriqués par TDK.

5.2.1 Choix de la Structure des inductances cofrittées

La première partie de ce paragraphe sera consacrée à l'étude de deux structures différentes d'inductances afin de déterminer la meilleure topologie de fabrication permettant d'assurer la meilleure reproductibilité possible de fabrication. Pour cela, nous présenterons deux types de structures d'inductances :

- Structure 1 : inductance à base d'un solénoïde en cuivre (figure 5.2.2 à gauche).
- Structure 2 : inductance à base d'une spirale planaire en cuivre (figure 5.2.2 à droite).

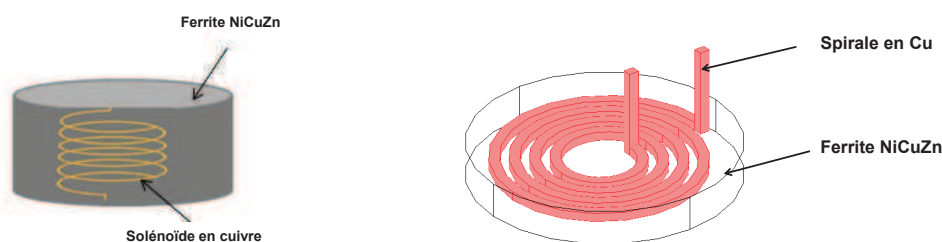


FIGURE 5.2.2: Photographies d'une inductance avec un solénoïde en Cu (à gauche) et avec une spirale planaire en Cu (à droite).

5.2.1.1 Structure 1

Le matériau ferrite utilisé est le même que celui étudié précédemment dans la première partie du chapitre 3 ($\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.56}\text{Co}_{0.006}\text{Fe}_2\text{O}_4$, poudre fournie par Thalès).

Pour la réalisation de ces inductances, nous avons pris un fil de cuivre de diamètre $100\ \mu\text{m}$ que nous avons bobiné sous la forme d'un solénoïde de diamètre $4\ \text{mm}$ avec un nombre de spire égal à 6. Nous avons placé une partie de la poudre de ferrite dans un moule en graphite (de forme cylindrique, enroulé d'une feuille de papyex) de diamètre $8\ \text{mm}$. Le solénoïde est ensuite placé au centre du moule puis nous avons rempli avec la

poudre de ferrite jusqu'au contact supérieur. L'inductance est cofrittée à 800 °C pendant 5 min sous une pression uni-axiale voisine de 50 MPa et sous argon, la pièce obtenue est présentée ci-dessous :

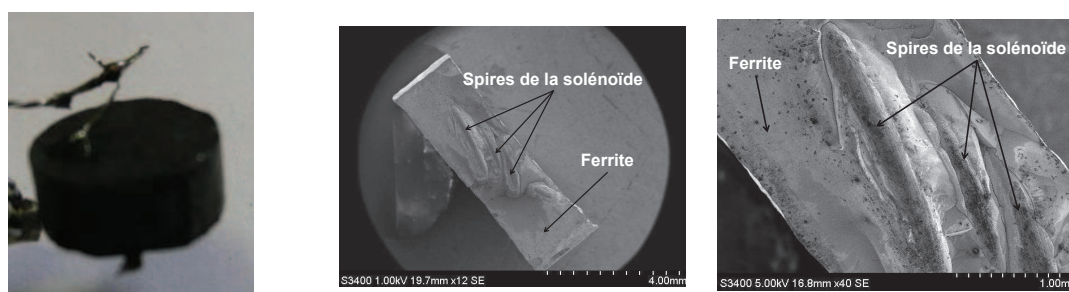


FIGURE 5.2.3: Photographie d'une inductance cofrittée à base d'un solénoïde en cuivre (à gauche) et micrographie d'une coupe de l'inductance (à droite).

Afin de vérifier si la reproductibilité de la réalisation de l'inductance, nous avons fabriqué une deuxième inductance (à partir d'un solénoïde contenant 3 spires) avec les mêmes conditions de traitement. Malheureusement pendant la récupération des contacts, le composant est cassé en deux (figure 5.2.3 à droite). La micrographie observée (figure 5.2.3 à droite) montre que le solénoïde n'est pas resté vertical pendant le processus de fabrication et que les différents spires se sont collées et sont donc en court-circuit. Ce problème est sans doute apparu pendant le processus de densification. En effet, la pression mécanique appliquée pendant le frittage SPS est dans la direction de l'axe du solénoïde.

5.2.1.2 Structure 2

Les premiers essais d'inductances planaires ont été réalisés à partir d'un fil de cuivre que nous avons bobiné de façon à obtenir une spirale planaire avec un nombre de spires égal à 3. Après cofrittage, l'inductance possède un diamètre voisin de 8 mm et un épaisseur égale à 3 mm (figure 5.2.4).

5.2.1.3 Caractérisations électriques des deux types de structures

L'objectif de cette partie est de comparer les caractéristiques électriques des deux types de structures. Pour cela, nous avons mesuré avec l'analyseur HP 4195A l'inductance et



FIGURE 5.2.4: Photographie d'une inductance à base d'une spirale planaire circulaire en fil de cuivre.

la résistance série des deux composants cofrittés.

La figure 5.2.5 présente la comparaison entre les deux mesures de spectres d'inductances, on remarque que l'inductance planaire possède une valeur plus élevée que celle de l'inductance solénoïdale (soit 920 nH à 1 MHz pour la forme planaire contre 95 nH pour la forme solénoïdale). Le comportement fréquentiel montre que les deux inductances sont utilisables jusqu'à 30 MHz.

Concernant la résistance série mesurée jusqu'à 500 MHz (figure 5.2.6), on remarque qu'elle reste inférieure à 100 m Ω pour les deux types d'inductances (soit 88 m Ω à 1 MHz pour la forme planaire contre 30 m Ω pour la forme solénoïdale). Pour l'inductance solénoïdale, cette résistance série reste faible jusqu'à 5.7 MHz (soit $R_s = 101$ m Ω) et à une valeur voisine de 600 m Ω à 5.7 MHz et au delà de cette fréquence les effets de peau et de proximité entraînent une augmentation rapide de la résistance série.

Le facteur de qualité a été évalué à partir des deux mesures précédentes en utilisant l'expression suivante :

$$Q = \frac{L_s \omega}{R_s}$$

La figure 5.2.7 présente la comparaison des spectres de facteurs de qualité pour les deux types de structures, la valeur moyenne du facteur de qualité de l'inductance solénoïdale est voisine de 20 à 1 MHz et passe par un maximum de 32 à 5.7 MHz. Pour l'inductance planaire la valeur moyenne est voisine de 40 et le facteur de qualité reste presque constant jusqu'à 5.7 MHz.

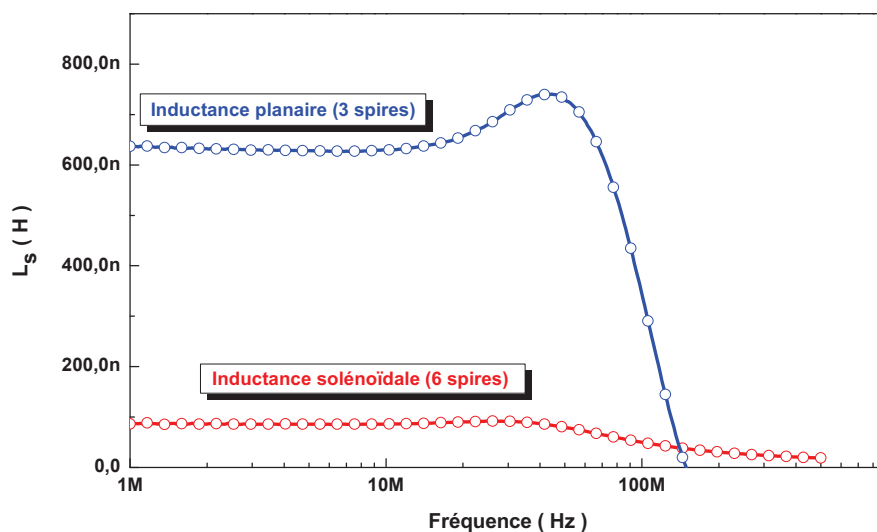


FIGURE 5.2.5: Comparaison de spectres d'inductances des deux types de structures d'inductances intégrées.

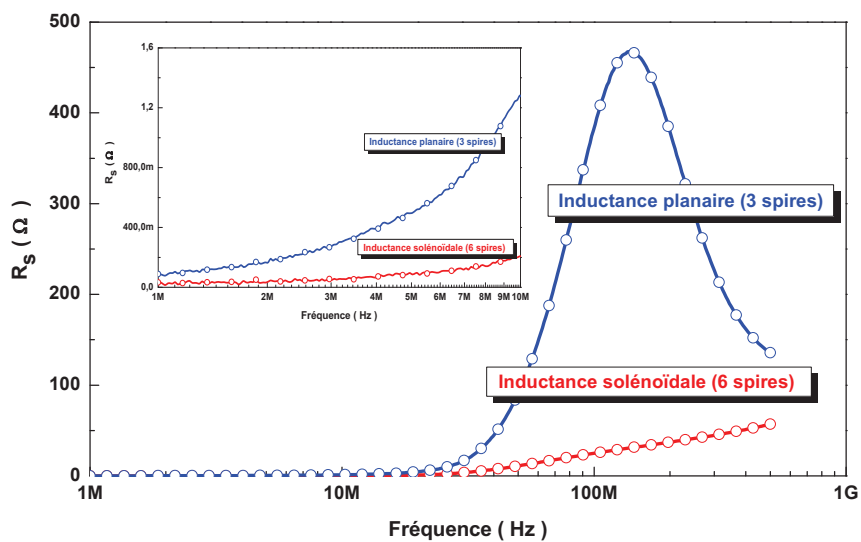


FIGURE 5.2.6: Comparaison entre les mesures de résistance série R_s pour les deux types de structures.

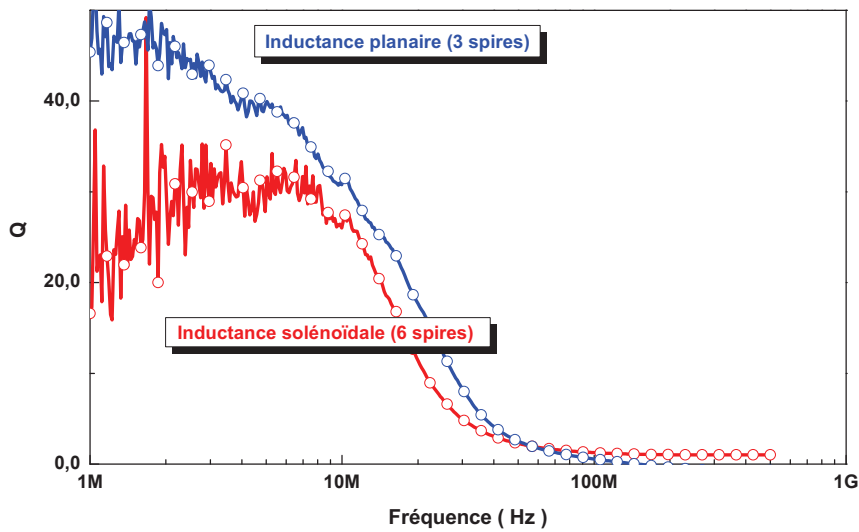


FIGURE 5.2.7: Comparaison entre les mesures de facteurs de qualité Q pour les deux types de structures.

Des deux composants réalisés, l'inductance planaire présente les valeurs d'inductance, de résistance et de facteur de qualité les plus élevées. Le comportement inductif est persistant jusqu'à 30 MHz.

5.3 Réalisation et tests d'une inductance spirale

On se propose dans ce paragraphe de réaliser différentes inductances de même architecture que la structure 2. Afin de mieux maîtriser la structure du bobinage en forme de spirale sur l'ensemble des échantillons, nous avons sous-traité leur réalisation auprès d'une société spécialisée. Dans un premier temps, nous avons dimensionné une spirale planaire (figure 5.3.1) de telle façon à obtenir une distance régulière entre chaque spire et choisi les paramètres dimensionnels comme l'épaisseur de façon à obtenir une résistance série faible tout en limitant les effets de peaux et de proximité.

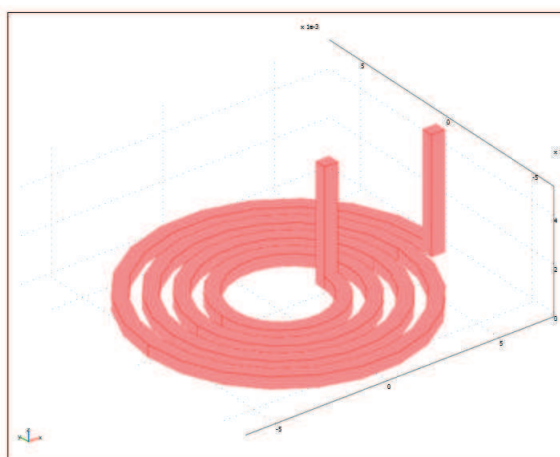


FIGURE 5.3.1: Schéma d'une spirale planaire circulaire.

5.3.1 Fabrication de la spirale planaire en cuivre

Le tableau 5.2 illustre les dimensions de la spirale circulaire planaire fabriquée par *Chimicmetal* selon le Design défini :

D_{int} (mm)	D_{ext} (mm)	d (μm)	h (μm)	e (μm)
4	13.4	500	500	400

TABLE 5.2: Dimensions de la spirale planaire en cuivre de forme circulaire (D_{int} et D_{ext} représentent le diamètre intérieur et extérieur respectivement, d est la distance entre chaque spire, h est la largeur de la spire et e est l'épaisseur de la spirale).

La spirale planaire a été fabriquée par la technique de découpe chimique utilisée chez *Chimicmetal* (annexe D). Ce procédé de découpe consiste à réaliser l'usinage des pièces par dissolution chimique du métal non protégé à l'aide d'un agent adéquat. La figure 5.3.2 présente les pièces obtenues après la découpe chimique. On observe bien la forme attendue.

5.3.2 Caractérisation électriques de la spirale planaire en cuivre dans l'air

Dans ce paragraphe, on se propose d'étudier le comportement fréquentiel de la spirale planaire en cuivre après fabrication. Pour cela, nous avons mesuré en premier lieu l'inductance série (L_s) d'une spirale en fonction de la fréquence (figure 5.3.3).

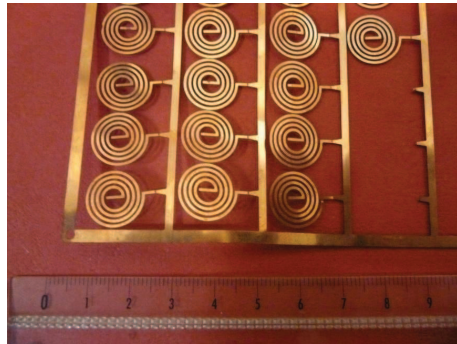


FIGURE 5.3.2: Photographie des spirales planaires de forme circulaire fabriquées par découpe chimique chez *Chimicmetal*.

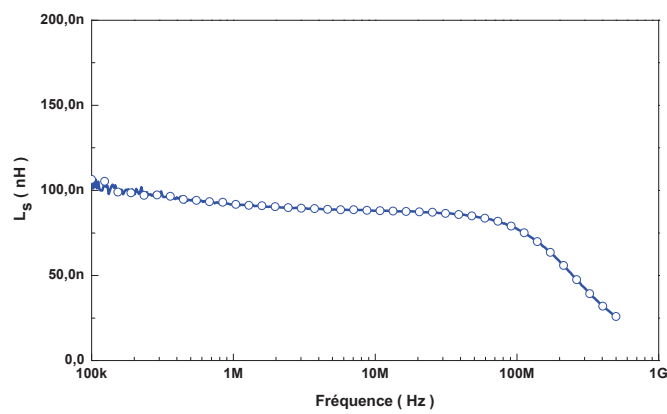


FIGURE 5.3.3: Comportement fréquentiel de l'inductance L_s de la spirale planaire en cuivre.

La valeur de l'inductance L_s est constante jusqu'à une fréquence voisine de 90 MHz et a pour valeur 100 nH environ. L'inductance diminue au delà de cette fréquence. On ne constate pas de résonance. Cette valeur mesurée a été comparée au calcul analytique en utilisant la formulation de Wheeler [Whe28] :

$$L = 37.5\mu_0 \frac{n^2 e^2}{(22r - 14e)}$$

où :

- r est le rayon de la spirale avec $r = n.(w + s)$,
- n présente le nombre de tours,
- w présente la largeur du conducteur,
- s la distance entre deux spires successives,
- et e l'épaisseur du conducteur.

La valeur obtenue à partir du calcul analytique est trois fois plus faible que la valeur mesurée (soit 33.7 nH). L'écart important entre la valeur mesurée et calculée est dû probablement à l'inductance des fils de cuivre de connexion qui ont permis la mesure de L_s .

Les pertes, notamment les courants par effet de peau et effets de proximités, sont mesurables sur le comportement fréquentiel de la résistance R_s (figure 5.3.4) .

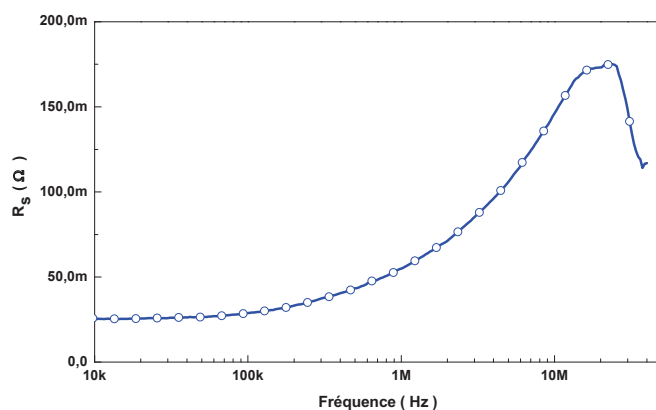


FIGURE 5.3.4: Comportement fréquentiel de la résistance R_s de la spirale plane en cuivre.

Jusqu'à 100 kHz, la valeur de la résistance est quasi constante car l'effet de peau

est peu important. La valeur moyenne de la résistance série mesurée sur cette plage fréquentielle est de 25 mΩ. Au delà de cette fréquence, la résistance série augmente rapidement. La valeur de la résistance DC mesurée peut être calculée à partir des paramètres géométriques de la spirale et de la résistivité électrique du cuivre ρ selon cette équation :

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} = 11.9 \text{ m}\Omega$$

où l et S présentent respectivement la longueur du fil de la spirale et la section du cuivre.

5.4 Réalisation et simulation par élément finis d'une inductance cofrittée

5.4.1 Induction sans diélectrique (spirale noyée)

La première inductance cofrittée par SPS avec une spirale planaire de distance interspire régulière (fabriquée par *Chimicmetal*) a été réalisée en utilisant un moule en graphite (de diamètre égal à 15 mm). L'ensemble a été fritté à 800 °C pendant 5 min sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa. La poudre de ferrite utilisée est fournie par *Thalès TRT*, sa composition est $\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.56}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Cette poudre a une taille de grain nanométrique ($D \simeq 120$ nm avant frittage). La procédure de réalisation est la suivante : une première couche de poudre a été placée dans le moule, puis on place la spirale planaire circulaire en cuivre et enfin une deuxième couche de poudre de ferrite. Pour cette composition, les caractéristiques magnétiques et diélectriques du ferrite fritté seul dans les mêmes conditions que celles de l'inductance sont présentées dans le tableau 5.3 :

	ρ (MΩ.m)	ε' (1 MHz)	μ' (100 kHz)
Ferrite NiCuZn	2.2	33	66

TABLE 5.3: Caractéristiques magnétiques et diélectriques du ferrite utilisé dans l'inductance cofrittée.

La figure 5.4.1 présente la photographie de l'inductance après qu'elle ait été cofrittée. Aucune fissure n'a été relevée sur les deux surfaces et sur le contour de l'inductance. La continuité électrique a été vérifiée entre l'entrée et la sortie de la boucle. Les deux contacts ont été ensuite récupérés à l'aide d'une couche d'argent déposée sur chacune

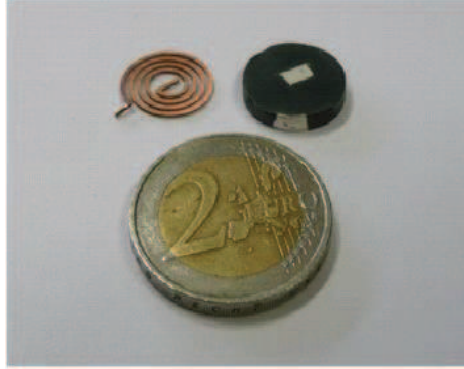


FIGURE 5.4.1: Photographie de l'inductance cofrittée par le procédé Spark Plasma Sintering à 800 °C pendant 5 min, sous argon et sous une pression uniaxiale de 50 MPa.

des faces. Le cofrittage par SPS s'est donc déroulé de manière satisfaisante et des fils de cuivre ont pu être soudés afin d'effectuer une mesure d'inductance série à l'aide d'un impédancemètre HP 4195A.

La figure 5.4.2 montre que l'inductance série L_s de l'inductance cofrittée mesurée sur une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 300 MHz est constante. Sa valeur est égale à 3.2 μH jusqu'à 10 MHz puis elle augmente jusqu'à 12.5 μH pour 23 MHz et diminue au delà. Une anti-résonance à cette fréquence est observée. Cette anti-résonance correspond probablement à l'effet capacitif inter-spires augmenté par le fait que le conducteur est noyé dans un milieu de permittivité égale à 13, par rapport à un bobinage classique qui est dans l'air.

La simulation par éléments finis du comportement inductif de l'inductance cofrittée a pour objectif de valider les résultats expérimentaux. Pour cette simulation, nous avons utilisé le logiciel *Comsol Multiphysics*. Ce logiciel permet de résoudre les équations de *Maxwell* par la méthode des éléments finis en 2D ou 3D :

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times B) - k_0^2 (\varepsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0}) B = 0$$

Où μ_r , k_0 , ε_r , σ , et ω représentent respectivement la perméabilité magnétique relative du ferrite, le vecteur d'onde dans le vide, la permittivité diélectrique relative du ferrite, la conductivité électrique du ferrite et la pulsation.

Comme on utilise des matériaux conducteurs, magnétiques et diélectriques, le module

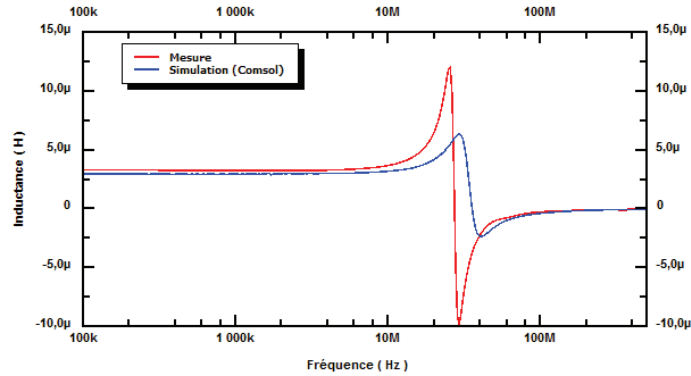


FIGURE 5.4.2: Mesure d'inductance série entre 100 kHz et 300 MHz de l'inductance cofrittée et comparaison avec l'inductance simulée par éléments finis (*Comsol*).

de simulation choisi est AC/DC. La simulation est effectuée en mode Quasi-Statique Electromagnétique en choisissant des Courants Electriques et Induits, cette analyse est effectuée en harmonique.

La structure géométrique de la pastille cofrittée est dessinée en utilisant l'interface de saisie géométrique du logiciel *Comsol* (figure 5.4.3 à gauche). On définit dans chaque volume les propriétés des matériaux utilisés. On introduit pour cela leurs propriétés magnétiques et diélectriques en régime harmonique. Pour le ferrite, quatre fichiers de mesures ont été utilisés. Ces fichiers contiennent chacun des données concernant la partie réelle de la perméabilité magnétique relative complexe (μ'), la partie imaginaire (μ''), la partie réelle de la permittivité diélectrique relative (ϵ'), ainsi que la partie imaginaire (ϵ'') en fonction de la fréquence. On fixe aussi les conditions limites autour des matériaux magnétiques, diélectriques et conducteurs. Un des deux contacts est fixé comme un port d'entrée pour qu'on puisse appliquer un courant électrique ($I = 1$ A) et le deuxième contact est mis à terre.

Le solveur de systèmes linéaires choisi est *GMRES*. Le préconditionneur est « géométrique multigrille » de nombre d'itérations égale à 3 avec une régularisation initiale de type *Vanka*, une régularisation de post-traitement de type *Vanka* et enfin un solveur grossier de type « *PARADISO* mémoire périphérique ». Le maillage choisi pour la

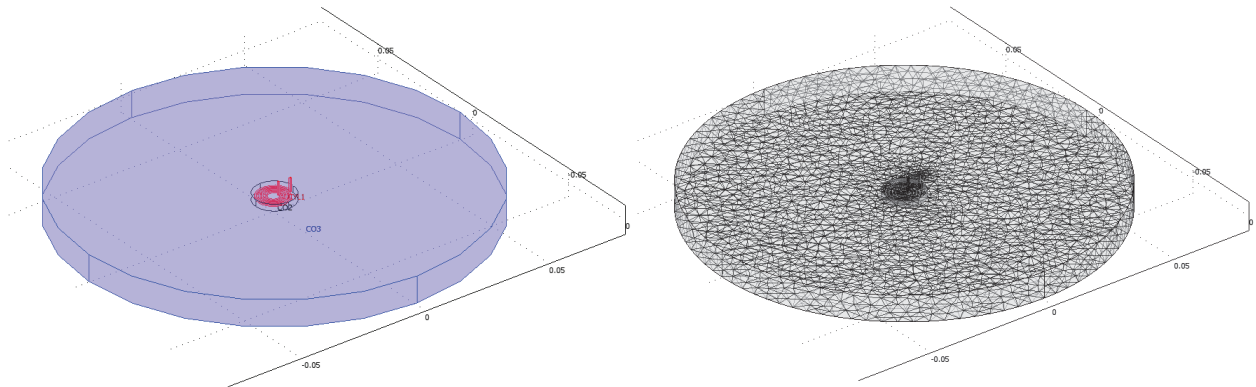


FIGURE 5.4.3: Structure géométrique et structure maillée de l'inductance cofrittée.

structure est très fin de manière à obtenir des résultats précis (figure 5.4.3 à droite).

La figure 5.4.4 présente le modèle simulé par *Comsol* de l'inductance cofrittée. Pour ce modèle, le logiciel calcule pour chaque fréquence la tension V appliquée à la spirale ainsi que la valeur de l'énergie magnétique stockée :

$$W_m = \frac{1}{2} \iiint \vec{B}(\omega) \cdot \vec{H}(\omega) dV$$

A partir de la partie « Post-Traitement, Graphique de Variables Globales » du logiciel, on peut évaluer l'inductance série L_s en fonction de la fréquence soit à partir de l'énergie magnétique ($W_m = \frac{1}{2} \cdot L_s \cdot I^2$), soit à partir de l'impédance ($Z = \frac{V}{I} = j\omega L_s$).

La superposition des deux courbes d'inductance mesurée et simulée (figure 5.4.2) nous montre qu'on obtient la même forme de comportement fréquentiel pour l'inductance L_s . En effet la courbe correspondant à la simulation montre que L_s est constante avec une valeur de $2.9 \mu\text{H}$ jusqu'à 12 MHz puis augmente ensuite jusqu'à $6.7 \mu\text{H}$ pour une fréquence voisine de 25 MHz et diminue au delà. On observe sur la courbe simulée une anti-résonance comme pour l'inductance mesurée. Globalement, il y a un écart de 9.4% entre la mesure et la simulation. Cet écart peut être expliqué par l'inductance supplémentaire du fil de cuivre qui amène le courant au composant lors de la mesure. On peut donc conclure que le modèle *Comsol* est validé et qu'il permet le dimensionnement de composants inductifs de ce type.

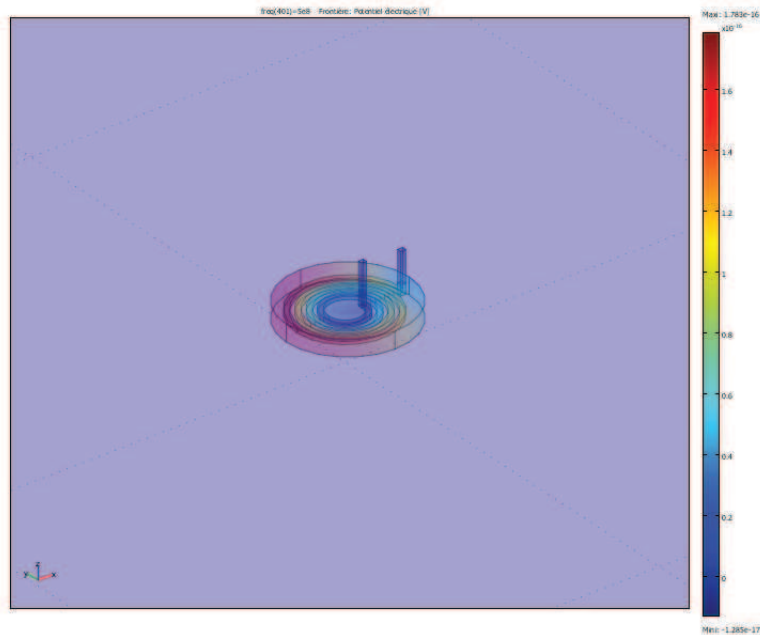


FIGURE 5.4.4: Modèle simulé par éléments finis de l'inductance cofrittée.

5.4.2 Réalisation d'inductance avec diélectrique

L'étude présentée dans ce paragraphe a pour objectif de réaliser et d'évaluer des inductances cofrittées possédant des structures différentes :

- Inductance 1 (Ind 1) : La spirale planaire de cuivre est totalement noyée dans le ferrite (figure 5.4.5 à gauche).
- Inductance 2 (Ind 2) : Les spires sont isolées les unes des autres par un matériau isolant ESL 41110 (figure 5.4.5 à droite).
- Inductance 3 (Ind 3) : L'isolant est l'ESL 41110T (figure 5.4.5 à droite).
- Inductance 4 (Ind 4) : La spirale est isolée avec un matériau diélectrique issu d'une bande coulée DuPont 951 (figure 5.4.5 au milieu).

La composition de la poudre de ferrite utilisée pour la réalisation de ces composants monolithiques intégrés est la même que précédemment : $\text{Ni}_{0.24}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.56}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mais de perméabilité relative légèrement plus faible égale à $\mu' = 63$ jusqu'à 30 MHz et de permittivité diélectrique $\varepsilon' = 20$. La spirale planaire en cuivre (figure 5.3.2) est identique pour toutes les inductances. Cette spirale est noyée entre deux couches de poudres (dans

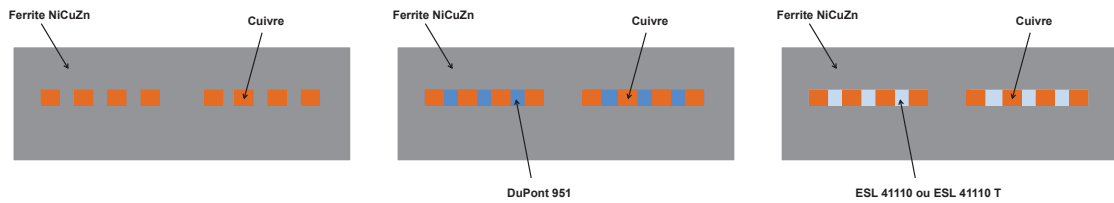


FIGURE 5.4.5: Schémas des inductances monolithiques intégrées (vue de coupe).

le cas de l'inductance Ind 1) et isolée (dans le cas des inductances Ind 2, 3 et 4) entre deux rondelles de bandes coulées ayant les mêmes dimensions que la spirale et d'épaisseur $100 \mu\text{m}$ chacune.

Le composant « Ind 1 » a été cofritté à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min sous argon et sous une pression voisine de 50 MPa avec une montée et un refroidissement qui durent 5 min chacun. Les composants inductifs intégrés « Ind 2, 3 et 4 » ont été cofrittés à la même température mais avec un cycle différent (figure IV.14).

Les dimensions des composants après cofrittage et reprise de contact sont présentées dans le tableau 5.4 :

Inductances	D (mm)	e (mm)
Ind 1	17.9	1.96
Ind 2	17.8	1.65
Ind 3	18.03	2.06
Ind 4	17.8	3

TABLE 5.4: Dimensions des inductances après cofrittage et reprise de contacte.

Les pièces obtenues après cofrittage et récupération des contacts sont présentées à la figure 5.4.6 :

Après cofrittage, nous remarquons que la tenue mécanique de la première inductance « Inductance 1 » est bonne, aucune fissure n'est observée à la surface du composant tandis que les Inductances 2, 3 et 4 présentent des légères fissures à la surface, fissures probablement due à la différence entre les coefficients de dilatations des différents matériaux et au fondant libéré par le diélectrique. En effet le coefficient de dilatation du ferrite NiZnCu est égale $10.9 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$, contre $5.8 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ pour le diélectrique DuPont 951 et $16.7 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ pour le cuivre.

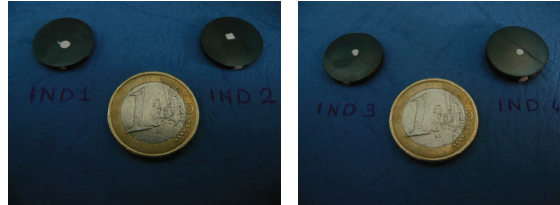


FIGURE 5.4.6: Photographies des inductances cofrittées par SPS à 800 °C sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

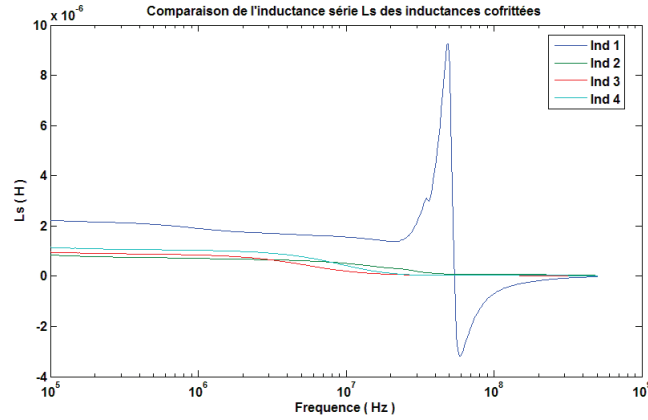
5.4.3 Caractérisation électriques des inductances cofrittées

Dans ce paragraphe, on se propose de réaliser les caractérisations électriques des différentes inductances cofrittées. Dans un premier temps, nous proposons une comparaison du spectre de l'inductance L_s avec un courant d'excitation DC nul. Ensuite, nous effectuons cette analyse fréquentielle en appliquant un courant de polarisation DC (I_{DC}) compris entre 0 et 500 mA . Enfin, nous terminerons avec une caractérisation fréquentielle d'amplitude effectuée en régime sinusoïdal afin de déterminer le courant maximal I_{max} pouvant être injecté dans chacune des inductance ainsi que l'énergie maximale stockable.

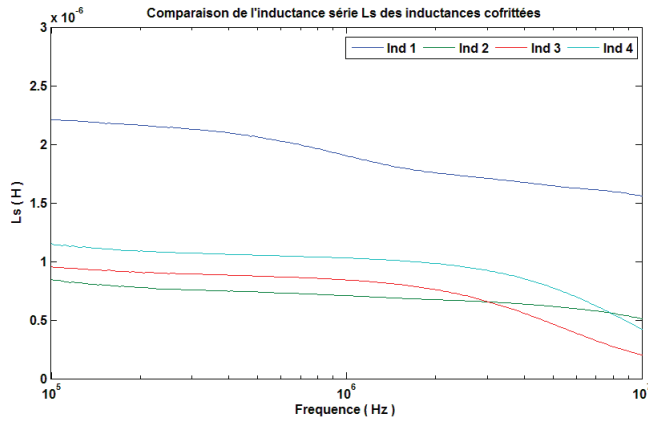
5.4.3.1 Caractérisation fréquentielle en petits signaux

Les premières mesures ont été réalisées sur les différentes inductances pour un courant de polarisation I_{DC} nul. Les mesures effectuées pour chaque inductance cofrittée sont réalisées en utilisant l'impédancemètre HP 4195A donnant l'inductance L_s et la résistance R_s du composant sur une plage fréquentielle s'étendant de 100 kHz jusqu'à 500 MHz. La figure 5.4.7 (a) présente l'inductance L_s pour les différents composants. On peut déjà constater qu'on a deux comportements selon que l'on a présence ou non de diélectrique. En effet sans diélectrique, on observe une anti-résonance qui correspond à l'effet capacitif interspires. Cette anti-résonance disparaît lorsqu'on isole la spirale avec

un diélectrique et les caractéristiques deviennent beaucoup plus relaxantes.



- a -



- b -

FIGURE 5.4.7: Comparaison de l'inductance série L_s des inductances cofrittées pour un courant de polarisation I_{DC} nul.

Le domaine fonctionnel d'un tel composant inductif correspond à la partie basse fréquence (avant la fréquence de relaxation). Comme la fréquence de relaxation est supérieure à 10 MHz, nous avons représenté les courbes jusqu'à 10 MHz (figure 5.4.7, b) afin de comparer l'inductance série des différentes inductances. On peut remarquer que le diélectrique réduit nettement la valeur de L_s jusqu'à plus de 50 % de sa valeur sans diélectrique. Pour tous les composants avec diélectrique « Ind 2, 3 et 4 », la variation de l'inductance à 1 MHz par rapport à 100 kHz est inférieure à 10 % alors que l'inductance « Ind 1 » présente une variation de 24 %. On peut aussi remarquer que selon la nature du diélectrique, la fréquence de relaxation varie. En effet pour le diélectrique Dupont

951, l'inductance série est constante ($L_s = 1.2 \mu\text{H}$) jusqu'à 10 MHz. Tandis que lorsqu'on utilise le diélectrique ESL, l'inductance série est plus faible que celle obtenue avec le matériau DuPont et elle est constante jusqu'à 2 MHz ($L_s = 950 \text{ nH}$ pour ESL 41110 et 800 nH pour ESL 41110T).

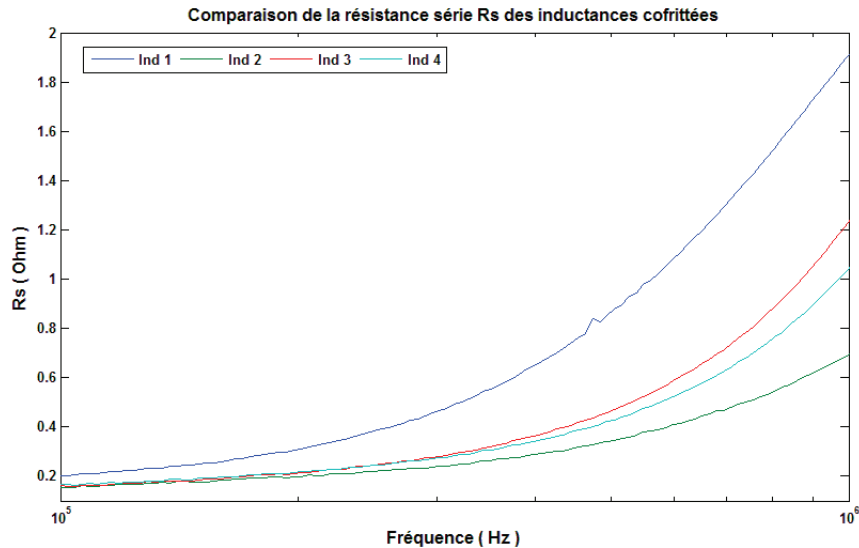


FIGURE 5.4.8: Comparaison de la résistance série R_s des différentes inductances cofrittées pour un courant de polarisation I_{DC} nul.

La figure 5.4.8 présente une comparaison de la résistance série R_s des composants inductifs cofrittés pour une plage fréquentielle allant de 100 kHz jusqu'à 1 MHz. La superposition de ces différentes courbes nous montre qu'à 1 MHz, la valeur de la résistance R_s est réduite de moitié avec le diélectrique. La variation de la résistance à 1 MHz par rapport à 100 kHz avec un diélectrique est inférieure à 10 % tandis que sans diélectrique la variation est de 50 %. Ceci nous montre qu'avec le diélectrique les effets de peau sont moins importants et inversement, pour le composant sans diélectrique les effets de peau et de proximité entraînent une augmentation rapide de la résistance jusqu'à la résonance du composant.

5.4.3.2 Caractérisation fréquentielle petits signaux en mode polarisé

Les secondes mesures fréquentielles ont été effectuées sur les mêmes composants en injectant un courant d'excitation DC « I_{DC} » par l'intermédiaire d'une alimentation

extérieure.

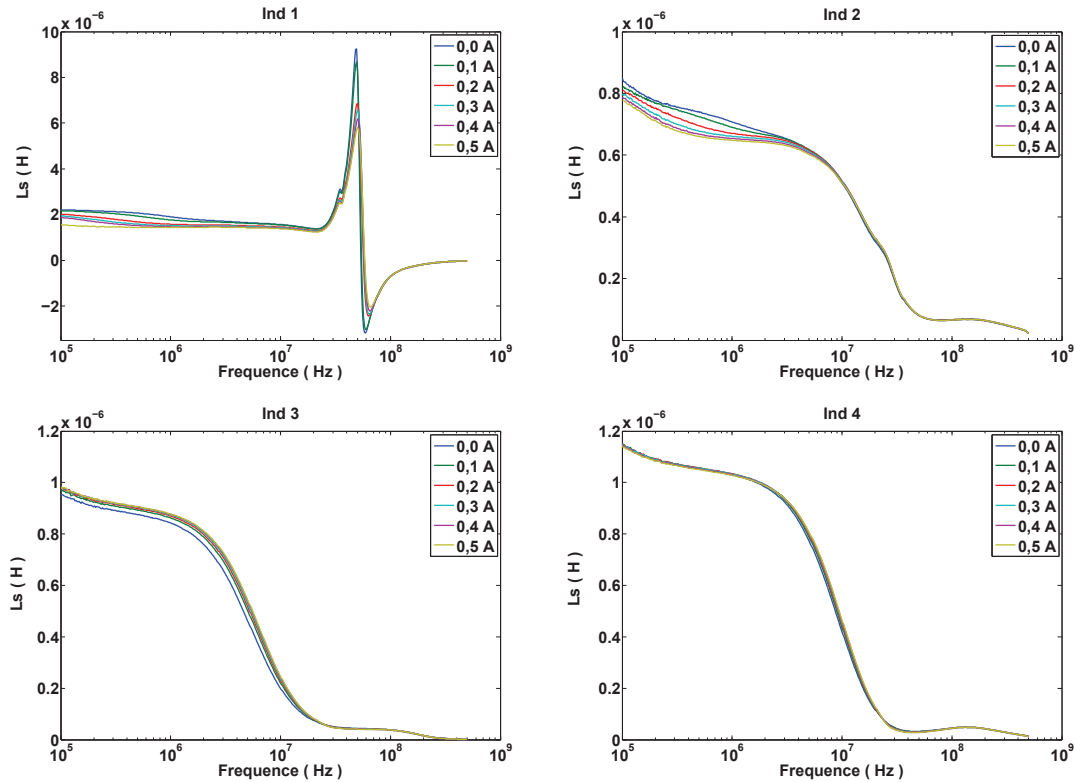


FIGURE 5.4.9: Superposition des courbes de mesure d'inductance série L_s des composants inductifs pour différents courant de polarisation I_{DC} .

Les mesures effectuées pour chaque self sont des analyses fréquentielles, l'analyseur mesurant l'inductance et la résistance série (respectivement L_s et R_s) sur une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 500 MHz, pour des courants I_{DC} allant de 0.0 A à 0.5 A par pas de 0.1 A. La figure 5.4.9 présente les mesures de l'inductance série des 4 composants. Pour cette plage de fréquence, l'écart entre les valeurs d'inductance série pour les différents courants d'excitation est trop faible pour être observé sauf pour « Ind 1 » pour laquelle on observe une diminution de l'inductance série. Cette diminution est liée à la saturation du matériau magnétique qui apparait pour de faibles valeurs de courant pour ce composant du fait des fuites magnétiques interspires.

Le domaine de fonctionnement d'un tel composant est la partie basse fréquence (avant la fréquence de relaxation, jusqu'à 10 MHz). Afin d'étudier l'influence du courant injecté sur le fonctionnement, il est nécessaire de faire un zoom sur cette plage de

fréquence. Les courbes ainsi obtenues sont présentées à la figure 5.4.10 :

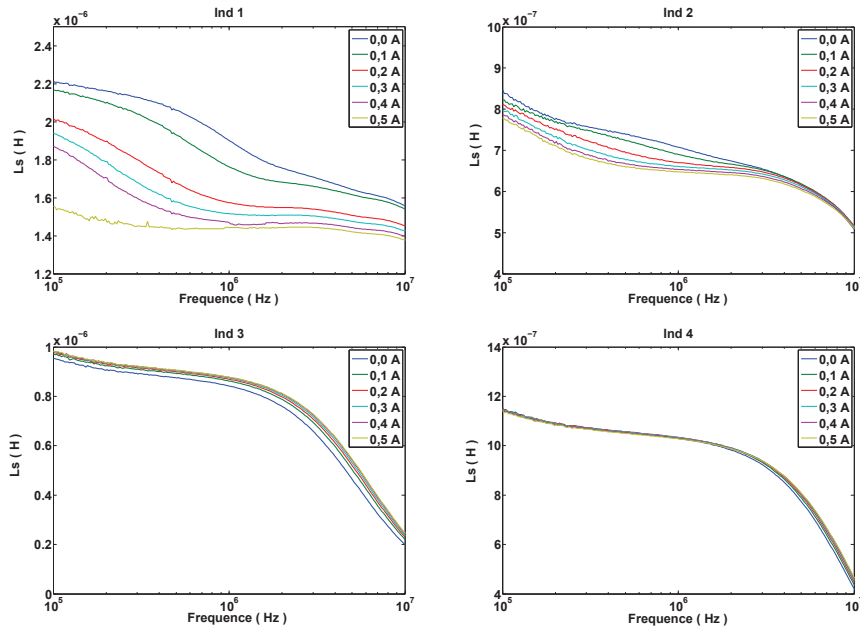


FIGURE 5.4.10: Superposition des courbes de mesure d'inductance série L_s des composants inductifs pour une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 10 MHz et pour différents courant de polarisation I_{DC} .

Pour les deux composants « Ind 1 », l'inductance série L_s diminue en fonction du courant injecté pour toute la plage fréquentielle, tandis que pour les trois selfs « Ind 2, 3 et 4 » l'inductance série varie peu. Pour le composant sans diélectrique « Ind 1 », la variation d'inductance à 1 MHz est voisine de 24 % (elle passe de 2 pour $I_{DC}= 0$ A à 1.52 μ H pour $I_{DC}= 0.5$ A) alors que pour les composants avec diélectrique « Ind 2, 3 et 4 » la variation de l'inductance est inférieure à 9 %. En effet la variation de l'inductance série pour les composants « Ind 2, 3 et 4 » à 1 MHz est respectivement égale à 8.24, 4, et 1 %. On peut donc conclure de ces mesures que la présence d'un diélectrique réduit l'effet du courant de polarisation. On constate un effet similaire sur la résistance série (figure 5.4.11) qui varie peu en fonction du courant de polarisation pour les composants « Ind 2, 3 et 4 » et de façon beaucoup plus significative pour le composant Ind 1.

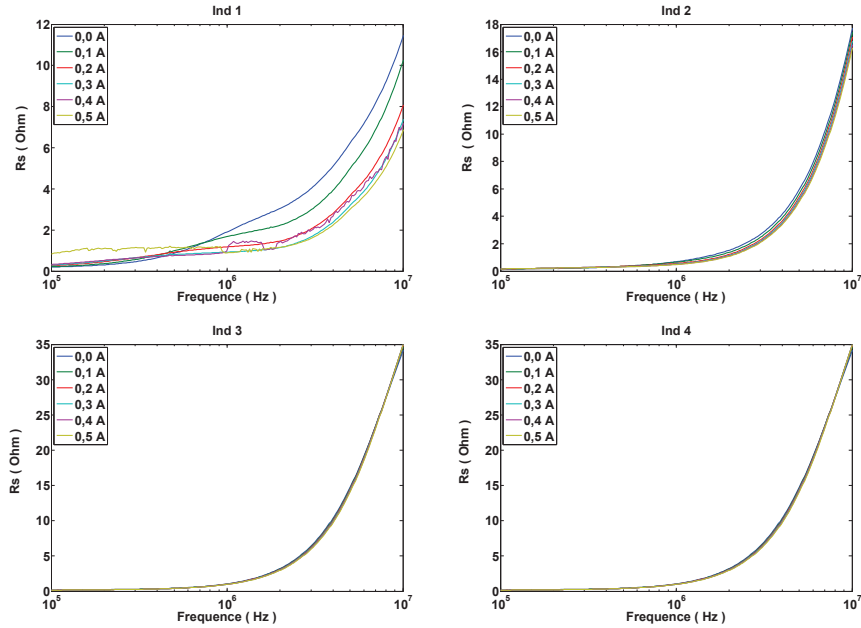


FIGURE 5.4.11: Superposition des courbes de mesure de la résistance série R_s des composants inductifs pour une plage fréquentielle comprise entre 100 kHz et 10 MHz et pour différents courant de polarisation I_{DC} .

5.4.3.3 Caractérisation fréquentielle en grands signaux

Pour effectuer une analyse fréquentielle en grands signaux de ces inductances intégrées. Nous avons développé un banc de caractérisation devant permettre de mesurer la puissance dissipée des composants réalisés par SPS. Pour cela, nous plaçons en série avec l'inductance (à caractériser) une résistance de 1Ω . L'ensemble est placé sur un radiateur et ventilé car la puissance dissipée par effet joule est très importante. On alimente l'ensemble avec un amplificateur pouvant injecter un courant alternatif qui peut aller jusqu'à 1.8 A. Une photographie du banc de mesure est donnée ci-après (figure 5.4.12) :

Les mesures ont été effectuées pour une fréquence voisine de (500 kHz, 700 kHz, 1 MHz, 1.5 MHz, 2 MHz et 3 MHz). Les données sont acquises avec deux sondes et traitées sur *MatLab*. On mesure le courant, la tension aux bornes de la résistance et la tension totale au bornes du montage (et donc la tension aux bornes des composants réalisés). A partir de ces données de mesures, on peut évaluer :

- la puissance apparente S aux bornes de l'inductance : $S = U_{eff}.I_{eff}$,

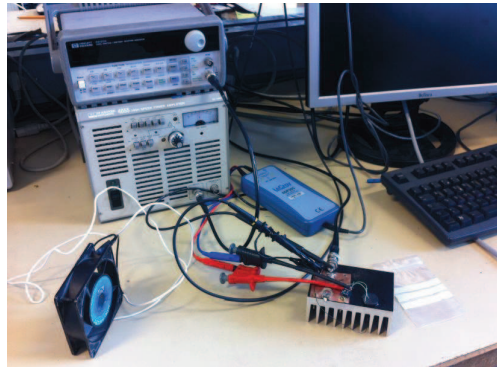


FIGURE 5.4.12: Photographie du dispositif de caractérisation fréquentielle en amplitude.

- les pertes P : $P = U.I.\cos\varphi = \frac{1}{T} \int_T U(t).I(t).dt$,
- la puissance réactive Q stockée dans l'inductance : $Q = \sqrt{P^2 - S^2}$,
- l'inductance série L_s tels que $L_s = \frac{Q}{\omega.I^2}$,
- la résistance série R_s tels que $R_s = \frac{P}{I^2}$,
- et le facteur de mérite : $F = \frac{Q}{P}$.

La figure 5.4.13 présente la superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 1 », la résistance série et le facteur de mérite pour différents courants injectés. Pour 2 et 3 MHz, nous n'avons pas pu monter respectivement au delà de 1.2 et 1.6 A du fait qu'on atteint la limite de l'amplificateur. On peut noter que l'inductance série de l'Ind 1 est constante en fonction de la fréquence pour chaque courant injecté et qu'elle augmente en fonction de celui-ci.

La résistance série augmente en fonction de la fréquence et du courant injecté. Ceci a été confirmé par les mesures du facteur de mérite pour laquelle on observe une diminution avec la fréquence et le courant.

Les mêmes mesures ont été réalisées pour le composant inductif « Ind 2, 3 et 4 ». Les résultats sont présentés en annexe E. On remarque que le comportement fréquentiel de l'inductance série, de la résistance série, et du facteur de mérite en fonction du courant injecté ne sont pas similaires au composant « Ind 1 ». En effet, l'influence du courant est moins marqué pour les composants avec diélectrique, l'inductance et la résistance série varie peu en fonction du courant.

5.4 Réalisation et simulation par élément finis d'une inductance cofrittée

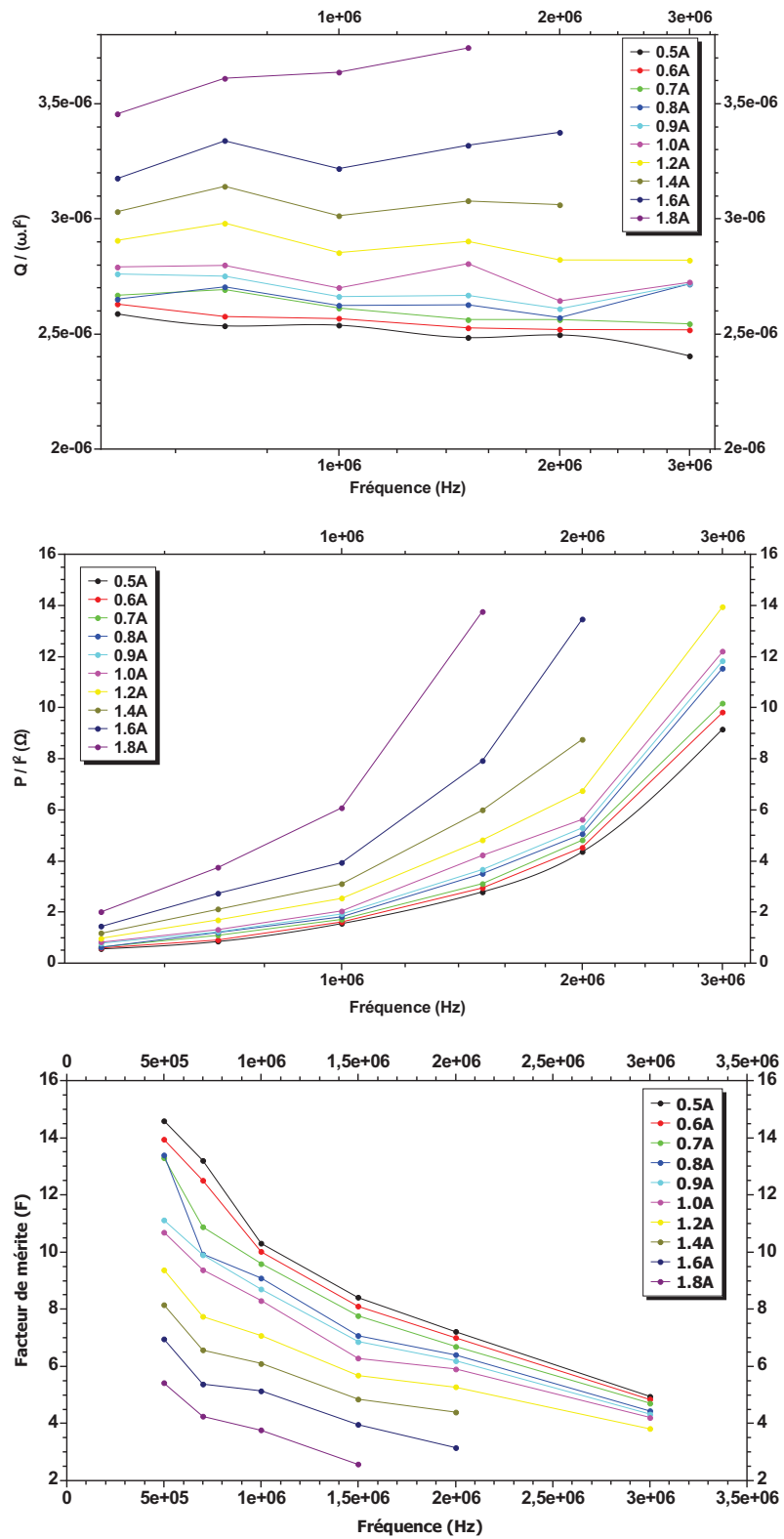


FIGURE 5.4.13: Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 1 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.

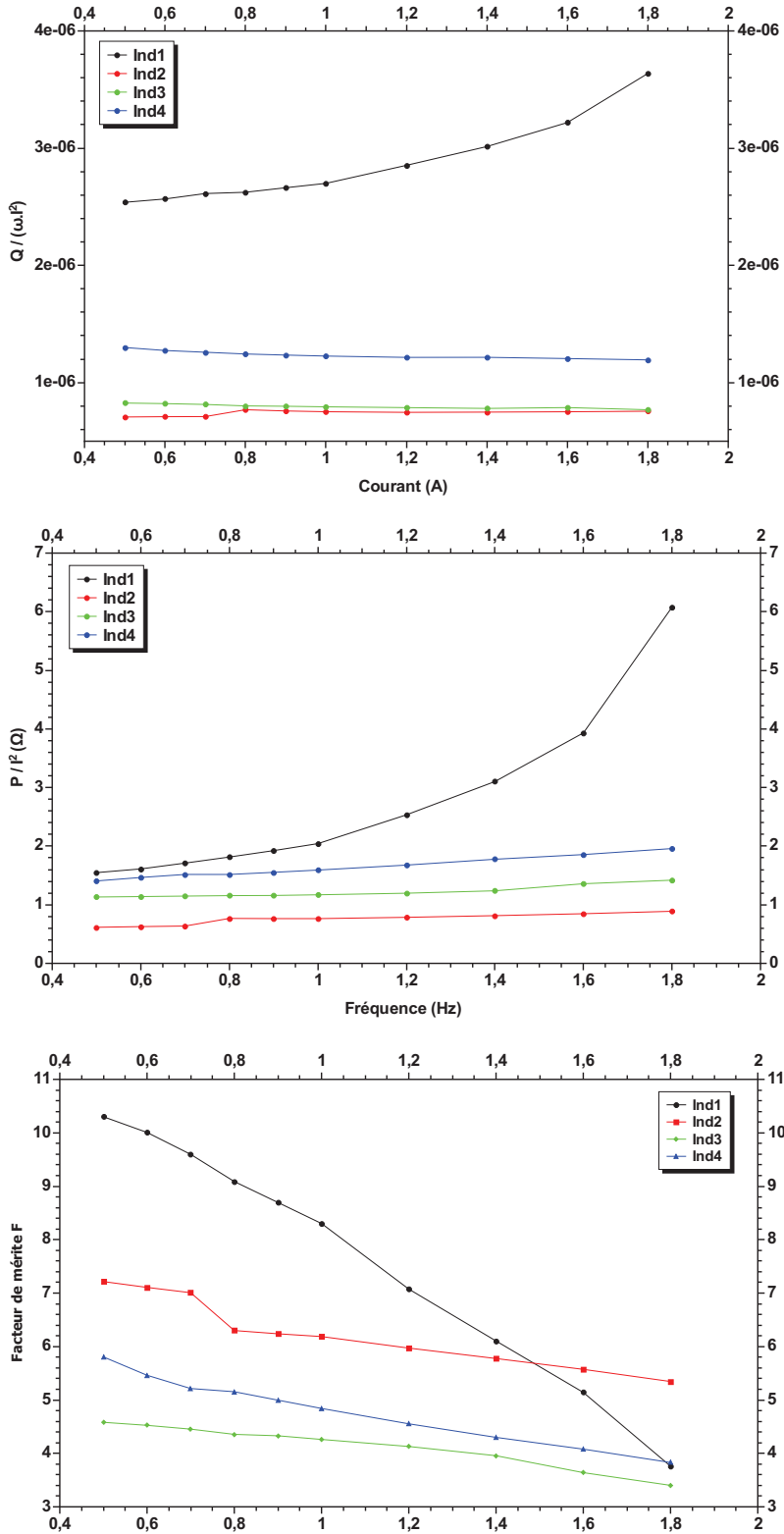


FIGURE 5.4.14: Comparaison des courbes de mesures à 1 MHz de l'inductance série entre les différents composants réalisés, la résistance série et le facteur de mérite pour différents courants injectés.

La figure 5.4.14 présente la comparaison des propriétés électriques des différents composants à une fréquence voisine de 1 MHz. On constate que l'inductance et la résistance série varient peu avec le courant pour les composants avec diélectrique tandis que sans diélectrique, ils augmentent en fonction du courant injecté.

La comparaison du facteur de mérite en fonction du courant montre, pour le composant sans diélectrique, une diminution rapide avec la valeur du courant de polarisation. La saturation locale des matériaux magnétiques inter-spire en est la cause. On peut noter aussi que le facteur de mérite diminue selon la type de diélectrique utilisé. Pour le composant ESL 41110 « Ind 2 », on a une valeur plus élevée.

5.5 Transformateurs cofrittés

Cette partie a pour but de réaliser et d'étudier des transformateurs cofrittés par SPS. Notre objectif est de vérifier la possibilité d'obtenir par le procédé SPS un coefficient de couplage électromagnétique satisfaisant. Une analyse fréquentielle sera effectuée sur les différents transformateurs réalisés pour déterminer ce paramètre.

5.5.1 Structure et fabrication des transformateurs

Plusieurs transformateurs de structures simples avec des rapports de transformations N_s/N_p égaux à 1 ont été réalisés. Les schémas de principe des composants synthétisés pour cette étude par SPS sont présentés à la figure 5.5.1 :

Les mêmes enroulements (spiraux) sont utilisées pour les circuits primaire et secondaire du transformateur. La composition du ferrite utilisée ainsi que les conditions de cofrittage sont identiques à celles utilisées précédemment pour les inductances. Les diélectriques utilisées sont également identiques. Les différentes structures réalisées sont les suivantes :

- Transformateur 1 (Transfo 1) : le primaire et le secondaire sont totalement noyés dans le ferrite (figure 5.5.1 à gauche).
- Transformateur 2 (Transfo 2) : six rondelles de matériau DuPont 951 ont été cofrittées avec le ferrite et les deux enroulements spiraux, deux rondelles sont placées

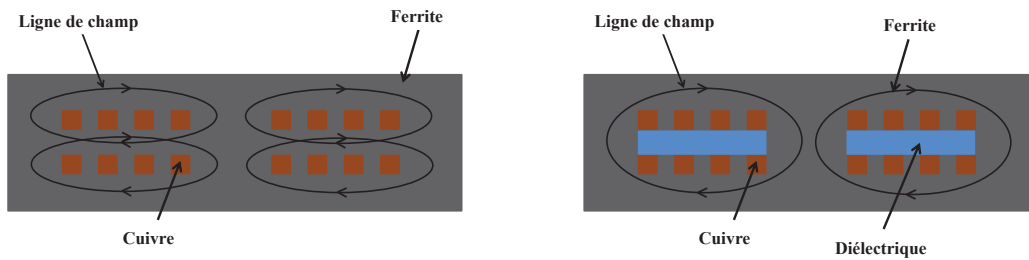


FIGURE 5.5.1: Schémas de structures de transformateurs sans diélectrique (à gauche) et avec diélectrique (à droite).

entre le primaire et le secondaire, deux sont placées en dessous du primaire, et les deux dernières sont placées au dessus du secondaire (figure 5.5.1 à droite).

- Transformateur 3 (Transfo 3) : même configuration que le transformateur 2 mais avec un matériau diélectrique ESL 41110 (figure 5.5.1 à droite).
- Transformateur 4 (Transfo 4) : même configuration que le transformateur 2 mais avec un matériau diélectrique ESL 41110 T (figure 5.5.1 à droite).

Pour les transformateurs 2, 3 et 4, le diélectrique joue un rôle essentiel. C'est lui qui définit la forme du circuit magnétique et qui fixe la forme des lignes de champs (figure 5.5.1 à gauche). En effet dans l'architecture sans diélectrique (figure 5.5.1 à droite) les lignes de champs vont se refermer en grande partie dans la mince couche de ferrite séparant le primaire et le secondaire (prenant ainsi le chemin magnétique le moins récurrent). Cette partie du champ ne crée pas de variation de flux dans le secondaire et correspond à des fuites. Le couplage entre les deux bobinages est alors faible réduisant, de ce fait, l'intérêt de l'architecture pour un fonctionnement en transformateur. Avec un diélectrique placé comme sur la figure (5.5.1 à gauche), le champ magnétique est théoriquement totalement canalisé du primaire vers le secondaire (le chemin du champ magnétique le plus facile passe alors autour de l'anneau constitué par le diélectrique). Notons également que pour les mêmes raisons de diminution des fuites il est important que l'anneau diélectrique soit plus petit que le diamètre extérieur du composant afin qu'il soit totalement noyé dans la ferrite lors du frittage (figure 5.5.1 à droite). De cette façon le circuit magnétique est

fermé et ne présente pas d'entrefer.

La figure 5.5.2 présente les photographies des différents composants après cofrittage :

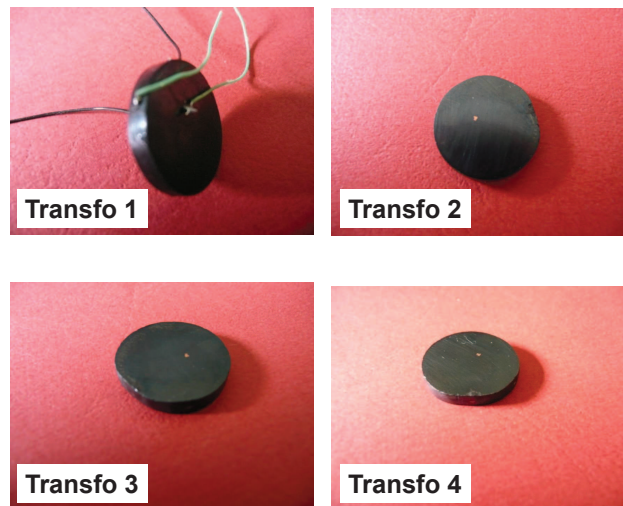


FIGURE 5.5.2: Photographies des différents transformateurs cofrittés par SPS à 800 °C, sous argon neutre et sous une pression uni-axiale de 50 MPa.

On remarque qu'après polissage, la tenue mécanique du composant « transfo 1 » est satisfaisante. On observe de légères fissures à la surface des trois autres transformateurs « Transfo 2, 3 et 4 ». Les contacts ont été récupéré après cofrittage et polissage. La vérification de continuité électrique entre l'entrée et la sortie de la boucle primaire et secondaire a été effectuée en mesurant la résistance à l'aide d'un ohmètre. Les mesures montrent une valeur faible de la résistance pour le transformateur « transfo 1 », soit $R = 0.1 \Omega$ pour le primaire et une valeur élevée de quelques $M\Omega$ entre le primaire et le secondaire. Par contre, des valeurs élevées ont été obtenues pour le primaire des transformateurs avec diélectrique (soit $R \approx$ quelque $k\Omega$) pouvant être expliqué par le faite que la spirale s'est rompue pendant le cofrittage. Tandis qu'entre primaire et secondaire la valeur de la résistance est très faible, impliquant la présence d'un court-circuit entre primaire et secondaire. Les transformateurs 2, 3 et 4 sont donc inutilisables. Pour comprendre le problème, il a été nécessaire de découper l'un des transformateurs « Transfo 2 » afin d'étudier l'interface Ferrite / Diélectrique / Cu. Une micrographie de cette interface a été observée au MEB (figure 5.5.3).

Cette micrographie nous montrent le court-circuit entre le primaire et le secondaire,

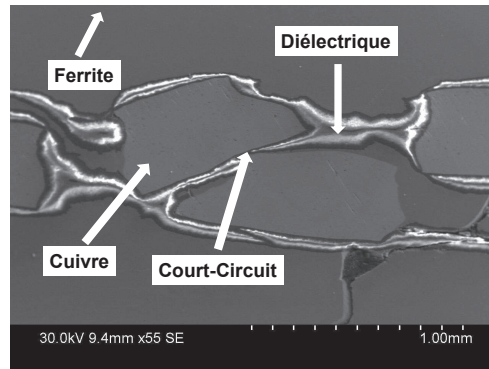


FIGURE 5.5.3: Micrographie MEB de la découpe du transformateur 2.

on peut noter aussi que les spires sont déformées, probablement à cause de la pression uniaxiale appliquée sur le diélectrique, pression qui va occasionner une déformation de ces derniers, les spirales en cuivre du primaire et du secondaire étant plus rigides que les bandes coulées. Cette déformation excessive va occasionner un court-circuit entre les enroulements.

5.5.2 Caractérisation électriques du transformateur cofritté « Transfo 1 »

L'étude présentée dans ce paragraphe est une caractérisation fréquentielle avec un courant de polarisation continu. Les mesures de l'inductance à vide du primaire (L_{pO}), de l'inductance en court-circuit du primaire (L_{pcc}), et de l'inductance à vide du secondaire (L_{SO}) ont été effectuées sur l'analyseur HP 4195A en injectant des courants de polarisation continus de 0.0 A, 0.25 A et 0.5 A.

A partir de ces mesures et sachant que le rapport du nombre de spires entre primaire et secondaire égale à 1, on peut déduire l'inductance mutuelle M et le coefficient de couplage k grâce aux deux expressions suivantes :

$$M = \sqrt{L_{SO} \cdot (L_{pO} - L_{pcc})} \quad \text{et} \quad k = \frac{M}{\sqrt{L_{pO} \cdot L_{SO}}} \quad (5.5.1)$$

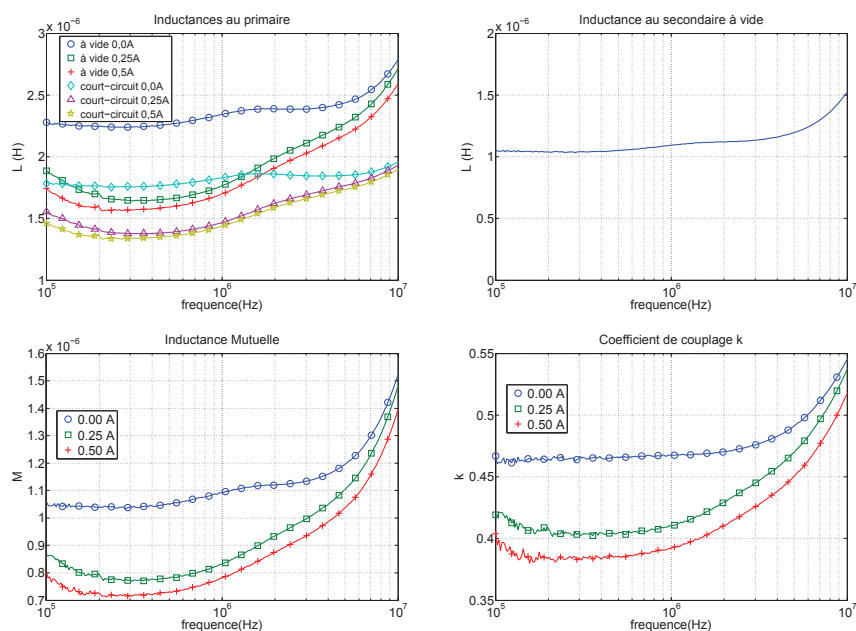


FIGURE 5.5.4: Courbes de l'inductance magnétisante au primaire, de l'inductance à vide du secondaire, de l'inductance mutuelle et du coefficient de couplage pour différents courants d'excitation.

Ces calculs ont été effectués directement à partir des données brutes en utilisant *Mat-Lab*. Nous avons pu ainsi représenter les courbes d'évolution des inductances primaire et secondaire, de l'inductance mutuelle et du coefficient de couplage sur une plage fréquentielle correspondant à la zone de fonctionnement du transformateur « Transfo 1 ». La figure 5.5.4 présente ces différentes caractéristiques.

Comme attendu le coefficient de couplage et l'inductance mutuelle sont faibles, du fait des fuites magnétiques entre le primaire et le secondaire.

5.6 Conclusion

Pour conclure, les résultats obtenus montrent que le procédé SPS est une nouvelle avancée dans le domaine de la conception de nouveaux composants électromagnétiques monolithiques du fait qu'il permet de cofritter ensemble des matériaux de différentes natures.

Pour les inductances, l'ajout de matériau diélectrique de faible permittivité entre

les spires diminue l'inductance mais évite une variation trop importante de la valeur de l'inductance avec la fréquence et le courant de polarisation. Un autre avantage du diélectrique est la suppression de l'anti-résonance (due à l'effet capacitif inter-spires). Il est donc préférable de concevoir des inductances avec diélectriques.

En ce qui concerne les transformateurs cofritté sans diélectrique « Transfo 1 », les faibles valeurs de coefficient de couplage, étaient attendues à cause des fuites magnétiques dans le matériau ferrite entre le primaire et le secondaire. Néanmoins, pour les transformateurs avec des bandes coulées de diélectrique « Transfo 2, 3, et 4 », les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants. Il faut donc chercher d'autres idées sur leurs conditions de fabrications par ce procédé.

Bibliographie

- [Luc10] **A. Lucas**, Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence ENS CACHAN, **2010**.
- [Whe28] **H. A. Wheeler**, “Simple inductance formulas for radio coils,” in Proc. IRE, vol. 16, no. 10, **Oct. 1928**, pp. 1398–1400.

Conclusion et perspectives

Rappel des objectifs

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit représentent une contribution à la thématique d'intégration de puissance des éléments passifs (inductances et transformateurs) haute fréquence. Un des principaux verrous dans les recherches récentes pour miniaturiser les cartes électroniques est la diminution de la taille des composants passifs nécessitant la réalisation de composants magnétiques monolithiques intégrés faisant appel à de nouveaux procédés technologiques tels que le Spark Plasma Sintering. Plusieurs objectifs ont été fixés au commencement de ce travail :

- étudier l'influence des conditions de frittage SPS sur les propriétés des ferrites NiZnCu :Co (dont la phase spinelle est préalablement formée grâce à une calcination),
- démontrer la possibilité de synthèse in-situ (frittage réactif) de ces ferrites directement à partir d'oxydes de base et évaluer les propriétés des matériaux réalisés de cette façon,
- réaliser de tores par SPS,
- et la réaliser des composants magnétiques monolithiques intégrés par SPS.

Bilan des travaux effectués

Dans la première partie du chapitre III, nous avons présenté un état de l'art sur le frittage SPS des ferrites NiZnCu. Ces ferrites possèdent des faibles valeurs de résistivité

électrique à cause de la réduction des Fe^{3+} en Fe^{2+} . Nous avons proposé dans la seconde partie une étude permettant de déterminer l'influence du traitement SPS (temps et température) sur les propriétés du ferrite NiZnCu :Co. L'étude nous a permis de mieux contrôler les propriétés diélectriques et magnétiques avec le temps et la température de frittage, tout en maintenant une forte valeur du facteur de mérite. Le traitement thermique effectué à 500 °C après frittage nous a permis de ré-oxyder le matériau et d'obtenir des fortes valeurs de résistivité électrique et des valeurs de permittivité diélectrique proches de l'état de l'art. La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude du ferrite NiZnCu fritté par SPS réactif où nous obtenons des propriétés similaires à celles obtenue par frittage simple. La dernière partie de ce chapitre a été consacré à l'étude de l'influence des conditions de broyage du ferrite fritté par SPS in-situ. Un optimum a été trouvé pour une vitesse de broyage de 400 tr.min⁻¹ pendant 30 min. Nous obtenons des valeurs élevées d'aimantation à saturation et de perméabilité initiale statique ainsi que des faibles pertes. L'influence de la température sur les pertes de l'échantillon, possédant un optimum, montre que la théorie de Rayleigh peut décrire le comportement de ces ferrites monodomains jusqu'à plusieurs MHz et quelques dizaines de mT. En effet, les pertes quasi-statiques et dynamiques sont toutes deux à l'origine de l'augmentation des pertes en fonction de la température.

Dans le chapitre IV, après avoir présenté un état de l'art sur le cofrittage du ferrite NiZnCu. Nous avons réalisé différents essais de cofrittage entre matériaux magnétiques, conducteurs et diélectriques. Les premiers essais avec le cuivre ont montrés que les deux matériaux sont compatibles entre eux ainsi qu'avec le diélectrique « BaTiO₃ ». Nous avons montré qu'aucun élément de chacun des matériaux n'a diffusé vers l'autre. En ce qui concerne le cofrittage avec des bandes coulées de diélectriques, les analyses EDS ont montré que les matériaux sont compatibles et que le diélectrique reste piégé entre les deux couches de ferrites mais avec une interface irrégulière.

Dans la première partie du chapitre V, nous avons conçu un moule spécial pour réaliser des tores et nous avons mis au point un procédé efficace grâce à une conception et un choix de matériaux originaux. Les propriétés magnétiques obtenues sont similaires à celles des pastilles percées après frittage. Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons réalisé des composants inductifs monolithiques intégrés avec et sans diélectriques. L'étude fréquentielle en petits et grands signaux a montré que l'insertion du diélectrique augmente les performances des composants. Nous avons montré qu'avec diélectrique l'inductance et la résistance série varient peu avec le courant de polarisation. Pour les

transformateurs réalisés avec diélectrique les résultats obtenus ne sont pas satisfaisantes puisque les bandes coulées ont fondues pendant le cofrittage créant un court-circuit entre le primaire et le secondaire. Enfin, les faibles valeurs obtenues de la constante de couplage pour le transformateur sans diélectrique étaient attendues à cause de la présence des courants de fuites dans le ferrite entre le primaire et le secondaire.

Apports, limites et perspectives

Dans ce travail nous avons étudié dans un premier temps l'influence et le rôle du frittage SPS simple et réactif sur les propriétés diélectriques et magnétiques du ferrite NiZnCu. En plus de cela, nous avons réalisé des composants électromagnétiques monolithiques intégrés (inductances et transformateurs). Ces résultats montrent qu'on peut encore optimiser le matériau doux « ferrite NiZnCu » par le procédé SPS, concevoir et dimensionner aussi d'autres structures de spirales en cuivre pour faciliter la récupération des contacts, des inductances ayant des facteurs de mérite plus élevés, des transformateurs ayant un coefficient de couplage important et un meilleur rendement, et des coupleurs avec une couche de diélectrique d'épaisseur beaucoup plus importante que celle utilisée dans les transformateurs (figure 5.6.1 à gauche). Le diélectrique utilisé dans le coupleur peut être placé sur toute la surface du ferrite (comme le montre la figure 5.6.1 à gauche) ou sous forme torique, réalisé préalablement avec la méthode détaillée dans la première partie de ce chapitre, canalisant ainsi le champ magnétique à l'intérieur du composant et diminuant les fuites magnétiques à l'extérieur.

On peut aussi envisager de concevoir des composants de structure plus complexe tels qu'un filtre LC (figure 5.6.1 à droite). C'est dans ce sens que nous pensons poursuivre ce travail.

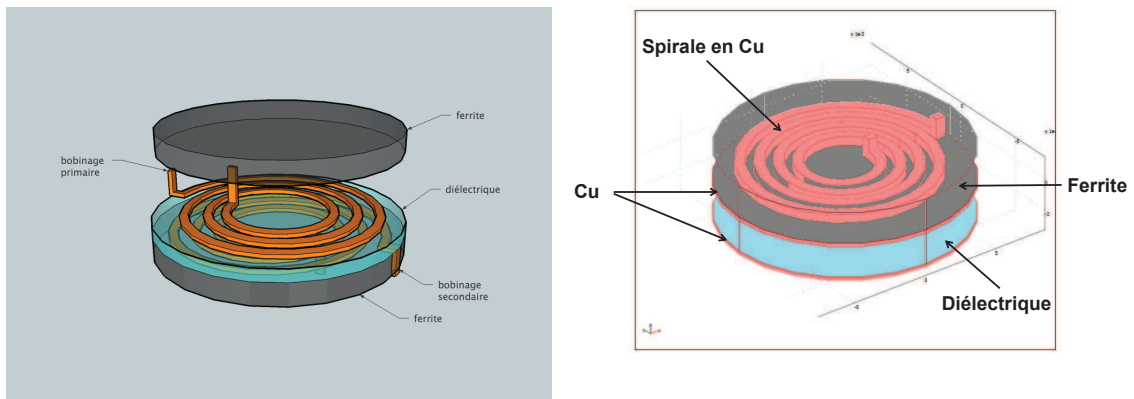


FIGURE 5.6.1: Structures d'un coupleur intégré (gauche) et d'un flitre LC (à droite).

Annexes

Annexe A

Caractéristiques du DuPont 951

DuPont Microcircuit Materials

951 Green Tape™

Thick Film Composition

All values reported here are results of experiments in our laboratories intended to illustrate product performance potential with a given experimental design. They are not intended to represent the product's specifications.

Product Description

951 Green Tape™ is a low-temperature cofired ceramic tape. The 951 system comprises a complete cofireable family of Au and Ag metallizations, buried passives, and encapsulants. 951 is available in multiple thicknesses and is designed for use as an insulating layer in:

- Multichip modules
- Single chip packages
- Ceramic printed wiring boards
- RF modules

The 951C2, 951PT, 951P2 and 951PX products are provided on a base film with improved punching characteristics. Tape performance properties are not affected by base film type.

Product Benefits

When used with compatible metallizations, 951 offers the following benefits:

- Component integration – buried resistors, capacitors, and inductors
- Hermetic packaging
- Low temperature brazing
- Cavities
- High density interconnections
- Cofire processing and refire stability

Processing

Design

For detailed recommendations on use of 951 Green Tape™, see the 951 Green Tape™ Design Guide. For compatible metallizations and their recommended use see the 951 Product Selector Guide.

System Capability

The 951 Green Tape™ system is designed to deliver line and space resolution of 100 µm, via diameters of 100 µm, and maximum layer counts in excess of 100.

Typical Tape Properties

Typical Tape Properties	
Physical	
Unfired Thickness (µm)	50 ± 3 (951C2) 114 ± 8 (951PT/951AT) 165 ± 11 (951P2/951A2) 254 ± 13 (951PX/951AX)
X, Y Shrinkage (%)	12.7 ± 0.3
Z Shrinkage (%)	15 ± 0.5
TCE(25 to 300°C), ppm/°C	5.8
Density (g/cm³)	3.1
Camber, inch/inch	Conforms to setter
Surface Roughness, µm	<0.34
Thermal Conductivity, W/m K	3.3
Flexural Strength ¹ , MPa	320
Young's Modulus, GPa	120
Electrical	
Dielectric constant @ 3 GHz	7.8
Loss Tangent @ 3 GHz	0.006
Insulation resistance at 100VDC, Ω	>10 ¹²
Breakdown voltage, V/µm	>1000/25

¹ Four point bend

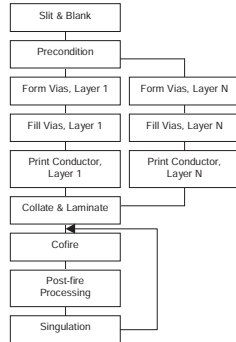
Printing

Following blanking and preconditioning of 951 green sheets, print compatible compositions directly onto unfired 951 Green Tape™ using thick film printing methods and a vacuum stone or other support structure that uniformly distributes vacuum. Follow specific printing and drying recommendations described on individual composition product data sheets.

Inspection

Inspect via, conductor and other prints prior to collation and lamination.

Typical Process Flow



Lamination and Firing

Laminate multiple sheets of 951 Green Tape™ according to processing parameters detailed in the DuPont™ 951 Green Tape™ Design Guide. Recommended parameters for lamination are 3000 psi at 70°C for 10 minutes. Cofire laminates of 951 using the recommended firing profile and a belt or box furnace.

Post-fire Processing

Print compatible compositions onto cofired substrate surface and refire.

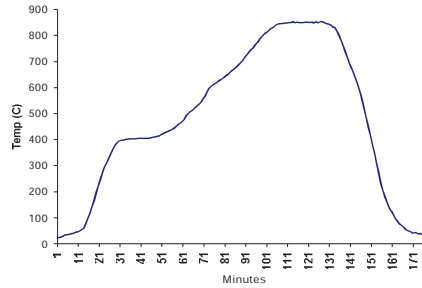
Singulation

Singulate multi-up substrates either in the green state using a hot-knife or after cofire using either a diamond saw (preferred) or laser scribe.

Storage and Shelf Life

Tape rolls, or boxes of sheeted tape, should be stored tightly sealed in a clean, stable

Recommended Firing Profile



environment at room temperature (<25°C). Shelf life of material in unopened containers is six months.

Safety and Handling

DuPont dielectric tapes are intended for use in an industrial environment by trained personnel. Users should comply with all appropriate health and safety regulations regarding storage, handling, and processing of such materials. 951 contains organic solvent and materials. The following precautions should be taken when handling 951:

- Use with adequate ventilation
- Avoid prolonged breathing of vapor
- If contact with skin occurs, wash affected area immediately with soap and water
- Dangerous if swallowed – DO NOT CONSUME.
- Refer to MSDS for additional details.

United States	Europe	Japan
DuPont Microcircuit Materials	DuPont (UK) Limited	DuPont Kabushiki Kaisha
14 T.W. Alexander Drive	DuPont Microcircuit Materials	ARCO Tower
Research Triangle Park, NC 27709	Coldharbour Lane	8-1, Shimomeguro 1-Chome
Tel.: 800-284-3382	Bristol BS16 1QD	Meguro-ku, Tokyo 153-0064
	England	Japan
	Tel.: 44-117-931-1444	Tel.: 81-35-434-6573

Visit our website at: <http://www.dupont.com/mcm>

The information given herein is based on data believed to be reliable, but DuPont makes no warranties express or implied as to its accuracy and assumes no liability arising out of its use by others. This publication is not to be taken as a license to operate under, or recommendation to infringe, any patent.

Caution: Do Not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement," H-50102

Copyright © 2001 E.I. DuPont de Nemours and Company. All right reserved.

MCM951 (9/03) Printed in U.S.A.



Annexe B

Caractéristiques du ESL 41110



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625 USA

T: 610.272.8000
F: 610.272.6759

www.electroscience.com

CO-FIRE CERAMIC TAPE

41110

RoHS Compliant Ceramic Tape for Multilayer and Microwave Applications Requiring Low Dielectric Constant

A flexible cast film of inorganic dielectric powder dispersed in an organic matrix, designed to be fired at 850°C to give a dense body. Multilayer parts can be formed by laminating metallized sheets of the tape into a monolithic structure prior to firing. A pressure/temperature combination of 21 MPa and 70°C works well for laminating this tape. Ceramic tape is provided on a silicone-coated polyester film to minimize environmental contamination, to protect it from mechanical damage, and to aid in handling. This material is useful in microwave applications that require low dielectric constant and low loss.

PROCESSING PARAMETERS

LAMINATING:	21 MPa at 70°C
FIRING TEMPERATURE:	850°C
TIME AT PEAK TEMPERATURE:	10 minutes

TAPE CHARACTERISTICS

TAPE THICKNESS:	100-130 µm
COLOR:	blue
SHELF LIFE: (when stored in dry N ₂)	6 months

41110 0711 Rev J

ESL Affiliates

ESL China • Rm#1707, Tower A • City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 • Tel: (011-86)-21-62370336 • Fax: (011-86)-21-62370338 • eslchina@eslshanghai.net

ESL Europe • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-918-2400 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

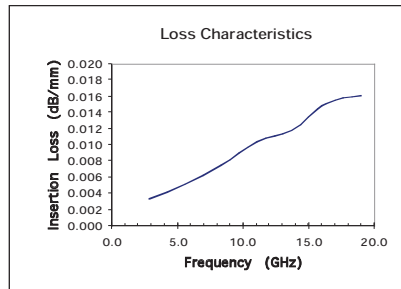
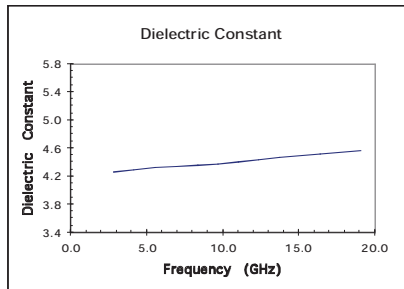
ESL Nippon • Sukegawa Bldg • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270 • Sales@ESL-Nippon.co.jp

See Caution and Disclaimer on other side.

FIRED TAPE PROPERTIES (Tested with ESL 803 post-fired gold conductor)

DIELECTRIC CONSTANT: (1 MHz, using post-fired ESL 903-A silver conductor)		4.0-5.0
DIELECTRIC CONSTANT: (GHz, cofired with ESL 903-A silver conductor, see microwave properties below)		4.3-4.7
DISSIPATION FACTOR: (1 MHz, using post-fired ESL 903-A silver conductor)		≤ 0.4%
INSULATION RESISTANCE: (100 VDC)		≥ 10 ¹² Ω
THERMAL CONDUCTIVITY:		2.5-3.0 W/(m·K)
TCE: (25°C to 300°C)		6.4 ppm/°C
BREAKDOWN VOLTAGE:		> 1500 V/25 μm
PRESSURE COOKER: (Insulation resistance after 15 minutes at 2 atmospheres)		≥ 10 ¹² Ω
FIRED SHRINKAGE: (Using recommended processing parameters)	X and Y	15 ± 1%
	Z	16 ± 2%
FIRED DENSITY: (Theoretical)		2.30 g/cm ³
COMPATIBLE CONDUCTORS:	ESL 803, 902, 903-A, 903-B, 903-C, 963	

MICROWAVE PROPERTIES *



* Data obtained from measurements on ring resonators. Metallization is co-fired 903-A silver.

41110 0711 Rev J

*Complies with RoHS, ELV, WEEE and CHIP 3 EC directives

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapors emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. Electro-Science assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make their own tests to determine the suitability thereof for their particular use, before using it. User assumes all risk and liability whatsoever in connection with their intended use. Electro-Science's only obligation shall be to replace such quantity of the product proved defective.

Annexe C

Caractéristiques du ESL 41110-T



ESL Electro-Science

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, USA
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

TRANSFER TAPE

41110-T

Lead-Free Ceramic Transfer Tape with Dielectric Constant ~ 4 for Use with 96% Alumina Substrates

A flexible cast film of inorganic dielectric powder dispersed in an organic matrix, designed to be laminated to and fired on an alumina substrate. A pressure/temperature combination of 1.7-6.9 MPa and 70°C works well for laminating this tape. After lamination, the parts can be fired in a belt furnace at 580°C peak/50 minute cycle burnout followed by an 850°C peak/45 minute cycle for sintering. Multilayer parts can be formed by metallizing laminated and fired sheets progressively. This tape is useful when low dielectric constant and low loss are desired. Transfer tape is provided on a silicone-coated polyester film to minimize environmental contamination, to protect it from mechanical damage, and to aid in handling.

Properties when laminated and fired on 96% Al₂O₃ *

DIELECTRIC CONSTANT: (1 MHz) (using 803)		4.0-5.0
DISSIPATION FACTOR: (1 MHz)		≤ 0.4%
INSULATION RESISTANCE:		> 10 ¹² Ω/sq.
THERMAL CONDUCTIVITY:		2.5-3.0 W/m/°C
BREAKDOWN VOLTAGE:		> 1200 V/25 μm
PRESSURE COOKER: (Insulation Resistance after 15 minutes at 2 atmospheres)		>10 ¹² Ω/sq.
FIRED SHRINKAGE:	X and Y	0
	Z	45%-55%
FIRED DENSITY: (theoretical)		2.26 g/cm ³
TAPE THICKNESS:		115-135 μm
COLOR:		Light blue
SHELF LIFE: (when stored in dry N ₂)		6 months
RECOMMENDED CONDUCTORS:		ESL 903-A, 903-C, 902, 803, 963

* See US Patent # 4,645,55

41110-T 0403-F

ESL Affiliates

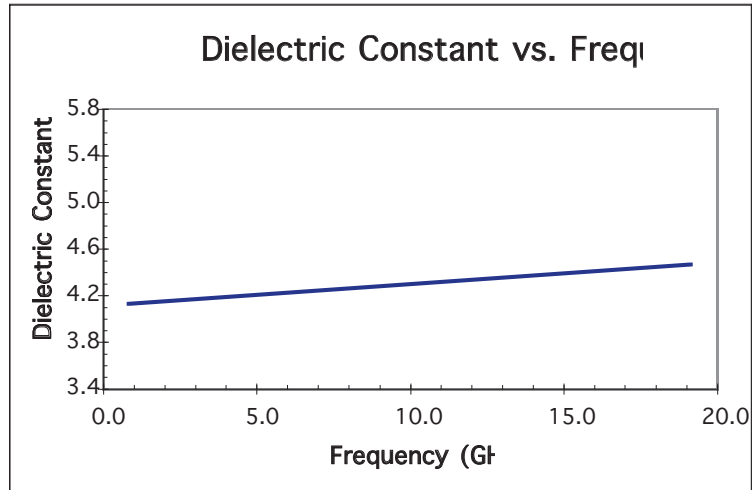
ESL China • Rm#1707, Tower A • City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 Tel: (011-86)-21-62370336 • Fax: (011-86)-21-62370338 • eslchina@guomai.sh.cn

ESL Europe • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-918-2400 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

ESL Nippon • Sukegawa Bldg • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270 • NipponSales@ESLNippon.com

See Caution and Disclaimer on other side

MICROWAVE PROPERTIES



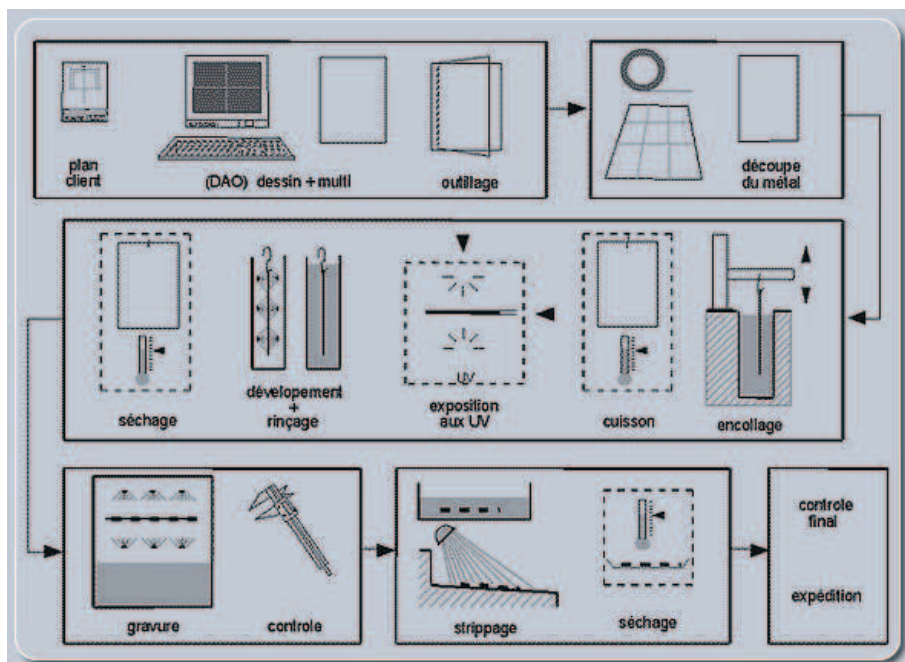
41110-T 0403-F

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapors emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

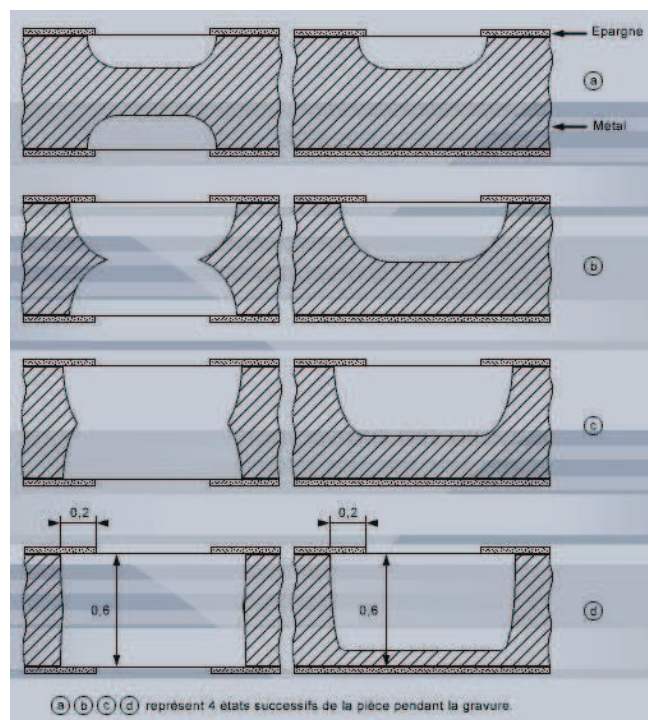
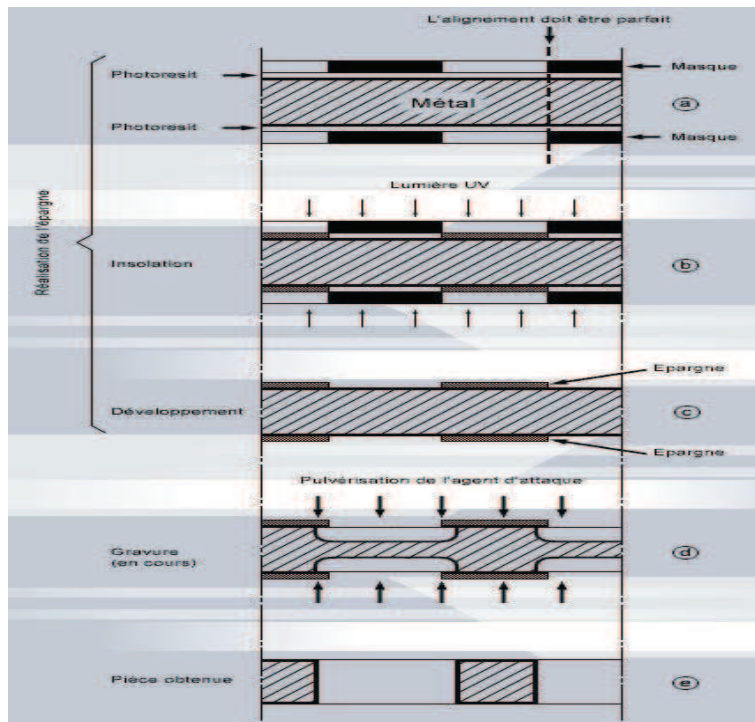
DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. Electro-Science assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make their own tests to determine the suitability thereof for their particular use, before using it. User assumes all risk and liability whatsoever in connection with their intended use. Electro-Science's only obligation shall be to replace such quantity of the product proved defective.

Annexe D

Découpe chimique utilisé chez *Chimicmetal*



Annexe D Découpe chimique utilisé chez Chimicmetal



Annexe E

Caractérisation fréquentielle en grands signaux

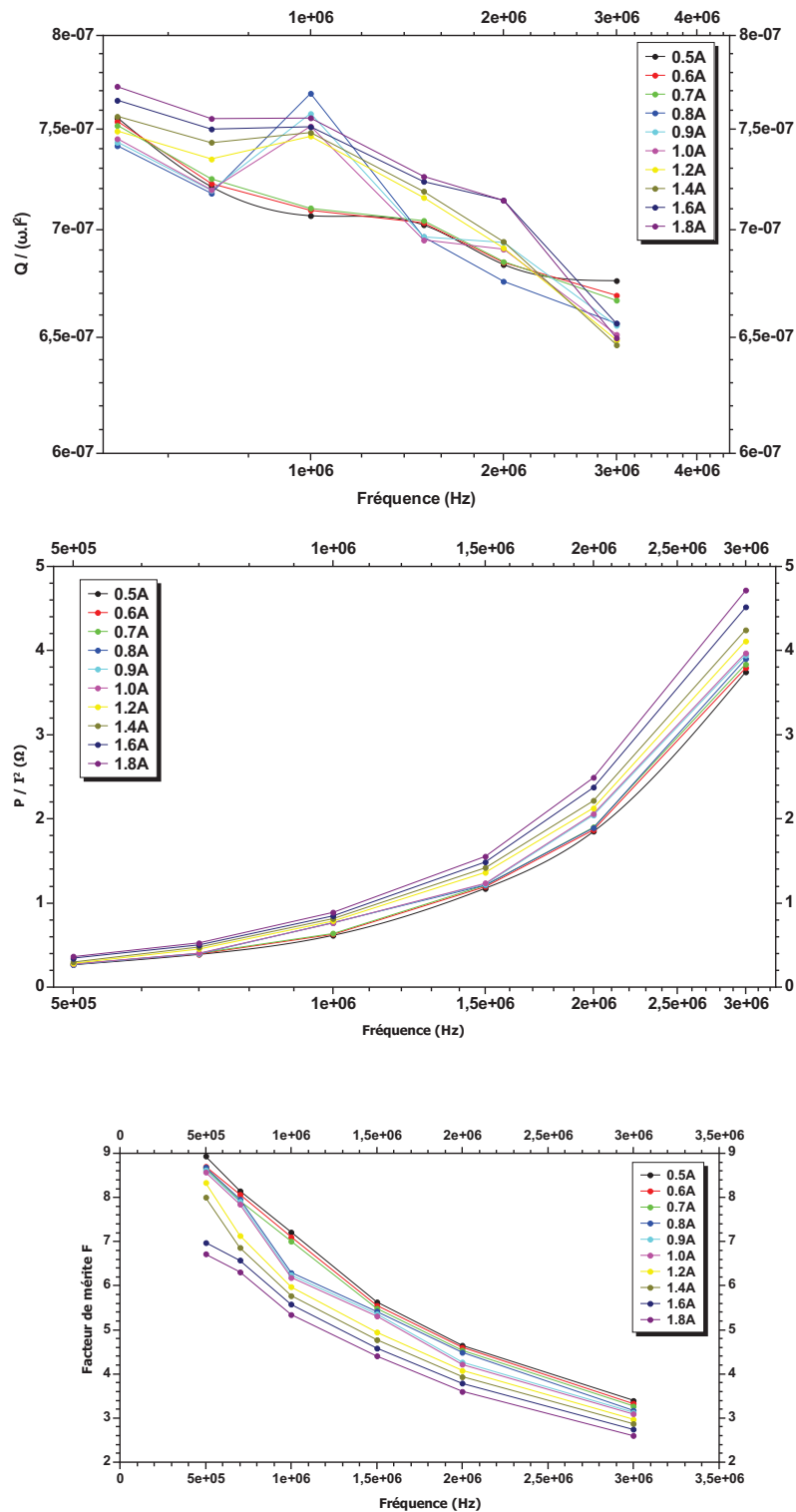


FIGURE E.1: Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 2 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.

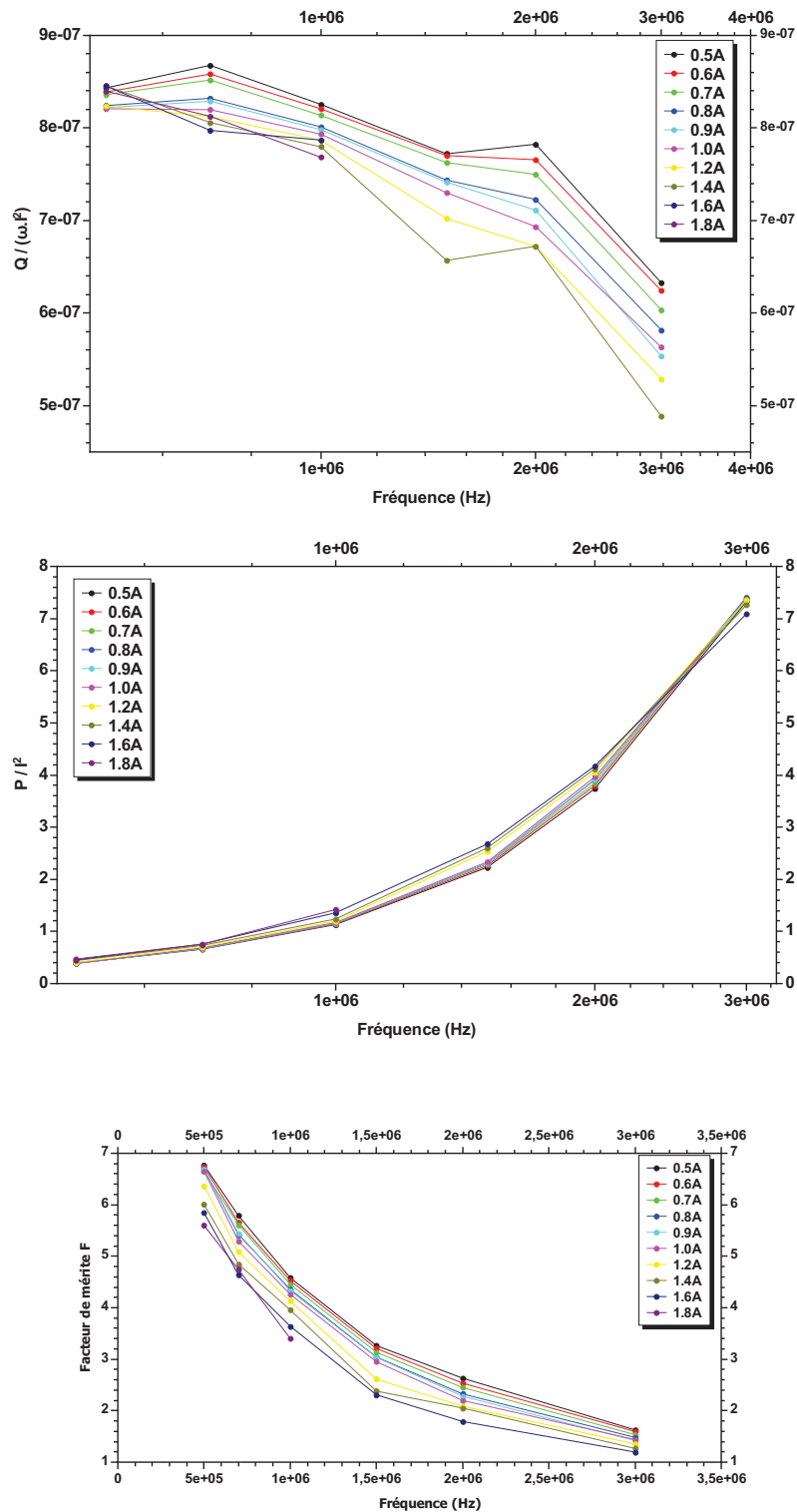


FIGURE E.2: Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 3 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.

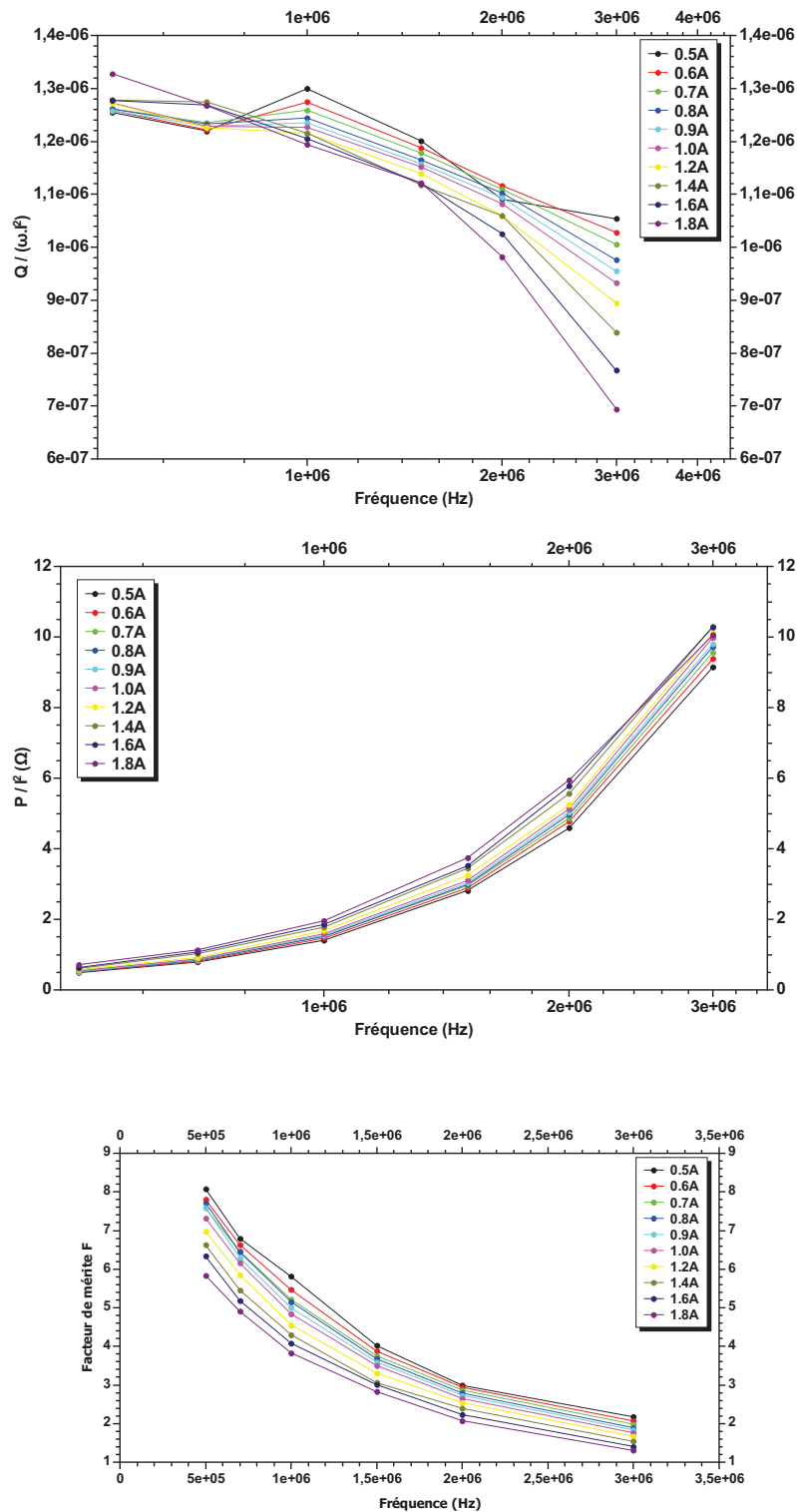


FIGURE E.3: Superposition des courbes de mesures fréquentielles de l'inductance série aux bornes de l'inductance « Ind 4 », de la résistance série et du facteur de mérite pour différents courants injectés.