



Synthèse et étude du grenat de fer et d'yttrium.

Philippe Grosseau

► To cite this version:

Philippe Grosseau. Synthèse et étude du grenat de fer et d'yttrium.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1993. Français. NNT: 1993INPG4202 . tel-00844349

HAL Id: tel-00844349

<https://theses.hal.science/tel-00844349>

Submitted on 15 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.

THESE

Présentée par

Philippe GROSSEAU

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**SYNTHESE ET ETUDE
DU GRENAT DE FER ET D'YTTRIUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 10 mai 1993

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	A. BACHIORRINI H. BARTHOLIN	Rapporteurs
Messieurs	P. FILHOL B. GUILHOT	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	DARRIEULAT
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Jean-Pierre	LOWYS
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DIBENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Direction des Etudes
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)



PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Ariette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG

JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG
OBLÉD	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriel	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Hélène	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	Kuland
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRICUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUPIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GIROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
JOD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Ioan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA	Francis
BALME	Louis
BECKER	Monique
BIGEON	Jean
BINDER	Zdenec
BOE	Louis-Jean
BRECHET	Yves
CADOZ	Claude
CANUDAS DE WIT	Carlos
CHAMPENOIS	Gérard
CHOLLET	Jean-Pierre
COEY	Jean-Pierre
CORNUEJOLS	Gérard
COURNIL	Michel
CRASTES DE PAULET	Michel
DALLERY	Yves
DESCOTES-GENON	Bernard
DUGARD	Luc
DURAND	Madeleine
FERRIEUX	Jean-Paul
FEUILLET	René
FORAY	Pierre
FREIN	Yannick
GAUTHIER	Jean-Paul
GHBALDO	Gérard
GUILLEMOT	Nadine
GUYOT	Alain
HAMAR	Sylviane
HAMAR	Roger
HORAUD	Patrice
JACQUET	Paul
LATOMBE	Claudine
LE HUY	Hoang
LE GORREC	Bernard
LOZANO-LEAL	Rogelio
MACOVSKI	Mihail
MAHEY	Philippe
METAIS	Olivier
MONMUSSON-PICQ	Georgette
MORY	Mathieu
MULLER	Jean
MULLER	Jean-Michel
NGUYEN TRONG	Bernadette
NIEZ	Jean-Jacques
PERRIER	Pascal
PLA	Fernand
RECHENMANN	François
ROGNON	Jean-Pierre
ROUGER	Jean
ROUX	Jean-Claude
SKOTNICKI	Tomasz
TCHUENT	Maurice
THOMAS	Olivier
VAHLAS	Constantin

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK	Adel
AKSAS	Haris
ALLA	Hassane
AMER	Ahmed
ANCELE	Bernard
ANGENIEUX	Gilbert
ATMANI	Hamid
AYEDI	Hassine Fern
A.BADR	Osman
BACHIR	Aziz
BALANZAT	Emmanuel
BALTER	Roland
BARDEL	Robert
BARRAL	Gérard
BAUDON	Yves
BAUSSAND	Patrick
BEAUX	Jacques
BEGUINOT	Jean
BELLISSENT née FUNEZ	Marie-Claire
BELLON	Catherine
BEN RAIS	Abdejetah
BERGER-SABBATEL	Gilles
BERNACHE-ASSOLANT	Didier
BEROVAL	Abderrahmane
BERTHOD	Jacques
BILLARD	Dominique
BLANC épouse FOLETIER	Mireille
BOCHU	Bernard
BOJO	Gilles
BOKSENBAUM	Claude
BOLOPION	Alain
BONNARD	Bernard
BORRIONE	Dominique
BOUCHACOURT	Michel
BRION	Bernard
CAIRE	Jean-Pierre
CAMEL	Denis
CAPERAN	Philippe
CAPLAIN	Michel
CAPOLINO	Gérard
CASPI	Paul
CHAN-TUNG	Nam
CHASSANDE	Jean-Pierre
CHATAIN	Dominique
CHEHIKIAN	Alain
CHIRAMELLA	Yves
CHLO	Jean
CHUPIN	Jean-Claude
COLONNA	Jean-François
COMITI	Jacques
CORDET	Christian
COUDURIER	Lucien
COUTAZ	Jean-Louis

CREUTIN	Jean-Dominique
DAO	Trongtich
DARONDEAU	Philippe
DAVID	Bertrand
DE LA SEN	Manuel
DELACHAUME	Jean-Claude
DENAT	André
DESHIZEAUX née CHERUY	Marie-Noëlle
DIJON	Jean
DOREMUS	Pierre
DUFEUX	Michel
EL ADHAM	Karim
EL OMAR	Fovaz
EL-HENNAWY	Adel
ETAY	Jacqueline
FABRE	Suzanne
FAURE-BONTE	Mireille
FAVIER	Denis
FAVIER	Jean-Jacques
FELIACHI	Movlout
FERYAL	Haj Hassan
FLANDRIN	Patrick
FOREST	Bernard
FORESTIER	Michel
FOSTER	Panayolis
FRANC	Jean-Pierre
GADELLE	Patrice
GARDAN	Yvon
GENIN	Jacques
GERVASON	Georges
GILORMINI	Pierre
GINOUX	Jean-Louis
GOMIRI	Louis
GROC	Bernard
GROSJEAN	André
GUEDON	Jean-Yves
GUERIN	Jean-Claude
GUESSOUS	Anas
GUIBOUD-RIBAUD	Serge
HALBWACHS	Nicolas
HAMMOURI	Hassan
HEDEKROS SILIVEIR	Hamilton
HERAULT	Jeanny
HONER	Claude
HUECKEL	Tomasz
IGNAT	Michel
ILIADIS	Athanasios
JANIN	Gérard
JERRAYA	Ahmed Amine
JUTTEN	Christian
KAHIL	Hassan
KHUONGQUANG	Dong
KILLIS	Andreas
KONE	Ali
LABEAU	Michel
LACAZE	Alain
LACROIX	Jean-Claude
LANG	Jean-Claude
LATHUILLERE	Chantal
LATY	Pierre
LAUGIER	Christian
LE CADRE	Jean-Pierre
LE GARDEVR	René
LE THIESSE	Jean-Claude
LEMAIGNAN	Clement
LEMUET	Daniel
LEVEQUE	Jean-Luc
LONDICHE	Henry
L'HERITIER	Philippe
MAGNIN	Thierry
MAISON	François
MAMWI	Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT	Elisabeth
MARCON	Guy
MARTINEZ	Francis
MARTIN-GARIN	Lionel
MASSE	Dominique
MAZER	Emmanuel
MERCKEL	Gérard
MEUNIER	Jean
MILI	Ali
MOALLA	Mohamed
MODE	Jean-Michel
MONLLOR	Christian
MONTELLA	Claude
MORET	Frédéric
MRAYATI	Mohammed
M'SAAD	Mohammed
M'SIRDI	Kouider Nacc
NEPOMIATCHY	Pierre
NGUYEN	Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG	Michel
ORANIER	Bernard
ORTEGA MARTINEZ	Roméo
PAIDASSI	Serge
PASSERONE	Alberto
PEGON	Pierre
PIJOLAT	Christophe
POGGI	Yves
POIGNET	Jean-Claude
PONS	Michel
POU	Tong Eck
RAFINEJAD	Paiviz
RAGAIE	Haric Fikri
RAHAL	Salah
RAMA SEABRA SANTOS	Fernando
RAVAINE	Denis
RAZBAN-HAGHIGHI	Tchanguiz
RAZZOUK	Micham
REGAZZONI	Gilles
RIQUET	Jean-Pierre
ROBACH	Chantal
ROBERT	Yves
ROGEZ	Jacques
ROHMER	Jean
ROUSSEL	Claude
SAAD	Abdallah
SAAD	Youssef
SABRY	Mohamed Nabi
SALON	Marie-Christine

SAUBAT épouse MARCUS	Bernadette
SCHMITT	Jean-Hubert
SCHOELLKOPF	Jean-Pierre
SCHOLL	Michel
SCHOLL	Pierre-Claude
SCHOULER	Edmond
SCHWARTZ	Jean-Luc
SEGUIN	Jean
SIWY	Jacques
SKALLI	Abdellatif
SKALLI HOUSSEYNI	Abdelali
SOUCHON	Alain
SUETRY	Jean
TALLAJ	Nizar
TEDJAR	Farouk
TEDJINI	Smail
TEYSSANDIER	Francis
THEVENODFOSE	Pascal
TMAR	Mohamed
TRIOLLIER	Michel
TUFFELT	Denis
TZIRITAS	Georges
VALLIN	Didier
VELAZCO	Raoul
VERDILLON	André
VERMANDE	Alain
VIKTOROVITCH	Pierre
VITRANT	Guy
WEISS	François
YAZAMI	Rachid

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Soustelle pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Que Monsieur Guilhot, qui a dirigé ce travail, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la qualité de ses conseils et de ses encouragements ainsi que pour son soutien constant.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Bachiorrini pour l'amicale sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard et pour sa précieuse contribution à la qualité de ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Bartholin qui a accepté de participer à ce travail et qui a contribué à améliorer la qualité de ce rapport par de pertinents conseils.

Je remercie vivement Monsieur Filhol de la société Tekelec Composants pour sa précieuse collaboration et la grande disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Enfin, je tiens également à adresser mes plus sincères remerciements à Mademoiselle Berne qui a dactylographié ce rapport avec beaucoup de compétence et Madame Fournier pour son aide constante et sa grande disponibilité.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : Le grenat de fer et d'yttrium	3
I.1. Structure cristallographique et magnétique du YIG	3
I.1.1. <i>Structure cristallographique</i>	3
I.1.2. <i>Propriétés magnétiques</i>	6
I.2. Influence des caractéristiques physico-chimiques du YIG sur ses propriétés magnétiques	8
I.2.1. <i>Influence de la morphologie</i>	9
I.2.2. <i>Influence des défauts intrinsèques</i>	12
I.2.3. <i>Influence des défauts extrinsèques</i>	14
a. <i>L'aimantation</i>	16
b. <i>La température de Curie</i>	22
c. <i>Les largeurs de raie ΔH, ΔH_{eff} et ΔH_k</i>	23
Bibliographie	24
CHAPITRE 2 : Les méthodes expérimentales d'analyse	28
II.1. Les méthodes physico-chimiques d'analyse	28
II.1.1. <i>Techniques générales</i>	28
II.1.2. <i>Détermination des densités par pycnométrie à hélium</i>	29
II.1.3. <i>L'analyse thermomagnétique (A.T.M.)</i>	32
II.1.4. <i>L'analyse calorimétrique différentielle (A.C.D.)</i>	35
II.2. Les méthodes magnétiques de caractérisation	39
II.2.1. <i>Mesure de l'aimantation à saturation M_s</i>	39
II.2.2. <i>Mesure des largeurs de raie de résonance ferrimagnétique ΔH</i>	41
Bibliographie	43

CHAPITRE 3 : Elaboration du grenat de fer et d'yttrium par la voie céramique classique	44
III.1. Rappels bibliographiques	44
III.2. Etude de la réaction entre solides	46
<i>III.2.1. Les réactifs</i>	46
<i>III.2.2. Le protocole opératoire</i>	53
<i>III.2.3. Etude du comportement thermique du mélange stoechiométrique des poudres d'oxydes</i>	56
III.3. Aptitude au frittage des poudres élaborées par réaction en oxydes	59
<i>III.3.1. Les poudres élaborées</i>	59
<i>III.3.2. Frittage du YIG préparé sans broyage polluant</i>	62
<i>III.3.3. Frittage du YIG préparé par un procédé comportant une ou plusieurs étapes de broyage</i>	64
III.4. Conclusion	68
Bibliographie	69
 CHAPITRE 4 : Synthèse du YIG par coprécipitation	 71
IV.1. Le protocole opératoire	71
<i>IV.1.1. Le principe de la coprécipitation</i>	71
<i>IV.1.1.1. Aspect chimique du phénomène</i>	71
<i>IV.1.1.2. Les paramètres de la précipitation</i>	72
<i>IV.1.2. Choix de la méthode de précipitation</i>	74
<i>IV.1.2.1. Synthèse par neutralisation</i>	77
<i>IV.1.2.2. Synthèse par coprécipitation</i>	78
<i>IV.1.2.3. Comparaison des deux méthodes</i>	78
<i>IV.1.3. Protocole opératoire de la synthèse des gels</i>	82
IV.2. Comportement thermique des gels séchés	84
<i>IV.2.1. Etude du comportement thermique</i>	84

IV.2.2. <i>Influence des paramètres d'élaboration sur la cristallisation</i>	92
IV.2.2.1. <i>Influence de la nature des précurseurs</i>	92
IV.2.2.2. <i>Influence des lavages</i>	96
IV.2.2.3. <i>Influence du pH de précipitation</i>	100
IV.2.2.4. <i>Influence des défauts extrinsèques</i>	102
IV.2.3. <i>Conclusion</i>	106
IV.3. <i>Etude du frittage des poudres obtenues par coprécipitation</i>	108
IV.3.1. <i>Etude de l'influence des lavages</i>	113
IV.3.2. <i>Le pH de coprécipitation</i>	119
IV.3.3. <i>La température de cristallisation et la pression de compactage</i>	122
IV.3.4. <i>Les grenats substitués par l'aluminium</i>	124
IV.4. <i>Conclusion</i>	127
Bibliographie	127
 CHAPITRE 5 : <i>Caractérisation des propriétés magnétiques des produits élaborés</i>	130
V.1. <i>Détermination des températures de Curie</i>	130
V.2. <i>Influence du rapport fer/yttrium sur les propriétés magnétiques du grenat</i>	133
V.3. <i>Etude de l'influence du pH de synthèse</i>	139
V.4. <i>Comparaison des méthodes d'élaboration</i>	142
Bibliographie	143
 CONCLUSION	144
 ABREVIATIONS	146
NOTATIONS	147

ANNEXE : Aspect théorique des propriétés magnétiques du grenat d'yttrium	149
I. Le ferromagnétisme à l'approximation du champ moléculaire	149
<i>I.1. Théorie de Weiss</i>	149
<i>I.2. Cas des ferrimagnétiques</i>	152
II. La résonance ferromagnétique	154
<i>II.1. Théorie générale</i>	154
<i>II.2. Rôle de l'aimantation</i>	159
III. Non réciprocity dans les ferrites - applications	162
<i>III.1. Phénomènes de non réciprocity dans les ferrites</i>	162
<i>III.2. Dispositifs passifs non réciproque à ferrites</i>	163
IV. Aspect thermodynamique du ferromagnétisme à l'approximation du champ moléculaire	166
Bibliographie	168

Introduction

Le grenat de fer et d'yttrium que l'on appelle en général YIG (Yttrium Iron Garnet) a fait l'objet d'un très grand nombre d'études pour des raisons liées à ses propriétés magnétiques dans le domaine des hyperfréquences.

En effet, les pertes magnétiques d'insertion et diélectriques sont faibles dans un domaine de fréquence compris entre quelques centaines de MHz et 9 GHz. Le YIG présente alors un intérêt considérable pour de nombreuses applications en électronique.

Il peut être utilisé sous forme de monocristal, de céramique polycristalline ou de couche mince monocristalline, dont la réalisation est à l'heure actuelle un des principaux axes de recherche en ce qui concerne ce matériau.

Les méthodes d'élaboration envisageables sont nombreuses et sont choisies en fonction des applications désirées et de leur coût.

Le monocristal qui présente les meilleures performances est peu utilisé pour des raisons économiques et on préfère en général utiliser les céramiques polycristallines dont le prix de revient est beaucoup moins élevé.

L'essentiel des matériaux réalisés dans l'industrie l'est sous cette forme.

Ces céramiques sont obtenues par frittage de la poudre de YIG.

Pour des raisons de simplicité de mise en oeuvre, l'élaboration de la poudre industrielle est réalisée par la voie céramique "classique". Cette méthode consiste à faire réagir les oxydes Y_2O_3 et Fe_2O_3 . Elle permet d'obtenir, après frittage, des matériaux de bonne qualité avec une reproductibilité satisfaisante.

Cependant, ce procédé ne semble pas très bien adapté à la réalisation de matériaux de formule plus complexe tels que les grenats substitués qui présentent de nombreux avantages pour les applications. Ces matériaux doivent en effet être purs et homogènes, ce qui nécessite des broyages prolongés susceptibles de compromettre la pureté.

Pour remédier à ce problème, des méthodes d'élaboration par voie chimique sont envisageables. Elles permettent en général d'obtenir des matériaux avec une bonne homogénéité à des températures plus basses mais une bonne densification reste à démontrer.

Nous avons choisi d'étudier la synthèse du YIG par coprécipitation et de comparer nos résultats avec ceux obtenus par la méthode traditionnelle.

L'analyse bibliographique montre la nécessité d'obtenir des matériaux de faible porosité et de microstructure contrôlée. Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres de la synthèse sur les propriétés magnétiques du matériau densifié obtenu par le procédé classique puis par la coprécipitation.

A cet effet, nous avons été amenés à utiliser plusieurs techniques expérimentales présentées dans la deuxième partie de ce rapport.

Chapitre 1

Le grenat de fer et d'yttrium

En 1951, Yoder et Keith montrèrent qu'il est possible d'effectuer des substitutions dans le grenat minéral idéal $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en remplaçant le groupe $\text{Mn}^{II} + \text{Si}^{IV}$ par le groupe $\text{Y}^{III} + \text{Al}^{III}$. En réalisant la substitution complète, ils obtinrent le premier composé de structure grenat totalement exempt de silicium : le grenat d'yttrium et d'aluminium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (B1).

Par la suite, en 1956, Bertaut et Forrat réussirent à synthétiser le grenat de fer et d'yttrium $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, identifièrent sa structure et indiquèrent sa préparation (B2).

Le YIG a, sur beaucoup de points, suscité l'intérêt chez de nombreux scientifiques, confirmé par l'abondante littérature concernant ses propriétés magnétiques et les applications.

Après avoir décrit succinctement la structure cristallographique et magnétique du grenat de fer et d'yttrium, nous montrerons dans quelle mesure les caractéristiques physico-chimiques du matériau peuvent influencer ses propriétés magnétiques.

I.1. Structure cristallographique et magnétique du YIG

I.1.1. Structure cristallographique

Le grenat de fer et d'yttrium doit son nom à sa structure cristallographique isotype du grenat minéral. Le YIG possède une structure cubique centrée et son groupe de recouvrement est le groupe Ia3d. La maille élémentaire contient 4 groupements $5\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{Y}_2\text{O}_3$, soient 160 ions et son paramètre est $a = 1,23774 \text{ nm}$, ce qui implique une densité théorique de $5,17 \text{ g.cm}^{-3}$ (figure F1) (B2, B3, B4).

Les positions des différents ions dans la maille sont les suivantes :

- Les ions Y^{3+} sont en site 24c (dodécaédriques) :
 $\pm (1/8, 0, 1/4; 5/8, 0, 1/4); \tau^*; \text{BC}^{**}$.
- Les ions Fe^{3+} se répartissent en deux sous-réseaux :
 - . Les deux cinquièmes sont en site 16a (octaédriques) :
 $(0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4); \text{BC}; \text{FC}^{***}$.

. Les trois cinquièmes restants sont en site 24d (tétraédriques)
 $\pm(3/8, 0, 1/4; 7/8, 0, 1/4); \text{tr}; \text{BC}$.

. Les ions O^{2-} sont en position générale :

$\pm(x, y, z; x+1/2, 1/2-y, \bar{z}; \bar{x}, y+1/2, 1/2-z; 1/2-x, \bar{y}, z+1/2; y+1/4, x+1/4, z+1/4; y+3/4, 1/4-x, 3/4-z; 3/4-y, x+3/4, 1/4-z; 1/4-y, 3/4-x, z+3/4); \text{tr}; \text{BC}$.

avec: $x = -0,0275$

$y = 0,0572$

$z = 0,1495$.

* tr signifie transposition. Ainsi, si un ion a pour coordonnées (x, y, z) , il en existe deux autres placés en (y, z, x) et en (z, x, y) .

**BC (Body Centered) signifie que de nouvelles positions sont obtenues à partir de celles indiquées entre parenthèse par une translation de vecteur $(1/2, 1/2, 1/2)$.

***FC (Face Centered) indique que de nouvelles positions sont déduites de celles figurant entre parenthèses par trois translations de vecteurs $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 0)$.

Le signe $\pm$ devant une parenthèse signifie que l'origine est centre de symétrie.

Chaque ion Y^{3+} est ainsi entouré de huit ions O^{2-} dont la moitié se trouve à une distance de 0,237 nm, les quatre autres étant placés à une distance de 0,243 nm.

Chaque ion Fe^{3+} situé en site (a) est entouré de six ions O^{2-} à une distance de 0,200 nm.

Enfin, chaque ion Fe^{3+} situé en site (d) est entouré de quatre ions O^{2-} à une distance de 0,188 nm.

Cette structure peut être caractérisée par diffractométrie de rayons X (figure F2).

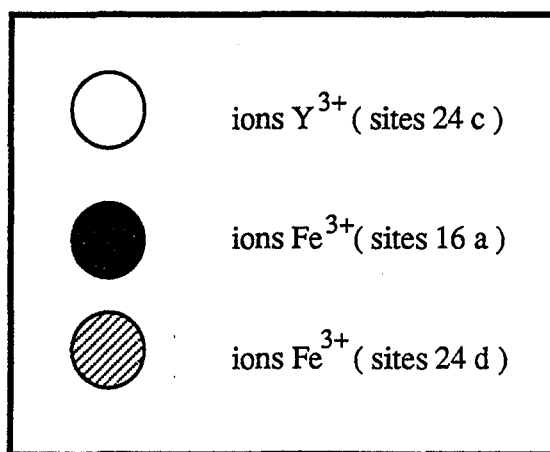
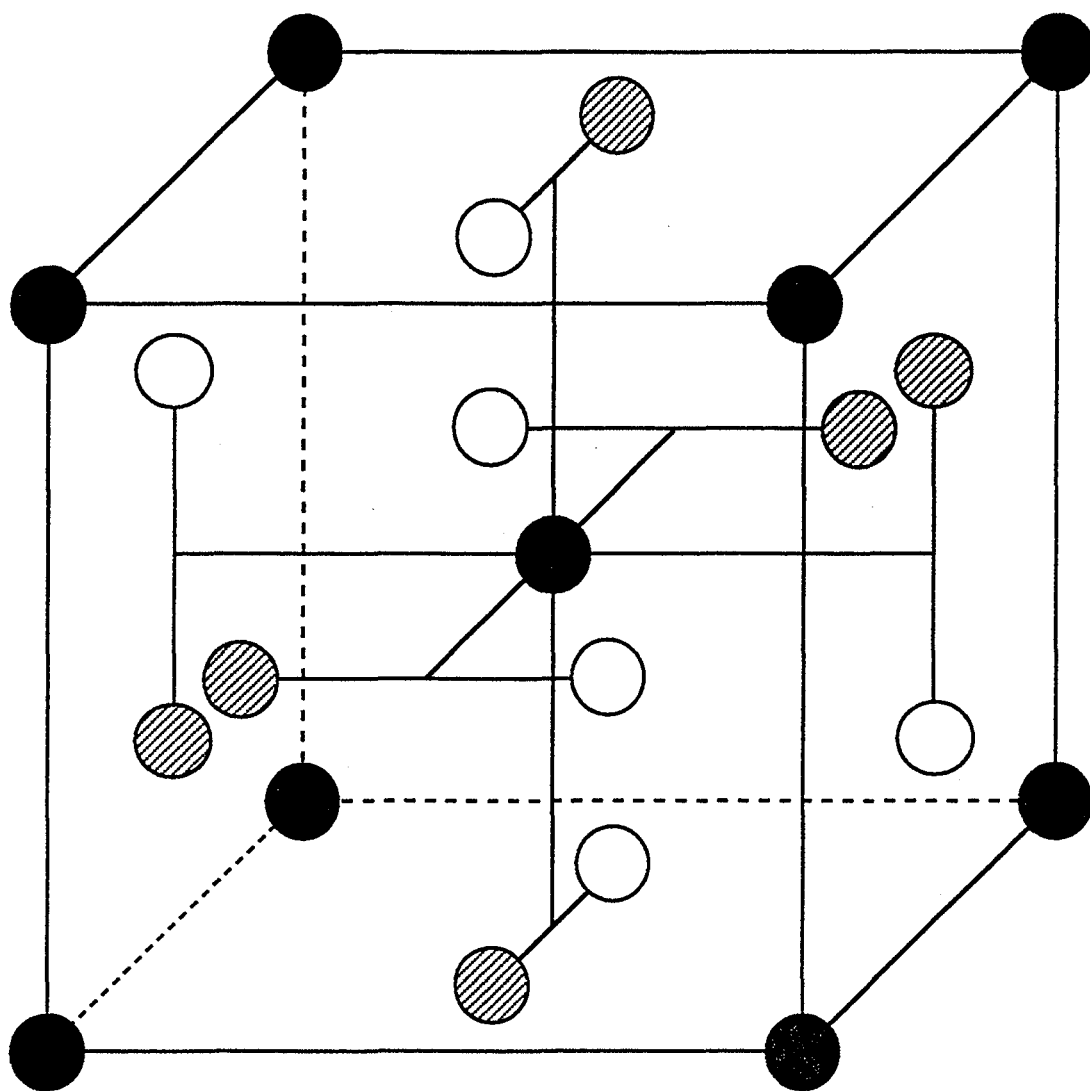


Figure F1 : Diagramme simplifié d'un huitième de la maille du grenat sans les ions oxygène.

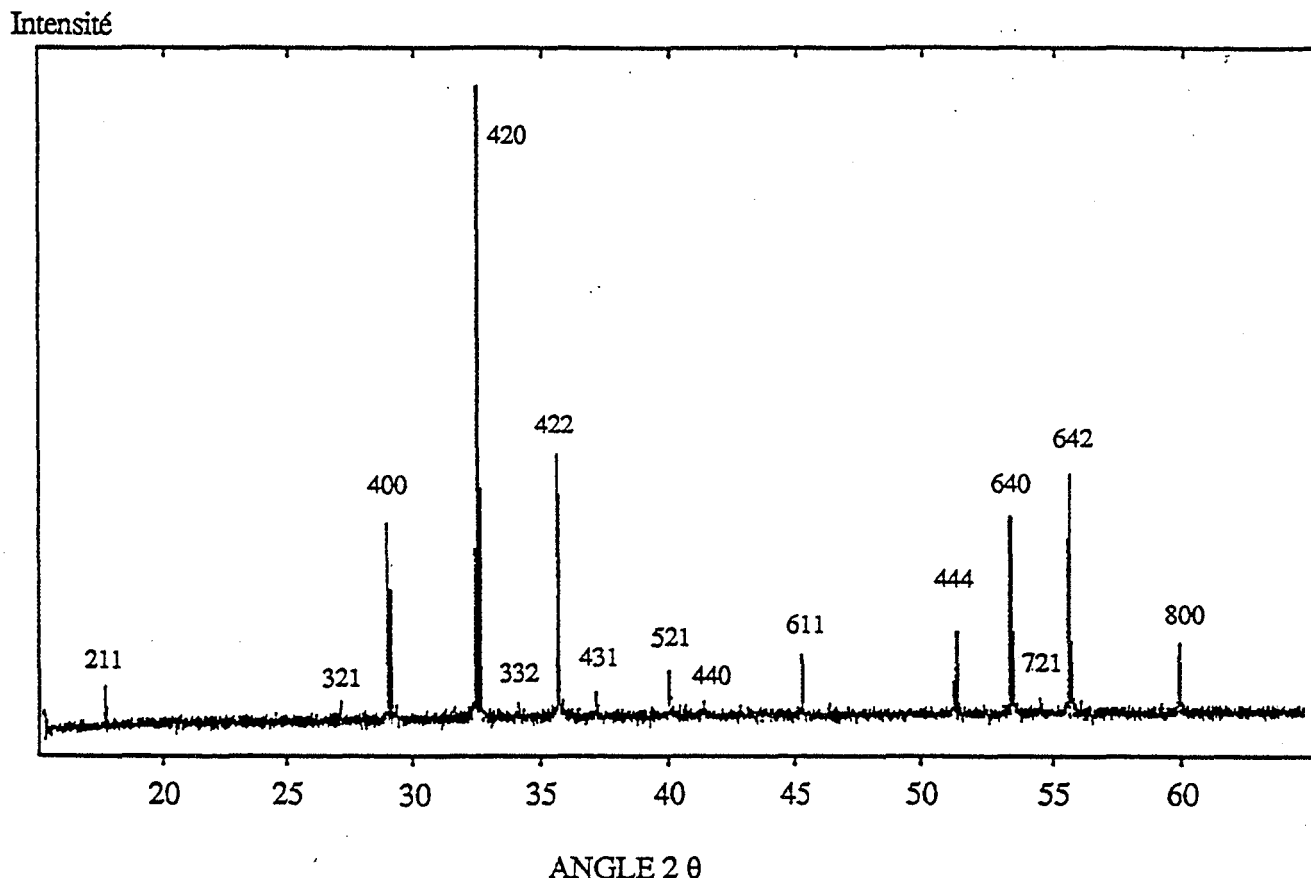


Figure F2 : Diffractogramme de rayons X du grenat de fer et d'yttrium $Y_3Fe_5O_{12}$ (les indices h, k et l sont indiqués).

I.1.2. Propriétés magnétiques

La structure magnétique du YIG peut s'expliquer à partir des propriétés magnétiques des différents ions dont l'orientation du moment magnétique dépend des sites qu'ils occupent dans la structure cristallographique (B5).

L'atome d'yttrium a pour configuration électronique (Kr) $4d^15s^2$, ainsi l'ion Y^{3+} ne possède pas d'électron célibataire et donc pas de moment magnétique.

L'ion Fe^{3+} , de configuration électronique (Ar) $3d^5$ possède par contre 5 électrons célibataires, ce qui lui confère à 0 K un moment magnétique de 5β (β étant le magnéton de Bohr).

L'étude du YIG par diffraction de neutron (B6) a permis de déterminer la structure ferrimagnétique prévue par la théorie de Néel:

- Les ions Fe^{3+} d'un même sous-réseau sont orientés parallèlement.
- Les ions des sites a sont orientés antiparallèlement à ceux des sites d.

Ce phénomène s'explique par l'existence d'interactions de type antiferromagnétique entre les ions ferriques. Les interactions entre ions d'un même sous-réseau sont plus faibles que les interactions entre les ions du sous-réseau a et les ions du sous-réseau d.

Parmi les dix ions ferriques qui appartiennent à un groupement $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{Y}_2\text{O}_3$, six se trouvent en site d et quatre en site a. Ainsi, chaque groupement $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{Y}_2\text{O}_3$ possède, à 0 K, une aimantation spontanée de 10β , à comparer avec la valeur expérimentale de $9,44\beta$ (B5).

Lorsque la température augmente, l'aimantation spontanée décroît jusqu'à s'annuler à la température de Curie T_c dont la valeur est de 559 K (B7) (figure F3). On retrouve le cas Q de la classification de Néel (Annexe § I.2.).

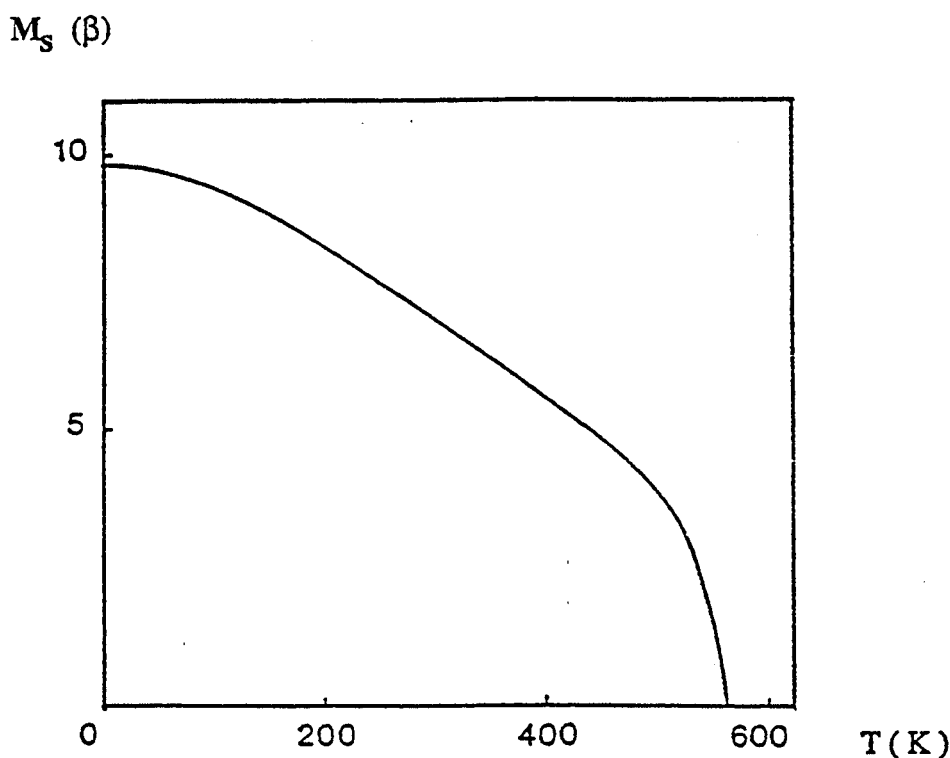


Figure F3 : Variation thermique de l'aimantation spontanée du grenat de fer et d'yttrium $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (d'après Herpin - B5).

A une température donnée, cette aimantation spontanée est la somme algébrique des aimantations spontanées des sous-réseaux A et B à cette température. Un tel comportement peut être mis en évidence par analyse thermomagnétique (Chapitre 2).

En outre, le grenat de fer et d'yttrium possède des propriétés magnétiques intéressantes dans le domaine des hyperfréquences qui sont à l'origine des applications en électronique (Annexe, § III.).

Les ferrites en général (grenats, spinelles, ...) peuvent être utilisés dans les dispositifs dits "non réciproques" car ces matériaux, soumis à un champ magnétique, ont la propriété de modifier une onde suivant son sens de propagation. (En Annexe figure une explication plus détaillée de ces phénomènes).

Suivant la valeur du champ constant appliqué au ferrite, il est alors possible d'obtenir une atténuation ou un déphasage non réciproque (Annexe, § III.).

L'une des conditions principales pour obtenir un matériau satisfaisant au mieux aux conditions de non-réciprocité, est de réaliser des ferrites présentant des valeurs de largeur de raie de gyrorésonance ΔH et ΔH_{eff} les plus faibles possible.

Ces valeurs sont de l'ordre de quelques kA/m pour les grenats de terres-rares. Malgré le coût élevé des terres-rares, cette famille de ferrites est de loin la plus utilisée dans un domaine d'hyperfréquences compris entre quelques centaines de MHz et environ 10 GHz.

Pour les applications, il est nécessaire que les pertes magnétiques d'insertion et diélectriques soient faibles et que l'aimantation varie peu avec la température.

C'est le cas de ces matériaux, ainsi $\alpha_T = \Delta M_S / M_S \Delta T$ a pour valeur : $\alpha_T = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ entre -20°C et $+60^\circ\text{C}$.

La faible valeur de la largeur de raie d'onde de spin (ΔH_K) ne permet pas son utilisation à forte puissance (Annexe, § II.) (figure F4).

I.2. Influence des caractéristiques physico-chimiques du YIG sur ses propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du grenat de fer et d'yttrium peuvent être altérées d'une manière importante par certains facteurs physico-chimiques que l'on peut répartir en trois classes :

- La morphologie.
- Les défauts intrinsèques.
- Les défauts extrinsèques (substitutions).

Grandeur mesurée	Valeur de référence (industrielle)
Aimantation spontanée*	142,5 kA/m
Température de Curie	280°C
Largeur de raie ΔH^{**}	3,6 kA/m
Largeur de raie effective ΔH_{eff}^{**}	0,3 kA/m
Largeur de raie d'onde de spin ΔH_k^{**}	0,15 kA/m
Tangente des pertes diélectriques $tg\delta^*$	$< 2.10^{-4}$
Coefficient de température de l'aimantation spontanée entre -20°C et +60°C	$2,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$

* Mesurée à température ambiante

** Mesurée à la température ambiante et à 9,3 GHz pour ΔH , 9 GHz pour ΔH_{eff} et 9,4 GHz pour ΔH_k

Figure F4 : Tableau récapitulatif des propriétés magnétiques du grenat de fer et d'yttrium préparé industriellement.

I.2.1. Influence de la morphologie

Certaines caractéristiques morphologiques du matériau dense obtenu après frittage telles que la porosité ou la taille des grains possèdent une influence très importante sur les pertes magnétiques d'insertion.

Schlömann, le premier, (B8) s'est intéressé à cet aspect du problème et a démontré que la largeur de raie à la résonance pouvait être exprimée de la manière suivante :

$$\Delta H = \Delta H_{eff} + \Delta H_a + \Delta H_p \quad (I.1.)$$

avec : ΔH_{eff} : largeur de raie effective

ΔH_a : contribution de l'anisotropie magnétocristalline à la largeur de raie

ΔH_p : contribution de la porosité à la largeur de raie.

D'après Schlömann, les valeurs de ΔH_a et de ΔH_p peuvent être déterminées à l'aide des expressions suivantes :

$$\Delta H_a = \frac{8\pi\sqrt{3}}{21} \frac{1}{M_s} \left(\frac{K_1}{\mu_0 M_s} \right)^2 G(\eta) \quad (I.2.)$$

où $\eta = \omega/\gamma\mu_0 M_s$. Une courbe représentative de la fonction $G(\eta)$ est donnée (figure F5).

ω : pulsation de l'onde
 K_1 : constante d'anisotropie du premier ordre
 μ_0 : perméabilité du vide
 γ : rapport gyromagnétique.

$$\Delta H_p = \frac{8}{\pi\sqrt{3}} p M_s \quad (\text{relation approximative car ne tient pas compte de la taille des pores}) \quad (I.3.)$$

La porosité p est la fraction volumique des pores et des inclusions non-magnétiques ou faiblement magnétiques ($YFeO_3$ et Fe_2O_3 par exemple).

La variation de la largeur de raie ΔH en fonction de la porosité a pu être vérifiée par plusieurs auteurs (B9, B10).

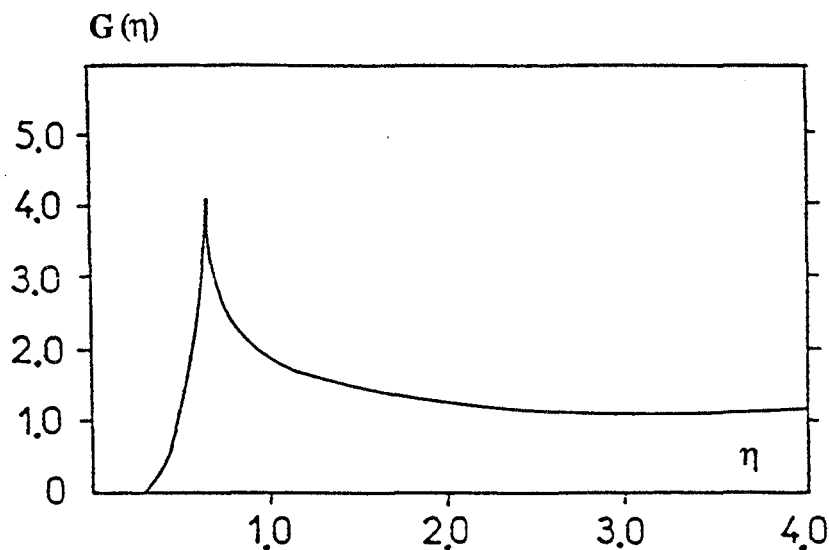


Figure F5 : Evolution de $G(\eta)$ en fonction de $\eta = \omega/\gamma\mu_0 M_s$ (d'après Schlömann - B14).

A titre d'exemple, pour le YIG stœchiométrique et non substitué :

- ΔH_{eff} à l'ambiante est très faible, de l'ordre de 300 A/m (B11).
- ΔH_p et ΔH_a diminuent en fonction de la température (figure F6) et à l'ambiante, l'élargissement de la raie est à 80 % dû à la porosité si celle-ci est de l'ordre de 1,65 % (B12).
- La valeur de ΔH_a à l'ambiante a été estimée à environ 750 A/m par Seiden et Grünberg (B12) à partir des données de Rodrigue et al. (B13).
- ΔH_p joue un rôle très important dans la valeur de ΔH qui augmente d'environ 2000 A/m pour un accroissement de 1 % de la porosité.

En conclusion :

- A porosité nulle, la valeur de ΔH est de l'ordre de 1000-1100 A/m.
- Pour un échantillon polycristallin de YIG fritté, la valeur de ΔH est pratiquement doublée pour une porosité de 0,5 %.

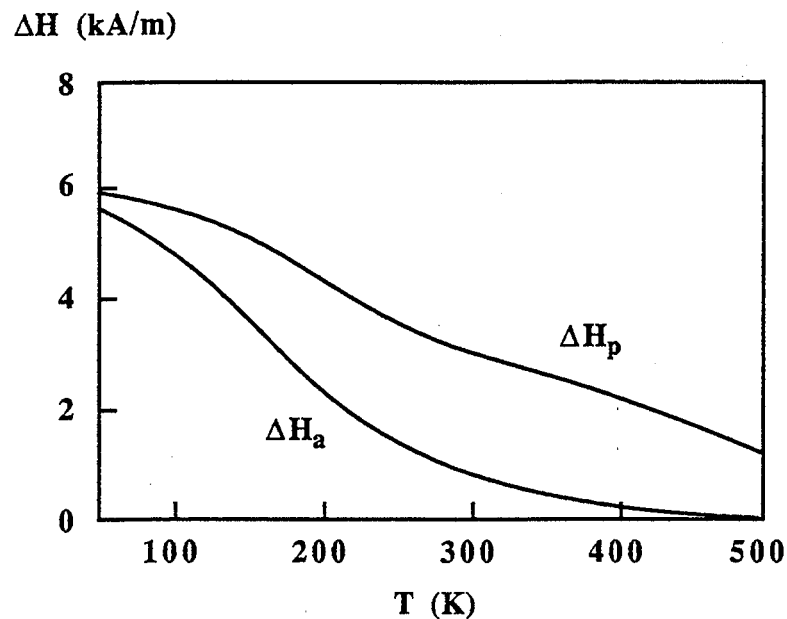


Figure F6 : Evolution thermique des largeurs de raie d'anisotropie et de porosité (d'après Seiden et al. - B12).

La taille des grains dans le fritté polycristallin possède aussi une influence importante sur les propriétés magnétiques du matériau (B14).

Koelberer et Patton (B15) ont observé pour des cristallites de faible taille, une augmentation de ΔH_{eff} et ΔH_k . A partir de leurs expériences, ils montrent que ΔH_k est proportionnelle à $1/\bar{d}$ où $\bar{d}$ est le diamètre moyen des grains. et que ΔH_{eff} est proportionnelle à $1/\sqrt{\bar{d}}$.

Ainsi, pour une taille moyenne des grains de 1,5 à 2 μm , la valeur de ΔH_k est d'environ 1000 A/m, soit environ sept fois celle d'un matériau industriel dont la taille moyenne des grains est d'au moins 20 μm .

Un tel phénomène présente un grand intérêt dans la mesure où il permet d'accroître la valeur de ΔH_k et ainsi la tenue en puissance du matériau sans trop augmenter les pertes magnétiques (ΔH_{eff}).

Malheureusement, l'exploitation industrielle de cette possibilité pose des problèmes à l'heure actuelle. En effet, le seul procédé capable de fournir des matériaux denses à grains fins est le pressage à chaud, solution beaucoup trop coûteuse. Les technologies classiques utilisées pour préparer des produits dopés permettent de satisfaire aux conditions de tenue en puissance, cependant avec des pertes magnétiques d'insertion plus fortes que les matériaux à grains fins. En effet, ΔH_k est proportionnelle à ΔH_{eff} pour les matériaux dopés alors que ΔH_k est proportionnelle à $(\Delta H_{\text{eff}})^2$ dans le cas des grains fins (B16).

Une autre contribution à la largeur de raie de gyrorésonance mérite d'être signalée. Elle est reliée à l'énergie de magnétostriction du matériau. Cette énergie résulte des contraintes internes de la céramique. Un simple recuit suffit en général à diminuer fortement ces contraintes et donc d'abaisser la valeur de ΔH (B 17).

I.2.2. Influence des défauts intrinsèques

Comme nous l'avons déjà signalé, la qualité principale du grenat de fer et d'yttrium est de présenter, dans le domaine des hyperfréquences, de très faibles pertes magnétiques d'insertion dans la mesure où le matériau est pur et stœchiométrique. La présence d'ions Fe^{2+} ou Fe^{4+} est susceptible de modifier cette propriété.

En fait, l'une des causes principales de la dégradation de l'énergie magnétique dans un ferrite est l'existence d'ions magnétiques relaxants qui favorisent le passage de l'énergie magnétique au réseau sous forme de chaleur (vibrations de réseau), processus dans lequel les couplages spin-orbite jouent le plus souvent un très grand rôle (B11). Une faible largeur de raie effective ΔH_{eff} sera obtenue dans le cas d'ions peu relaxants. Les ions Fe^{3+} dont le moment orbital est nul, possèdent cette propriété.

Le grenat de fer et d'yttrium répond ainsi à ce critère à condition que le processus d'élaboration ou la formulation du matériau ne conduise pas à la présence d'ions Fe^{2+} ou Fe^{4+} . Ces ions possèdent en effet un moment magnétique et un moment orbital non nuls. Leur

présence augmente donc les pertes magnétiques par relaxation et les pertes diélectriques par conduction.

La prise en compte de ce phénomène est très importante car elle nous amène à identifier les facteurs qui vont entraîner la formation d'ions Fe^{2+} ou Fe^{4+} et à définir les conditions à respecter lors de la formulation ou de l'élaboration du YIG.

L'étude des défauts intrinsèques a été négligée pendant de nombreuses années car on a admis que tout écart à la stoechiométrie entraînait la formation de phases étrangères telles que YFeO_3 ou Fe_2O_3 lors du processus d'élaboration (B18). Il en résulte que les quelques auteurs qui ont essayé de faire varier le rapport fer/yttrium ont mis en évidence une dégradation des propriétés magnétiques et électriques et l'ont expliquée par la présence de ces impuretés. (B9, B19, B20).

Van Hook a montré par diffractométrie de rayons X, qu'un petit excès de fer entre dans le réseau et entraîne une augmentation du paramètre de maille (0,0001 nm pour 0,1 % d'excès molaire de Fe_2O_3) (B21). Dans ce cas, la conservation de l'électroneutralité doit impliquer, au moins en partie, l'existence d'ions Fe^{2+} .

De plus, l'augmentation de la température de calcination à pression partielle d'oxygène constante ou la diminution de la pression partielle d'oxygène en isotherme conduisent à une augmentation du paramètre de maille du réseau liée à la présence des ions Fe^{2+} plus gros que les ions Fe^{3+} (B21).

Guyot et al. ont montré que le défaut de fer n'entraîne pas nécessairement la formation des phases étrangères Y_2O_3 ou YFeO_3 (B22, B23). Dans ce cas, l'électroneutralité est conservée par l'apparition de lacunes d'oxygène et d'ions Fe^{4+} . L'existence de ces ions a été démontrée dans le cas des couches minces monocristallines de YIG substitués au calcium sans compensation de charge (B24, B25). Pardavi-Horvath et al. observent alors une anomalie dans l'évolution de l'aimantation aux basses températures (figure F7) qu'ils expliquent par l'existence d'un troisième sous-réseau d'ions magnétiques formé par les ions Fe^{4+} (B26, B27).

Le processus d'élaboration utilisé doit donc permettre d'assurer la stoechiométrie et l'homogénéité et d'éviter la réduction à haute température.

A notre connaissance, personne ne s'est intéressé à l'influence de ces défauts sur les propriétés magnétiques en hyperfréquence.

Dans le cadre de nos travaux, nous présenterons quelques résultats sur ce sujet.

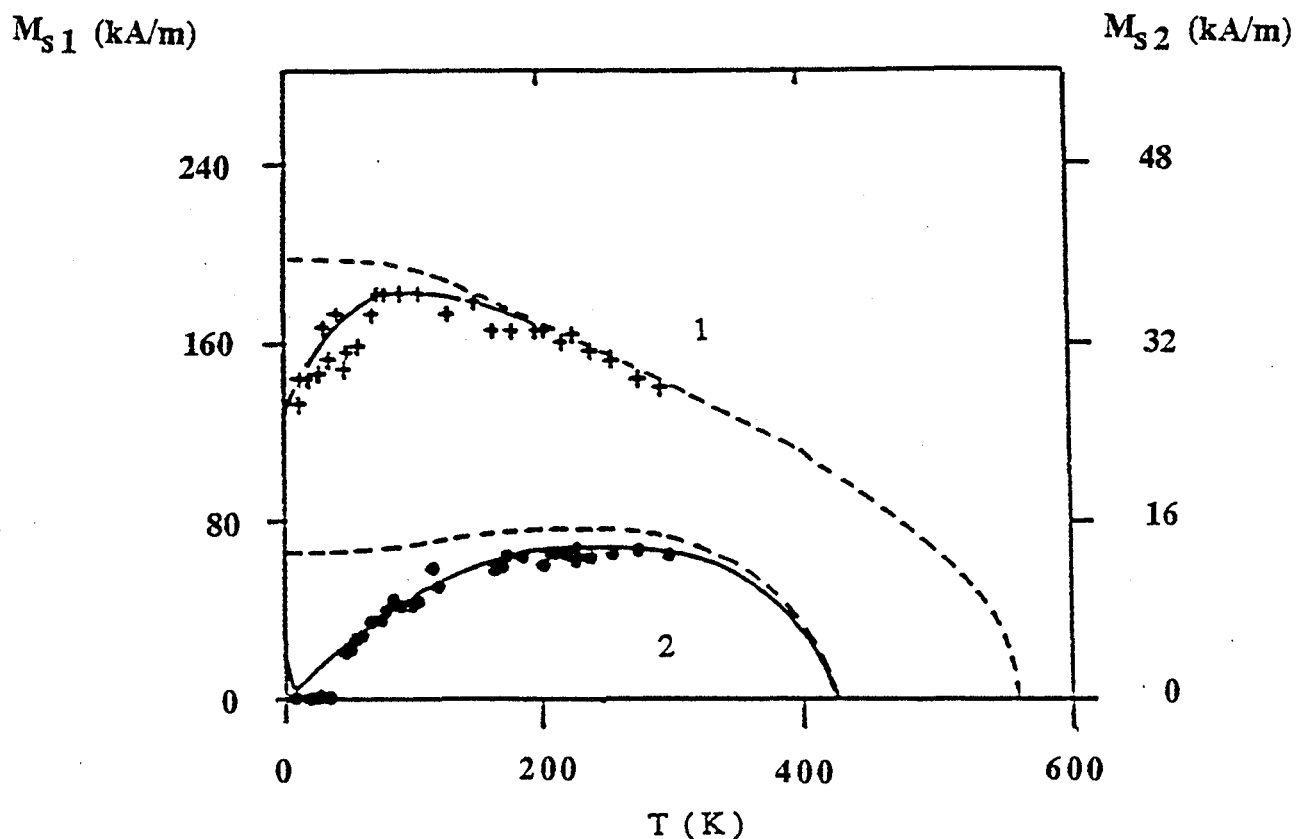


Figure F7 : Variation thermique de l'aimantation spontanée de $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ pour :

1 $x = 0,34$ $y = 0$

2 $x = 0,30$ $y = 1,14$

En pointillés : courbe théorique prévue par le modèle à deux sous-réseaux

En continu : courbe théorique obtenue en tenant compte d'un troisième sous réseau d'ions Fe^{4+} (d'après Pardavi-Horvath et al. - B27).

I.2.3. Influence des défauts extrinsèques

L'un des intérêts industriels du grenat est d'accepter un très grand nombre de substitutions qui peuvent être utilisées pour adapter les caractéristiques du matériau aux exigences des différentes applications. Le tableau de la figure F8 recense les différentes substitutions possibles.

Cation	site d	site a	site c
Li ⁺	x	0	0
Na ⁺	0	0	x
Cu ²⁺	0	0	x
Mg ²⁺	0	x	x
Ca ²⁺	0	0	x
Sr ²⁺	0	0	x
Ba ²⁺	0	0	x peu
Zn ²⁺	0	x	0
Cd ²⁺	0	0	x
Al ³⁺	x	x	0
Sc ³⁺	0	x	0
Y ³⁺	0	0	x
Re ³⁺	0	0	x
Ga ³⁺	x	x	0
In ³⁺	0	x	0
Ti ⁴⁺	~	x	0
Zr ⁴⁺	0	x	0
Hf ⁴⁺	0	x	0
Si ⁴⁺	x	~	0
Ge ⁴⁺	x	~	0
Sn ⁴⁺	x	x	0
V ⁵⁺	x	0	0
Nb ⁵⁺	0	x	0
P ⁵⁺	x	0	0
As ⁵⁺	x	0	0
Bi ³⁺	0	0	x peu
Cr ³⁺	0	x	0
Mn ²⁺	0	x	x
Fe ³⁺	x	x	0
Fe ²⁺	0	x	0
Co ²⁺	0	x	x
Ni ²⁺	0	x	0

Figure F8 : Tableau récapitulatif des substitutions possibles dans les composés de structure grenat (d'après Geller B28).

Ces substitutions sont susceptibles de modifier l'aimantation spontanée, la température de Curie, l'anisotropie magnétocristalline, la stabilité en température et les largeurs de raies ΔH_{eff} , ΔH et ΔH_k .

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes employés à préparer des matériaux substitués par l'aluminium. Ce dopage est utilisé pour adapter le matériau à la fréquence d'utilisation (cf. Annexe, § II.2.), mais sa réalisation industrielle pose parfois des problèmes. Nous signalerons donc d'une manière systématique les effets de ce dopage sur les propriétés du matériau.

Nous allons décrire l'effet de ce dopage sur les différentes caractéristiques du matériau.

a. L'aimantation

La notion d'aimantation spontanée M_s est très importante dans la mesure où il est possible d'adapter le matériau à la fréquence d'utilisation en modulant cette valeur. En effet, plus M_s est faible, plus le matériau peut être utilisé à des fréquences faibles (annexe II-2).

D'après la théorie du ferrimagnétisme de Néel, l'aimantation spontanée dans les grenats d'yttrium est la résultante des aimantations spontanées des deux sous-réseaux d'ions Fe^{3+} :

$$M_s = |M_{s \text{ tétra}} - M_{s \text{ octa}}| \quad (\text{I.4.})$$

Il est ainsi possible de diminuer (respectivement augmenter) M_s en substituant aux ions Fe^{3+} en site (d) (respectivement (a)) des ions non magnétiques.

Dans le cas où la concentration en ion substituant est très faible, la variation de M_s en fonction de cette concentration est linéaire, conformément à la théorie de Néel. Pour de plus fortes concentrations, la probabilité pour qu'un ion Fe^{3+} n'interagisse plus avec aucun autre ion magnétique n'est plus négligeable. Un tel ion ne peut alors pas contribuer à l'aimantation.

Geller et Gilleo ont développé un modèle statistique en faisant l'hypothèse qu'un ion ferrique ne peut contribuer à l'aimantation que s'il interagit avec au moins deux autres ions Fe^{3+} (B28, B29). Ils montrent alors que l'aimantation d'un composé de formule : $3 \text{Y}_2\text{O}_3, (5-y-z) \text{Fe}_2\text{O}_3, y \text{M}'_2\text{O}_3, z \text{M}''_2\text{O}_3$ peut être calculée, en magnéton de Bohr, à l'aide de la relation suivante :

$$M_s = \left[5(3-z) \left(1 - 4 \left(\frac{y}{2} \right)^3 + 3 \left(\frac{y}{2} \right)^4 \right) - 5(2-y) \left(1 - 6 \left(\frac{z}{3} \right)^5 + 5 \left(\frac{z}{3} \right)^6 \right) \right] \quad (\text{I.5.})$$

M' se substitue au fer en site (a).

M'' se substitue au fer en site (d).

La figure F9 représente l'évolution théorique de M_s en fonction de x pour un composé $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12}$ dans le cas de substitutions purement octaédriques et tétraédriques.

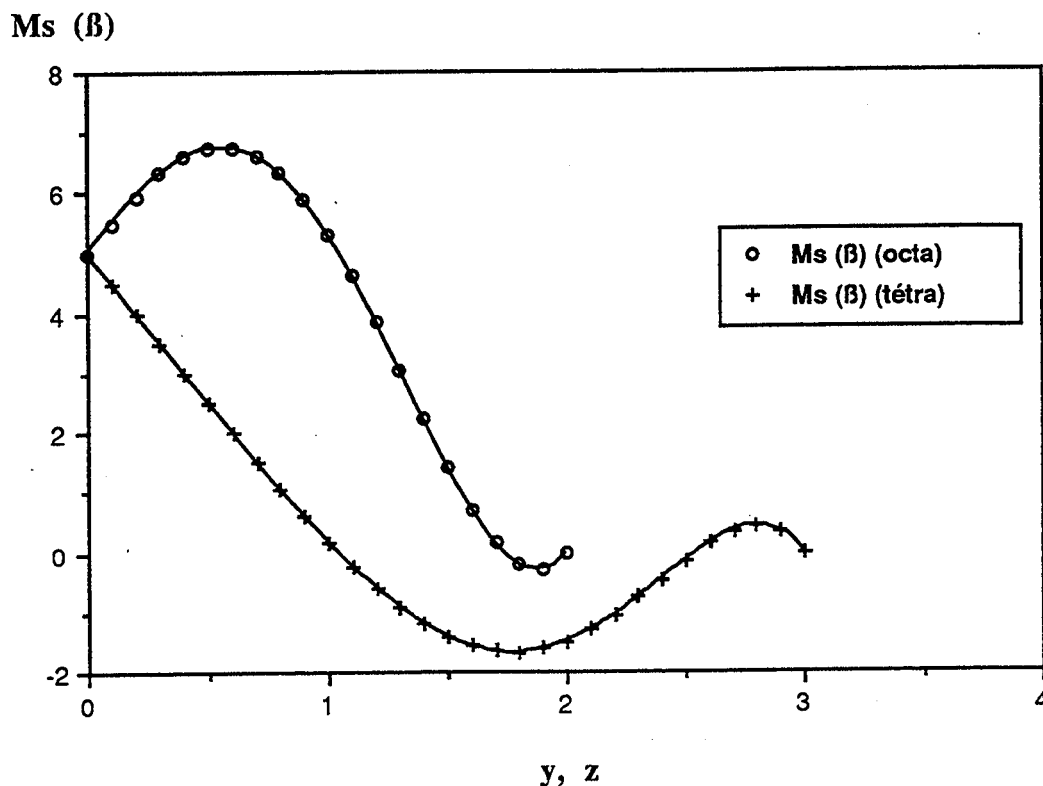


Figure F9 : Courbes représentatives de l'évolution de l'aimantation spontanée d'un composé de formule $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12}$ avec $x = y$ ou z pour des substitutions purement tétraédriques et octaédriques. Calculs effectués à partir du modèle de Gilleo.

Ce modèle a pu être confronté avec l'expérience dans le cas où l'ion substituant entre uniquement dans les sites (a), ce qui est le cas pour In^{3+} (B28, B30), Sc^{3+} , Zr^{4+} et Sn^{4+} (B28). La correspondance est bonne pour des concentrations faibles (figure F10).

Une telle comparaison n'a pas été réalisée pour des ions entrant uniquement en site (d) car les ions possédant cette propriété sont peu nombreux (B28).

Pour les ions Al^{3+} qui entrent les deux types de sites, la modélisation est compliquée par le fait que le rapport :

$$f_T = \frac{y}{y+z}$$

(fraction des ions en site (d)) dépend du paramètre $x = y + z$ et de la température (B31). L'évolution de l'aimantation en fonction du taux de substitution n'est alors plus simplement prévisible. Geller et al. ont toutefois utilisé le modèle précédent pour déterminer le rapport f_T dans le cas des substitutions par Al^{3+} et Ga^{3+} (B32).

$M_s (\beta)$

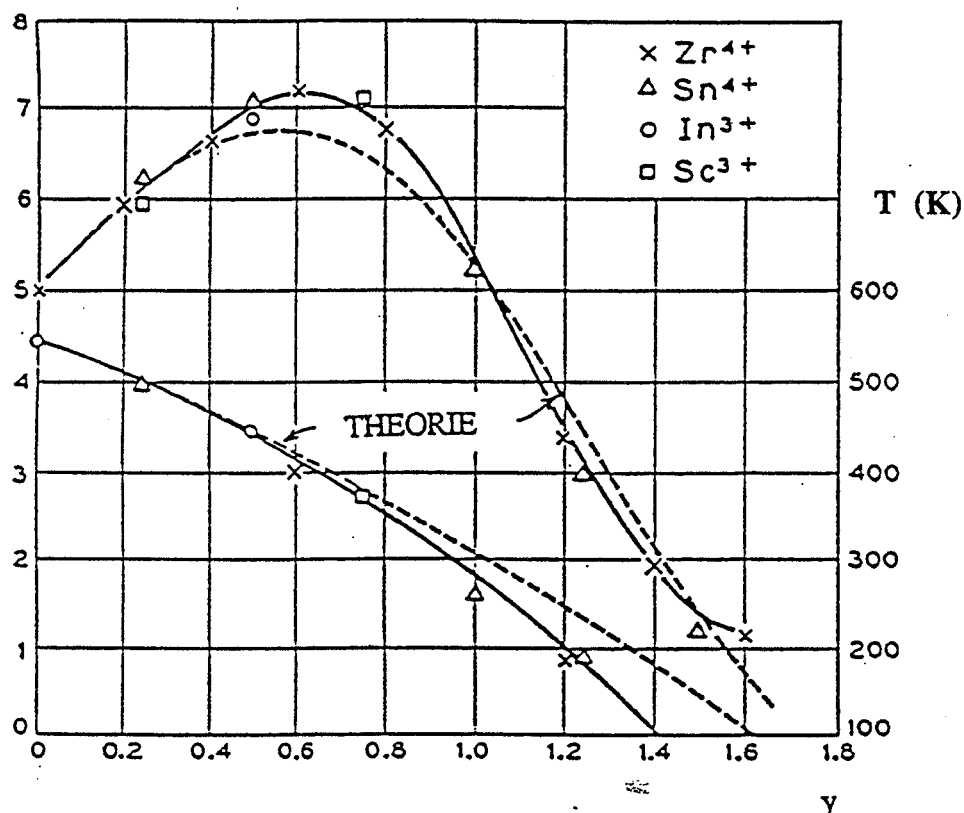


Figure F10 : Variation de l'aimantation spontanée et de la température de Curie pour des composés de type :
 $\{\text{Y}_{3-y}\text{Ca}_y\} [\text{M}_y\text{Fe}_{2-y}] (\text{Fe}_3) \text{O}_{12}$
avec $\text{M} = \text{Zr}$ ou Sn
et $\{\text{Y}_3\} [\text{M}_y\text{Fe}_{2-y}] (\text{Fe}_3) \text{O}_{12}$
avec $\text{M} = \text{In}$ ou Sc
en fonction du taux de substitution
(d'après Geller - B28).

D'après les courbes de la figure F10, le principal défaut du modèle de Gilleo est sa validité uniquement pour les faibles concentrations.

A titre de remarque, nous signalons l'existence de modèles plus élaborés qui tiennent compte de l'inclinaison des spins dans le sous-réseau tétraédrique pour des concentrations plus importantes (B33).

Le remplacement des ions Fe^{3+} dans les sites (a) et (d) par des ions non magnétiques permet ainsi de modifier la valeur de l'aimantation spontanée.

Dans le cas de l'aluminium, M_s décroît quand le taux de substitution augmente (figure F11).

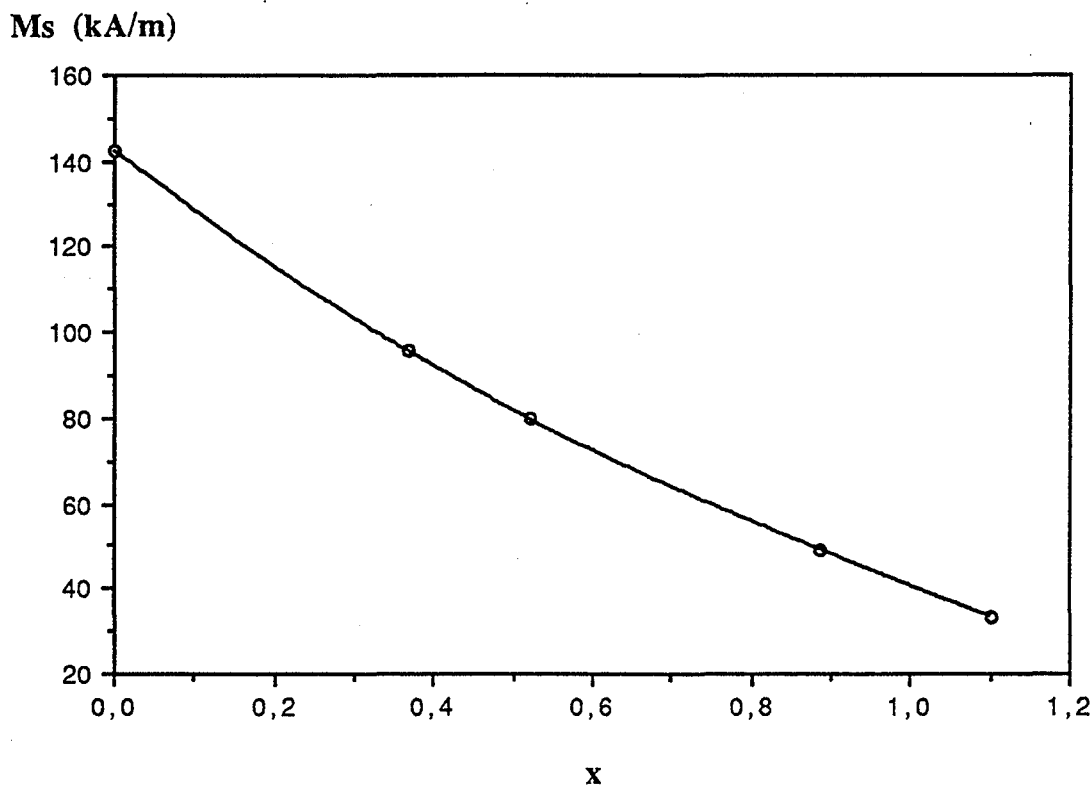


Figure F11 : Evolution de M_s avec x pour $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ (d'après B34).

Une certaine diminution de l'aimantation spontanée peut également être obtenue en substituant aux ions Y^{3+} des ions magnétiques de terre-rare.

Les composés de formule $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, où M représente un élément de la série des terres-rares yttriques, ont été étudiés d'une manière systématique par Pauthenet (B35). Dans ceux-ci, l'aimantation du sous-réseau formé par les ions M^{3+} s'oppose à l'aimantation résultante des sous-réseaux du fer et est prépondérante à basse température. Elle diminue très rapidement lorsque la température augmente et c'est alors l'aimantation résultante des sous-réseaux (a) et (d) qui impose son sens (figure F12).

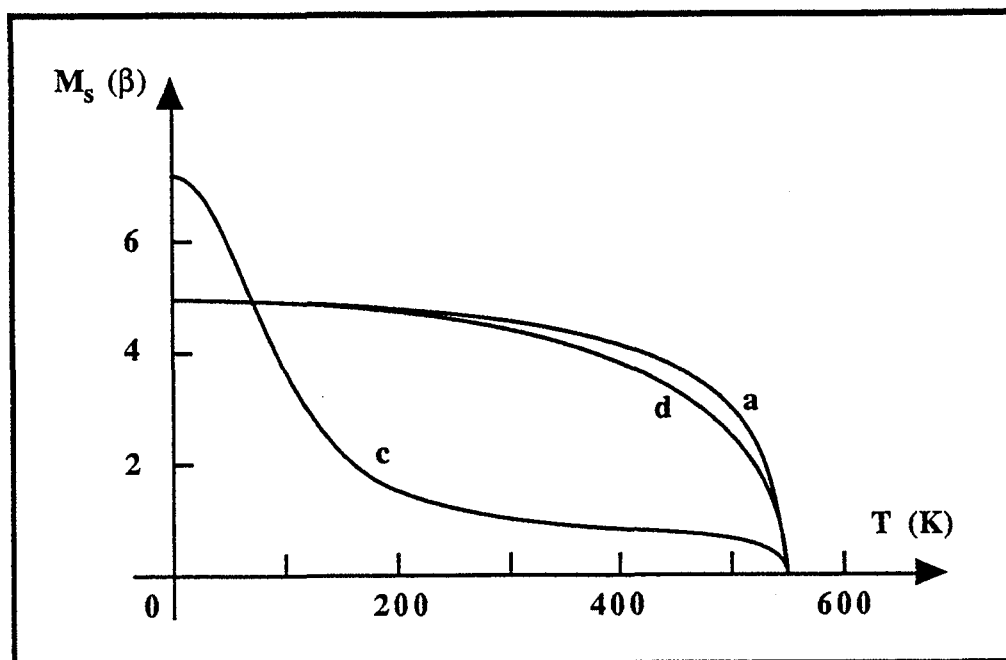


Figure F12 : Variation thermique des aimantations spontanées (ramenées à un ion) des trois sous-réseaux dans le cas du grenat de fer et de gadolinium (d'après Herpin - B5).

Deux conséquences importantes découlent de ce phénomène :

- Il existe un point de compensation (aimantation globale nulle) dans les basses températures.
- Dans le domaine de température où l'aimantation des sous-réseaux du fer est prépondérante, M_s est plus faible et plus stable en température que dans le cas du YIG (figure F13).

L'effet des substitutions partielles des ions Y^{3+} par des ions magnétiques de terre-rare a été plus particulièrement étudié dans le cas des ions Gd^{3+} (figure F14).

Nous pouvons alors constater qu'à une température supérieure à 300 K, l'aimantation est d'autant plus faible et stable en température que le taux de substitution est important.

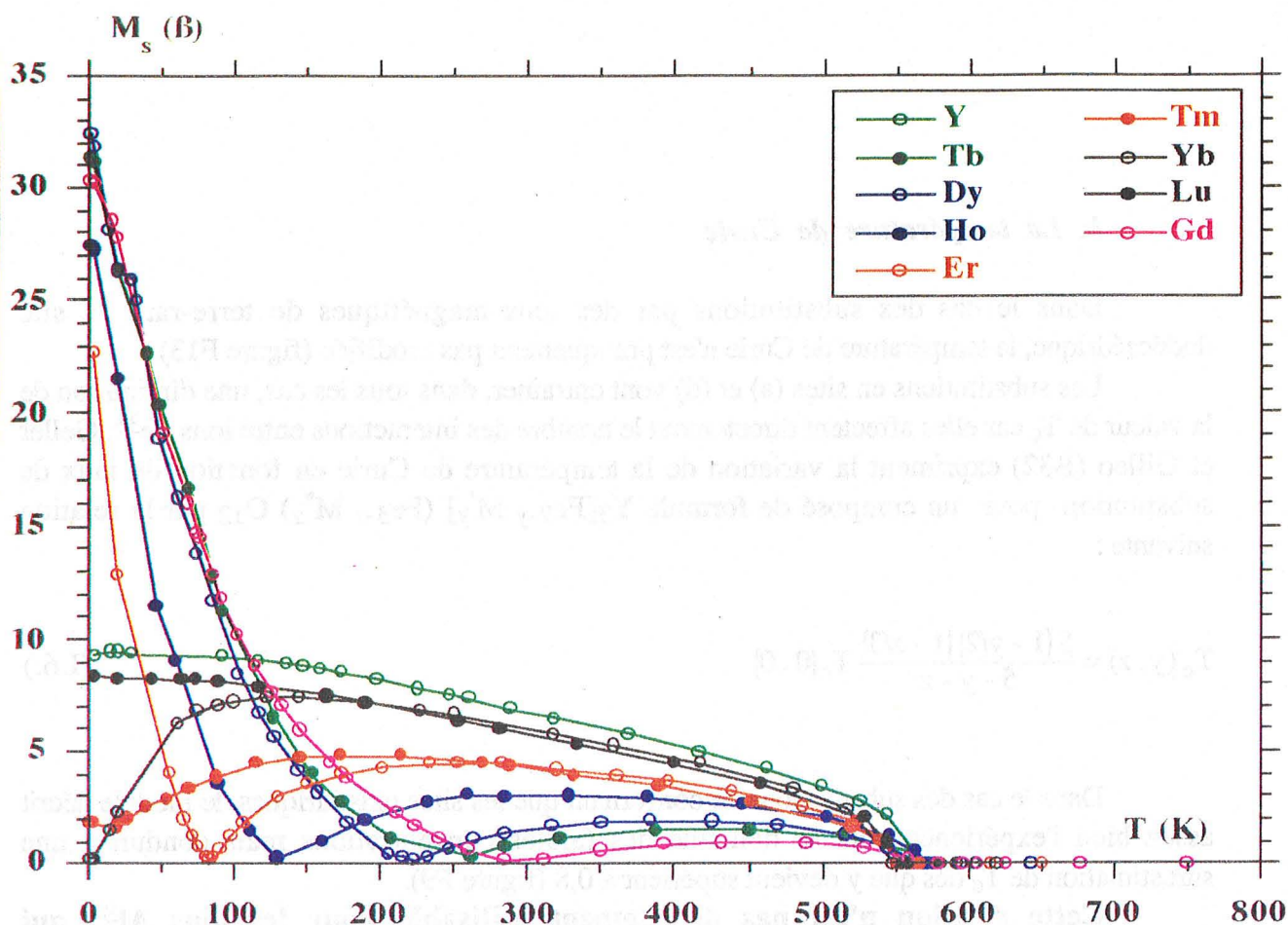


Figure F13 : Evolution thermique de l'aimantation spontanée des différents grenats de terre-rare (d'après Pauthenet - B35).

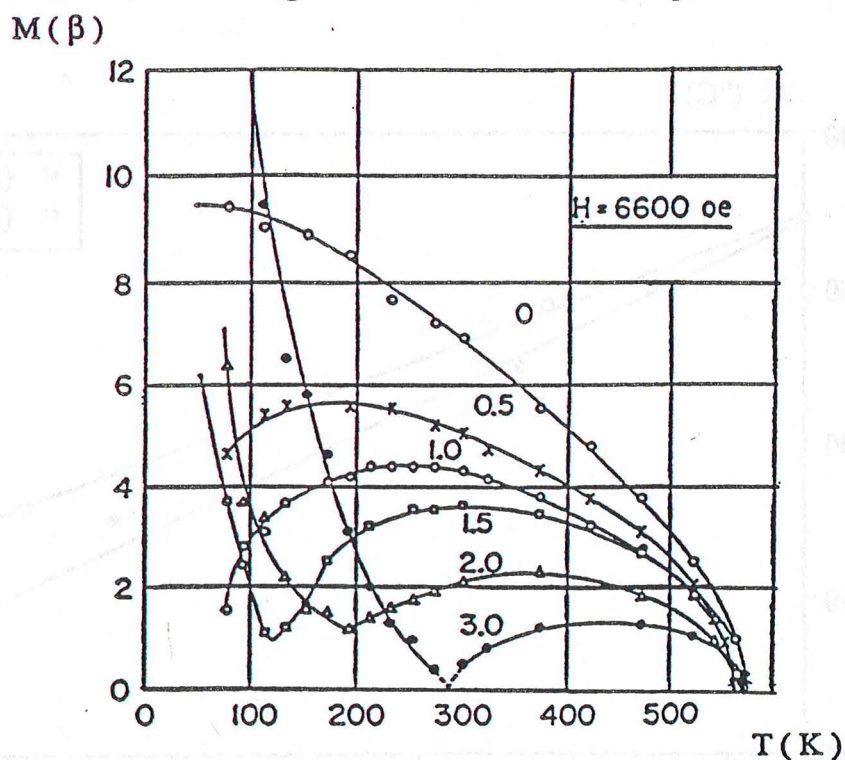


Figure F14 : Variations thermiques des aimantations spontanées des composés du type $(3-x) \text{Y}_2\text{O}_3, x \text{Gd}_2\text{O}_3, 5 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (d'après Anderson et al. - B36).

b. La température de Curie

Dans le cas des substitutions par des ions magnétiques de terre-rare en site dodécaédrique, la température de Curie n'est pratiquement pas modifiée (figure F13).

Les substitutions en sites (a) et (d) vont entraîner, dans tous les cas, une diminution de la valeur de T_c car elles affectent directement le nombre des interactions entre ions Fe^{3+} . Geller et Gilileo (B32) expriment la variation de la température de Curie en fonction du taux de substitution pour un composé de formule $Y_3[Fe_{2-y} M'_y] (Fe_{3-z} M''_z) O_{12}$ par la relation suivante :

$$T_c(y, z) = \frac{5(1 - y/2)(1 - z/3)}{5 - y - z} T_c(0, 0) \quad (I.6.)$$

Dans le cas des substitutions ne concernant que les sites octaédriques, le modèle décrit assez bien l'expérience pour le domaine des faibles concentrations mais conduit à une surestimation de T_c dès que y devient supérieur à 0,8 (figure F9).

Cette relation n'est pas directement utilisable pour les ions Al^{3+} qui entrent les deux types de sites. La détermination de f_T par des mesures d'aimantation permet cependant un calcul approché de T_c (figure F15).

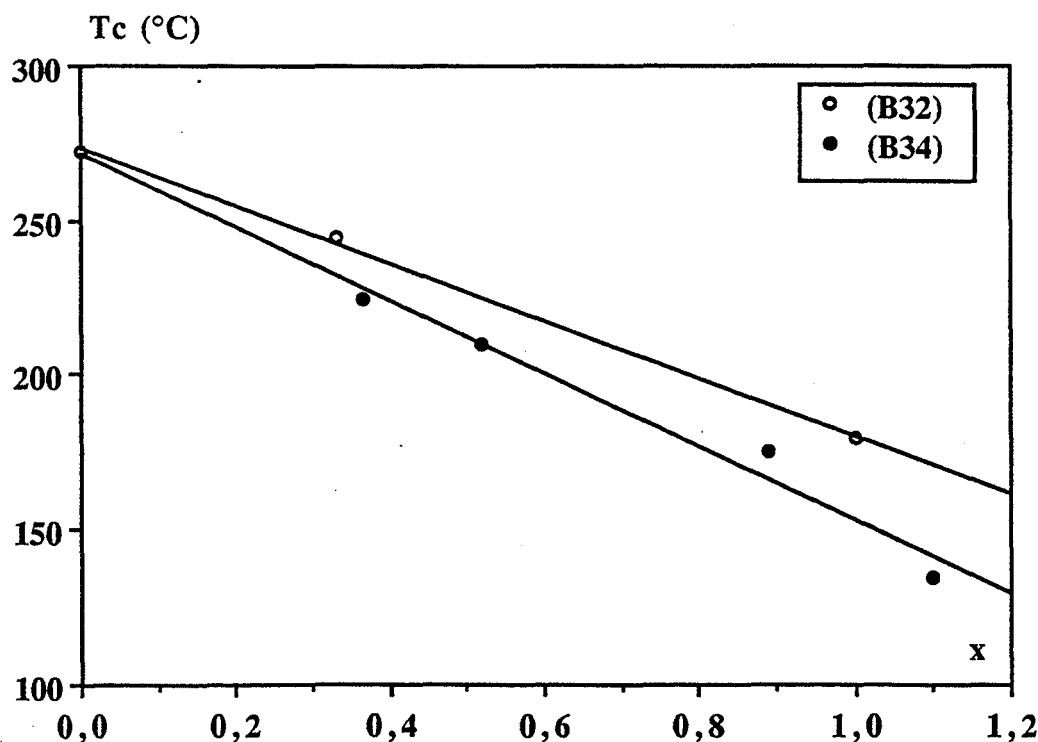


Figure F15 : Evolution théorique (B32) et expérimentale (B34) de T_c avec x pour $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$.

c. Les largeurs de raie ΔH_{eff} , ΔH et ΔH_k

La substitution des ions Y^{3+} en site (c) ou des ions Fe^{3+} en site (a) et (d) par des ions magnétiques ou non conduit à une modification importante des valeurs des différentes largeurs de raie et ceci de plusieurs manières :

- Si la valeur de l'aimantation spontanée est modifiée, ΔH l'est aussi car M_s intervient dans les expressions de ΔH_a et ΔH_p (formules I-2 et I-3). **Ainsi, pour les composés de formule $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$, plus x augmente, plus M_s et ΔH diminuent sans que ΔH_{eff} et ΔH_k ne soient modifiées (B8).** La courbe de la figure F16 représente les variations de ΔH avec x pour ces matériaux.

- Dans le cas où l'ion substituant est relaxant, leur présence, même en faible quantité, entraîne une augmentation importante de la valeur de ΔH_{eff} et donc de ΔH . Cependant, un accroissement de la valeur de ΔH_k est également obtenu, ce qui permet d'employer ce type de substitution pour améliorer la tenue en puissance des matériaux.

Industriellement, les matériaux présentant cette propriété sont essentiellement :

- Des grenats dopés par des ions magnétiques de terre-rare (sauf Gd^{3+} dont le moment orbital est nul). L'élément utilisé en général est le dysprosium.

- Des grenats substitués au cobalt. Dans ce cas, l'anisotropie magnétocristalline est moins élevée que pour le YIG et l'augmentation de ΔH_{eff} est moins importante que pour les produits dopés au dysprosium.

- Enfin, il convient de mentionner la possibilité de diminuer l'anisotropie magnétocristalline en substituant en site (a) aux ions Fe^{3+} des ions plus gros tels que In^{3+} . Le cas de l'indium est très intéressant car il est utilisé industriellement pour l'élaboration de matériaux à très faibles pertes. Il faut cependant signaler que, dans ce cas, l'obtention de matériaux homogènes nécessite également l'incorporation de calcium et de vanadium pour la compensation de charge.

Nous avons répertorié sous forme de tableau (figure F16) les différents types de grenats substitués réalisés au niveau industriel ainsi que leurs qualités particulières.

Substituants	M_S	T_C	ΔH	ΔH_K	ΔH_{eff}	α	Qualités
Gd							Stabilité en température.
Al							Faibles pertes.
Gd, Al							Tenue en puissance. Stabilité en température.
Gd, Al dopés Co							Tenue en puissance. Grande stabilité en température.
Gd, Al dopés Dy							Tenue en puissance. Stabilité en température.
Ca, V, In							Très faibles pertes.

Figure F16 : Tableau récapitulatif des effets de substitutions classiques et qualités particulières des matériaux obtenus industriellement (B34).

Bibliographie

- (B1) H.S. Yoder, M.L. Keith
"Complete substitution of aluminium silicon: the system $3\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$ "
Am. Mineralogist, 1951, Vol. 36, p. 519
- (B2) F. Bertaut, F. Forrat
"Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares"
C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 382-4
- (B3) S. Geller, M.A. Gilleo
"The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ "
J. Phys. Chem. Solids, 1957, Vol. 3, p. 30-36
- (B4) R.W.G. Wyckoff
"Crystal structures" (2ème édition)
Interscience, Vol. 3, p. 222-225
- (B5) A. Herpin
"Théorie du magnétisme"
Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1968, p. 679-703
- (B6) F. Bertaut, F. Forrat, A. Herpin, P. Meriel
"Etude par diffraction de neutron du grenat ferrimagnétique $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ "
C.R. Acad. Sci., 1956, 243, 898-901

- (B7) C. Kittel
"Physique de l'état solide" (5ème édition)
Dunod, 1983, p. 477

- (B8) E. Schlömann
"The microwave susceptibility of polycrystalline ferrites in strong DC fields and the influence of non magnetic inclusions on the microwave susceptibility"
IEEE Spec. Pub. Proc. Conf. Magnetism and Magnetic Materials, 91, 1956, p. 600

- (B9) G.P. Rodrigue, W.P. Wolf
"Preparation of polycrystalline ferrimagnetic garnet materials for microwave applications"
J. of Appl. Phys., Vol. 29, n° 1, 1958, p. 105-108

- (B10) D.C. Shotton
"Microwave effects of porosity in ferrites"
Proc. Brit. Ceram. Soc., 1964, 2, 117-128

- (B11) J. Nicolas
"Ferrites pour hyperfréquence"
Techniques de l'Ingénieur, 6-1977, E. 248

- (B12) P.E. Seiden, J.G. Grünberg
"Ferrimagnetic resonance line width in dense polycrystalline ferrites"
J. of Appl. Phys., 1963, Vol. 34, n° 6, p. 1696-1698

- (B13) G.P. Rodrigue, H. Meyer, R.V. Jones
"Resonance measurements in magnetic garnets"
J. of Appl. Phys., 1960, Vol. 31, 376s-382s

- (B14) J. Nicolas
"Microwave ferrites"
North-Holland Publishing Company, 1980, "Ferromagnetic Materials", Vol. 2, Chp. 4, p. 243-294

- (B15) R.E. Koelberer et C.E. Patton
"Temperature dependence of the effective linewidth in porous and fine grain polycrystalline yttrium iron garnet"
IEEE Trans. Magn., MAG 13, 5, 1230-2, 1977

- (B16) C. Borghese, R.L. Roveda
"Fine particles and fast relaxers influence on the magnetic RF threshold fields and losses in YIG"
J. Phys., 1971, 32, C1, 150-2

- (B17) D. Warin
 "Ferrites pour hyperfréquences"
 Techniques de l'Ingénieur, 12-1985, E.248.
- (B18) S. Geller
 "Iron-deficient YIG?"
 IEEE Trans. Magn., MAG 21, n° 4, p. 1321, 1985
- (B19) P.E. Seiden, C.F. Kooi et J.M. Katz
 "Microwave properties of non stoichiometric polycrystalline yttrium iron garnet"
 J. of Appl. Phys., 1960, Vol. 31, n° 7, p. 1291-1296
- (B20) L.G. Van Uitert, F.W. Swanekamp et S. Preziosi
 "Ferrimagnetic resonance line widths and phase distributions in sintered yttrium iron garnets"
 J. of Am. Ceram. Soc., Vol. 42, n° 10, p. 471-473
- (B21) H.J. Van Hook
 "Phase relations in the ternary system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-YFeO}_3$ "
 J. of Am. Ceram. Soc., 1962, 45, p. 162-165
- (B22) M. Guyot, T. Merceron et V. Cagan
 "Frequency dependent damping and stiffness of the domain walls in pure iron-deficient polycrystalline YIG"
 J. Phys., 16 (1983), p. 93-96
- (B23) M. Guyot, V. Cagan et T. Merceron
 "Reply to "iron-deficient YIG?""
 IEEE Trans. Magn., MAG 22, n° 2, p. 135, 1986
- (B24) B. Antonini, S. Lagomarsino, A. Paoletti, P. Paroli, R. Tappa, A. Tucciarone, F. Scarinci
 "Investigation of increasing Fe^{4+} concentrations in Ca-doped YIG films"
 IEEE Trans. Magn., MAG 14, n° 5, (1978)
- (B25) B. Antonini, S.L. Blank, S. Lagomarsino, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone
 "Stability and site occupancy of Fe^{4+} : a Ca-doped YIG films"
 IEEE Trans. Magn., MAG 17, n° 6, 1981
- (B26) Z. Simsa, Z.J. Simsova, P.E. Wigen, M. Pardavi-Horvath
 "Search for iron (4+) in YIG: calcium garnet films"
 J. Phys. Colloq., 1988 (C8. Proc. Int. Congr. Magn., 1988, Pt 2)

- (B27) M. Pardavi-Horvath, A. Thavendrarajah, P.E. Wigen, P. de Gasperis
 "Ferrimagnetism of diamagnetically substituted and charge uncompensated yttrium iron garnet"
 J. of Appl. Phys., 1988, 63
- (B28) S. Geller
 "Magnetic interactions and distribution of ions in the garnets"
 J. of Appl. Phys., 1960, n° 5, Suppl. to Vol. 31
- (B29) M.A. Gilleo, S. Geller
 "Magnetic and crystallographic properties of substituted yttrium iron garnet $3Y_2O_3$, xM_2O_3 , $(5-x)Fe_2O_3$ "
 Phys. Rev., 1958, 110
- (B30) E.E. Anderson, J.R. Cunningham, G.E. Mac Duffie, R.F. Stauder
 "Magnetic effects of indium and gallium substitutions in yttrium iron garnet"
 J. Phys. Soc. Japan, 17, 1962, Suppl. B-1
- (B31) P. Roeschmann
 "Kinetics of cation site exchange in mixed garnets"
 J. Phys. Chem. Solids, 1981, 42 (5)
- (B32) S. Geller, J.A. Cape, G.P. Espinosa, D.H. Leslie
 "Gallium substituted yttrium iron garnet"
 Phys. Rev., 1966, 148 (2)
- (B33) A. Rosencwaig
 "Localized canting model for substituted ferrimagnets.
 I - Singly substituted YIG systems"
 Can. J. Phys. 1970, 48, 2857-67
- (B34) Tekelec Microwave
 "Matériaux céramiques hyperfréquences"
 Vol. 1, "Ferrites", 1988
- (B35) R. Pauthenet
 "Les propriétés magnétiques des ferrites d'yttrium et de terres rares"
 Thèse Grenoble, 1958
- (B36) E.E. Anderson, J.R. Cunningham, G.E. Mac Duffin
 "Magnetic properties of the mixed garnets $(3-x)Y_2O_3 - xGd_2O_3, 5Fe_2O_3$ "
 Phys. Rev. , 1959, vol. 116, p. 624-5

Chapitre 2

Les méthodes expérimentales d'analyse

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes techniques employées pour caractériser nos matériaux. Nous détaillerons les techniques magnétiques ainsi que certaines techniques physico-chimiques.

II.1. Les méthodes physico-chimiques d'analyse

II.1.1. Techniques générales

- La diffractométrie des rayons X est utilisée pour évaluer la pureté des produits préparés, effectuer le dosage des phases et pour déterminer les paramètres de maille en utilisant dans ces deux derniers cas, l'alumine alpha comme étalon interne. Grâce à l'utilisation d'un diffractomètre muni d'un four, nous avons pu étudier certaines transformations intervenant lors des traitements thermiques. L'appareil utilisé est équipé d'une anticathode de cuivre (radiation $K\alpha_1$).
- La granulométrie par diffraction laser permet d'étudier la distribution de taille des particules dans une poudre. Les oxydes initiaux de la réaction entre solides ont été caractérisés par cette méthode.
- L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) est employée pour mettre en évidence les effets thermiques liés aux décompositions et aux cristallisations qui interviennent lors du traitement thermique des produits préparés par coprécipitation.
- L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les pertes de masse associées à la décomposition des gels.
- La méthode B.E.T. permet la mesure des surfaces spécifiques des différentes poudres élaborées.
- La technique de porosimétrie au mercure permet d'accéder au volume poreux et à la distribution de la porosité dans les échantillons comprimés avant et après frittage.
- La dilatométrie est utilisée pour caractériser l'aptitude au frittage des poudres.

II.1.2. Détermination des densités par pycnométrie à hélium

La pycnométrie à gaz est une technique très simple permettant de déterminer la densité d'échantillons aussi bien massifs que pulvérulents.

Le pycnomètre que nous utilisons est l'accupyc 1330 de Micromeritics:

L'appareil est constitué de deux cellules, l'une de mesure C_{mes} , l'autre d'expansion C_{exp} isolées l'une de l'autre par une électrovanne $\mathcal{V}_2$ (figure F1). L'introduction d'hélium dans le système s'opère par l'intermédiaire de l'électrovanne $\mathcal{V}_1$ et la remise à la pression atmosphérique par les vannes $\mathcal{V}_2$ et $\mathcal{V}_3$. Une jauge J permet l'évaluation de la pression à l'intérieur de la cellule de mesure.

Une expérimentation se déroule en deux étapes :

1. Calibration (détermination des volumes de la cellule de mesure et de celle d'expansion V_{cell} et V_{exp}).
2. Mesure du volume de l'échantillon.

Avant le début de la calibration ou de la mesure, les cellules contiennent toutes deux de l'hélium à la pression atmosphérique P_A .

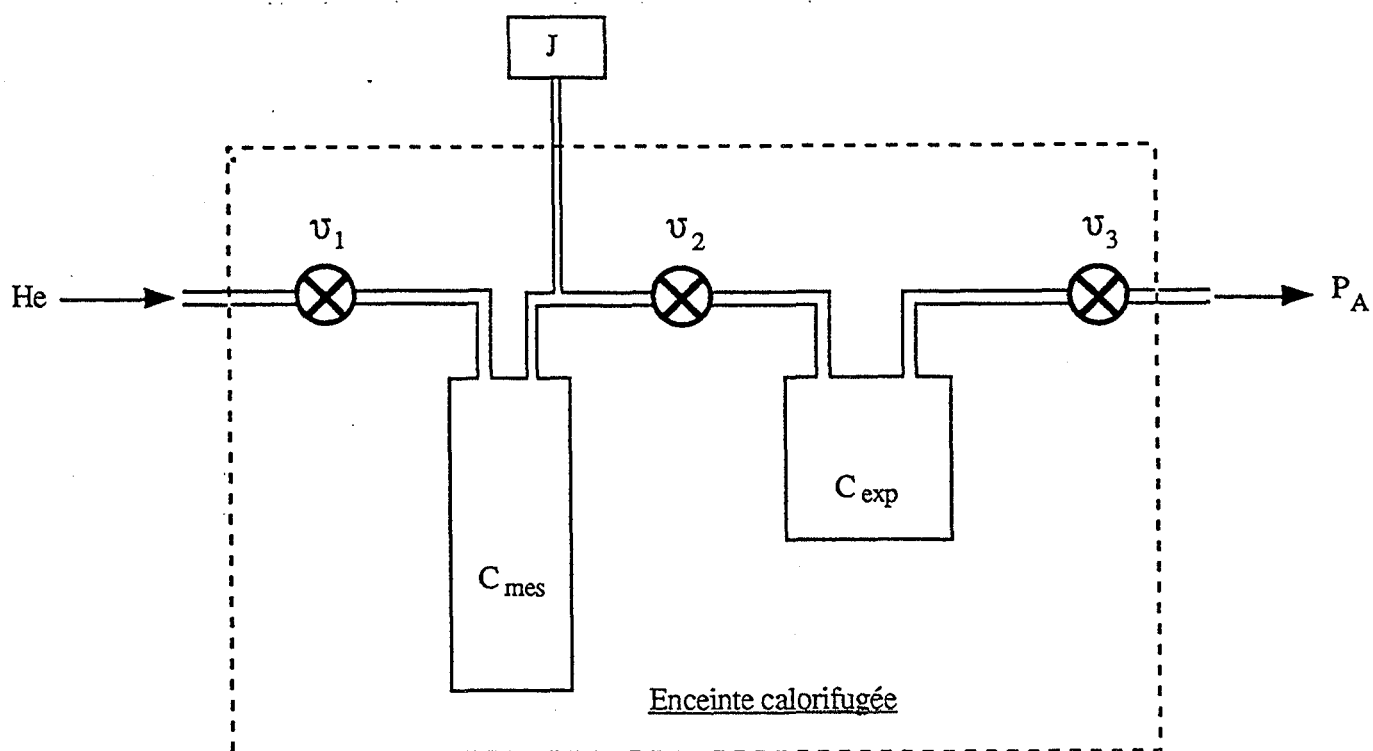


Figure F1 : Schéma du pycnomètre à hélium Accupyc 1330.

L'hélium est introduit dans la cellule de mesure jusqu'à une pression P_1 fixée par l'utilisateur (en général $135 \text{ kPa} + P_A$). Une fois cette pression atteinte, la vanne $\mathcal{V}_1$ se ferme automatiquement et lorsque l'équilibre de pression est atteint dans C_{mes} , la valeur de P_1 est enregistrée.

L'équilibre est estimé par le calculateur qui évalue à chaque instant la valeur de dP_1/dt . L'équilibre est supposé atteint dès que cette valeur est inférieure à une limite fixée par l'utilisateur (de 1 à 3 Pa/mn).

La vanne $\mathcal{V}_2$ est alors ouverte pour permettre la détente de l'hélium dans la cellule d'expansion. La nouvelle valeur P_2 de la pression est alors mesurée à l'équilibre. Nous avons :

$$P_A V_{\text{exp}} + P_1 V_{\text{cell}} = P_2 (V_{\text{exp}} + V_{\text{cell}}) \quad (\text{II.1.})$$

En fin de mesure, les cellules de mesure et d'expansion sont remises à la pression atmosphérique par ouverture automatique des vannes $\mathcal{V}_2$ et $\mathcal{V}_3$. Le zéro est effectué après obtention de l'équilibre de pression.

La deuxième équation permettant de résoudre le système est obtenue en effectuant une nouvelle mesure dont le protocole est identique en plaçant, cette fois-ci, des billes d'acier de volume connu V_{cal} dans la cellule de mesure.

En mesurant les nouvelles valeurs P'_1 et P'_2 des pressions, il vient :

$$P_A V_{\text{exp}} + P'_1 (V_{\text{cell}} - V_{\text{cal}}) = P'_2 (V_{\text{cell}} - V_{\text{cal}} + V_{\text{exp}}) \quad (\text{II.2.})$$

Les valeurs de pressions mesurées par l'appareil sont des valeurs relatives notées P_{1g} , P_{2g} , P'_{1g} et P'_{2g} avec :

$$P_{ig}^{(')} = P_i^{(')} - P_A$$

Les volumes des cellules sont donnés par les relations suivantes :

$$V_{\text{cell}} = \frac{V_{\text{cal}} (P'_{1g} - P'_{2g})}{(P'_{1g} - P'_{2g}) - P'_{2g} \left(\frac{P_{1g} - P_{2g}}{P_{2g}} \right)} \quad (\text{II.3.})$$

et :

$$V_{\text{exp}} = \frac{V_{\text{cal}} (P'_{1g} - P'_{2g})}{P_{2g} \left(\frac{P'_{1g} - P'_{2g}}{P_{1g} - P_{2g}} \right) - P'_{2g}} \quad (\text{II.4.})$$

Une fois la calibration effectuée, la mesure du volume de l'échantillon est réalisée en introduisant celui-ci dans la cellule de mesure et en répétant les opérations précédentes.

$$P_A V_{\text{exp}} + P_1^x (V_{\text{cell}} - V_x) = P_2^x (V_{\text{exp}} + V_{\text{cell}} - V_x) \quad (\text{II.5.})$$

$$V_x = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_{1g}^x}{P_{2g}^x} - 1} \quad (\text{II.6.})$$

en utilisant, comme précédemment, les notations :

$$P_{1g}^x = P_1^x - P_A$$

et :

$$P_{2g}^x = P_2^x - P_A$$

Nous disposons ainsi d'une technique qui permet la mesure de la porosité fermée pour un fritté ou de la densité pour une poudre.

Le gaz utilisé est l'hélium qui ne s'adsorbe pas à l'ambiante.

Afin de ne pas perturber la mesure par le dégazage de l'échantillon dans l'appareil, les matériaux analysés sont au préalable dégazés par étuvage et refroidis en dessiccateur sous vide.

Enfin, les valeurs finalement obtenues résultent d'une moyenne effectuée sur dix mesures afin d'en réduire l'incertitude. Nous obtenons ainsi des incertitudes inférieures à 0,2 % sur la valeur de la densité pour des échantillons de grenat de fer et d'yttrium d'environ 1 g.

II.1.3. L'analyse thermomagnétique (A.T.M.)

Cette technique a été développée par F. Ropital pour suivre des réactions entre solides sans départ de gaz par mesure de la susceptibilité magnétique globale de l'échantillon (B1). Cette technique exploite la méthode de Faraday dont nous allons rappeler le principe (B2).

Tout échantillon d'aimantation $\vec{M}$, de masse m et de susceptibilité massique χ , placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ non homogène, subit alors une force $\vec{F}$ telle que :

$$\vec{F} = \overrightarrow{\text{grad}} (\vec{M} \cdot \vec{H}) \quad (\text{II.7.})$$

Puisque $\vec{M} = m \chi \vec{H}$, alors :

$$\vec{F} = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x} \vec{x} \quad (\text{II.8.})$$

où $\vec{x}$ est le vecteur unitaire de l'axe x' O x et lorsque la valeur du champ H (dirigé suivant l'axe y' O y) ne dépend que de la variable x (figure F2).

En choisissant un aimant dont les pièces polaires adoptent un profil particulier dit de "Weiss" (hyperpole), nous obtenons alors l'existence dans l'entrefer d'un petit volume dans lequel le produit $H (\partial H / \partial x)$ est uniforme (figure F2).

La force s'exerçant sur un échantillon situé dans cette région de l'entrefer est proportionnelle à la susceptibilité massique globale de l'échantillon et peut être mesurée à l'aide d'une microbalance. En adaptant, dans l'entrefer, un four à bobinage non inductif, nous pouvons effectuer cette mesure à différentes températures. L'appareillage complet est représenté sur la figure F3.

Nous pouvons ainsi déterminer les températures de Curie des matériaux élaborés.

La température de Curie correspond en effet à la disparition de l'ordre magnétique à longue distance. A cette température, le YIG passe de l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique, ce qui se traduit par une variation importante de l'aimantation spécifique dont la valeur est divisée par 10^4 à 10^5 (B2).

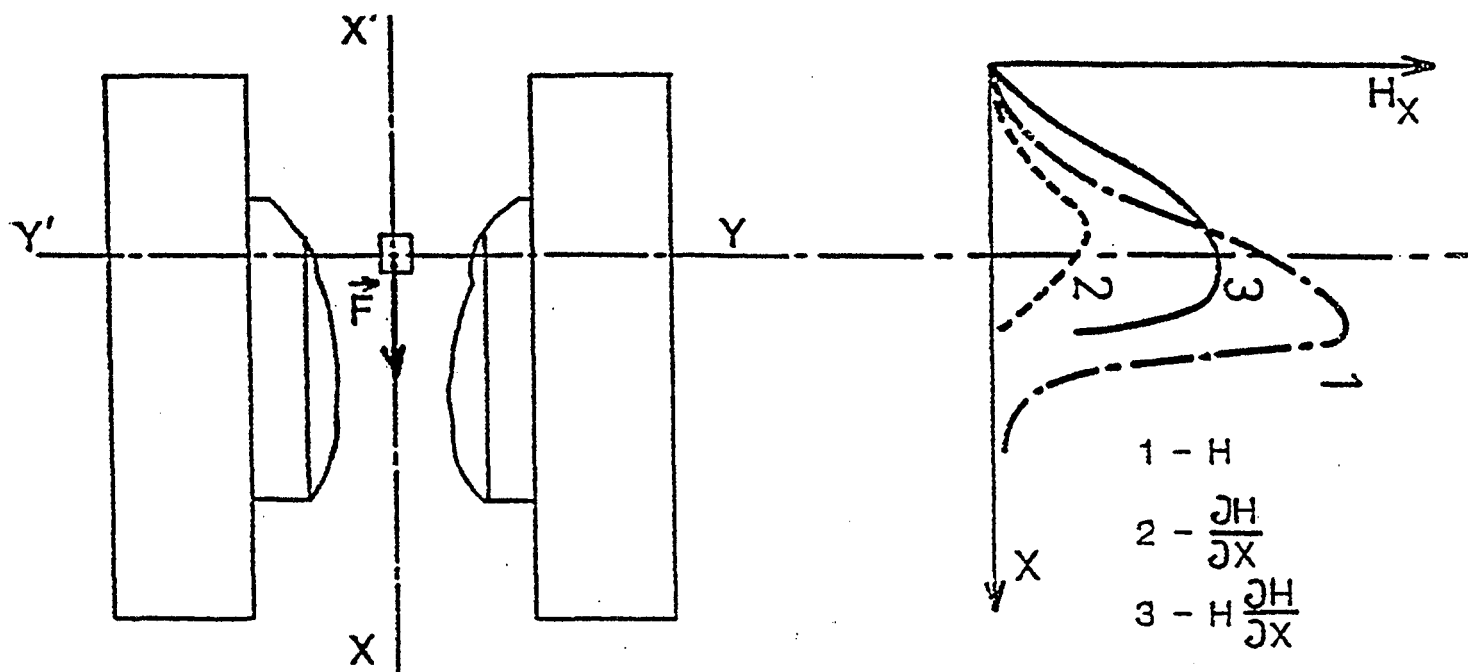


Figure F2 : Schéma des pièces polaires de l'électro-aimant. Allure des variations de H , $\frac{\partial H}{\partial x}$ et $H \frac{\partial H}{\partial x}$ en fonction de x .

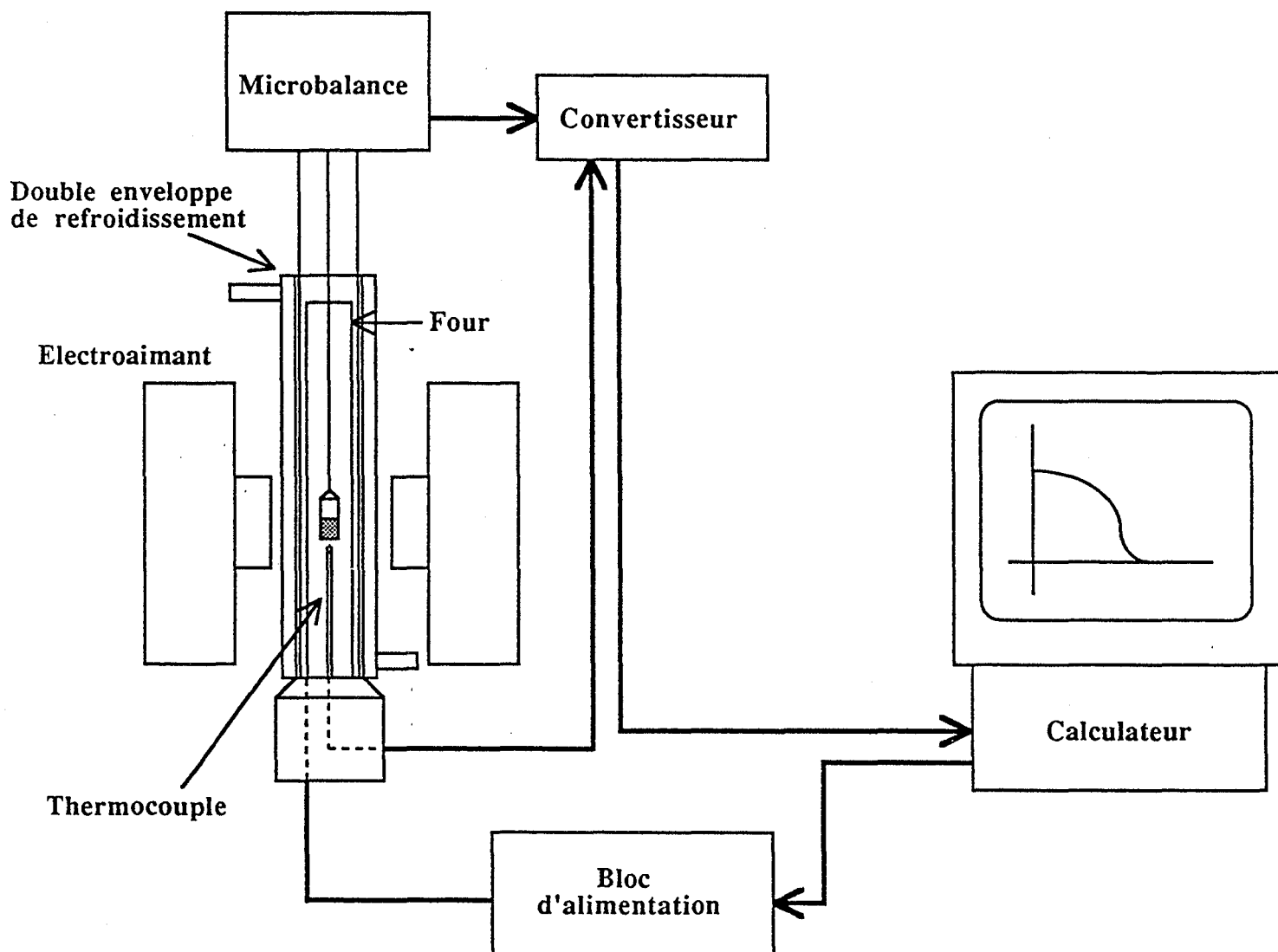


Figure F3 : Schéma de l'appareil d'analyse thermomagnétique.

En effectuant la mesure du signal en fonction de la température, nous obtenons des courbes dont l'allure peut être décrite par la figure F4.

Plusieurs définitions existent pour la détermination de la température de Curie (B2). Nous choisissons de prendre le point d'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la courbe et l'axe des abscisses (figure F4).

T_c présente un hystérésis (B2) et nous avons choisi d'effectuer la mesure à température croissante.

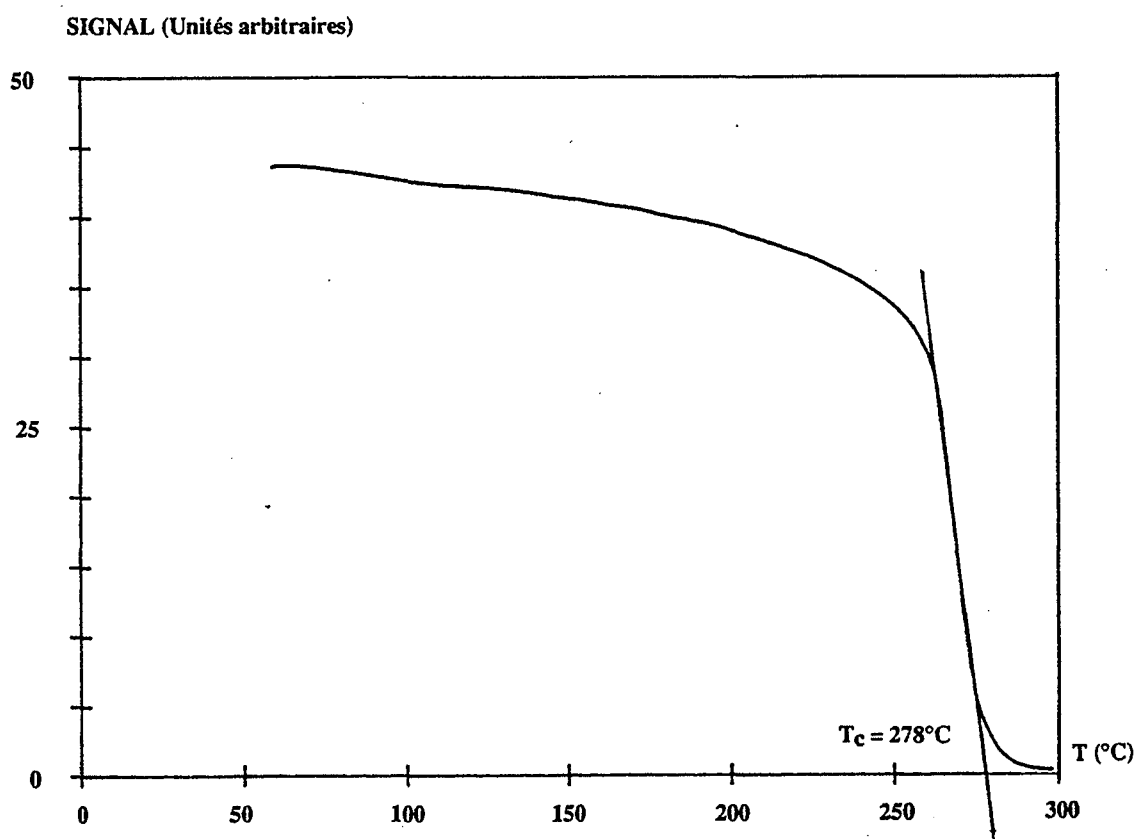


Figure F4 : Allure des courbes d'analyse thermomagnétique (YIG).

L'ensemble des expérimentations est réalisé dans les conditions suivantes :

- Montée en température de 30 à 350°C à une vitesse de 4°C/mn à la pression atmosphérique sous air.

- La valeur de l'induction B utilisée ($B = \mu_0 H$) est d'environ 10^{-2} T, soit une valeur de B (dB/dx) = $1,2 \cdot 10^{-7}$ T²/m, valeur que l'on obtient en faisant passer dans l'électro-aimant un courant d'intensité $I = 1$ A (pour des valeurs supérieures de B, l'échantillon est attiré par l'aimant et vient se coller sur la paroi du four).

II.1.4. L'analyse calorimétrique différentielle (A.C.D.)

L'analyse thermique, largement utilisée dans le domaine de la physico-chimie, permet de mettre en évidence et d'étudier un grand nombre de transformations par évaluation de l'effet thermique qui les accompagne. Plusieurs méthodes sont envisageables pour caractériser cet effet :

- mesure de la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence ne subissant pas de transformation (Analyse Thermique Différentielle),
- mesure de la puissance thermique échangée par conduction entre la cellule contenant l'échantillon et l'enceinte extérieure (Calorimétrie à Flux Thermique).

Un calorimètre différentiel à flux thermique comme celui que nous utilisons est schématisé sur la figure F5. Nous pouvons rappeler succinctement son fonctionnement.

Comme le montre le schéma de la figure F5, le dispositif expérimental comprend deux compartiments cylindriques disposés symétriquement par rapport à l'axe du four dans lequel ils sont placés. Sur une longueur de 20 mm, les parois des deux compartiments sont enveloppées par les fluxmètres constitués d'un grand nombre de couples thermoélectriques, ce qui permet à la fois d'augmenter la sensibilité du dispositif et d'envelopper l'intégralité de l'échantillon.

La cellule de référence, le plus souvent une cellule vide, et la cellule contenant l'échantillon à analyser sont alors placées dans leurs compartiments respectifs. Le mode différentiel permet de limiter l'inconvénient lié à l'existence d'une différence de température parasite entre la cellule et l'enceinte. Celle-ci provient de ce que la température de la cellule suit l'évolution de celle du four avec un certain retard même en l'absence de toute transformation (B3). Les expressions des puissances échangées $\mathcal{P}_E$ et $\mathcal{P}_R$ entre la cellule contenant l'échantillon et le bloc calorimétrique d'une part, et entre la cellule de référence et le même bloc calorimétrique d'autre part, s'écrivent :

$$\mathcal{P}_E = \frac{dQ}{dt} - C_E \frac{dT_E}{dt} \quad (\text{II.9.})$$

$$\mathcal{P}_R = -C_R \frac{dT_R}{dt} \quad (\text{II.10.})$$

Dans l'expression (II.9.), dQ/dt représente la quantité de chaleur fournie par unité de temps par une éventuelle transformation se produisant dans la cellule contenant l'échantillon.

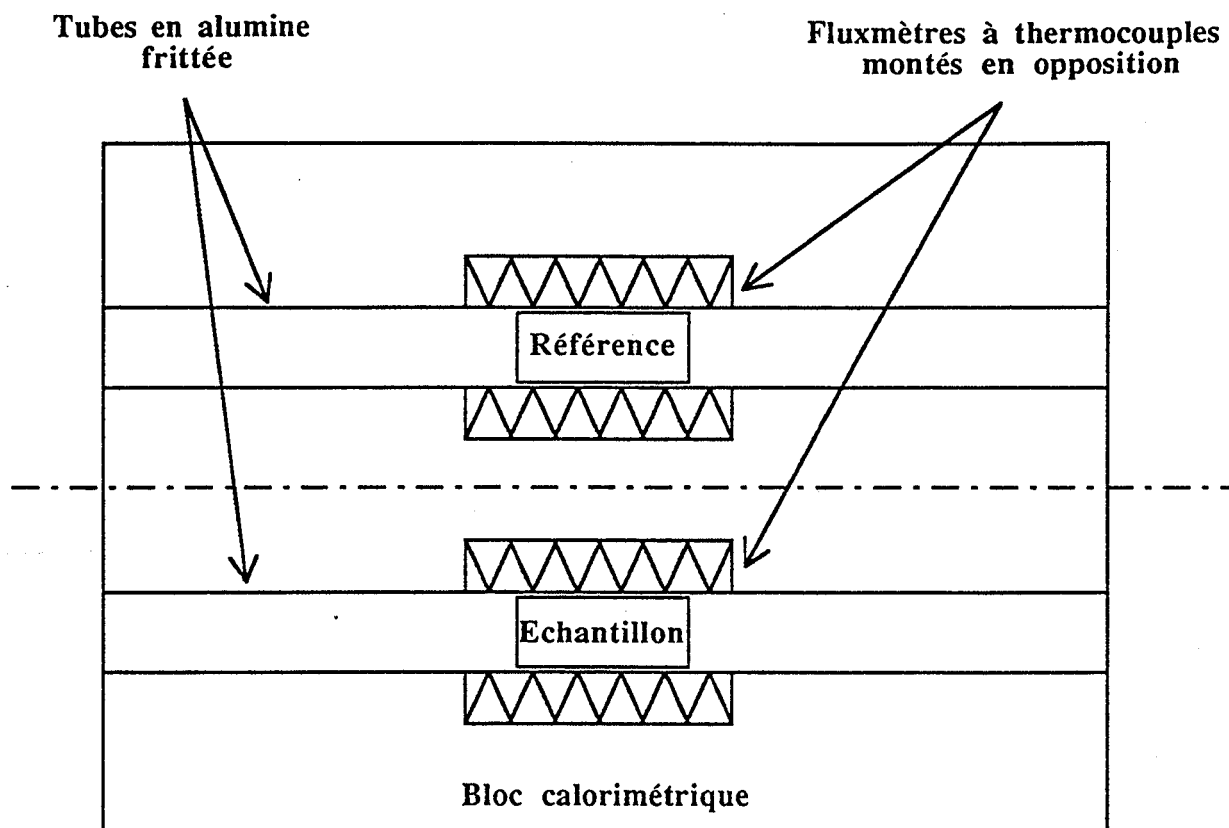


Figure F5 : Schéma du bloc calorimétrique de l'appareil d'A.C.D.

Nous obtenons alors, par différence :

$$\Delta \mathcal{P} = \mathcal{P}_E - \mathcal{P}_R = \frac{dQ}{dt} - C_E \frac{dT_E}{dt} + C_R \frac{dT_R}{dt} \quad (\text{II.11.})$$

Si nous considérons que la référence est constituée d'une cellule vide de capacité calorifique C_0 et identique à la cellule contenant l'échantillon de capacité calorifique C_x , l'expression (II.11.) devient :

$$\Delta \mathcal{P} = \frac{dQ}{dt} - C_0 \frac{d(\Delta T)}{dt} - C_x \frac{dT_E}{dt} \quad (\text{II.12.})$$

avec $\Delta T = T_E - T_R$.

En l'absence de toute thermogénèse, cette relation s'écrit :

$$\Delta \mathcal{P} = -C_0 \frac{d(\Delta T)}{dt} - C_x \frac{dT_E}{dt}$$

Si les deux cellules de mesure et de référence sont vides, nous obtenons :

$$\Delta \mathcal{P} = -C_0 \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (\text{II.13.})$$

En travaillant dans les mêmes conditions, puisqu'aucune thermogénèse n'intervient et avec de faibles vitesses d'échauffement, ce terme reste identique à celui de l'expression précédente.

Ceci montre qu'en réalisant deux expérimentations successives :

- la première avec les deux cellules vides et à faible vitesse de montée en température (essai "blanc"),
- La deuxième avec une cellule vide en référence et une cellule contenant l'échantillon dans le compartiment mesure et dans les mêmes conditions opératoires que l'essai "blanc" (atmosphère, vitesse d'échauffement, ...),

il est possible, en calculant la différence des deux courbes $\Delta \mathcal{P} = f(T)$ obtenues, d'avoir :

$$\Delta \mathcal{P} = -C_x \frac{dT_E}{dt} = -C_x v \quad (\text{II.14.})$$

v étant la vitesse d'échauffement.

D'où :

$$C_x = \frac{-\Delta \mathcal{P}}{v} \quad (\text{II.15.})$$

Cette technique permet donc de suivre l'évolution de la capacité calorifique C_p en fonction de la température pour un matériau ne subissant pas de transformation susceptible de créer ou consommer de la chaleur. Il est donc possible de déterminer la température de Curie des solides élaborés.

En effet, les transitions d'ordre ferromagnétiques sont des transformations du second ordre (B4), c'est-à-dire que pour une telle transformation, toutes les dérivées premières de l'enthalpie libre par rapport aux variables d'état sont continues alors que l'une au moins des dérivées secondes est discontinue.

Cette transformation ne s'accompagne d'aucun effet thermique (puisque l'entropie molaire est continue, il n'y a pas de chaleur latente de transformation), mais il existe une discontinuité de la chaleur spécifique C_p .

Les expérimentations sont réalisées sur un calorimètre TGDSC 111 de Sétaram, le four étant disposé horizontalement. Les cellules employées sont en aluminium et la vitesse d'échauffement est fixée à 3°C/mn sous air.

Nous obtenons alors des courbes semblables à celle de la figure F6 sur lesquelles nous pouvons déterminer la température de Curie qui correspond au maximum du C_p (sommet du pic). Cette mesure, comme pour l'A.T.M., est effectuée en montée de température.

Une méthode similaire utilisant un appareil d'analyse thermique différentielle a déjà été employée par certains auteurs pour la détermination des températures de Curie dans les cas des orthoferrites (B5, B6, B7) et des grenats de terre rare (B8).

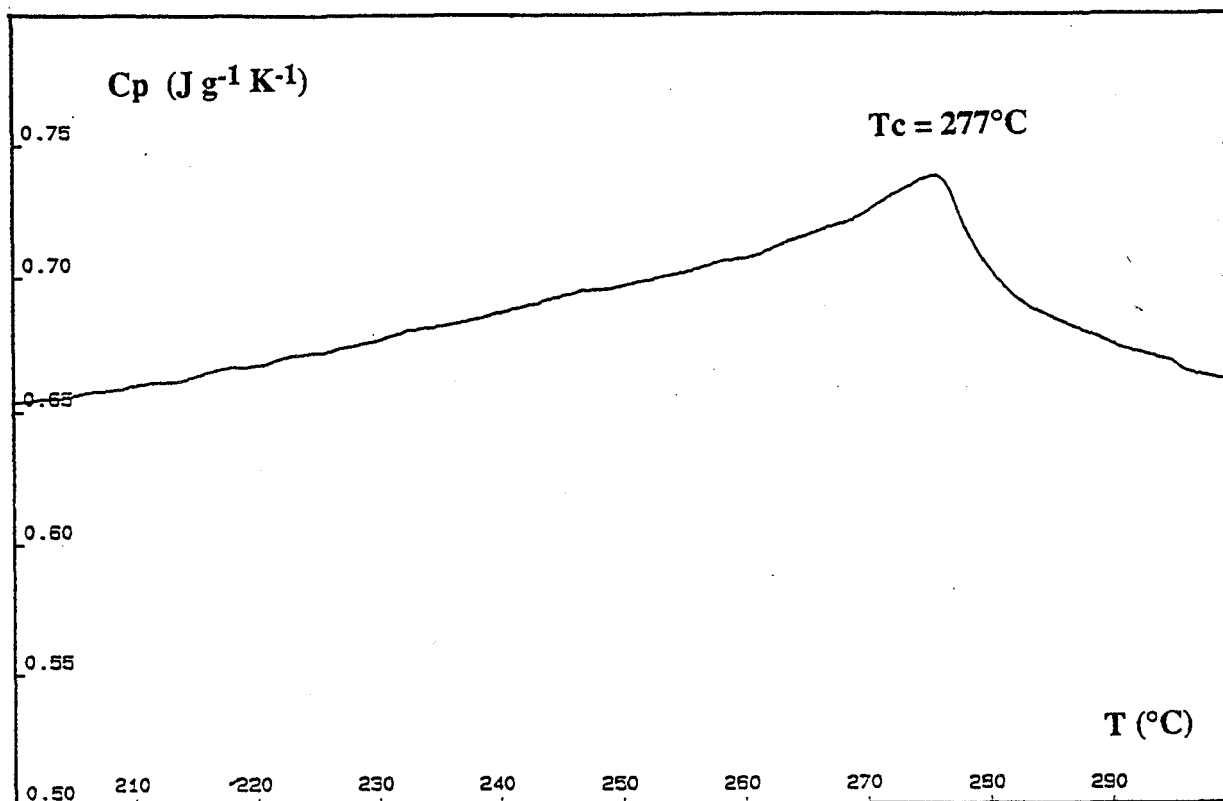


Figure F6 : Courbe $C_p = f(T)$ pour le YIG.

II.2. Les méthodes magnétiques de caractérisation

Nous présentons, dans cette partie, les quelques méthodes qui ont été employées pour déterminer, sur les produits élaborés, la largeur de raie de gyrorésonance ΔH et l'aimantation à saturation M_s .

Ces mesures sont effectuées grâce à Monsieur P. Filhol de l'entreprise Tekelec Composants.

II.2.1. Mesure de l'aimantation à saturation M_s

Cette mesure est effectuée à la température ambiante par la méthode de Weiss dont nous rappelons brièvement le principe (B2).

Considérons un composé magnétique d'aimantation spécifique σ , de masse m , placé au centre d'un système de bobines et soumis à un champ magnétique H par l'intermédiaire d'un électro-aimant : le flux de ce dipôle au travers de la bobine est $\phi = NSm\sigma H$, N étant le nombre de spires et S la surface de chaque spire.

Si le dipôle est retiré hors des bobines à une distance telle que $\phi = 0$ après un temps dt , la quantité d'électricité $dq = idt$ induite dans la bobine est alors :

$$dq = NSm\sigma H \quad (\text{II.16.})$$

d'où :

$$\sigma = \frac{dq}{NsmH} \quad (\text{II.17.})$$

La mesure de dq sur un intégrateur permet alors de déterminer la valeur de σ .

Un montage expérimental semblable à celui de la figure F7 est utilisé, la valeur du champ magnétique délivré par l'électro-aimant étant de 640 kA/m. La variation de flux est alors lue sur un intégrateur avec une précision de $\pm 1 \%$.

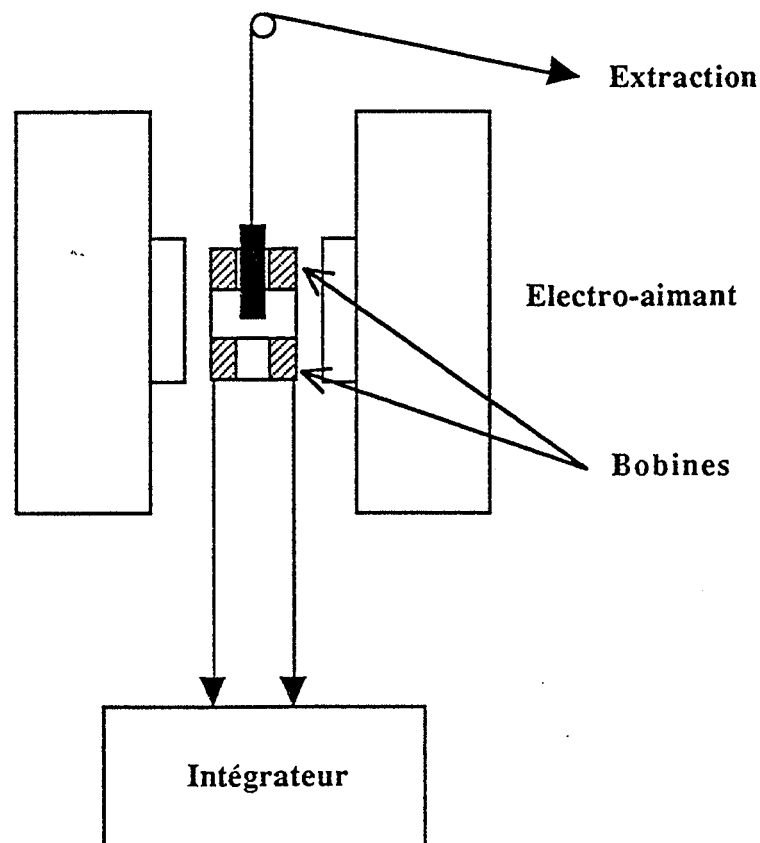


Figure F7 : Schéma de l'appareil de mesure de M_s par la méthode de Weiss.

II.2.2. Mesure des largeurs de raie de résonance ferrimagnétique ΔH

La mesure des largeurs de raie de résonance ΔH , ΔH_{eff} et ΔH_k est réalisée par des méthodes de perturbation analogues à celle développée dans un spectromètre de résonance paramagnétique électronique.

Cette méthode consiste à mesurer la puissance absorbée par une sphère de matériau ferrite placée à l'intérieur d'une cavité résonante. La largeur de raie ΔH est alors définie par la différence entre les deux valeurs de champ magnétique pour lesquelles la puissance absorbée par le matériau est la moitié de l'absorption maximale (B9). Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la figure F8.

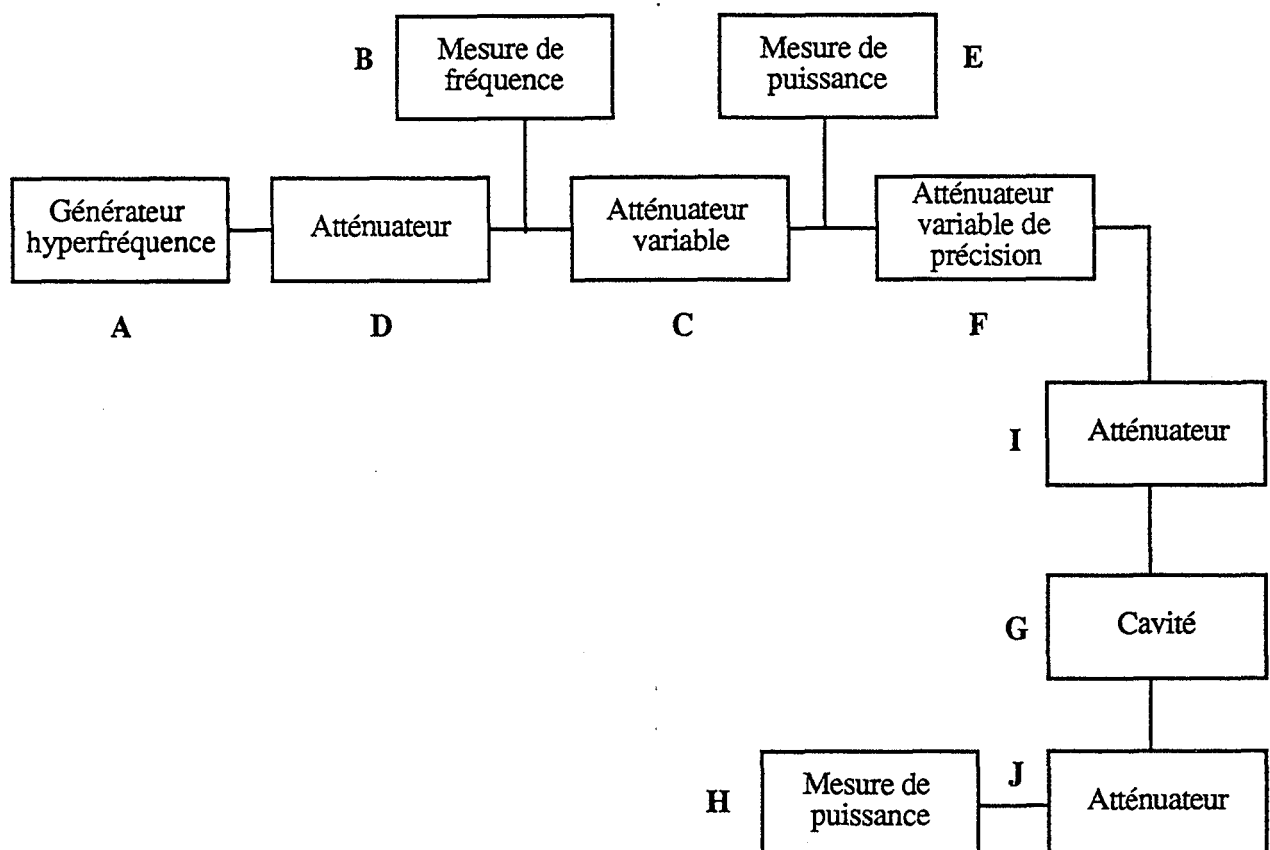


Figure F8 : Schéma de l'appareil de mesure de ΔH .

Une mesure se déroule de la manière suivante : la fréquence du signal fourni par le générateur et mesurée en B est réglée à la valeur désirée (9,3 GHz) et la cavité (vide) est alors accordée pour obtenir une transmission maximale. L'atténuation due à l'atténuateur de précision F est réglée sur une valeur α_0 .

La puissance du signal d'entrée mesurée en E est maintenue constante pendant la mesure grâce à l'atténuateur C.

Le niveau de sortie est alors pris comme valeur de référence.

La bille ($\varnothing = 1$ mm) est alors introduite dans la cavité et le champ magnétique appliqué est réglé de manière à avoir une absorption maximale (résonance).

La valeur de référence pour la puissance de sortie est obtenue pour un réglage α_r de l'atténuateur F. Il faut alors calculer $\alpha_{1/2}$ tel que :

$$\alpha_{1/2} = \alpha_0 + 10 \log 2 - 10 \log \left(10 \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_r}{10} \right) + 1 \right)$$

et régler l'atténuateur F sur cette valeur qui correspond à une puissance absorbée égale à la moitié de celle obtenue à la résonance.

Nous obtenons alors :

$$\Delta H = |H_2 - H_1|$$

H_1 et H_2 étant les valeurs du champ magnétique pour lesquelles la puissance de sortie est égale à la valeur de référence pour $\alpha = \alpha_{1/2}$.

A l'ambiante, l'incertitude sur les mesures est de 2 %. L'appareil utilisé fonctionne en mode TE₁₀₆ à une fréquence de 9,3 GHz.

Bibliographie

- (B1) F. Ropital
Thèse
Saint-Etienne, 1984
- (B2) J.C. Bernier, P. Poix
"La magnétochimie : II. L'appareillage"
L'actualité chimique, 1978, (3)
- (B3) M. Brun, P. Claudy
"Microcalorimétrie"
Techniques de l'ingénieur
Analyse Chimique et Caractérisation, p. 1200, 1983
- (B4) J. Gilbert
"Cours de thermodynamique"
Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1967
- (B5) D. Treves
"Magnetic studies of some orthoferrites"
Phys. Rev., 1962, (125)
- (B6) M. Eibschuetz, G. Gorodetsky, S. Shtrikian, D. Treves
"Differential thermal analysis and Mössbauer studies of rare earth orthoferrites"
J. Appl. Phys., 1964, (35, Pt. 2
- (B7) D. Treves
"Studies on orthoferrites at the Weizmann institute of science"
J. Appl. Phys., 1965, (36) Pt. 2
- (B8) A. Aharoni, E.H. Frei, Z. Scheidlinger, M. Schieber
"Curie temperature of some garnet by the differential thermal analysis technique"
J. Appl. Phys., 1961, Vol. 32, n° 10
- (B9) Commission électronique internationale
"Méthodes de mesure des propriétés des matériaux gyromagnétiques destinés aux applications hyperfréquence"
Publication 556, 1982.

Chapitre 3

Elaboration du grenat de fer et d'yttrium par la voie céramique classique

La méthode la plus répandue pour la synthèse du grenat de fer et d'yttrium consiste à faire réagir les oxydes Y_2O_3 et Fe_2O_3 . Le YIG ainsi obtenu est ensuite fritté pour réaliser des pièces polycristallines.

Cette méthode est utilisée à l'échelle industrielle et constitue donc en quelque sorte notre référence dans le cadre de cette étude.

A ce titre, il est utile de réaliser une étude plus approfondie de ce procédé afin de pouvoir en évaluer les avantages et les inconvénients.

Après une courte étude bibliographique, nous présentons quelques résultats relatifs à la réaction entre oxydes. Cette étude nous permet de fixer "grossièrement" les conditions de préparation et d'identifier les quelques paramètres sur lesquels agir pour améliorer la densification.

III.1. Rappels bibliographiques

La méthode d'élaboration par la voie "céramique" est basée sur la réaction entre oxydes de fer et d'yttrium à l'état solide dont l'équation bilan peut s'écrire :



Cette transformation s'effectue en deux étapes (R.2.) et (R.3.) liées à l'existence d'un intermédiaire de réaction : la perovskite de fer et d'yttrium (YIP) $YFeO_3$.



Les valeurs des températures correspondant à la formation du YIP par la réaction (R.2.) et du YIG par la réaction (R.3.) diffèrent d'une manière importante selon l'auteur (B1, B2, B3). Les valeurs rapportées varient en effet de 600°C à 900°C pour la réaction (R.2.) et de 700°C à 1100°C pour la réaction (R.3.).

Quelques auteurs ont en outre étudié les mécanismes de ces deux réactions en faisant réagir l'une sur l'autre des pastilles frittées de Y_2O_3 et Fe_2O_3 (B1, B4). Les résultats obtenus se rejoignent et montrent que les processus de formation de $YFeO_3$ et de $Y_3Fe_5O_{12}$ sont contrôlés par la diffusion des ions Fe^{3+} beaucoup plus mobiles que les ions Y^{3+} . Ceci se traduit notamment par la croissance épitaxiale du YIP sur Y_2O_3 et du YIG sur la perovskite alors que l'interface Fe_2O_3/YIG reste très fragile.

Dans le cas des poudres, il faut prendre en compte la réaction entre le YIG formé et l'oxyde d'yttrium (B1).



Il existe quelques variantes à ce procédé qui consistent à élaborer le grenat de fer et d'yttrium à partir d'autres oxydes que Y_2O_3 et Fe_2O_3 . Les mélanges $(3YFeO_3 + Fe_2O_3)$ (B5) et $(10Fe_3O_4 + 9Y_2O_3)$ (B2) ont été étudiés.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour étudier les réactions mises en jeu. En plus des techniques classiques (spectrométrie Infrarouge (B6), diffractométrie des rayons X (B2)), nous pouvons signaler l'existence de méthodes plus originales telles que l'analyse thermomagnétique (B7) ou la spectrométrie Mössbauer (B8, B9) qui permettent d'étudier la formation des phases ferrimagnétiques.

Pour l'étude de la densification, une grande partie des travaux effectués concerne l'amélioration du frittage proprement dit par l'utilisation du frittage sous charge (B10, B11, B12). Young et al. cependant ont étudié l'influence de la composition de la poudre sur l'aptitude à la densification et sur la microstructure du matériau fritté (B5). Ils semblent avoir montré qu'un mélange $(3YFeO_3 + Fe_2O_3)$ peut mieux qu'un grenat pur permettre l'obtention des pièces de densité élevée.

Enfin, parmi les nombreux articles consacrés à l'étude des grenats substitués, quelques uns concernent les conditions de préparation du YIG substitué par l'aluminium (YAIG) qui nous intéresse plus particulièrement. Nous pouvons signaler la possibilité d'élaborer des matériaux de formule $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ en deux étapes. La première consiste à faire réagir l'oxyde de fer et l'alumine pour former un oxyde mixte de fer et d'aluminium $Al_{(2x/5)}Fe_{(2-2x/5)}O_3$ que l'on fait réagir avec l'oxyde d'yttrium (B13).

Afin de situer notre étude vis-à-vis de tous ces travaux, il est nécessaire de fixer les conditions dans lesquelles nous opérons.

- Nous utilisons les réactifs les plus courants pour cette méthode de synthèse à savoir l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et l'oxyde ferrique Fe_2O_3 qui sont notamment employés au niveau industriel.

- Le procédé que nous utilisons pour réaliser la synthèse d'un grenat substitué par l'aluminium est exactement le même que pour le YIG pur, à savoir préfrittage direct du mélange de tous les oxydes ($Y_2O_3 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$)
- L'amélioration de la densification n'est réalisée que par l'ajustement des paramètres de la synthèse des poudres.

III.2. Etude de la réaction entre solides

III.2.1. Les réactifs

Les réactifs que nous utilisons sont des poudres commerciales d'hématite αFe_2O_3 Merck et d'oxyde d'yttrium Aldrich. Nous avons recensé dans les tableaux des figures (F1) et (F2) les différentes impuretés présentes dans ces oxydes et nous remarquons particulièrement la grande pureté de Y_2O_3 qui ne contient pas d'autre élément terre rare en quantité détectable (analyse I.C.P.).

Ces poudres peuvent être caractérisées au niveau structural (D.R.X.) et au niveau textural (granulométrie, surface spécifique, microscopie).

L'oxyde ferrique αFe_2O_3 est de structure rhomboédrique (figure F3) (B14). C'est la forme stable de l'oxyde de fer trivalent anhydre (B15). Ce composé ne subit donc aucune transformation polymorphique. Par contre, à partir de $800^\circ C$ sous air, l'oxyde subit une légère perte d'oxygène qui s'accélère pour des températures supérieures. Cela conduit dans un premier temps à une solution solide contenant des ions Fe^{2+} puis à la formation de la phase magnétite Fe_3O_4 (B15).

Cette décomposition est bien entendu étroitement liée à la pression partielle d'oxygène qui règne au-dessus de l'oxyde pendant le traitement thermique et si sous air la formation de la magnétite est réalisée dès $1380^\circ C$ (B16, B17), elle n'intervient pas avant $1459^\circ C$ sous atmosphère d'oxygène pur (B17). Le densité cristallographique de αFe_2O_3 est de 5.27 g.cm^{-3} (B14). L'hématite est douée d'un faible ferromagnétisme et son point de Curie se situe à $675^\circ C$ (B15).

Impuretés	Teneur (% massique)
Cl	< 0,01
SO ₄	< 0,01
N	< 0,005
Si O ₂	< 0,005
Ni	< 0,002
Mn	< 0,005
Zn	< 0,005
Mg	< 0,03
Ca	< 0,05

Figure F1 : Impuretés présentes dans l'oxyde de fer.

Impureté	Teneur (ppm)
Terres rares	non détectées
Co	6
Ca	0,4

Figure F2 : Impuretés présentes dans l'oxyde d'yttrium.

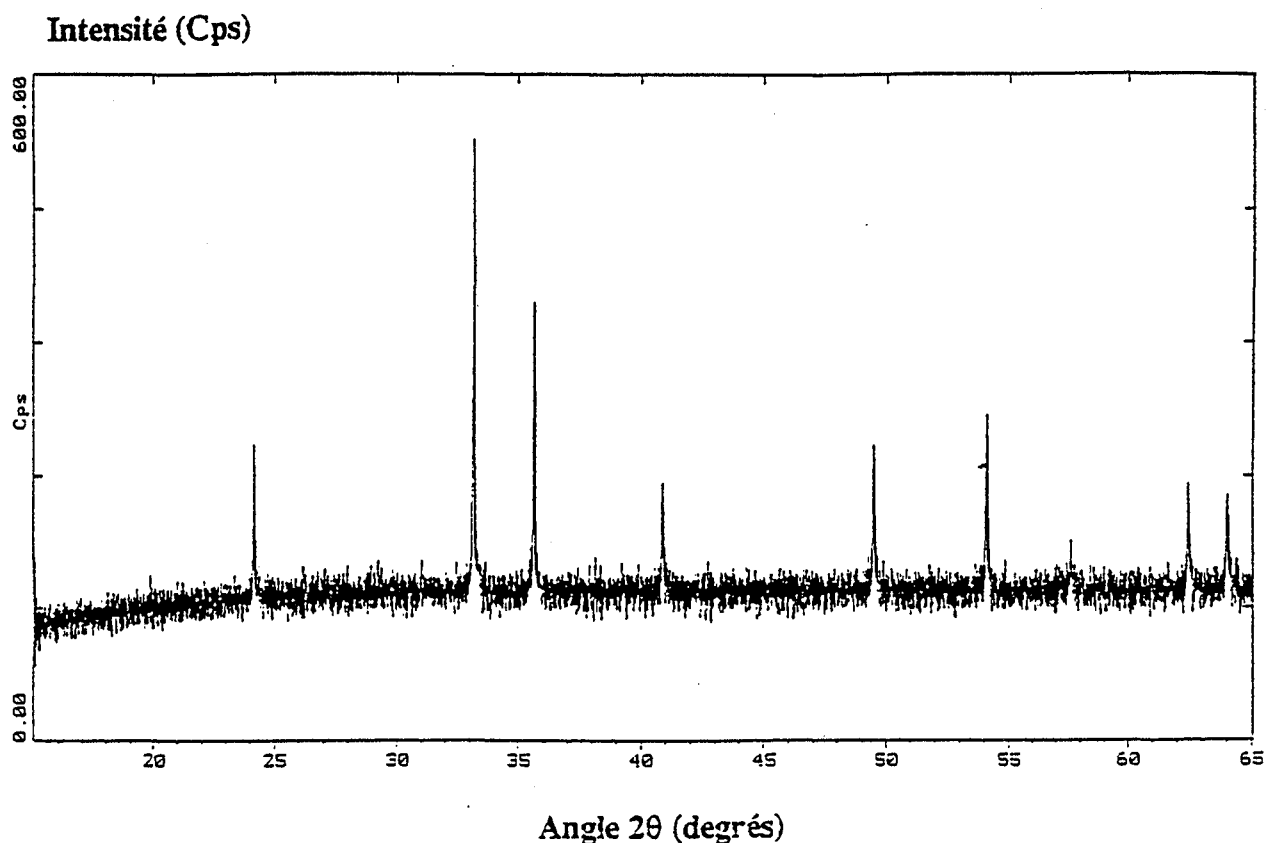


Figure F3 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La faiblesse du ferromagnétisme de Fe_2O_3 est pour nous un inconvénient car il est alors impossible d'étudier cet oxyde par analyse calorimétrique différentielle qui n'est pas assez sensible. De même, l'emploi de l'analyse thermomagnétique est infructueuse à cause des champs faibles que l'on utilise pour étudier le grenat.

L'oxyde d'yttrium possède une seule variété polymorphique qui est cubique (B18, B19) jusqu'à la température de fusion qui est de 2410°C (B19). Le diffractogramme de l'oxyde d'yttrium (figure F4) a un bruit de fond beaucoup plus faible que celui de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour lequel intervient la fluorescence du fer (anti-cathode de cuivre). La densité cristallographique est de 5.03 g.cm^{-3} .

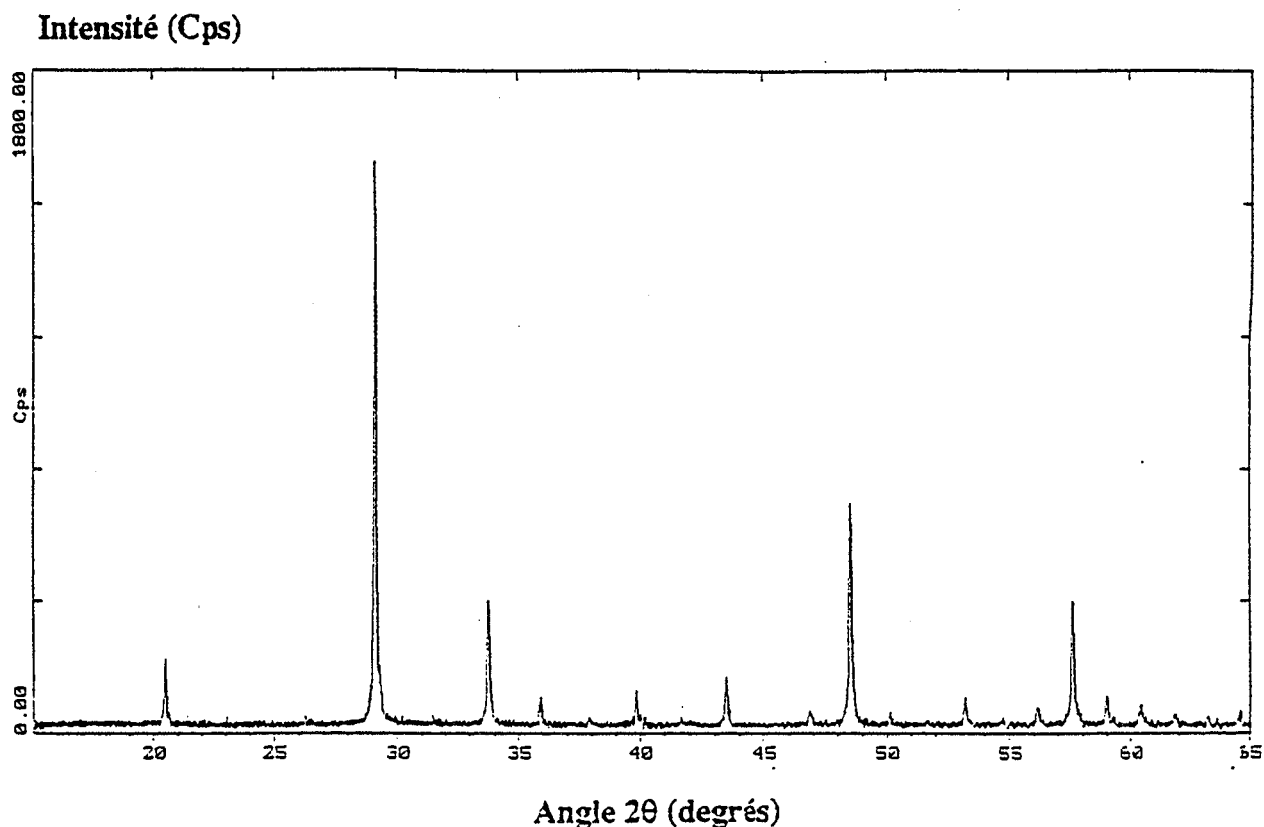


Figure F4 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de Y_2O_3 .

L'analyse granulométrique (figures F5a et F5b) montre dans les deux cas des distributions larges pour la taille des particules.

Les figures F6a et F6b représentent les images obtenues sur ces poudres par microscopie électronique à balayage. On peut remarquer sur ces photographies que les grains d'oxyde d'yttrium sont à la fois beaucoup plus fins et beaucoup plus agglomérés que les grains d'oxyde ferrique.

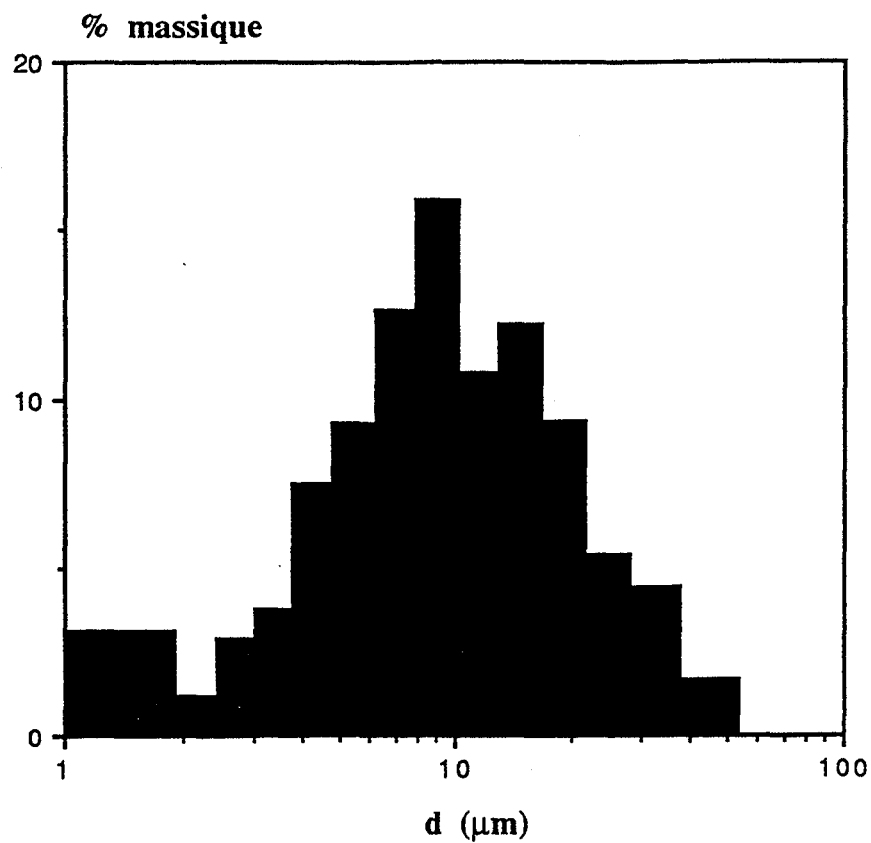


Figure F5a : Analyse granulométrique de la poudre de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

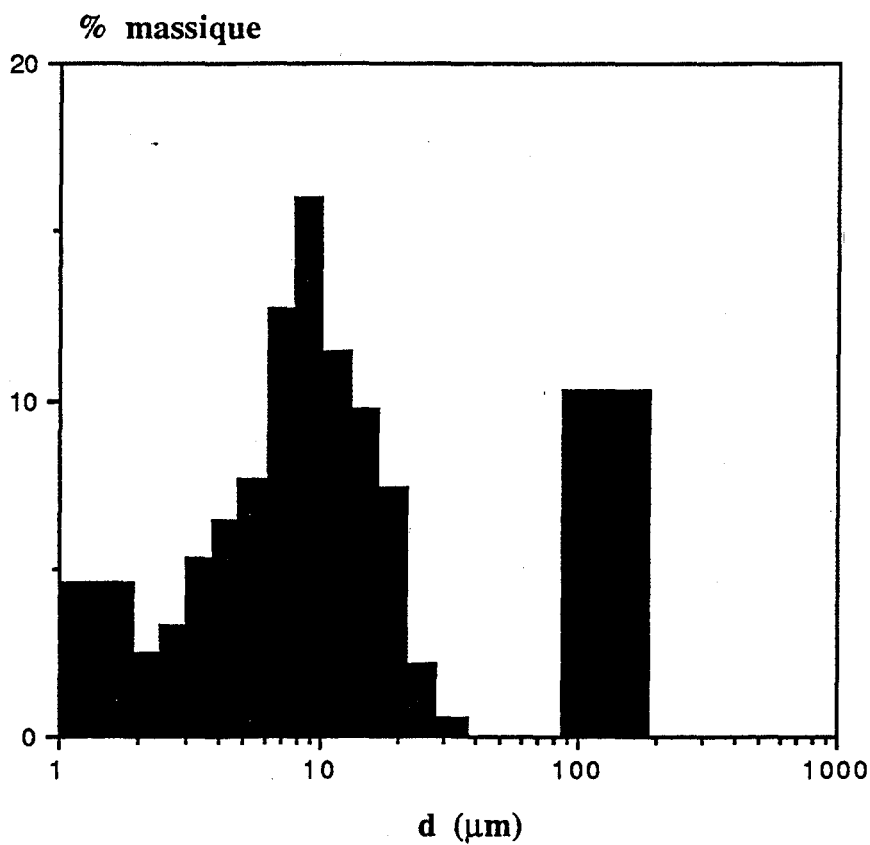


Figure F5b : Même analyse pour la poudre de Y_2O_3 .

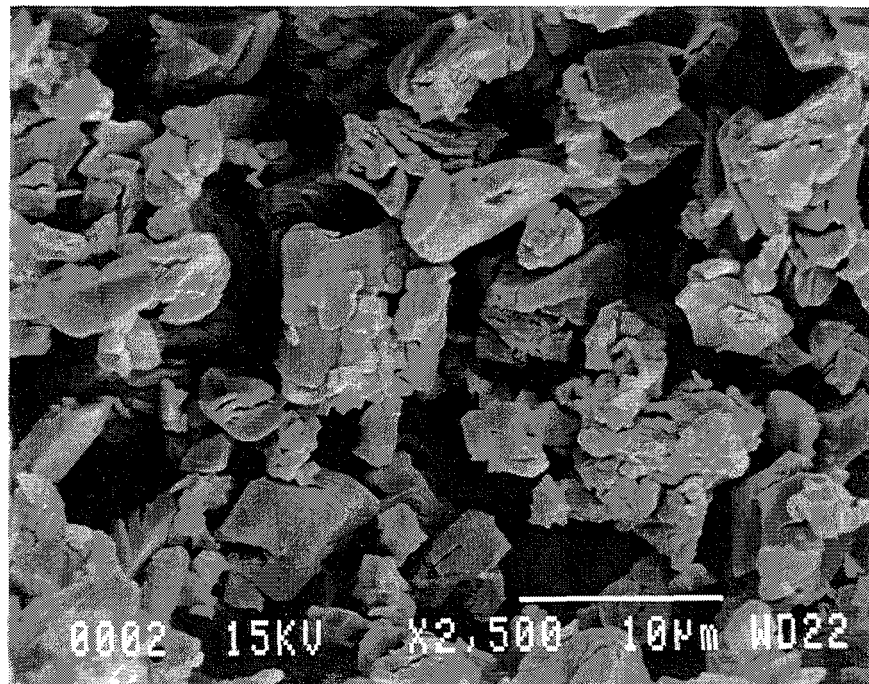


Figure F6a : Analyse microscopique de la poudre de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

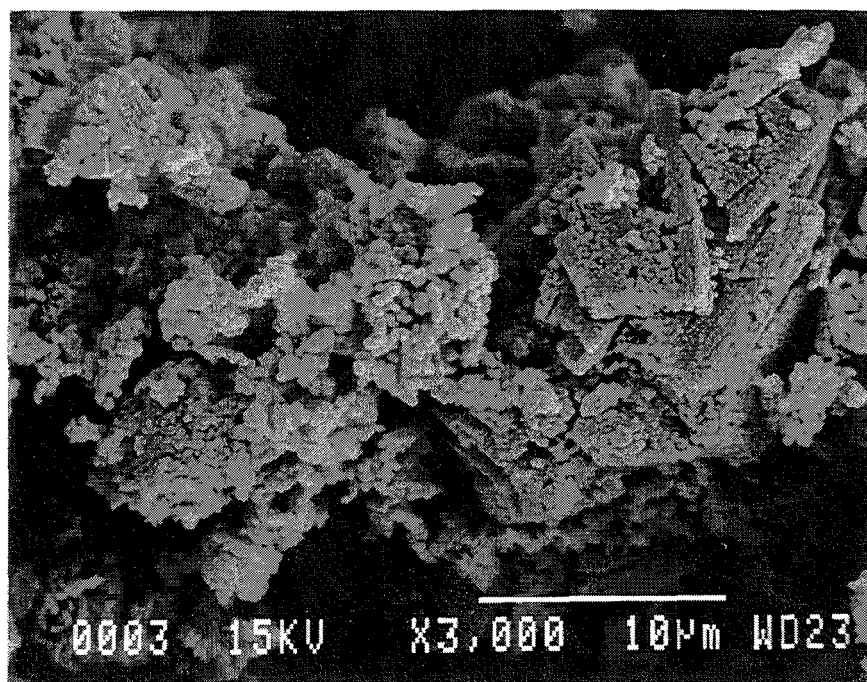


Figure F6b : Analyse microscopique de la poudre de Y_2O_3 .

La perovskite YFeO_3 est un intermédiaire de réaction important et il est nécessaire de préciser quelques unes de ses caractéristiques. YFeO_3 a une structure orthorhombique (perovskite déformée) avec $a = 0,55946 \text{ nm}$, $b = 0,76053 \text{ nm}$ et $c = 0,52817 \text{ nm}$ (B20). La figure F7 représente le diffractogramme d'une poudre de YFeO_3 préparée par réaction entre les oxydes Y_2O_3 et Fe_2O_3 . La densité cristallographique est de $5,697 \text{ g/cm}^3$ (B20). Dans cette structure, les ions Fe^{3+} sont en site octaédrique et les ions Y^{3+} en site dodécaédrique. Le ferrimagnétisme est faible et résulte en fait d'un antiferromagnétisme imparfait (B21). L'aimantation spontanée est de l'ordre de celle de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, ce qui, compte-tenu des remarques précédentes, rend difficile sa détection en tant qu'impureté dans une poudre de YIG par A.T.M. ou A.C.D. L'analyse calorimétrique réalisée sur YFeO_3 pur permet cependant de mettre en évidence sa température de Curie à 367°C (figure F8), valeur conforme à celles de la littérature (B22).

Pour conclure, l'étude des différents oxydes laisse apparaître que la technique expérimentale la mieux adaptée à l'étude de la réaction entre solides est la diffractométrie de rayons X dont la sensibilité est suffisante pour doser toutes les phases en présence.

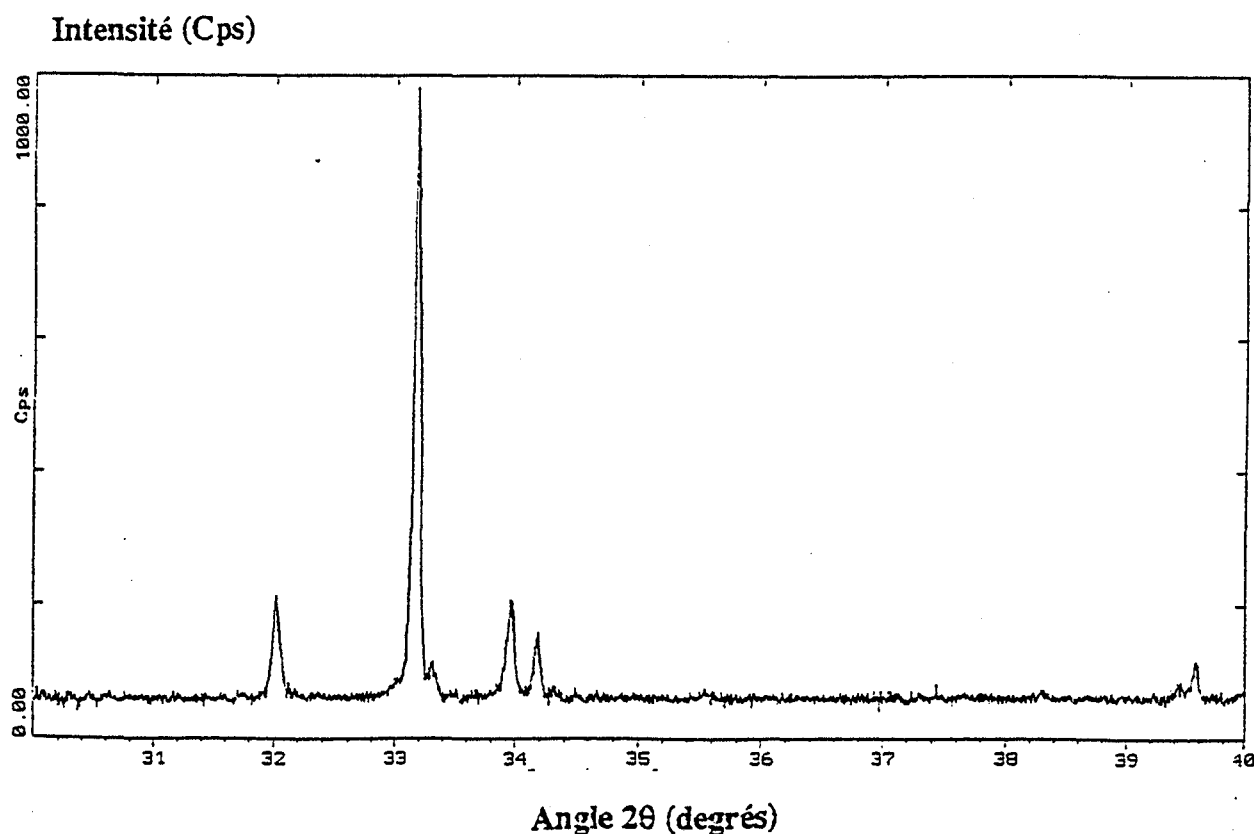


Figure F7 : Diffractogramme des rayons X d'une poudre de YFeO_3 .

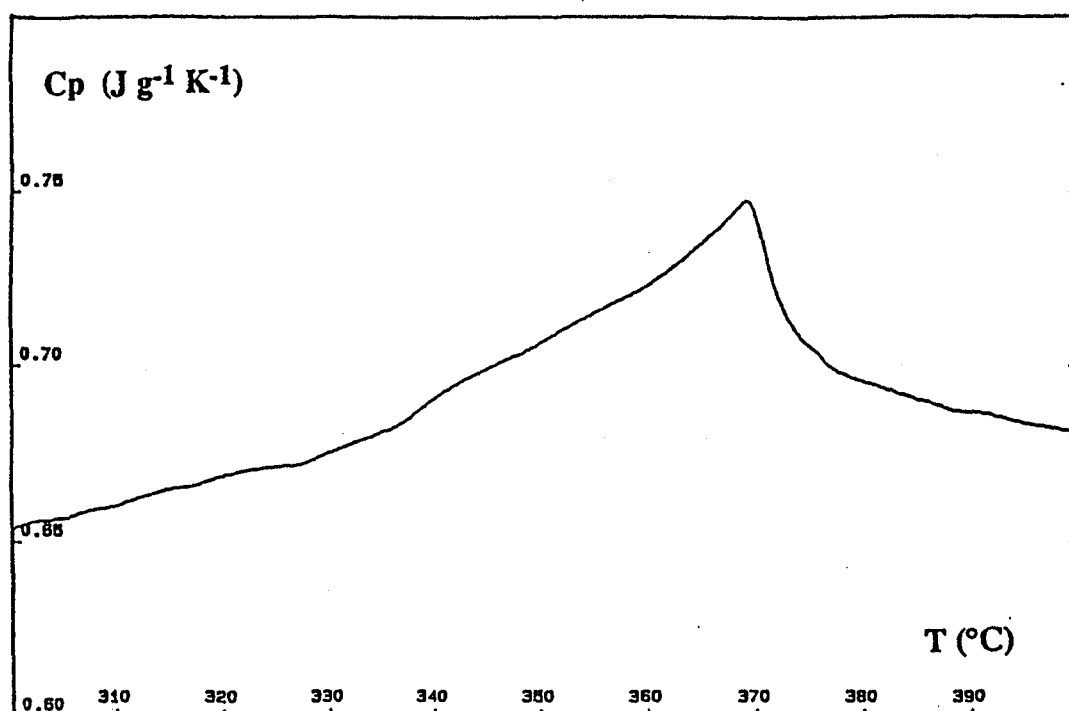


Figure F8 : Détermination de la température de Curie de YFeO_3 par A.C.D.

III.2.2. Le protocole opératoire

Au niveau industriel, la méthode conventionnelle de préparation des ferrites en général peut être illustrée par le synoptique de la figure F9 (B23) et nous pouvons en préciser les différentes étapes :

Les matières premières (Y_2O_3 et Fe_2O_3 dans le cas qui nous intéresse), dont la pureté est rigoureusement contrôlée, sont mélangées par cobroyage pendant une durée relativement importante afin d'obtenir un mélange intime des poudres. A l'issue de cette opération, le mélange est calciné afin de faire réagir les oxydes entre eux (chamottage). Cette étape n'a pas nécessairement pour objectif de réaliser la synthèse d'un YIG pur mais la température et le temps de calcination sont contrôlés afin d'obtenir une poudre de composition donnée qui, par sa réactivité, va présenter une bonne aptitude au frittage. Après broyage, la poudre est granulée puis compactée. Pour le YIG, cette opération est réalisée en incorporant à la poudre une solution aqueuse d'alcool polyvinylique après quoi l'eau est évaporée puis la poudre tamisée.

Les compacts obtenus sont alors frittés à haute température de manière à obtenir des céramiques polycristallines. La température de frittage utilisée dépend de la formulation du grenat et peut varier de $1500/1550^{\circ}\text{C}$ pour les grenats classiques jusqu'à 1400°C pour les grenats substitués au calcium (B23). La pièce est alors contrôlée par des mesures en hyperfréquence afin de vérifier qu'elle respecte les spécifications techniques.

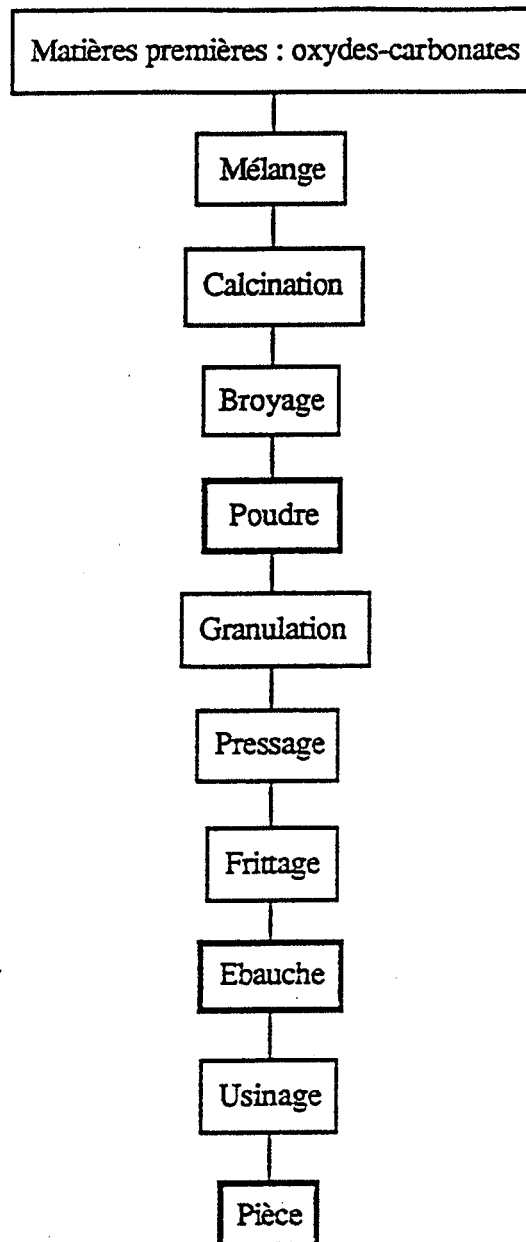


Figure F9 : Procédé d'élaboration du YIG par réaction entre solides.

Notre travail se situant au niveau du laboratoire, la méthode d'élaboration que nous employons diffère de celle-ci sur deux points :

- le procédé de réalisation du mélange des poudres
- le chamottage.

Le cobroyage utilisé au niveau industriel entraîne une pollution importante des poudres par l'acier des boulets. Il est nécessaire d'en tenir compte pour la préparation des quantités d'oxydes de fer et d'yttrium nécessaires. Nous éliminons donc cette possibilité pour réaliser le mélange. Deux autres techniques sont alors à notre disposition :

- Mélange des poudres à sec par agitation (agitateur Turbula).
- Mélange des poudres dans un solvant (éthanol) sous agitation et évaporation simultanée du solvant par chauffage (environ 65°C).

Nous avons testé ces deux méthodes sur des mélanges stoechiométriques de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ et Y_2O_3 avec le rapport suivant :

$$\frac{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Y}_2\text{O}_3}} = \frac{5}{3}$$

La première méthode ne permet pas d'obtenir un mélange suffisamment homogène pour conduire à l'obtention d'un grenat parfaitement pur aux rayons X par le traitement thermique utilisé (6 heures de calcination sous oxygène à 1300°C, broyage manuel dans un mortier en agate et à nouveau calcination à 1300°C sous O_2 pendant 6 heures). Le diffractogramme de la poudre révèle en effet la présence d'une certaine quantité de YFeO_3 .

La deuxième méthode, aussi bien que le cobroyage, conduit par contre, après le même traitement thermique, à une poudre dont le diffractogramme ne laisse apparaître aucune phase étrangère au YIG. C'est donc cette méthode que nous retiendrons pour réaliser le mélange des poudres d'oxydes.

Le traitement utilisé pour réaliser le chamottage comporte les étapes suivantes (effectuée une ou deux fois) :

- Calcination sous balayage d'oxygène pendant quelques heures (durée variable à une température de 1200°C ou 1300°C).
- Broyage durant 5 minutes dans un broyeur à percussion (Dangoumau).

Nous disposons alors de plusieurs paramètres sur lesquels agir pour améliorer l'aptitude au frittage du matériau :

- température du préfrittage
- durée du préfrittage
- nombre de cycles

auxquels nous pouvons ajouter certains paramètres du frittage :

- pression de compactage
- température de frittage
- durée du frittage.

Les paramètres du processus d'élaboration de la poudre seront bien entendu reliés à certaines caractéristiques physico-chimiques de la poudre telles que la composition et la granulométrie.

III.2.3. Etude du comportement thermique du mélange stoechiométrique des poudres d'oxydes

Notre objectif est de quantifier la formation des phases YFeO_3 et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ lors de la calcination du mélange d'oxydes en fonction de la température et en fonction du temps en isotherme afin de déterminer les conditions dans lesquelles nous pouvons préparer nos poudres.

Pour réaliser cette étude, nous avons calciné plusieurs échantillons d'un même mélange de poudres, de masse identique (1 g), pendant 3 heures à différentes températures sous balayage d'oxygène. De même, les études cinétiques sont réalisées à 1200°C et 1300°C en calcinant des échantillons identiques de même masse (1 g) sous balayage d'oxygène. Les échantillons préparés sont mélangés par cobroyage dans un mortier en agate avec de l'alumine alpha (50 % en masse) qui sert d'étalon interne puis analysés par diffractométrie des rayons X. Le dosage est effectué en déterminant au préalable les rapports d'intensité entre chaque oxyde susceptible d'être présent dans les échantillons et l'alumine alpha. Ces rapports sont des moyennes sur trois échantillons issus d'un même mélange

Au préalable, nous pouvons caractériser les réactions d'une manière qualitative par diffractométrie de rayons X à haute température.

Nous détectons ainsi la formation de la phase perovskite dans un mélange ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$) à partir de 1000°C (figure F10) ainsi que dans un mélange ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + \text{Y}_2\text{O}_3$) à partir de 1200°C (figure F11). Nous constatons également que la formation du YIG n'intervient pas avant 1250°C pour le mélange $5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$.

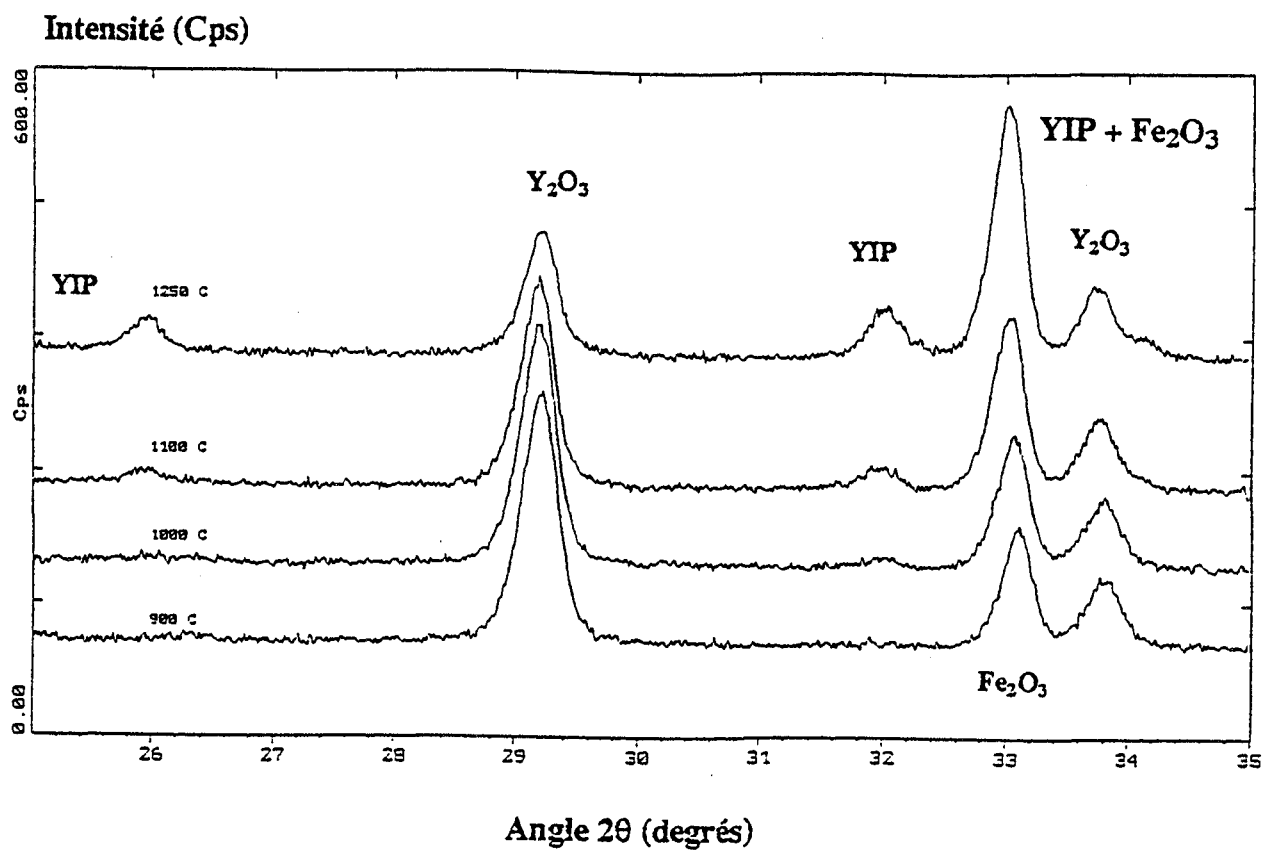


Figure F10 : Etude par D.R.X.H.T. du comportement thermique d'un mélange de poudres ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$).

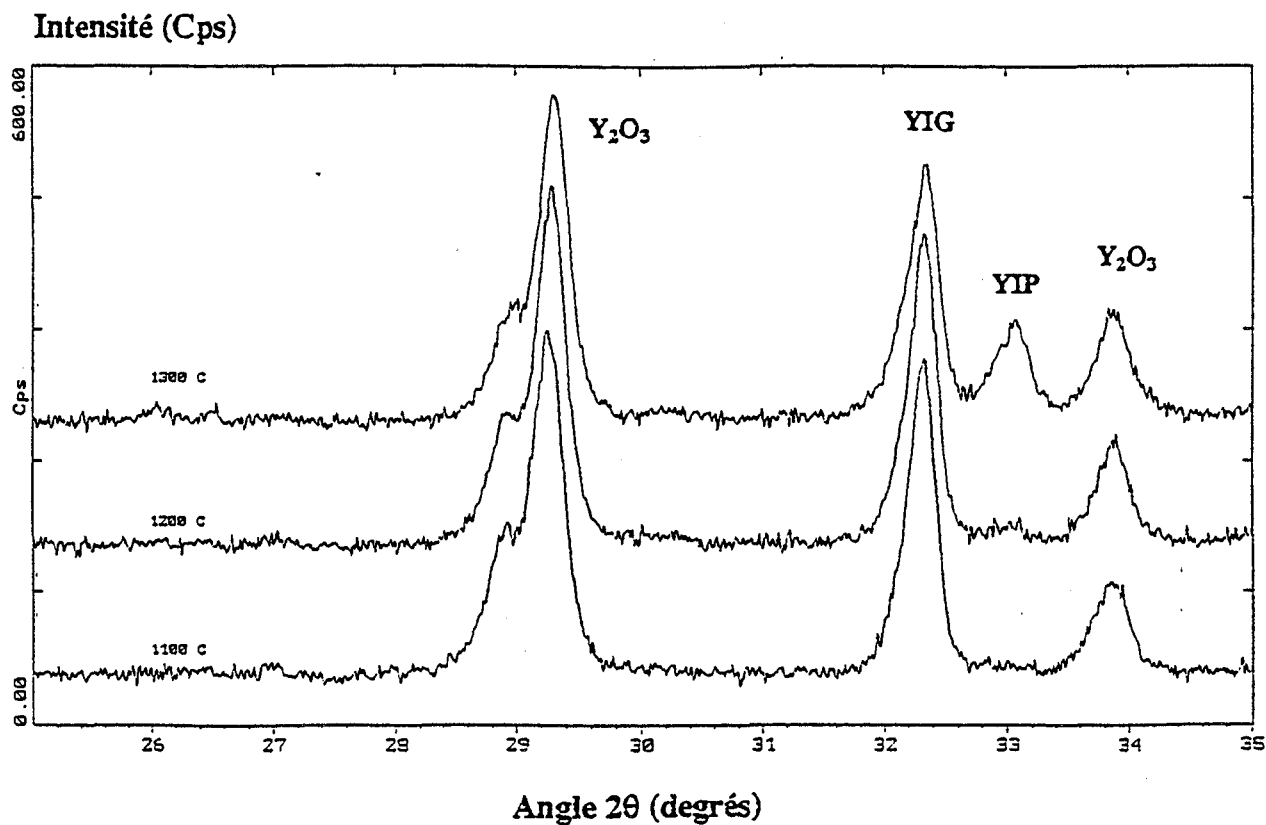


Figure F11 : Etude par D.R.X.H.T. du comportement thermique d'un mélange de poudres ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + \text{Y}_2\text{O}_3$).

L'étude quantitative en fonction de la température (figure F12) permet alors de déterminer les températures de formation du YIP (850°C) et du YIG (entre 1050 et 1100°C). Trois remarques peuvent être faites quant à cette courbe :

- Entre 1000°C et 1200°C, la phase orthorhombique YFeO_3 est présente en quantité importante dans le mélange avec un maximum de 70 % en masse à 1100°C.
- La formation du grenat commence à une température assez élevée mais à partir de 1100°C, son pourcentage en masse augmente très vite avec la température.
- La disparition totale des réactifs et de YFeO_3 est assez difficile et il faut atteindre 1400°C pour obtenir un grenat pratiquement pur

Fractions massiques

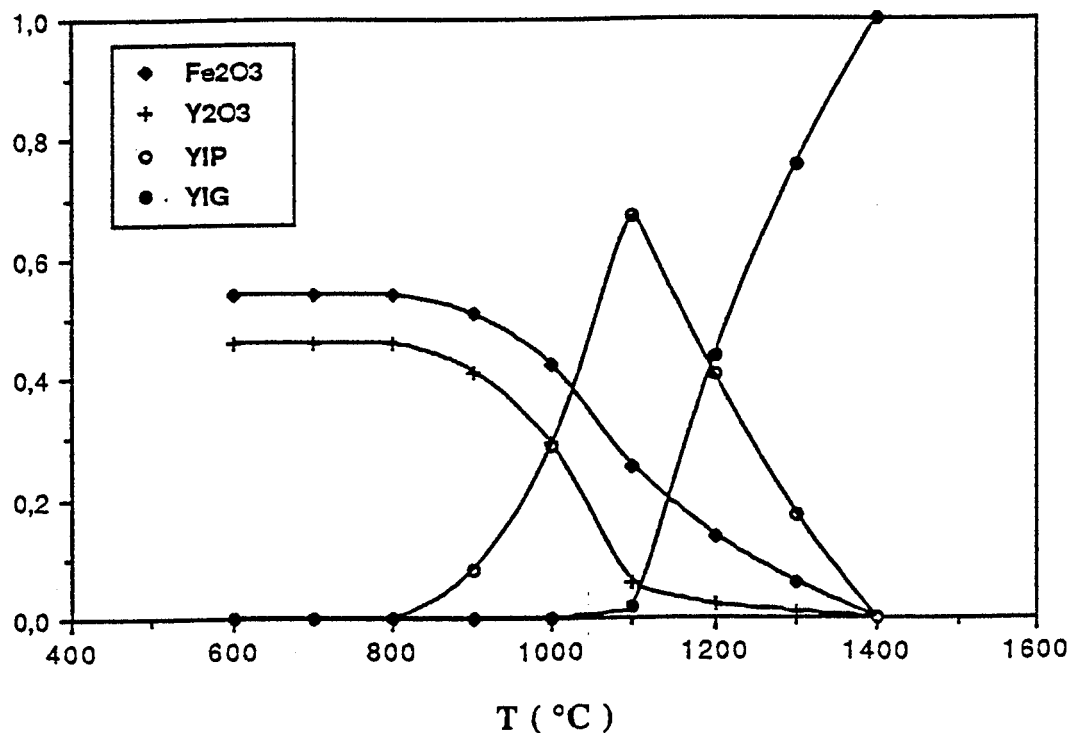


Figure F12 : Evolution de la composition d'un mélange ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$) en fonction de la température pour une durée de calcination de 3 heures.

Cette étude montre que le préfrittage des poudres doit être réalisé à des températures supérieures à 1150°C pour que la poudre obtenue soit principalement constituée de YIG.

Nous avons étudié l'évolution de la composition du mélange des poudres en fonction du temps pour des températures satisfaisant cette condition, à savoir $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ et $T_2 = 1300^\circ\text{C}$. Les courbes cinétiques obtenues (figures F13 et F14) nous amènent à faire deux remarques (valables dans les deux cas) :

- La formation de la phase orthorhombique YFeO_3 se produit dans les tous premiers instants de la calcination et son pourcentage en masse dans le mélange décroît très vite par la suite.
- Au-delà de 6 heures, la composition du mélange n'évolue pratiquement plus et les quantités des phases autres que le YIG sont alors relativement faibles ($< 10\%$ massique à 1300°C).

III.3. Aptitude au frittage des poudres élaborées par réaction entre oxydes

III.3.1. Les poudres élaborées

Afin d'étudier qualitativement l'influence des conditions d'élaboration sur la densification du matériau, nous avons été amenés à préparer un certain nombre de poudres suivant deux protocoles différents :

Le premier, au contraire du second, ne fait pas intervenir de broyage susceptible d'entraîner une pollution du matériau.

Le principe du deuxième protocole opératoire est illustré par le schéma de la figure F15. Toutes ces poudres seront préparées à partir du même mélange d'oxydes et leurs différences seront alors dûes aux modifications des paramètres suivants :

- température de calcination
- durée de la calcination
- nombre de cycles.

Fractions massiques

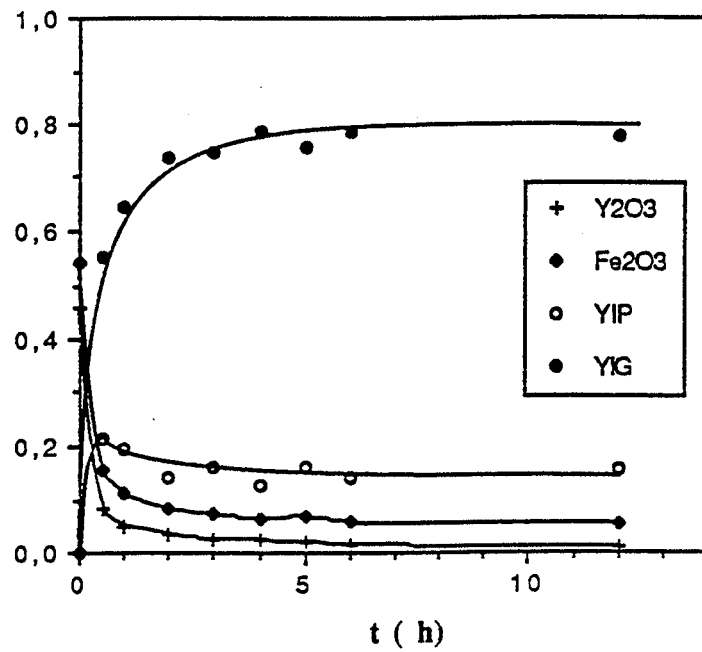


Figure F13 : Evolution de la composition d'un mélange ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$) en fonction du temps à 1200°C .

Fractions massiques

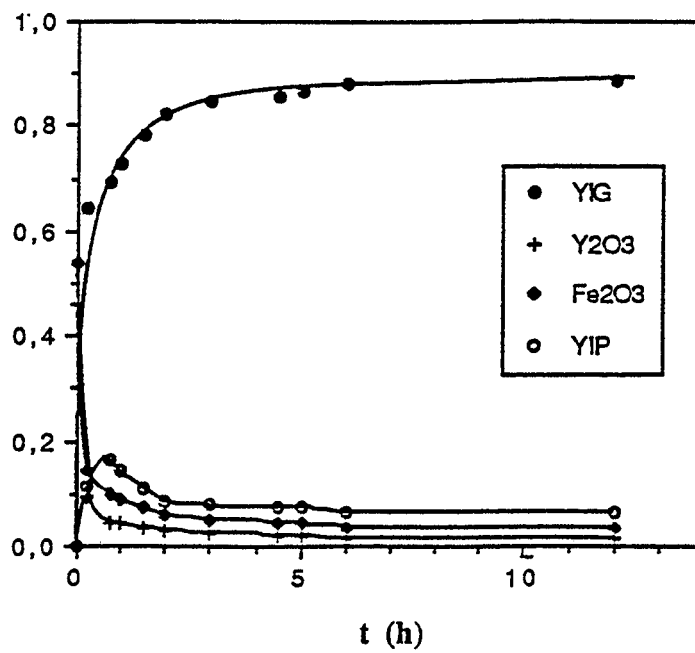


Figure F14 : Même courbe que F13 à 1300°C .

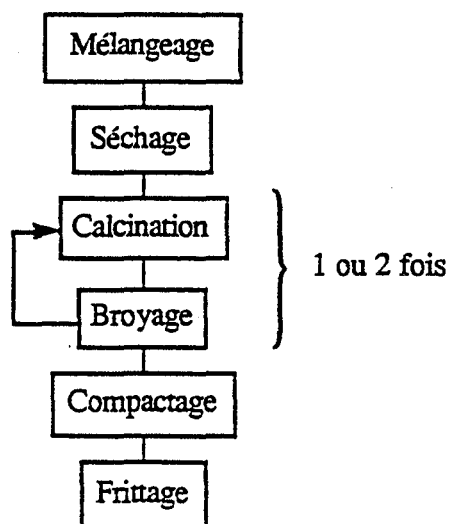


Figure F15 : Méthode d'élaboration des poudres faisant intervenir une étape de broyage.

Le tableau de la figure F16 regroupe quelques informations concernant ces différentes poudres. A partir de l'étude de leur densification, nous concluons sur l'influence du broyage seul et sur les effets conjugués du broyage et de la composition.

Dénomination	Température de calcination (°C)	Durée de calcination (h)	Nombre de cycles
B1X126	1200	6	1
B2X121	1200	1	2
B2X126	1200	6	2
B1X136	1300	6	1
B2X133	1300	3	2
B2X136	1300	6	2

Figure F16 : Poudres élaborées par le procédé faisant intervenir au moins une étape de broyage.

III.3.2. Frittage du YIG préparé sans broyage polluant

L'étude préalable par dilatométrie du frittage du grenat pur préparé par réaction entre solides montre qu'il est nécessaire d'opérer à une température inférieure à 1500°C. A cette température, nous observons une perte de densité due à la recristallisation au bout d'un temps très court (environ deux heures et demi). Nous avons donc opté pour une température de 1450°C qui est celle que nous utilisons pour les produits préparés par coprécipitation. Plusieurs compacts sont élaborés par pressage uniaxial pour des valeurs de pression de 183, 366, 550 et 733 MPa à partir d'une poudre de grenat pur préparée par double calcination à 1300°C durant 6 heures, chaque calcination étant suivie d'un broyage dans un mortier en agate.

Après 6 heures de frittage sous balayage d'oxygène à 1450°C, les pièces obtenues sont caractérisées par pycnométrie à hélium. La courbe de la figure F17 représente les variations de la densité (exprimée en pourcentage de la densité théorique) en fonction de la pression de compactage. Nous constatons bien une augmentation de la densité avec la pression de compactage mais les densités obtenues restent faibles. De plus, pour des calcinations de 6 heures, l'utilisation de températures plus faibles (1425°C) entraîne une diminution de la densité et l'utilisation de températures plus élevées (1475°C) entraîne un grossissement important des grains.

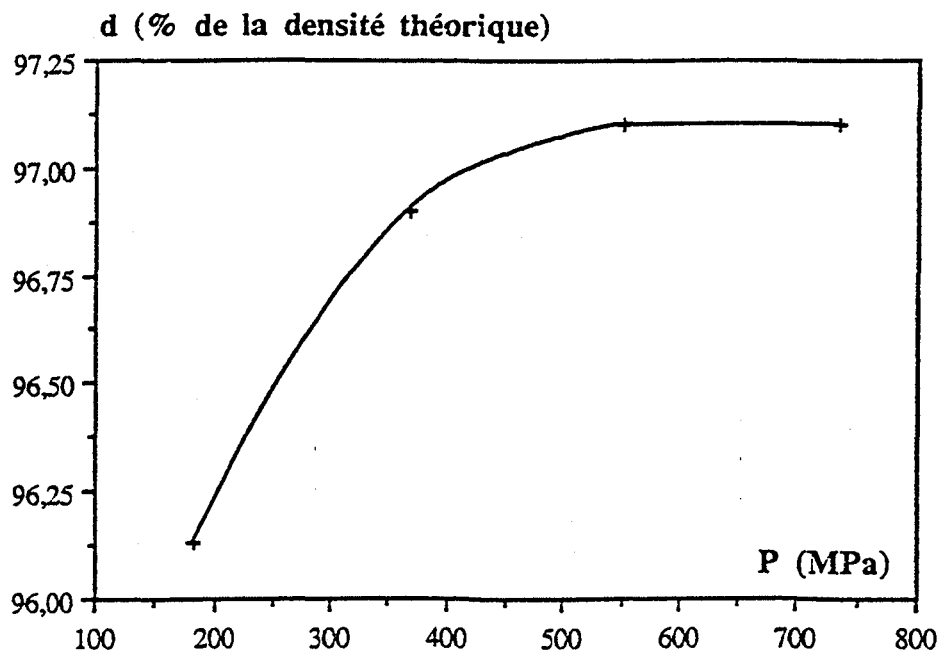


Figure F17 : Variations avec la pression de compactage de la densité des pièces obtenues après frittage.

L'effet de la composition de la poudre sur la densification peut alors être étudié. L'intérêt que nous portons à ce problème est lié aux travaux de Young et al. qui semblent montrer que le frittage d'un mélange ($3\text{YFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) permet d'obtenir des pièces mieux densifiées que celui d'un grenat pur. L'interprétation donnée par ces auteurs prend en compte le fait que les phases YFeO_3 et Fe_2O_3 sont toutes deux plus denses que le YIG. A partir de l'observation de la microstructure des pièces frittées obtenus, Young et al. pensent que la formation du grenat entraîne une augmentation de volume du matériau conduisant à la diminution des distances intergranulaires. Les grains étant alors plus proches les uns des autres, il doit s'ensuivre une densification plus efficace.

Pour étudier l'influence du paramètre "composition de la poudre", nous avons préparé un certain nombre de produits :

- un mélange stoechiométrique d'oxyde de fer et de perovskite YFeO_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{YFeO}_3$), celle-ci étant préparée à partir d'un mélange ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) par le même protocole que le YIG pur (mélange 1)
- des mélanges $5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$ calcinés à 1300°C pendant 1 heure et 3 heures (mélanges 2 et 3)
- une poudre de YIG pur préparée par double calcination à 1300°C pendant 6 heures avec un broyage intermédiaire dans un mortier en agate (mélange 4).

Les quatre poudres, après avoir été broyées dans un mortier en agate puis compactées à 550 MPa à l'aide d'une presse uniaxiale, sont alors soumises à un frittage à 1450°C pendant 6 heures sous balayage d'oxygène.

L'augmentation de volume du matériau consécutif à la formation de la phase grenat à partir du mélange $3\text{YFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ peut être mise en évidence aux alentours de 1100°C par dilatométrie (figure F18). Les densités des pièces obtenues à partir de ces différentes poudres sont rassemblées dans le tableau de la figure F19.

La densité obtenue après frittage augmente donc avec la quantité de grenat présent dans la poudre. Le fritté réalisé à partir du mélange ($3\text{YFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) présente une porosité très importante. Ces résultats sont tout à fait en contradiction avec ceux de Young. Il est difficile de conclure sur cette contradiction dans la mesure où les méthodes de préparation des poudres sont différentes. Il est par conséquent intéressant de voir si ce phénomène se reproduit lorsque le procédé de préparation comporte une ou plusieurs étapes de broyage.

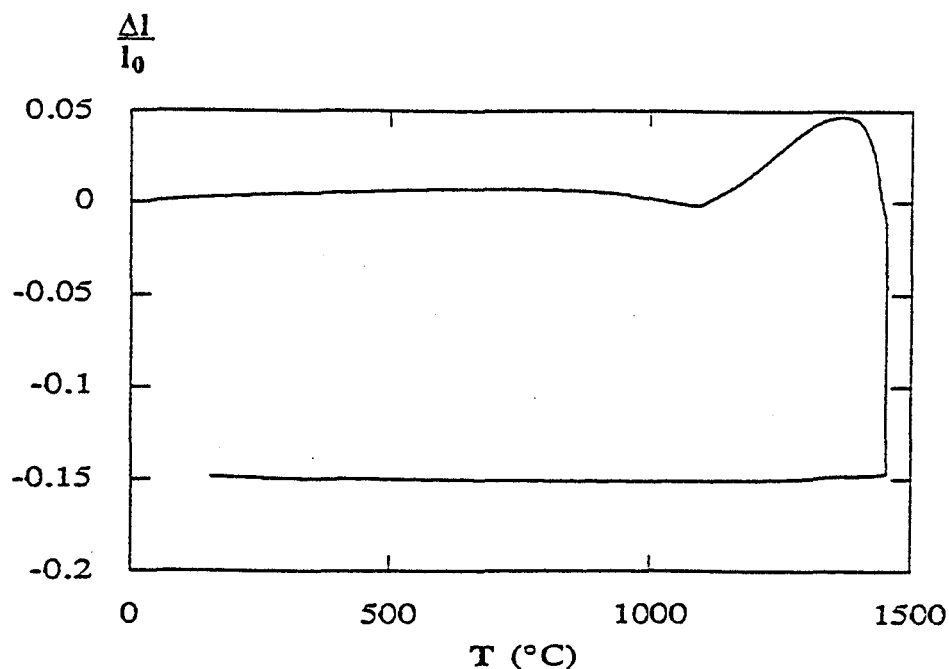


Figure F18 : Etude par dilatométrie de la transformation du mélange $3\text{YFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de la température.

Mélange	Composition (% massique)				Densité (%)
	Y_2O_3	Fe_2O_3	YFeO_3	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	
1	0	21,64	78,36	0	90,7
2	3,6	7,2	11,1	78,1	90,9
3	2,5	5	7,7	84,8	92,1
4	0	0	0	100	96,8

Figure F19 : Densité des pièces obtenues par frittage des différentes poudres.

III.3.3. Frittage du YIG préparé par le procédé comportant une ou plusieurs étapes de broyage

Les différentes poudres que nous avons élaborées pour réaliser l'étude de ce procédé sont celles que nous avons présentées auxquelles vient s'ajouter la poudre (B1X13615) que l'on obtient en broyant de nouveau la poudre B1X136 (cf. figure F16) pendant 15 minutes dans le même broyeur à percussion (on ne détecte pas de pollution). Les caractéristiques de ces différentes poudres ainsi que les densités des pièces frittées selon la même procédure que précédemment sont répertoriées dans le tableau de la figure F20.

Poudre	% en masse de perovskite	Diamètre moyen des particules (μm)	Densité obtenue après frittage (% de la densité théorique)
B1X126	17,48	-	95,6
B2X121	9,56	4,49	96,1
B2X126	9,16	-	97,1
B1X136	1,5	8,20	97,4
B1X13615	1,5	6,15	98,1
B2X133	0,67	-	97,5
B2X136	0	4,44	98,3

Figure F20 : Caractéristiques des poudres élaborées.

La composition des poudres est déterminée par diffractométrie des rayons X et les seules phases dosées sont YFeO_3 et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ car les quantités de Y_2O_3 et Fe_2O_3 présentes sont trop faibles pour être mesurées avec précision. Les résultats obtenus nous amènent alors à faire les remarques suivantes :

- Ce que nous avons déjà signalé dans le paragraphe précédent est encore valable lorsque nous utilisons une étape de broyage : la présence d'autres phases que le YIG (même en faible quantité) dans la poudre entraîne une détérioration de la densification.
- L'intérêt du broyage est démontré puisque nous obtenons une meilleure densification pour une durée de broyage plus importante de la poudre (B1X136 et B1X13615).
- Les distributions granulométriques correspondant aux poudres B2X121, B1X136, B1X13615 et B2X136 (figure F21) font apparaître quelques différences. Nous pouvons en effet remarquer que les poudres ayant subi deux cycles de calcination-broyage ont un diamètre moyen de particules plus faible que la poudre B1X13615 qui est pourtant broyée plus longtemps. Le broyage semble donc plus efficace après un traitement thermique lors duquel le grossissement des grains est important.

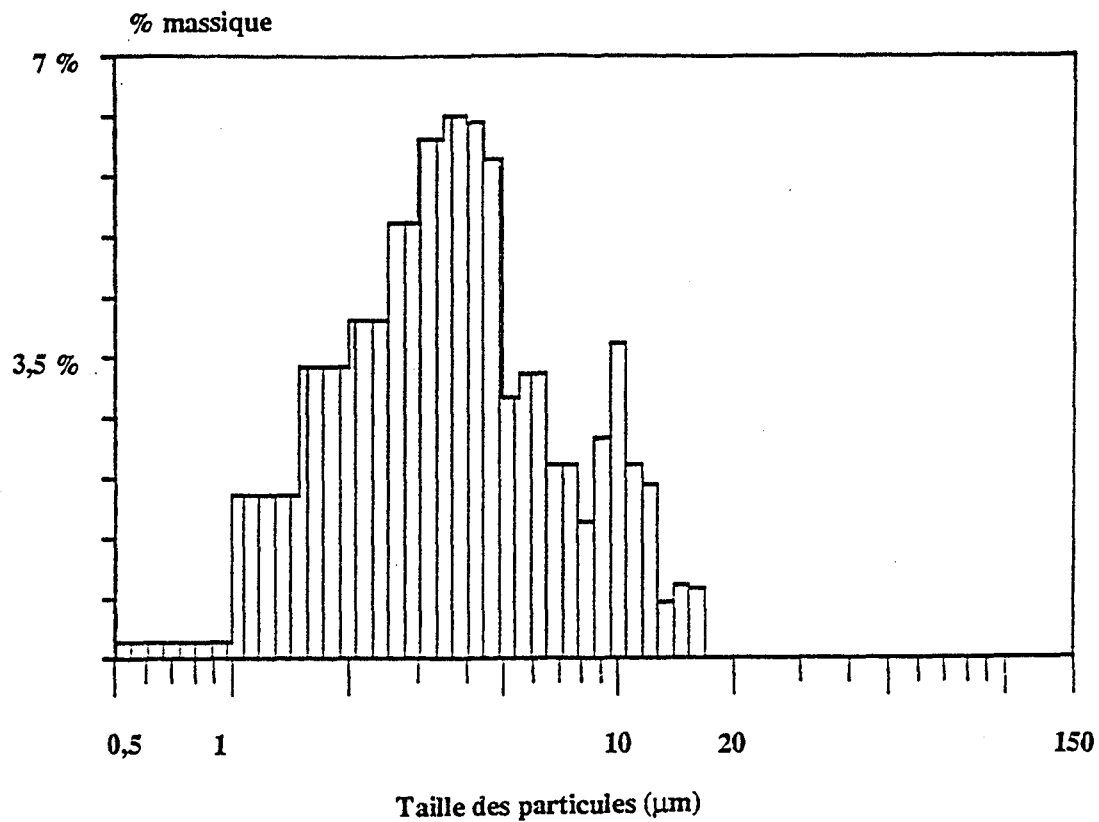


Figure F21a : Analyse granulométrique de la poudre B2X121.

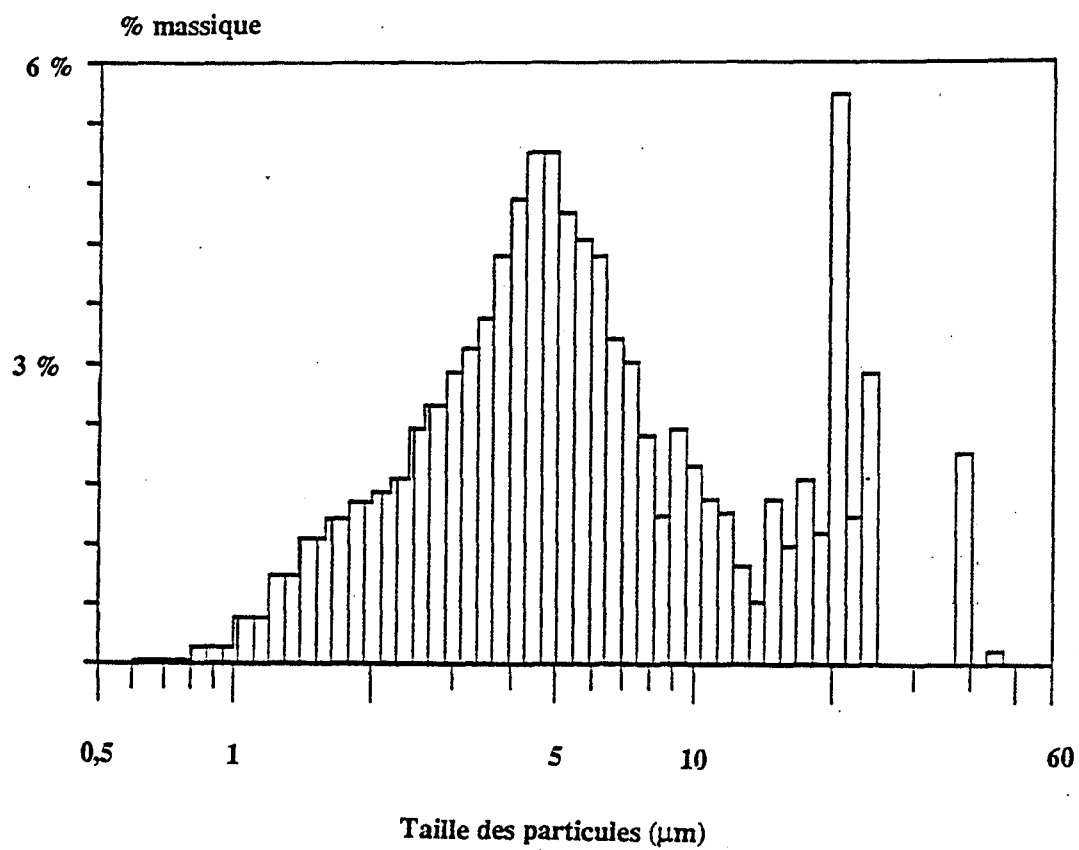


Figure F21b : Analyse granulométrique de la poudre B1X136.

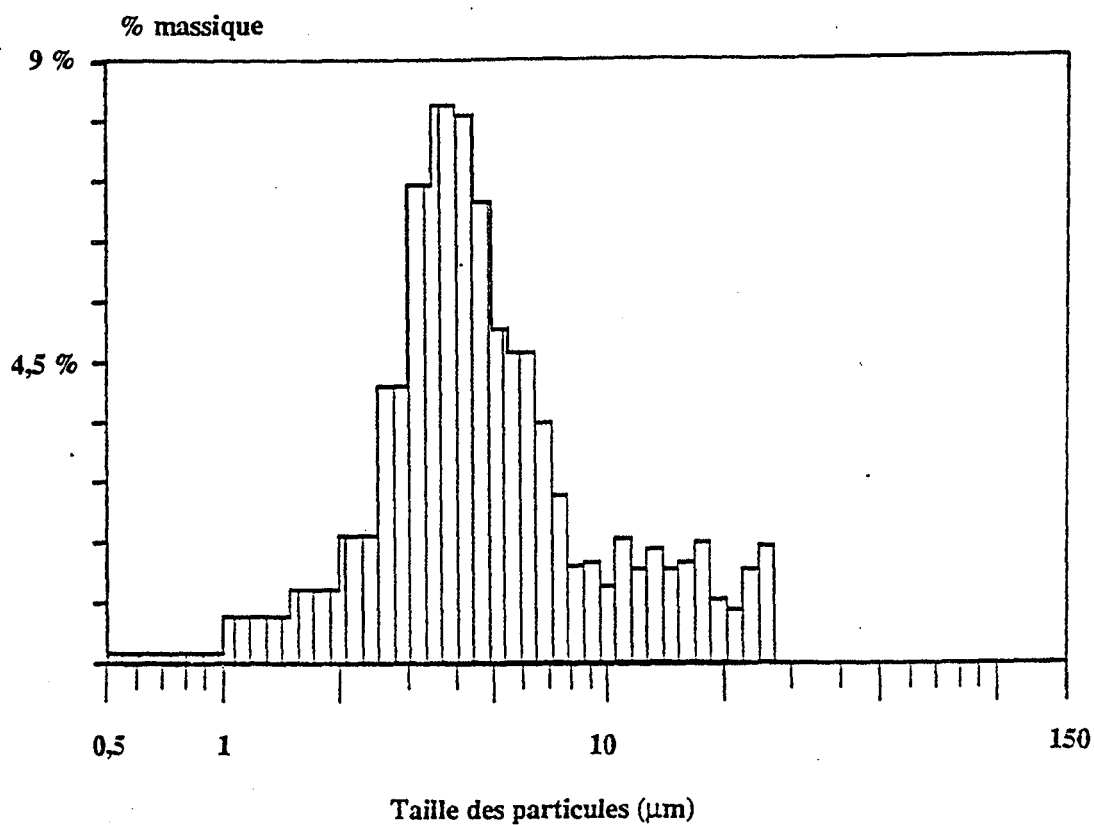


Figure F21c : Analyse granulométrique de la poudre B1X13615.

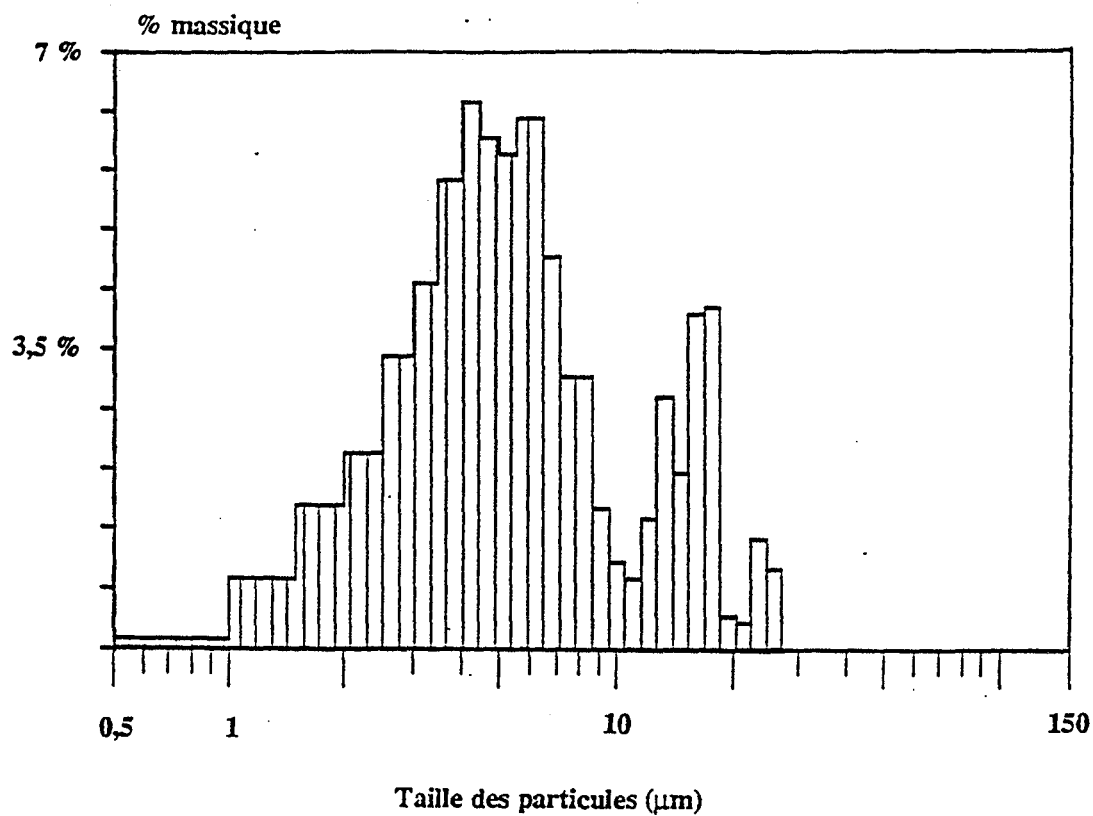


Figure F21d : Analyse granulométrique de la poudre B2X136.

Nous avons appliqué la méthode mise au point à un matériau substitué faiblement par l'aluminium ($\text{Y}_3\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{4,5}\text{O}_{12}$).

La poudre est donc préparée de la manière suivante :

- Mélange de Fe_2O_3 , Al_2O_3 et Y_2O_3 par agitation dans l'éthanol avec évaporation du liquide par chauffage.
- Deux calcinations à 1300°C pendant 6 heures, chacune étant suivie d'un broyage pendant 5 minutes avec un broyeur à percussion.
- Compactage à 550 MPa avec une presse uniaxiale.
- Frittage pendant 6 heures à 1450°C

(tous les traitements thermiques sont effectués sous balayage d'oxygène pur).

La densité mesurée sur la pièce ainsi obtenue (100 % phase grenat) est de $4,97 \text{ g/cm}^3$, soit 97,05 % de la densité théorique.

Bien que correcte, la densification est moins efficace que pour le grenat de fer et d'yttrium pur. ΔH est cependant plus faible que pour le YIG non substitué car l'effet de la porosité est diminué par l'intermédiaire de M_s .

III.4. Conclusion

Cette étude se montre très instructive. En effet, une bonne densification nécessite d'élaborer au préalable des poudres de YIG le plus pur possible. Cette condition est assez contraignante car l'utilisation de plusieurs cycles de calcination est nécessaire.

Ceci n'est cependant pas suffisant car il est également nécessaire d'utiliser un broyage prolongé qui présente l'inconvénient de conduire à la pollution du matériau.

Cette méthode de synthèse semble néanmoins assez "souple" dans le sens où elle peut être appliquée avec peu de modifications à la préparation de produits substitués.

Les matériaux obtenus par ce procédé possèdent des propriétés magnétiques comparables à celles des produits préparés industriellement. Cet aspect sera développé dans le chapitre 5.

Bibliographie

- (B1) E.V. Tkachenko, P.P. Pazdnikov, V.M. Zhulovskii, A. Ya. Neiman, A.G. Shapovalov, M.N. Rivkin, T.G. Veselovskaya
"Preparation of yttrium ferrite with the garnet structure in solid-phase reactions"
Neorg. Mat., 1980, n° 11, Vol. 16
- (B2) N.R. Holmquist, C.F. Kooi, R.W. Moss
"Reaction kinetics of polycrystalline yttrium iron garnet"
J. Am. Ceram. Soc., 1961, 44
- (B3) A. Sztaniszlav, E. Sterk, L. Fetter, M. Farkas-Jahnke, J. Labar
"Investigation of garnet formation by sintering of yttrium oxide and iron (III) oxide"
J. Magn. Magn. Mater., 1984, 41
- (B4) U. Wolfmeier, W. Gunsser
"Solid state reactions in the yttrium oxide (Y_2O_3) - iron oxide (Fe_2O_3) system"
Mater. Sci. Monogr., 1982, 10
- (B5) R.J. Young, T.B. Wu, I.N. Lin
"Preparation of yttrium iron garnet by reaction sintering"
Mater. Res. Bull., 1987, 22 (11)
- (B6) W.D. Westwood, A.G. Sadler, D.C. Lewis
"Infra-red reflectivity of ferrimagnetic oxide ceramics"
J. Can. Ceram. Soc., 1964, (33)
- (B7) J. Sztatisz, C. Novák, M. Balla, A. Sztaniszlav
"Studies on solid state reactions of ferrimagnetic materials"
Therm. Anal. Proc., 8th, 1985, 2
- (B8) I.S. Jacobs, L.M. Levinson, C. Greskovich, G.H. Glover
"Magnetic and Mössbauer spectroscopy studies of ceramic garnet processing"
J. de Phys., avril 1977, C1 (Supp. n° 4), 38
- (B9) C. Michalk, W. Thiel
"Garnet formation of aluminium substituted yttrium iron garnet ceramics studied by Mössbauer effect and magnetization measurements"
Phys. Status. Solidi, 1985, 90 (1)
- (B10) G.A. Naziripour, A.O. Tooke, K.J. Standley, B.E Storey
"Hot pressed polycrystalline yttrium iron garnet"
J. Mater. Sci., 1985, (20)
- (B11) G.R. Blair, A.C.D. Chaklader, N.M.P. Low
"Reactively hot pressed iron garnets"
Mater. Res. Bull., 1973, (8)

- (B12) O. Prakash, C.M. Srivastava
"Open die hot pressing of yttrium iron garnet"
Mater. Res. Bull., 1980, (15)
- (B13) B.A. Calhoun, W.L. Shevel
"Method of making yttrium-aluminium-iron garnets"
U.S., 3, 006, 856, Appl., Déc. 31, 1959
- (B14)
"Powder diffraction files"
Inorganic Vol., n° 33-664, 1989
- (B15) P. Pascal
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XVII, p. 636-649
- (B16) J. Cassedanne
Etude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ "
C.R. Acad. Sci., 1961, (252)
- (B17) H.J. Van Hook
"Phase relation in the ternary system Fe_2O_3 - FeO - YFeO_3 "
J. Am. Ceram. Soc., 1962, (45)
- (B18)
"Powder diffraction files"
Inorganic Vol., n° 41-1105, 1990
- (B19) P. Pascal
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome VII, p. 777-787
- (B20)
"Powder diffraction files"
Inorganic Vol., n° 39-1489, 1990
- (B21) P. Pascal
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XVII, p. 734
- (B22) M. Eibschuetz, G. Gorodetsky, S. Shtrikian, D. Treves
"Differential thermal analysis and Mössbauer studies of rare earth orthoferrites"
J. Appl. Phys., 1964, (35)
- (B23) G. Forterre
"Les matériaux ferrites et leurs applications en hyperfréquence"
Céramiques en hyperfréquences et nouvelles applications, p. 65-76, 25 octobre 1989,
Issy-les-Moulineaux

Chapitre 4

Synthèse du YIG par coprécipitation

Lors des premiers travaux réalisés sur les propriétés magnétiques du YIG, le procédé d'élaboration par coprécipitation a été utilisé. Cette méthode est en effet assez simple à mettre en oeuvre dans un laboratoire et l'hydroxyde mixte obtenu après précipitation est suffisamment homogène pour conduire à la formation du grenat de fer et d'yttrium à une température beaucoup plus basse que la réaction entre oxydes. Cette température est de l'ordre de 700 à 800°C pour la coprécipitation (B1, B2, B3).

A ce jour cependant, nul ne s'est intéressé à l'étude du procédé pour obtenir des matériaux performants.

Notre recherche s'inscrit à ce niveau.

Ce chapitre comprend trois parties. La première est consacrée à la présentation de la méthode par une analyse bibliographique sommaire et par la description du protocole choisi pour préparer les hydroxydes.

Les deux autres parties sont consacrées au comportement thermique des gels séchés et à la densification des oxydes obtenus par calcination de ces gels.

IV.1. Le protocole opératoire

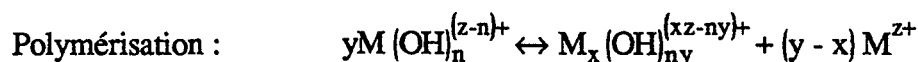
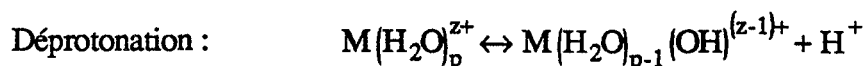
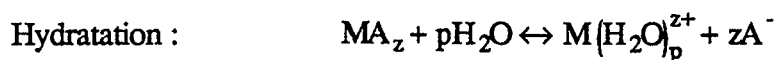
La méthode de préparation d'oxydes (mixtes) par (co)précipitation peut être présentée brièvement :

IV.1.1. Le principe de la coprécipitation

IV.1.1.1. Aspect chimique du phénomène

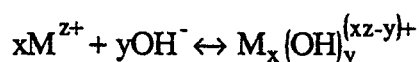
La coprécipitation d'hydroxydes fait intervenir une suite de réactions chimiques conduisant du précurseur (sel métallique) à un hydroxyde mixte dans lequel la distribution des cations est très homogène car le mélange est réalisé au niveau moléculaire ou atomique (B4).

Cette succession de réactions peut être décrite dans le cas simple d'un sel MA_z où A est l'anion et M le cation :

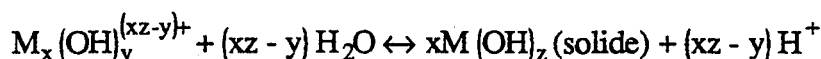


Dans cette dernière réaction, nous ne faisons pas apparaître l'eau de solvation pour des raisons de simplicité.

Réaliser l'hydrolyse des cations consiste donc à modifier le pH par l'addition d'une base pour déplacer les équilibres précédents. Cet effet peut être résumé :



La précipitation est alors la conséquence de la limite de solubilité de l'espèce $M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$ et nous pouvons décrire ce phénomène par une réaction d'équilibre entre la phase solide et les complexes en solution :



Ce modèle est très simplifié dans la mesure où il ne fait intervenir qu'un seul type d'ion métallique et qu'il ne tient pas compte de la possibilité d'avoir d'autres ligands que OH^- entre des ions métalliques, tels que O^{2-} , H_2O ou même A^- (B5). Il peut cependant nous permettre d'identifier les paramètres de la précipitation.

Ce modèle peut parfaitement être illustré par le cas de la précipitation de l'hydroxyde de zirconium à partir de $ZrCl_4$ (B6).

IV.1.1.2. Les paramètres de la précipitation

Dans son ouvrage "Introduction aux procédés sol-gel" (B5), A.C. Pierre recense plusieurs facteurs susceptibles de modifier les conditions de précipitation :

- i. **Le pH** qui déplace les équilibres de protonation et de complexation et modifie les coefficients x et y de $M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$. De plus, associé à la charge z , le pH détermine la nature des ligands impliqués dans les ions complexes (figure F1).

- ii. **La charge z et l'électronégativité de M qui déterminent la nature du précipité formé (figure F2).**
- iii. **La température qui favorise souvent la formation de complexes.**
- iv. **La nature des anions qui influence la polymérisation (SO_4^{2-} et PO_4^{3-} favorisent la formation de gros complexes métalliques polymériques, ce qui n'est pas le cas de NO_3^- et Cl^-) et la formation de précipités (ceux-ci sont obtenus plus facilement avec SO_4^{2-} que NO_3^-).**
- v. **La concentration en cations métalliques, la vitesse d'addition du réactif, la vitesse d'agitation, la taille des gouttes tendent à modifier les concentrations locales et les cinétiques de polymérisation. L'effet de la vitesse d'introduction de la base dans une solution contenant des ions métalliques par exemple peut être illustrée par ce qui se passe pour le fer : si la vitesse d'addition est faible, on obtient un sol stable pendant plusieurs mois alors qu'une addition rapide entraîne la formation d'un précipité.**

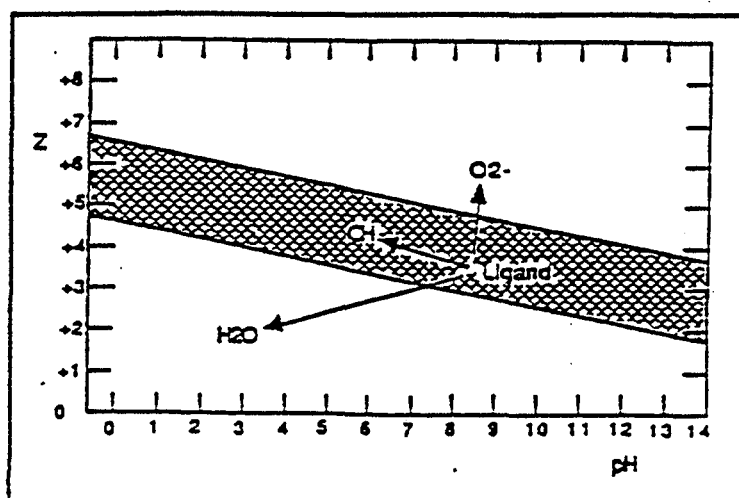


Figure F1 : Influence du pH et de la charge z sur la nature des ligands. (d'après (B7)).

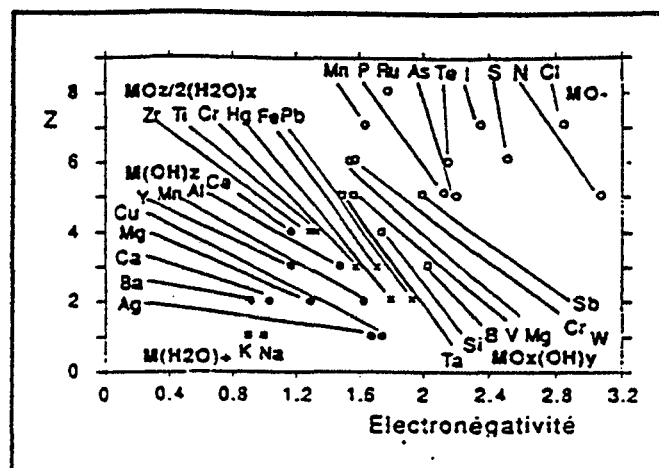


Figure F2 : Influence de la charge z et de l'électronégativité de M sur la nature du précipité (d'après (B8)).

Nous constatons l'existence d'un très grand nombre de paramètres dont l'influence sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres élaborées est difficile à appréhender. Il est cependant très important de les connaître afin d'en tenir compte lors de la réalisation du dispositif expérimental de synthèse.

IV.1.2. Choix de la méthode de précipitation

Le premier objectif de notre travail est d'obtenir par cette méthode un hydroxyde mixte de fer et d'yttrium homogène et contenant les ions Y^{3+} et Fe^{3+} en proportions stoechiométriques pour former $Y_3Fe_5O_{12}$ par traitement thermique.

La précipitation est réalisée par mélange d'une solution contenant des ions Y^{3+} et Fe^{3+} ($[Fe^{3+}]/[Y^{3+}] = 5/3$) avec une solution d'ammoniaque de pH déterminé.

Ce mélange peut être réalisé de deux manières :

- Introduction de la solution d'ammoniaque dans la solution des sels (neutralisation).
- Introduction de la solution des sels dans l'ammoniaque (coprécipitation).

La première méthode est souvent utilisée dans les procédés sol-gel (B6, B9) pour élaborer des oxydes ne contenant qu'un seul type de cation car il ne se pose alors aucun problème d'homogénéité de distribution des espèces. Ce critère peut a priori justifier l'emploi de la seconde méthode dans les cas où plusieurs types de cations interviennent (B1).

Nous avons comparé ces deux méthodes par l'étude de la formation des phases cristallisées lors du traitement thermique.

IV.1.2.1. Synthèse par neutralisation

Avant de réaliser la synthèse de l'hydroxyde mixte, nous avons étudié la neutralisation des solutions de nitrate d'yttrium et de nitrate de fer séparées. Pour cela, nous avons enregistré l'évolution du pH en fonction de la quantité de base ajoutée. Le protocole opératoire est le suivant :

- Préparation de 3 l de solution de nitrate métallique de concentration 0,1 M.
- Cette solution est placée au sein d'un réacteur thermostaté à 25°C et maintenue sous agitation constante.
- La solution de NH_4OH préparée par dilution (1/10) d'une solution commerciale (Merck) est introduite avec une vitesse constante (100 ml/mn) (figure F3).

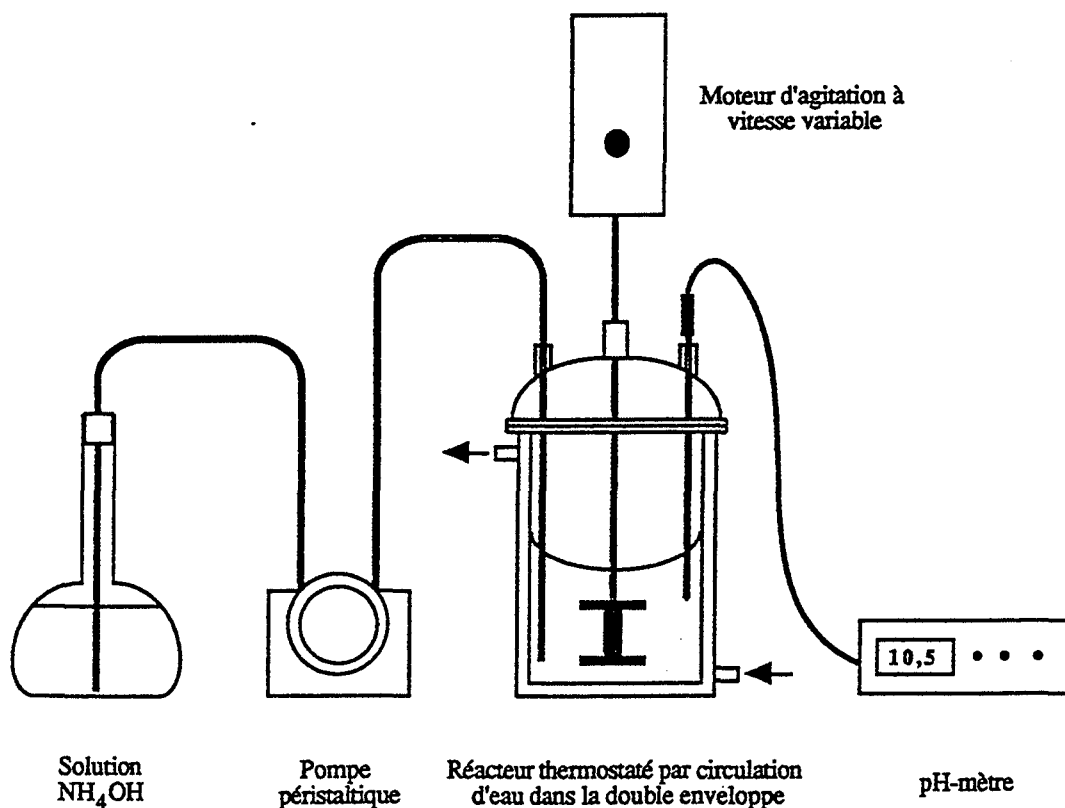


Figure F3 : Montage expérimental de synthèse des gels.

Nous obtenons ainsi les courbes $\text{pH} = f(n)$ (où n est le nombre de moles de NH_4OH introduites) représentées sur les figures F4 et F5.

Les valeurs du pH au point d'équivalence sont très différentes dans les deux cas (5,5 pour Fe^{3+} et 8 pour Y^{3+}). La précipitation simultanée des espèces Y^{3+} et Fe^{3+} n'est donc pas réalisable par la méthode de neutralisation.

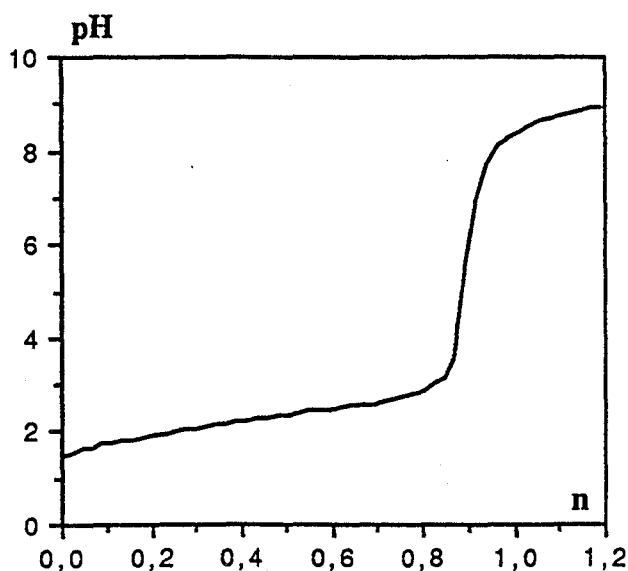


Figure F4 : Evolution du pH en fonction du nombre de moles de NH_4OH ajoutées dans le cas d'une solution de nitrate de fer.

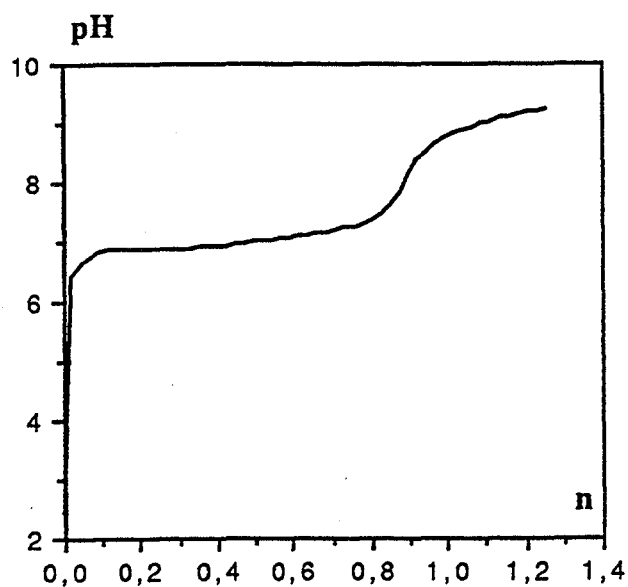


Figure F5 : Evolution du pH en fonction du nombre de moles de NH_4OH ajoutées dans le cas d'une solution de nitrate d'yttrium.

Ce résultat est confirmé par la courbe obtenue dans le cas du mélange (figure F6) (dans ce cas : $n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\text{Y}^{3+}} = 0,8$ mole pour 3 l de solution).

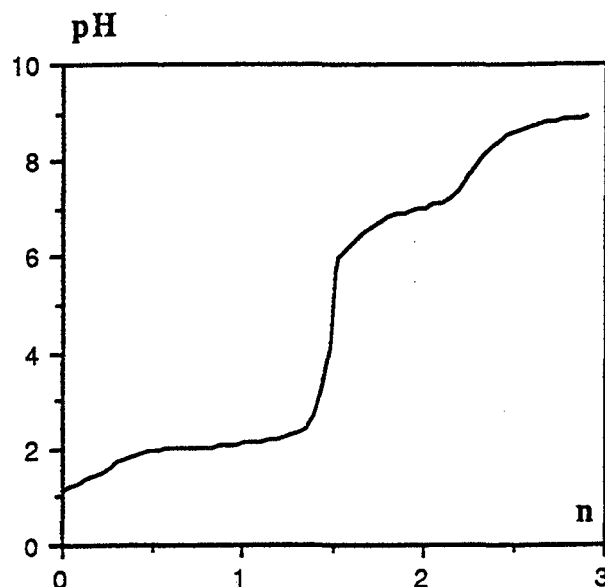


Figure F6 : Evolution du pH en fonction du nombre de moles de NH_4OH ajoutées dans le cas d'une solution de nitrate de fer et de nitrate d'yttrium telle que $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Y}^{3+}] = 5/3$.

IV.1.2.2. Synthèse par coprécipitation

Le dispositif expérimental utilisé est complété par rapport au précédent. Une deuxième pompe péristaltique permet l'introduction de la solution des sels au sein du réacteur. Simultanément, le pH est maintenu à une valeur constante par addition d'une solution de NH_4OH concentrée.

Le réacteur, dans lequel se trouve 3 l de solution d'ammoniaque de pH 10,5, est thermostaté à 25°C pendant l'opération. Nous introduisons alors 250 ml de solution aqueuse des nitrates de fer et d'yttrium (avec $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Y}^{3+}] = 5/3$ et $([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Y}^{3+}]) = 1$ mole/l), avec une vitesse constante de 7 ml/mn, le contenu du réacteur étant maintenu sous agitation constante. Lorsque la précipitation est terminée, le gel est séparé de la solution par centrifugation, séché durant 24 h à 65°C dans une étuve ventilée puis broyé dans les mêmes conditions que le gel préparé par neutralisation.

Cette méthode doit a priori permettre une précipitation simultanée des espèces.

IV.1.2.3. Comparaison des deux méthodes

Nous avons déjà émis quelques critiques concernant ces deux méthodes. Afin de poursuivre la comparaison, nous étudions la cristallisation de l'oxyde amorphe obtenu par décomposition thermique des gels élaborés. Pour cela, la formation du grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ lors du traitement thermique est analysée par diffractométrie de rayons X.

Dans un premier temps, nous considérons le cas des hydroxydes simples de fer et d'yttrium. L'analyse thermique différentielle révèle dans le cas du précipité de fer, l'existence d'un effet exothermique vers 450°C (figure F7). Ce pic correspond à la cristallisation de αFe_2O_3 . Celle-ci est confirmée par diffractométrie des rayons X à haute température (figure F8), la formation de l'oxyde de fer étant effective dès 400°C.

Pour le précipité d'yttrium, aucun phénomène exothermique n'est observé en A.T.D. La D.R.X. à haute température montre la formation de Y_2O_3 entre 550 et 600°C (figure F9).

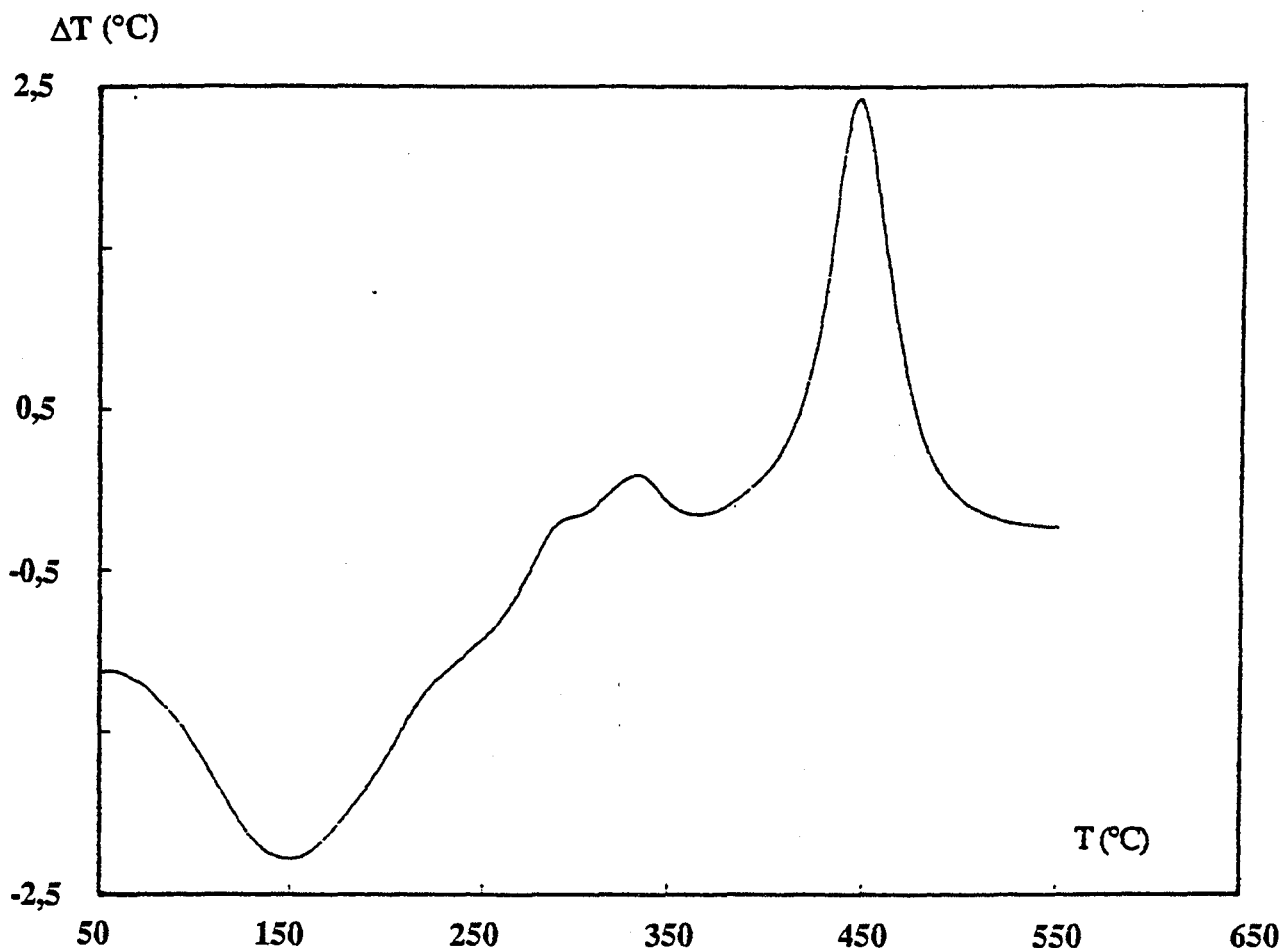


Figure F7 : Thermogramme d'ATD obtenu à partir du précipité de fer.

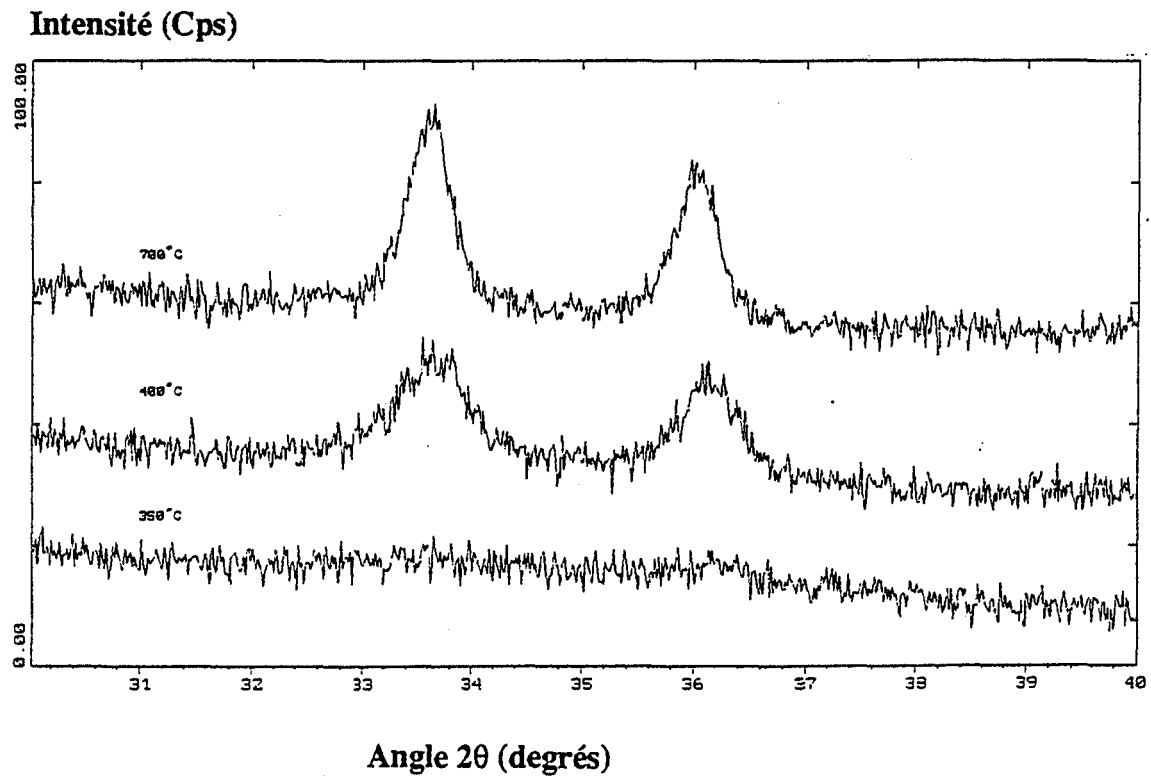


Figure F8 : Evolution de l'allure des diffractogrammes pour le précipité de fer en fonction de la température.

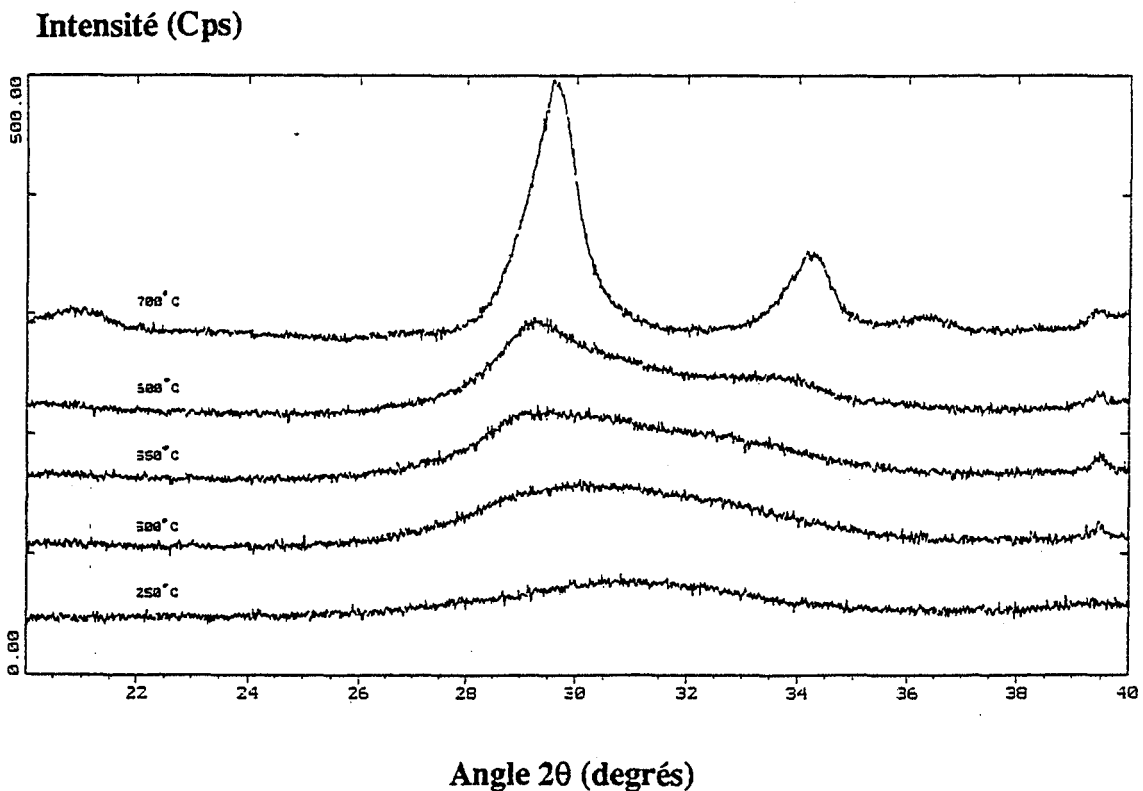


Figure F9 : Evolution des diffractogrammes en fonction de la température pour le précipité d'yttrium.

La même étude est effectuée pour un mélange de ces deux précipités en milieu liquide après précipitation et pour un rapport : nombre de mole de Fe^{3+} /nombre de mole de Y^{3+} égal à 5/3. Par diffractométrie des rayons X à haute température, nous montrons que Y_2O_3 et Fe_2O_3 cristallisent indépendamment. Le YIP et le YIG se forment alors par réaction entre les oxydes (figure F10).

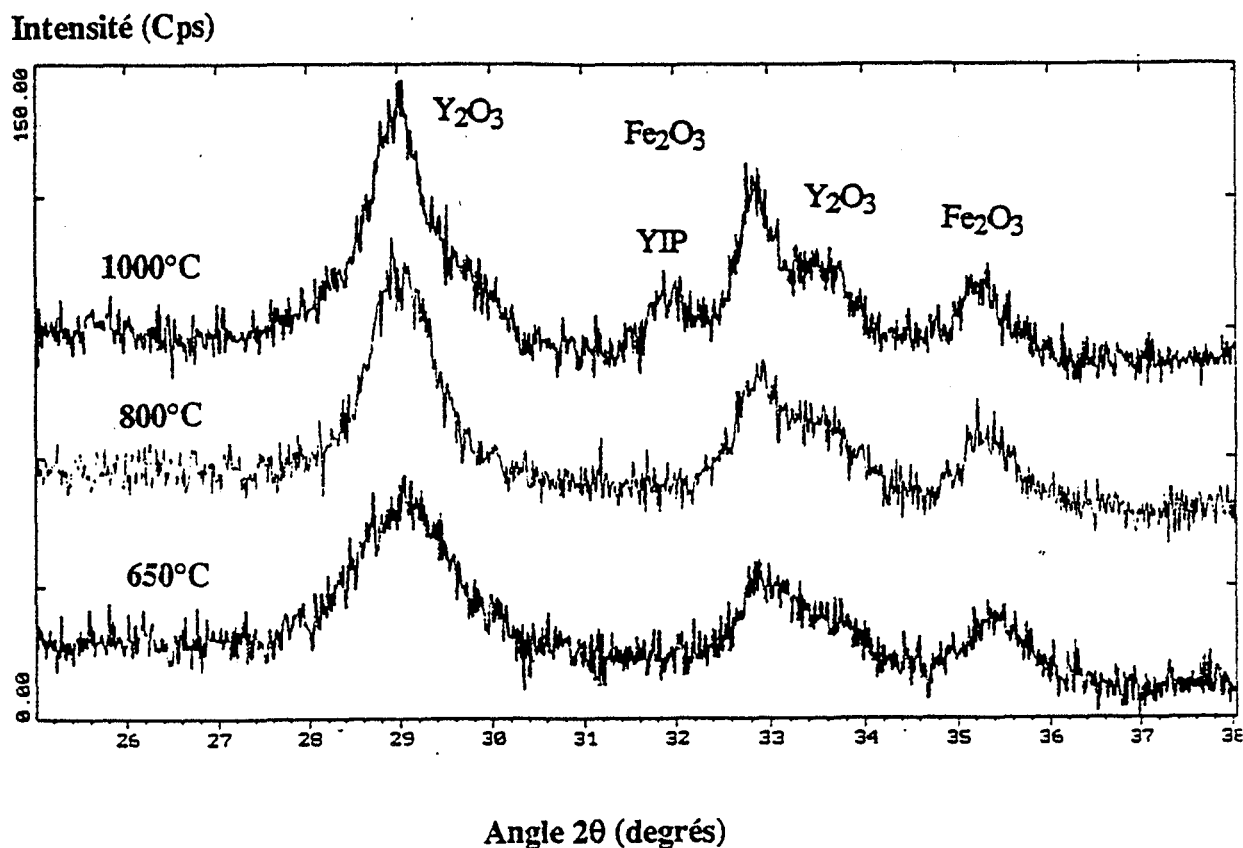


Figure F10 : Comportement thermique du mélange en milieu aqueux des précipités simples de fer et d'yttrium étudiés par diffractométrie des rayons X à haute température.

Le comportement des gels préparés par neutralisation et par coprécipitation est très différent. Les thermogrammes obtenus pour les gels séchés montrent l'existence d'un phénomène exothermique intense vers 765°C dans le cas de la neutralisation et d'un double pic exothermique entre 750 et 800°C pour la coprécipitation (figure F11). Ces phénomènes sont associés à des cristallisations. Pour les deux gels, les phases YFeO_3 et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ se forment simultanément vers 700°C (figures F12 et F13). La formation de perovskite est moins importante dans le cas du coprécipité. Nous remarquons de plus la formation de Y_2O_3 vers 650°C dans le cas du gel obtenu par neutralisation. Ceci confirme l'inhomogénéité de distribution des cations dans ce gel. Dans les deux cas, l'augmentation de la température entraîne la disparition de la perovskite au profit du grenat.

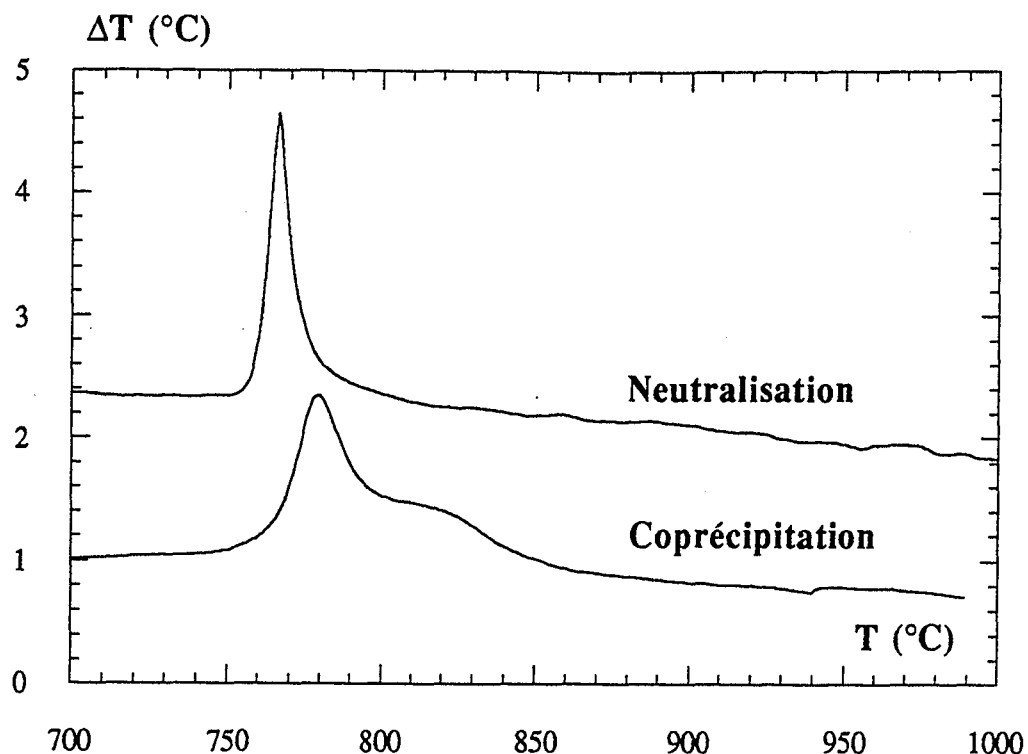


Figure F11 : Thermogramme d'ATD pour les précipités mixtes de fer et d'yttrium obtenus par neutralisation (en haut) et coprécipitation (en bas).

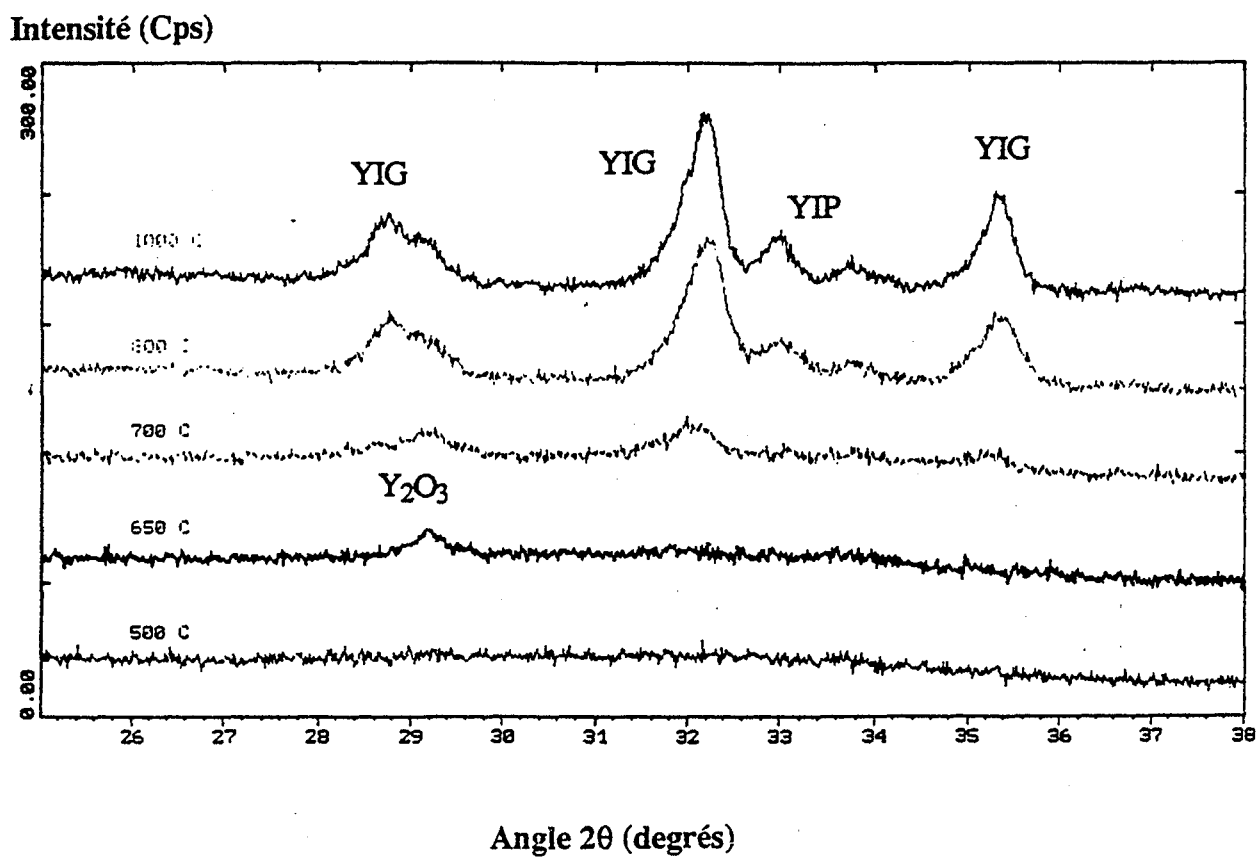


Figure F12 : Étude par DRXHT du comportement thermique du précipité mixte obtenu par neutralisation.

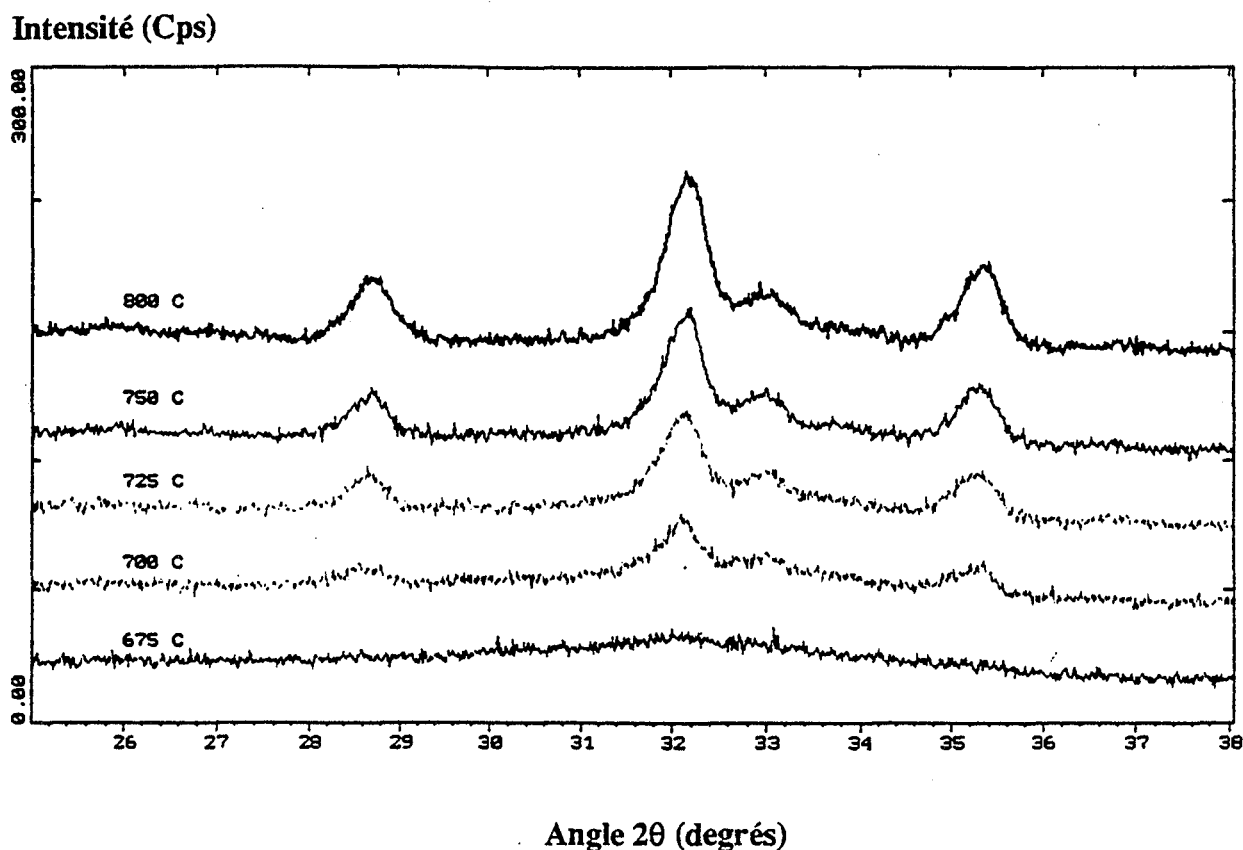


Figure F13 : Etude par DRXHT du comportement thermique du précipité mixte obtenu par coprécipitation.

La transformation est totale au-delà de 1200°C pour une calcination d'une durée de 6 h dans le cas du coprécipité. Dans les mêmes conditions, il reste encore une petite quantité de YIP dans le produit préparé par neutralisation.

En conclusion, la méthode de coprécipitation conduit à des gels dans lesquels l'homogénéité de distribution des cations est beaucoup plus grande. Dans le gel neutralisé, le mélange est cependant plus intime que dans un simple mélange des hydroxydes. Cela se traduit, pour un gel préparé par neutralisation, par la formation de YFeO_3 et même $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ à basse température lors du traitement thermique.

IV.1.3. Protocole opératoire de la synthèse des gels

Nous présentons ici brièvement la méthode expérimentale utilisée pour réaliser la coprécipitation. La figure F14 représente le schéma du protocole opératoire mis en oeuvre.

La coprécipitation proprement dite est réalisée dans les conditions décrites au paragraphe IV.1.2.2.

Lorsque l'addition est terminée, le coprécipité obtenu est séparé de la phase liquide par centrifugation (3000 tr/mn pendant 5 mn). Il est ensuite séché ou introduit à nouveau dans le réacteur avec 3 l d'un solvant qui peut être de l'eau permutée ou une solution d'ammoniaque de pH 10,5. Dans ce cas, la suspension est mise sous agitation pendant une heure puis le précipité est à nouveau séparé du liquide par centrifugation.

Cette opération, que nous appelons "lavage", car elle a pour but d'éliminer les nitrates et l'ammoniaque restant dans le gel après précipitation, peut être répétée jusqu'à sept fois.

A chaque lavage, la solution peut être recueillie afin de déterminer la quantité de nitrate extraite. Le dosage des nitrates dans la solution est réalisé par chromatographie ionique. L'évolution de cette concentration avec le nombre de lavages effectués pour chaque type de solvant est représentée par les courbes de la figure F15. Celles-ci montrent qu'il est inutile d'effectuer plus de cinq lavages dans les deux cas. Au-delà du cinquième lavage, la quantité d'ions nitrates extraite devient négligeable.

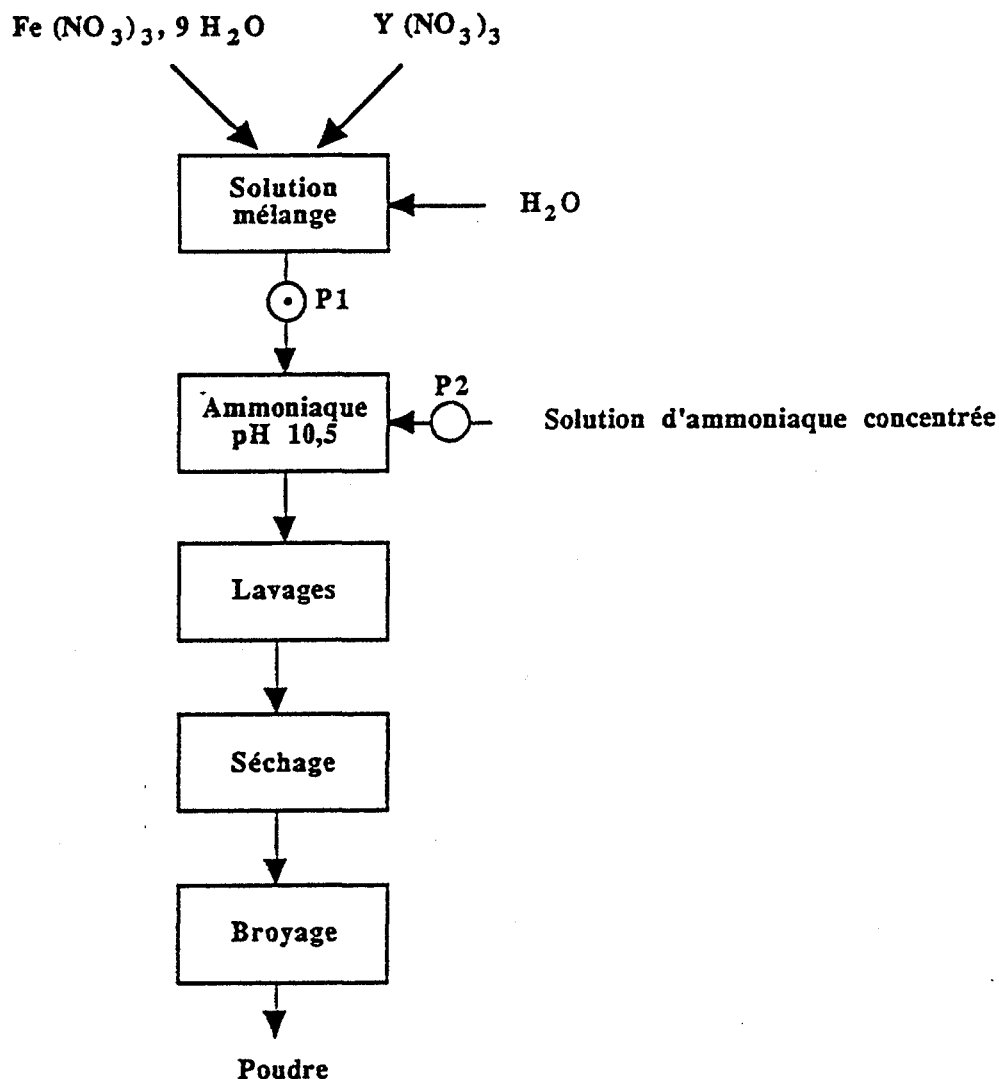


Figure F14 : Protocole opératoire pour la coprécipitation.

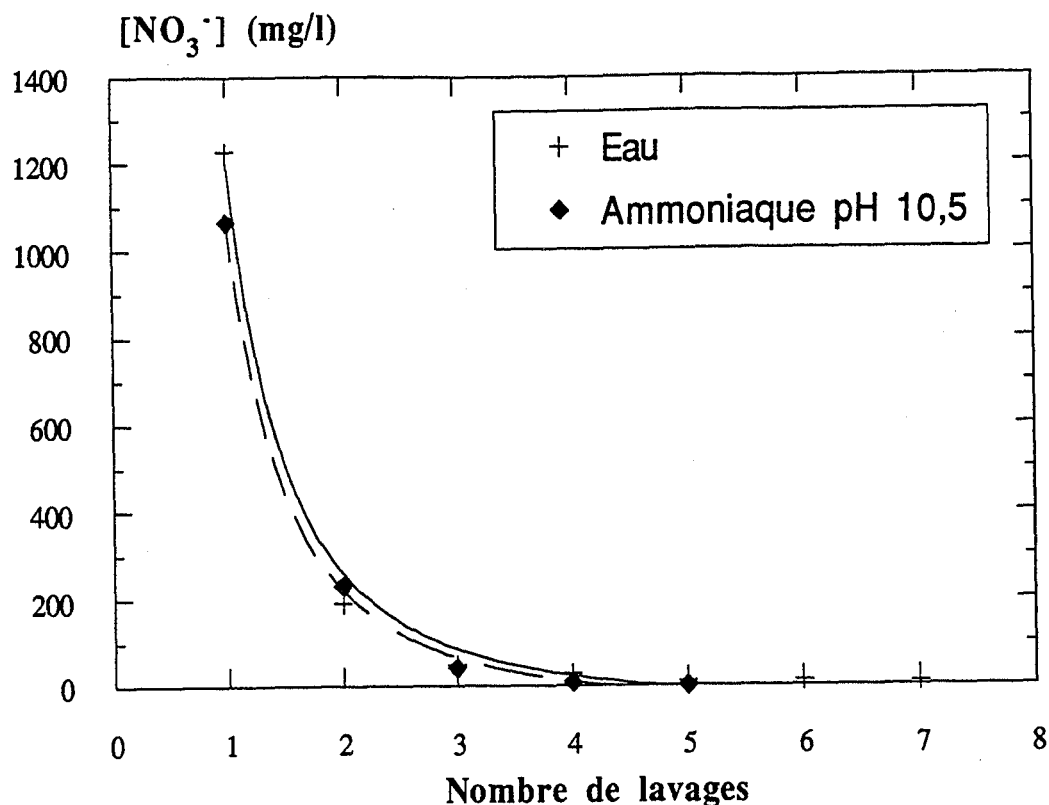


Figure F15 : Evolution de la concentration en nitrates dans la solution de lavage en fonction du nombre de lavages.

Pour des raisons que nous expliciterons ultérieurement, nous sommes amenés à effectuer, en plus des lavages à l'eau permutée, un certain nombre de lavage avec de l'éthanol. Ceux-ci sont réalisés pendant 15 minutes dans le réacteur thermostaté à 25°C avec 2 l d'éthanol à 95 % pour les deux premiers et absolu pour le dernier. A l'issue de chaque lavage, gel et solvant sont à nouveau séparés par centrifugation (3500 tr/mn pendant 2 minutes).

Quels que soient le nombre et le type de lavages réalisés, le gel est récupéré à l'issue de la dernière séparation puis séché durant 24 h à 65°C et enfin traité 15 secondes dans un broyeur par écrasement afin d'obtenir une poudre.

L'analyse du gel par absorption atomique montre qu'au fur et à mesure des lavages, le rapport $[Fe^{3+}]/[Y^{3+}]$ n'évolue pas mais l'incertitude sur les mesures est supérieure à 1 %.

IV.2. Comportement thermique des gels séchés

IV.2.1. Etude du comportement thermique

Le comportement thermique des coprécipités préparés peut être caractérisé à partir d'un thermogramme d'A.T.D. semblable à celui de la figure F16. Celui-ci est relatif à un coprécipité à partir de nitrates à pH 10,5 et non lavé. Trois phénomènes endothermiques et deux exothermiques sont mis en évidence.

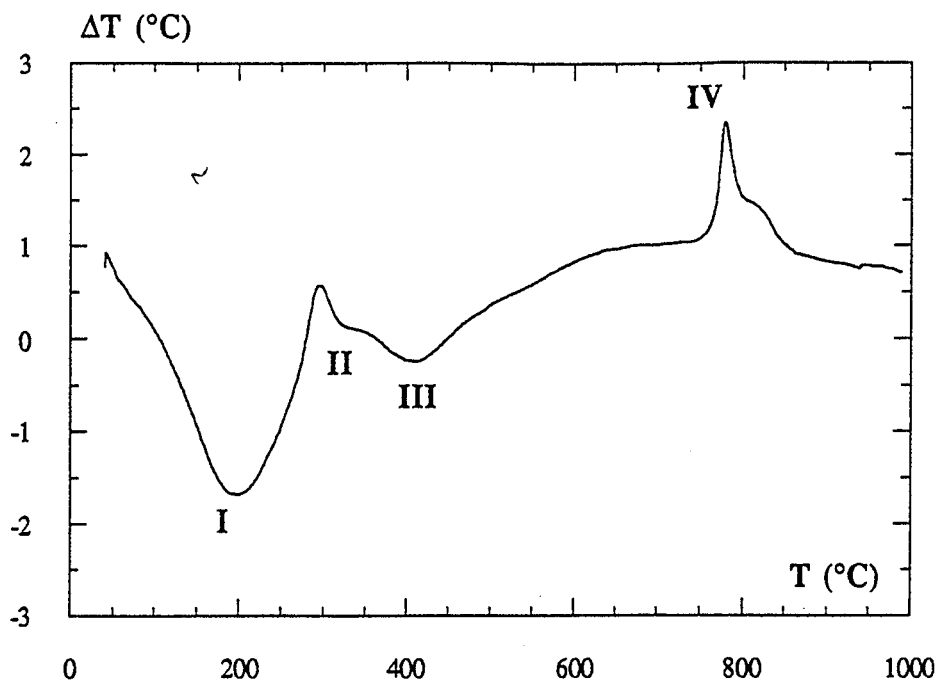


Figure F16 : Allure des thermogrammes d'ATD obtenus pour les coprécipités.

L'analyse thermique différentielle permet d'interpréter les phénomènes endothermiques. En effet, les thermogrammes obtenus sur des gels préparés dans les mêmes conditions et lavés de 1 à 5 fois avec de l'eau permutée ou une solution de NH_4OH de pH 10,5 montrent une très nette modification des pics 2 et 3 (figures F17 et F18). Le pic 3 diminue en intensité lorsque le nombre de lavages effectués augmente quel que soit le solvant utilisé. Le pic 2 a tendance à disparaître pour les lavages à l'eau, et semble plutôt se stabiliser à partir du troisième lavage à l'ammoniaque.

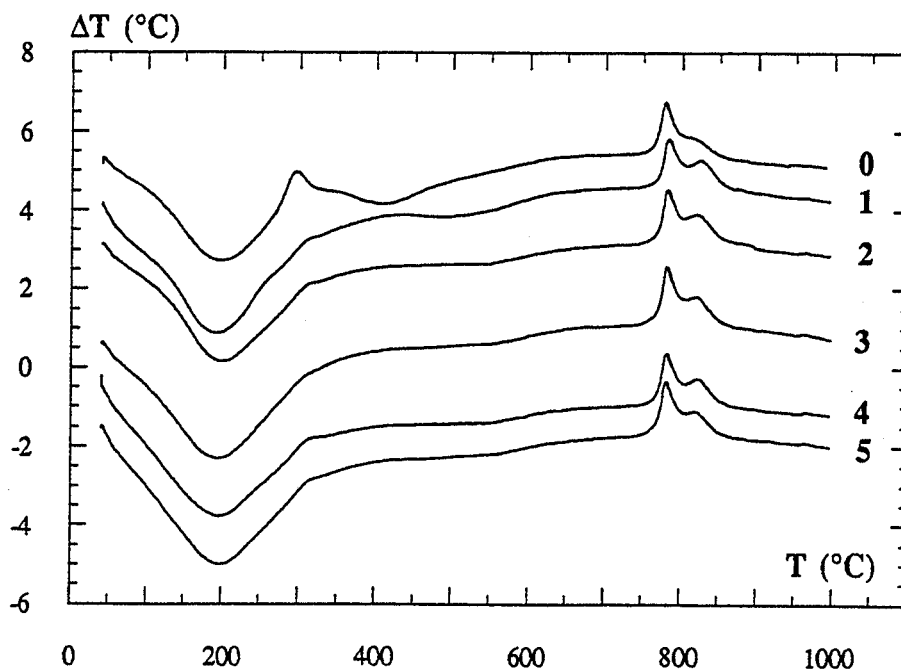


Figure F17 : Evolution de l'allure des thermogrammes du coprécipité en fonction du nombre de lavages à l'eau.

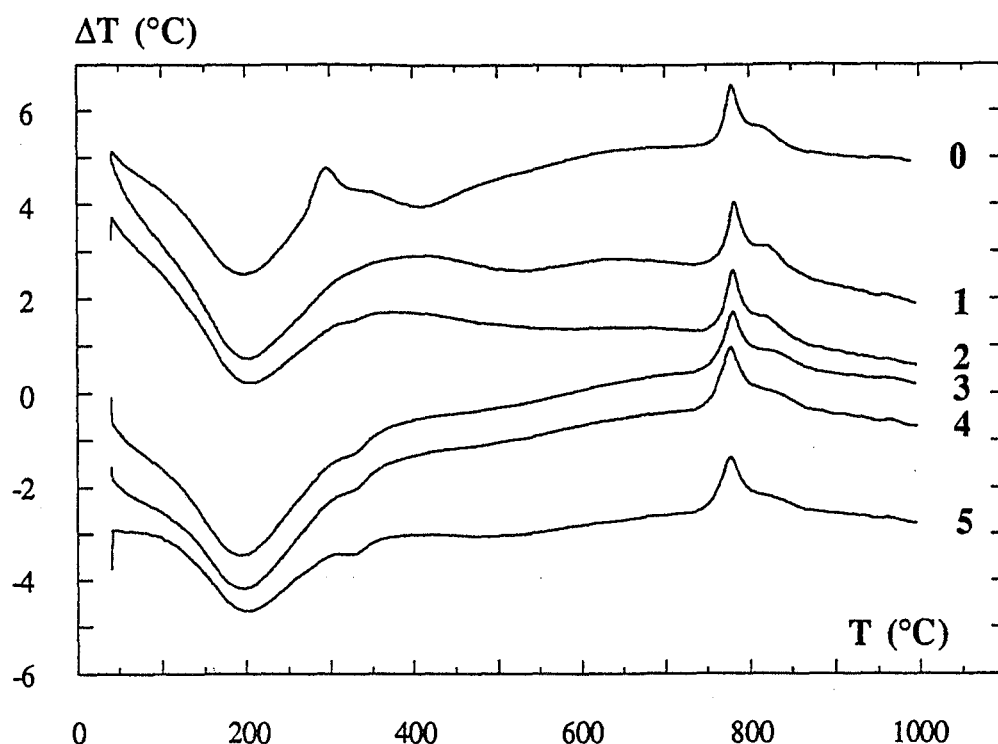


Figure F18 : Evolution de l'allure des thermogrammes du coprécipité en fonction du nombre de lavages à l'ammoniaque.

Ainsi, le pic 2 est lié à la présence d'impuretés provenant de l'ammoniaque et le pic 3 est dû à la décomposition des nitrates que les lavages n'ont pas extrait. Cette interprétation est confirmée par analyse couplée A.T.G., A.C.D.-I.R.T.F, technique dont nous pouvons résumer le principe :

Le four de l'appareil d'analyse calorimétrique différentielle (A.C.D.), présenté dans le chapitre 2, peut être monté verticalement au contact d'une tête de microbalance. Les creusets sont alors suspendus à l'intérieur des tubes (figure F19). La circulation d'un gaz vecteur permet d'entraîner les gaz de décomposition vers une cellule à parois transparentes aux rayons infrarouges située à l'intérieur du spectromètre. Nous pouvons alors suivre en continu l'évolution thermique de la composition du mélange gazeux et de la concentration en espèces absorbantes (chromatogramme).

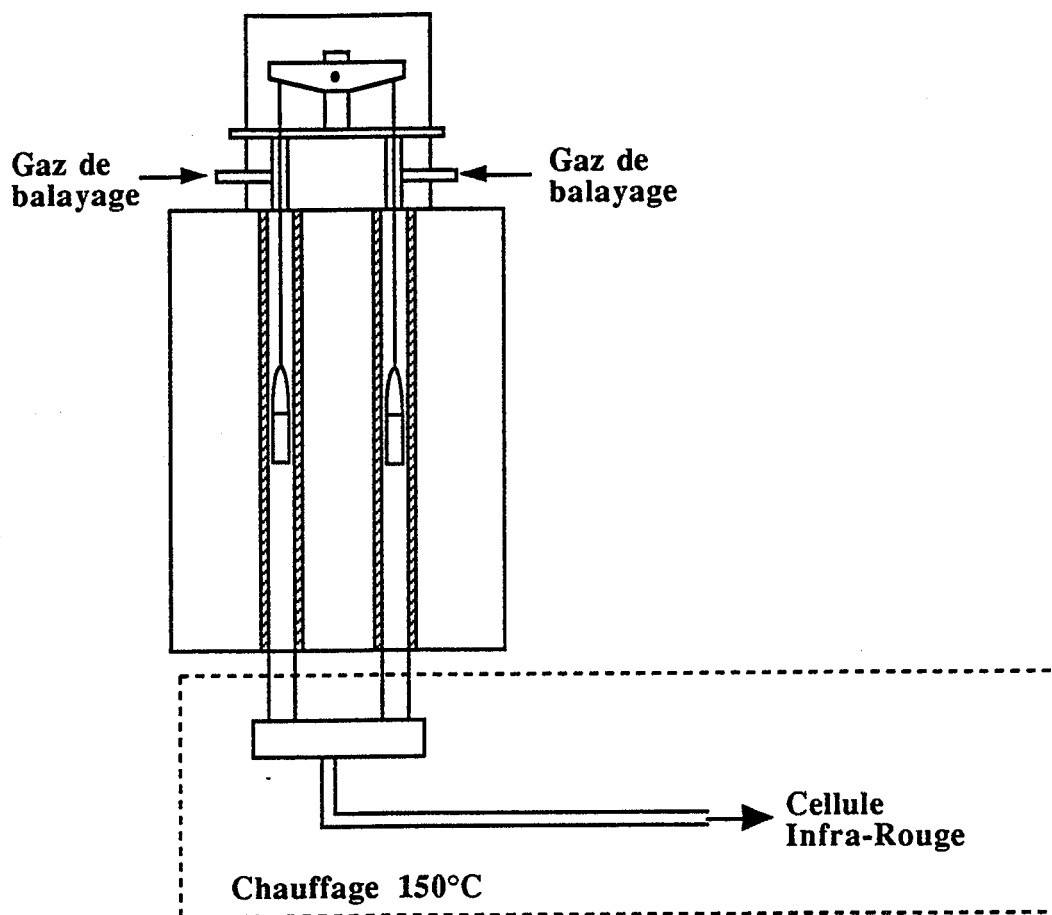


Figure F19 : Schéma de principe du couplage ATG-ACD-IRTF.

La figure F20 représente les différentes courbes obtenues sous balayage d'oxygène. La courbe donnant l'évolution du gain de masse au cours du temps et sa dérivée permettent de confirmer les résultats obtenus par A.T.D. Les pics 2 et 3 en A.T.D. sont bien liés à des décompositions. La correspondance est correcte entre la courbe du gain de masse et le "chromatogramme" qui laisse apparaître trois pics principaux distincts. Le deuxième pic possède un petit épaulement entre 13 et 14 minutes.

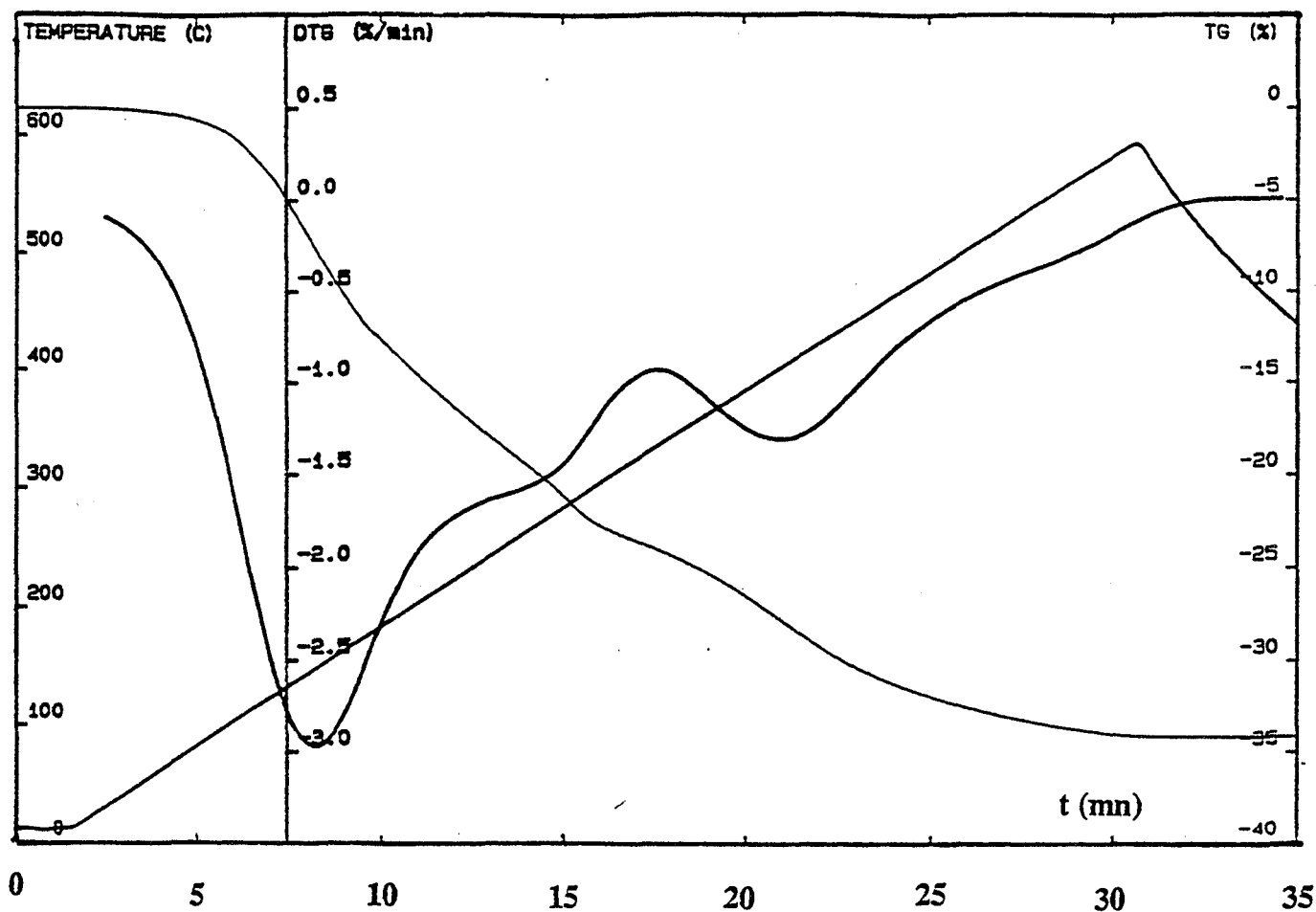


Figure F20a : Evolution de la masse m de l'échantillon et de dm/dt en fonction du temps t .

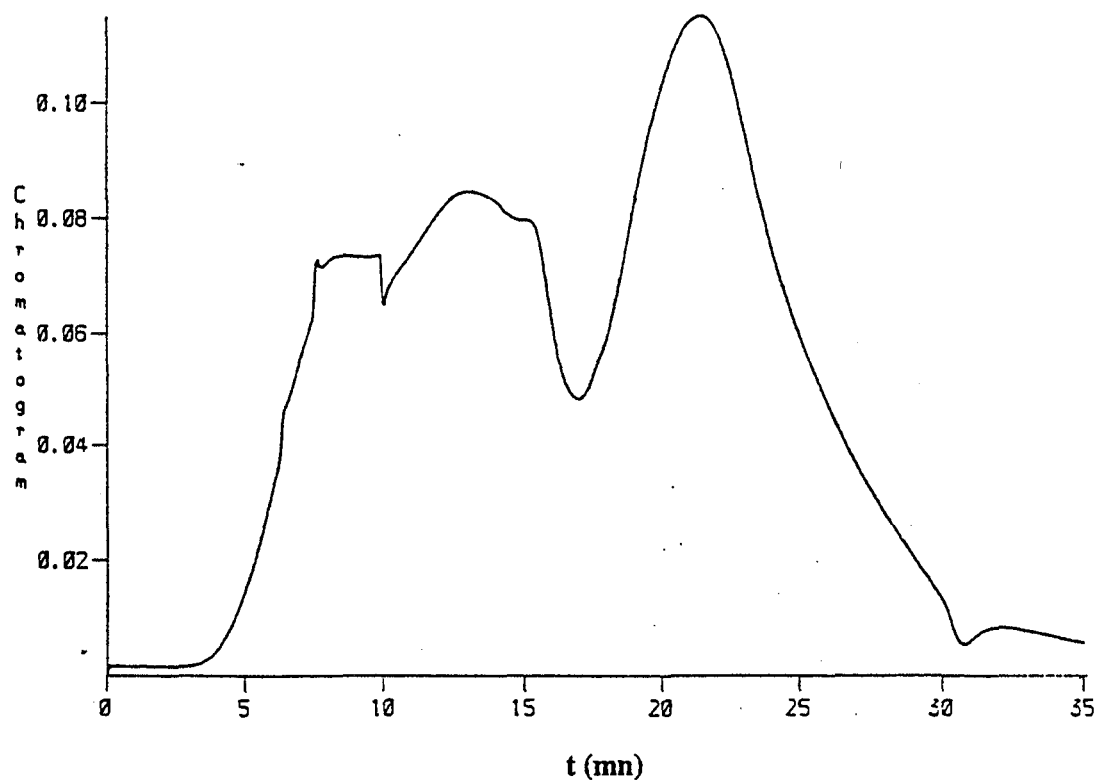


Figure F20b : Evolution en fonction du temps de la concentration en espèces absorbantes dans les gaz issus de l'appareil d'analyse thermique.

Les spectres d'absorption infra-rouge enregistrés pour différentes durées d'expérimentation permettent d'identifier les gaz issus des différentes décompositions (figure F21).

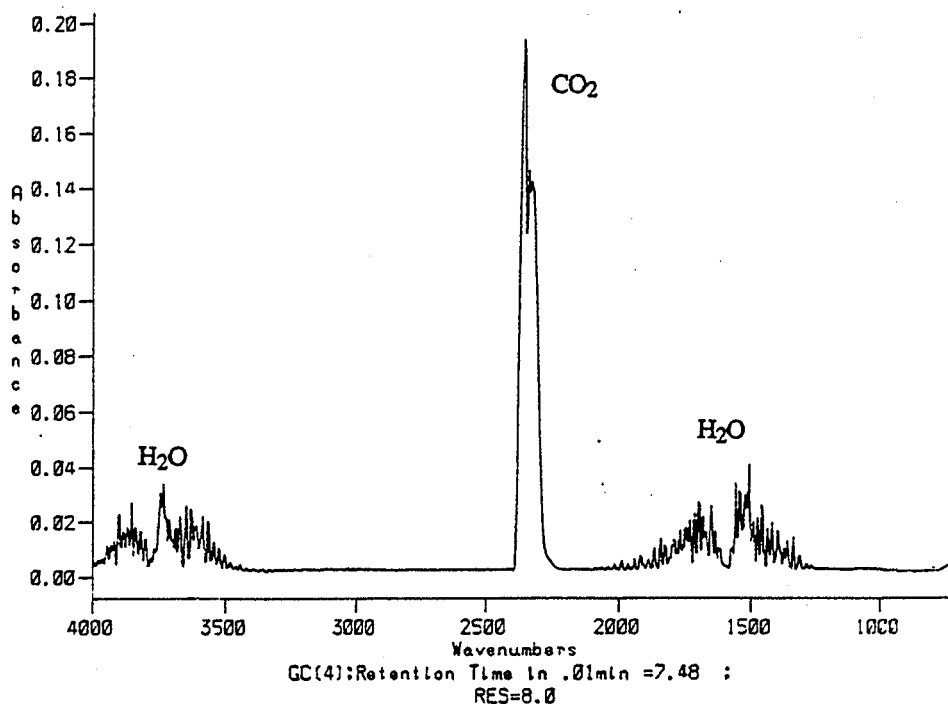


Figure F21a : Spectrogramme IR des gaz issus de l'appareil d'analyse thermique à $t = 7,48$ mn.

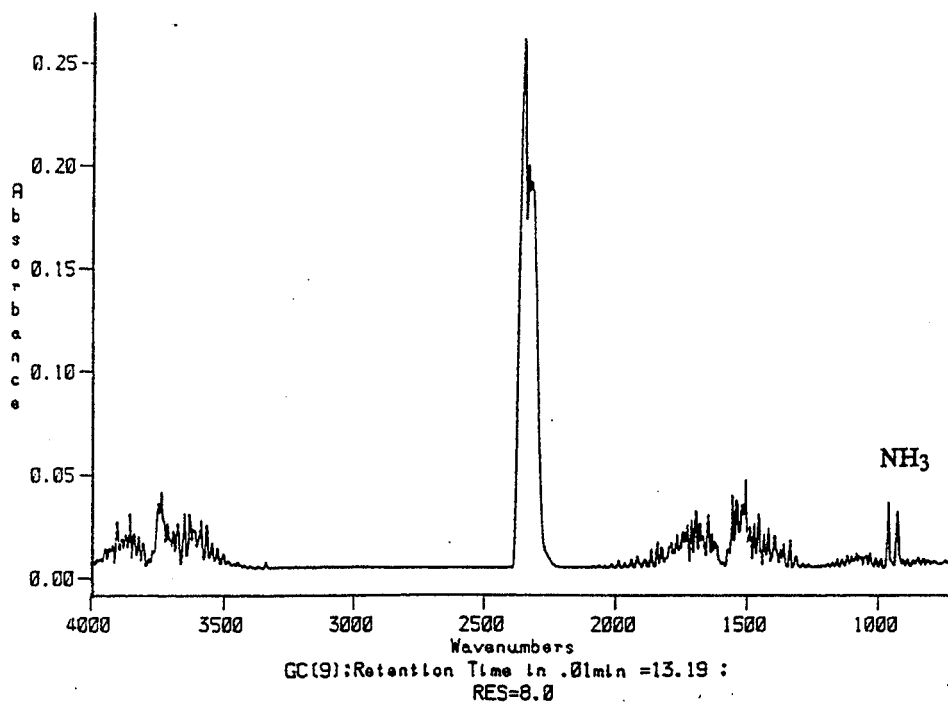


Figure F21b : Même courbe que a pour $t = 13,19$ mn.

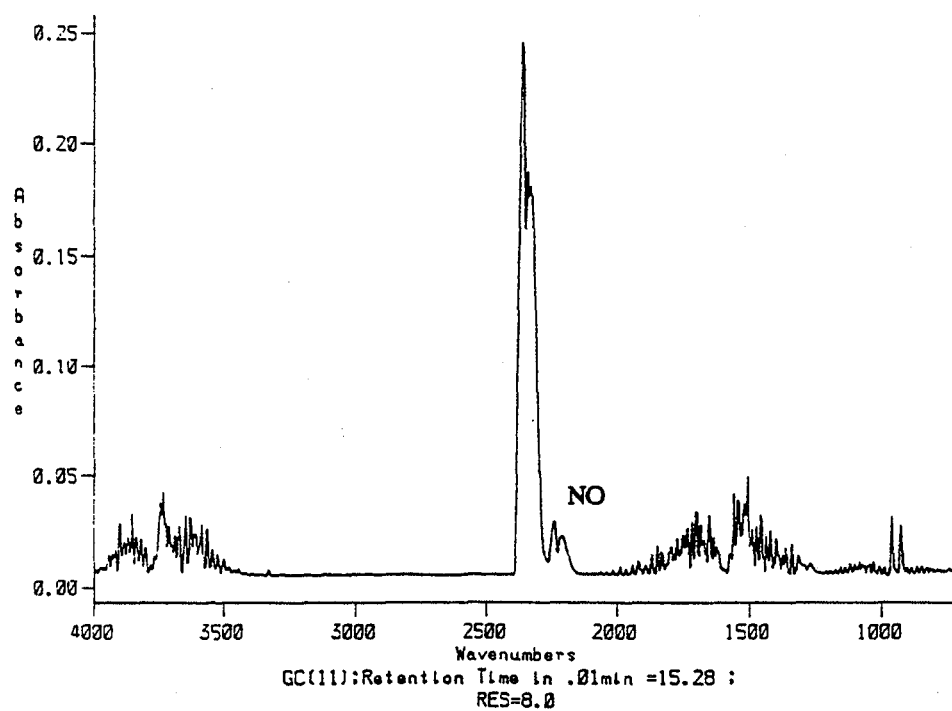


Figure F21c : Même courbe que a pour t = 15,28 mn.

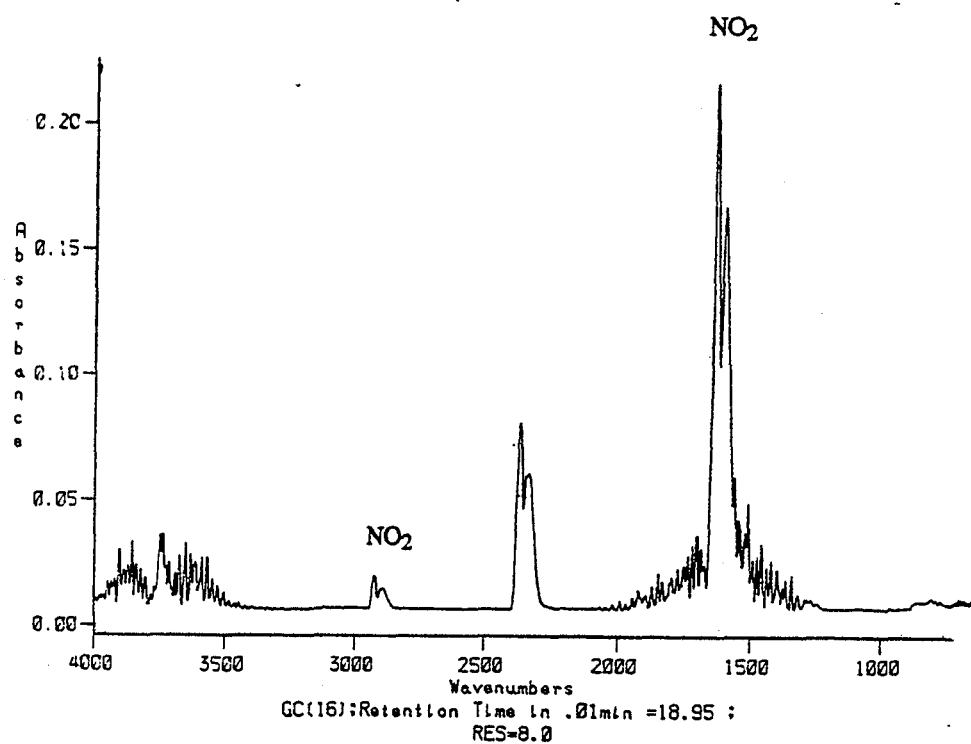


Figure F21d : Même courbe que a pour t = 18,95 mn.

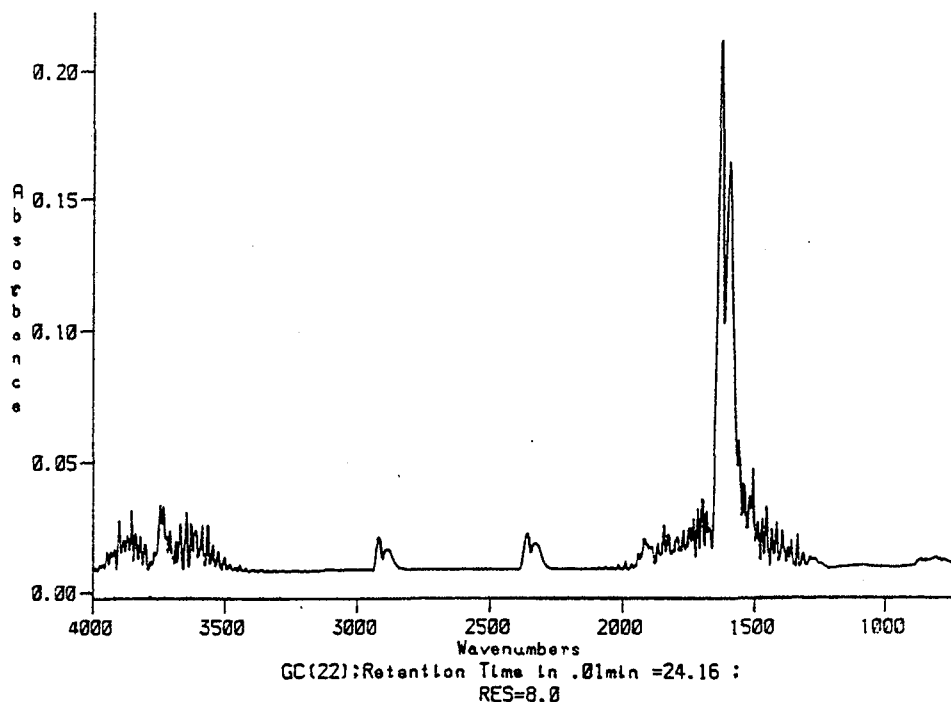


Figure F21e : Même courbe que a pour $t = 24,16$ mn.

Les gaz émis lors du premier effet thermique sont la vapeur d'eau (désorption et déshydratation de l'hydroxyde) et le CO_2 (désorption). Nous observons aussi :

- un départ d'ammoniac NH_3 lors du deuxième pic, l'épaule sur le chromatogramme étant relatif à l'émission de monoxyde d'azote
- un départ de dioxyde d'azote NO_2 lors du troisième pic.

Compte-tenu de ces résultats et de ceux fournis par l'analyse thermique, nous pouvons conclure :

- NH_3 et NO_2 sont issus de la décomposition des impuretés provenant de la synthèse (l'ammoniaque et les nitrates respectivement).
- La formation de NO est plus difficile à interpréter mais peut être due à la décomposition de NH_4NO_3 (B10).

En plus de ces effets endothermiques, apparaissent sur le thermogramme de la figure F20 deux pics exothermiques. La formation de deux phases cristallisées (la perovskite YFeO_3 et le grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) est mise en évidence par diffractométrie des rayons X à haute température (figure F13). Ces transformations dépendent étroitement des conditions de préparation et il est nécessaire d'étudier l'effet des différents paramètres de la synthèse afin de mieux comprendre ces phénomènes.

IV.2.2. Influence des paramètres d'élaboration sur la cristallisation

Bien que des méthodes d'élaboration similaires aient déjà été utilisées pour synthétiser le grenat yttrium fer, que ce soit par coprécipitation à partir de nitrate (B1) ou de chlorures (B11) ou par neutralisation d'une solution contenant des chlorures (B2), aucun auteur ne signale la présence d'un double pic exothermique sur les thermogrammes d'A.T.D.

En préparant le YIG à partir d'un gel élaboré par hydrolyse d'un alcoxyde mixte de fer et d'yttrium, seuls Yamaguchi et al. (B12) obtiennent un thermogramme présentant deux pics exothermiques autour de 800°C. Ils montrent alors que ces deux phénomènes sont dûs à la cristallisation d'une variété quadratique de $Y_3Fe_5O_{12}$ et à la transformation de $Y_3Fe_5O_{12}$ quadratique en YIG.

Comme nous l'avons signalé, une telle interprétation est inapplicable dans notre cas car les seules phases cristallisées mises en évidence par diffractométrie lors de cette transformation sont la perovskite $YFeO_3$ et le grenat $Y_3Fe_5O_{12}$.

L'étude de l'influence des paramètres de la synthèse sur la cristallisation doit permettre la compréhension de ces phénomènes.

IV.2.2.1. Influence de la nature des précurseurs

Pour étudier l'influence des précurseurs sur la cristallisation, nous nous sommes inspirés des travaux effectués par M. Ortalda au Politecnico de Turin (B11).

Celui-ci a réalisé la coprécipitation de l'hydroxyde mixte par addition dans l'ammoniaque d'une solution de $FeCl_3$ et YCl_3 . Dans ce cas, la cristallisation du grenat à partir du gel obtenu est caractérisée par un seul pic exothermique intense à 730°C en A.T.D.

Nous avons donc comparé les comportements thermiques de deux gels préparés dans les mêmes conditions (pH 10,5, cinq lavages), l'un à partir de chlorures, l'autre de nitrates. Les thermogrammes de la figure F22 montrent que les comportements thermiques des gels sont différents :

- La température du premier pic exothermique est de 750°C dans le cas des chlorures et de 780°C dans le cas des nitrates.
- Dans le cas des chlorures, le second pic exothermique est très étalé et son intensité est faible.

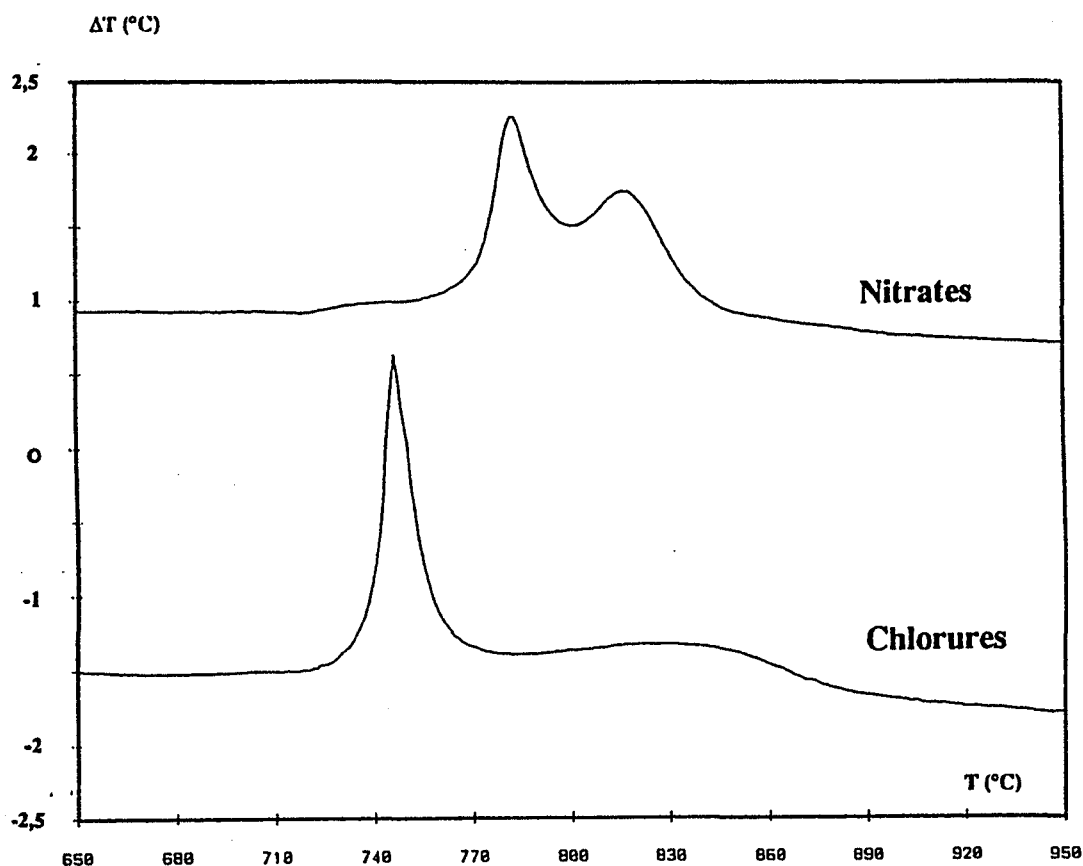


Figure F22 : Thermogrammes d'ATD obtenus pour des coprécipités à partir de chlorures et à partir de nitrates de fer et d'yttrium.

La diffractométrie des rayons X à haute température confirme les résultats d'A.T.D. pour la température de cristallisation (plus faible d'environ 20°C dans le cas des chlorures).

Pour approfondir cette analyse, nous avons imprégné avec une solution de chlorure d'ammonium, un gel élaboré à partir de nitrates et lavé quatre fois à l'eau. La quantité d'ions chlorures ajoutés est d'environ 3 mg par gramme de gel.

Les thermogrammes obtenus pour ce gel avant et après imprégnation montrent que les différences déjà mentionnées proviennent bien de la nature de l'anion. Les thermogrammes du gel élaboré à partir de chlorures et du gel imprégné sont assez comparables. Dans le deuxième cas cependant, le deuxième phénomène exothermique n'existe plus (figure F23).

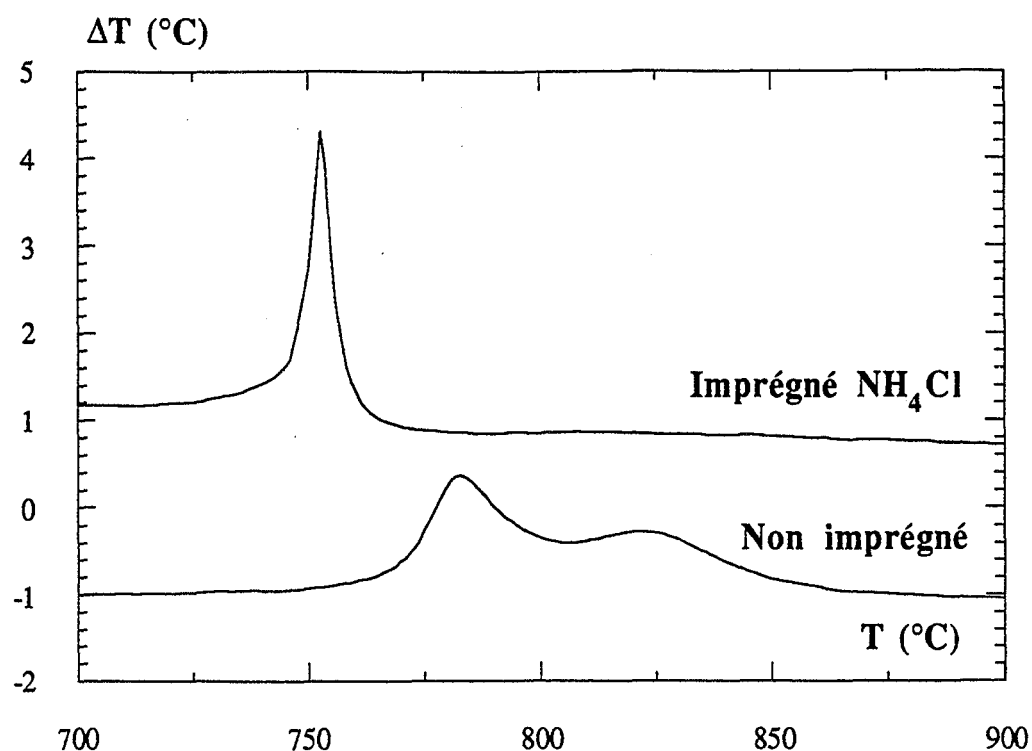


Figure F23 : Thermogrammes d'ATD obtenus pour un coprécipité à partir de nitrates lavé quatre fois à l'eau imprégné par NH₄Cl et non imprégné.

Les résultats de diffractométrie des rayons X à haute température confirment en partie ces observations (figure F24) :

- La température d'apparition des phases cristallisées est plus basse dans le cas du gel imprégné (725°C au lieu de 775°C).
- La proportion de YIP formée est un peu moins importante lorsque le gel est imprégné.

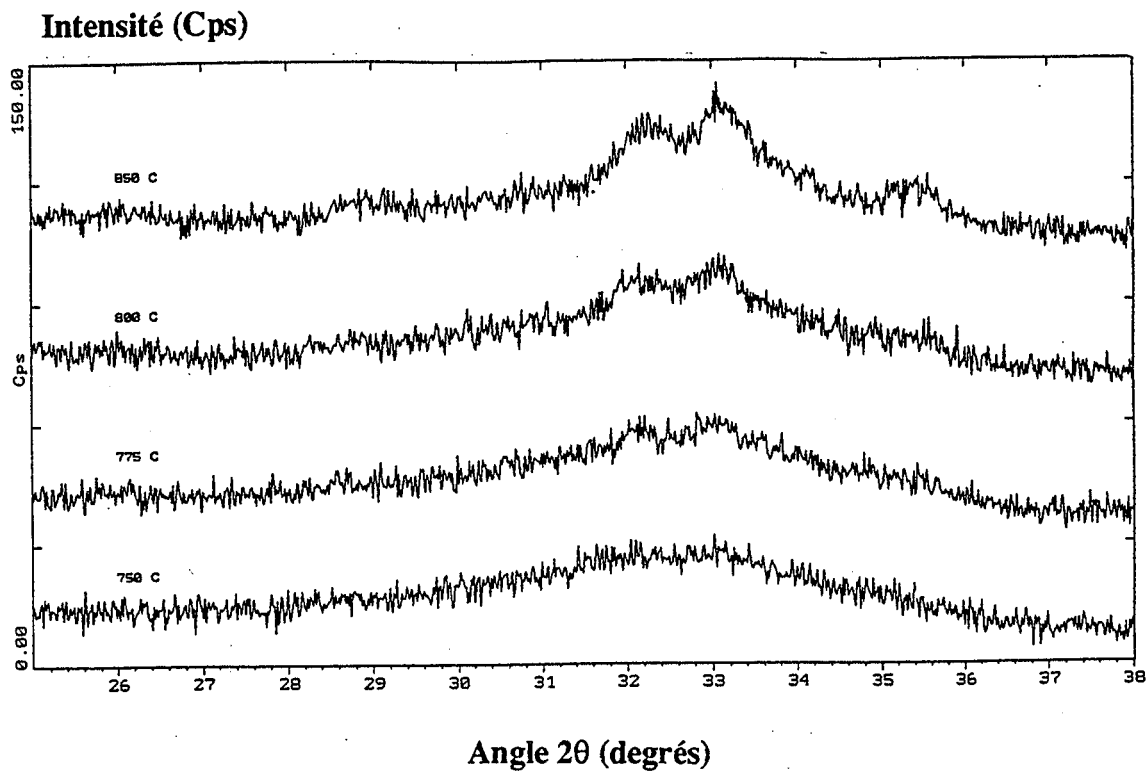


Figure F24a : Etude par DRXHT du comportement thermique du coprécipité non imprégné.

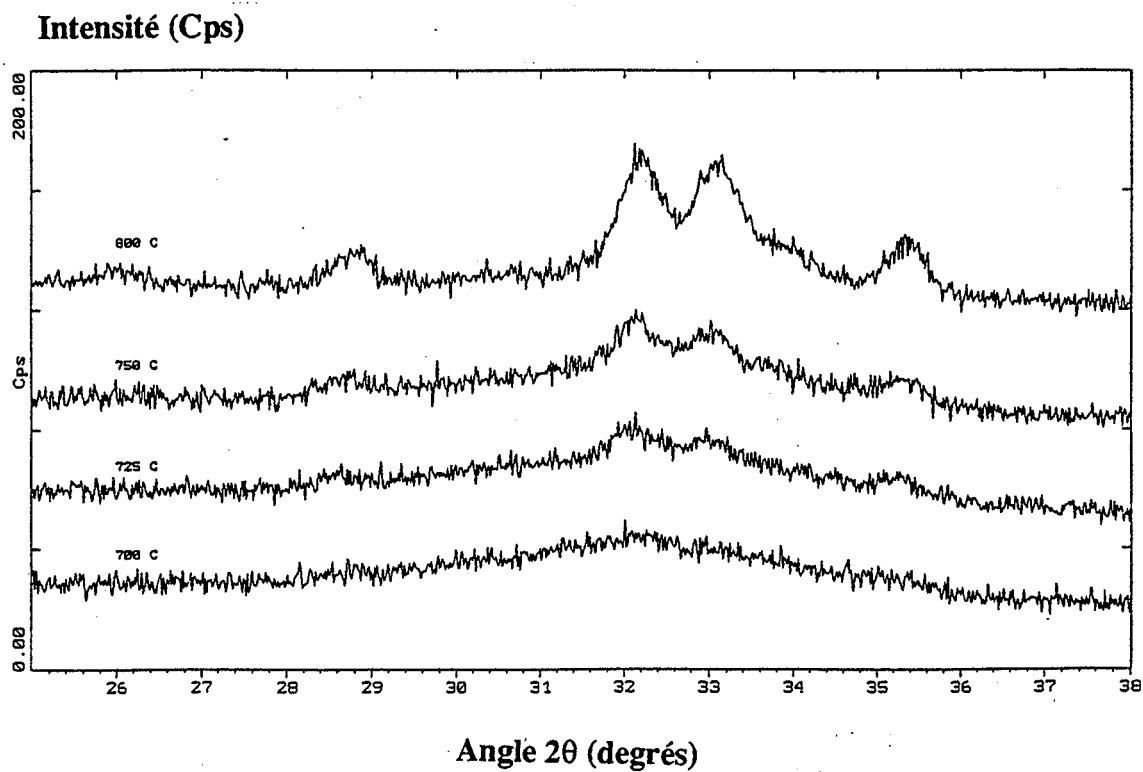


Figure F24b : Etude par DRXHT du comportement thermique du coprécipité imprégné par NH₄Cl.

Cette étude montre l'influence de l'anion sur la cristallisation. Celle-ci se caractérise par une modification des températures des réactions et des quantités relatives des phases cristallisées formées. La nature de l'anion influence les conditions de précipitation (paragraphe III.1.), mais les phénomènes observés ici n'en sont pas une conséquence. Un traitement par imprégnation réalisé même après la précipitation et le séchage permet en effet de retrouver cette influence. C'est donc l'influence de l'anion sur les réactions de cristallisation qui est mise en évidence.

IV.2.2.2. Influence des lavages

Après avoir constaté la décomposition du nitrate d'ammonium lors du traitement thermique, Rodrige et Wolff signalent en 1958 que le lavage du gel n'est pas nécessaire (B1).

Les résultats de l'étude précédente montrent qu'une telle conclusion est erronée. L'anion possède en effet une influence sur la cristallisation malgré le traitement thermique qui la précède.

L'étude des lavages et leur utilisation dans le procédé d'élaboration est donc de toute première importance. Leur effet est corrélé en grande partie à l'influence de l'anion et ils modifient d'une manière importante la pureté et la réactivité du produit.

Parmi les auteurs qui se sont intéressés à la coprécipitation d'hydroxydes en phase aqueuse, beaucoup ont utilisé une étape de lavage dans leur procédé d'élaboration du grenat fer-yttrium (B2, B11, B13), d'autres ferrites (B14) ou de la zircone (B6, B9).

Pour étudier ce paramètre, nous avons utilisé deux solvants différents :

- L'eau permutée qui permet d'éliminer tous les ions étrangers mais peut entraîner une perte de gel par dissolution.
- Une solution d'ammoniacale de pH 10,5 qui permet d'éviter toute dissolution de l'hydroxyde mais défavorise l'élimination des ions NH_4^+ et OH^- .

Dans tous les cas, les produits élaborés sont précipités à pH 10,5 dans les conditions opératoires déjà décrites.

Les courbes des figures F25 et F26 montrent l'influence des lavages sur le comportement thermique du gel.

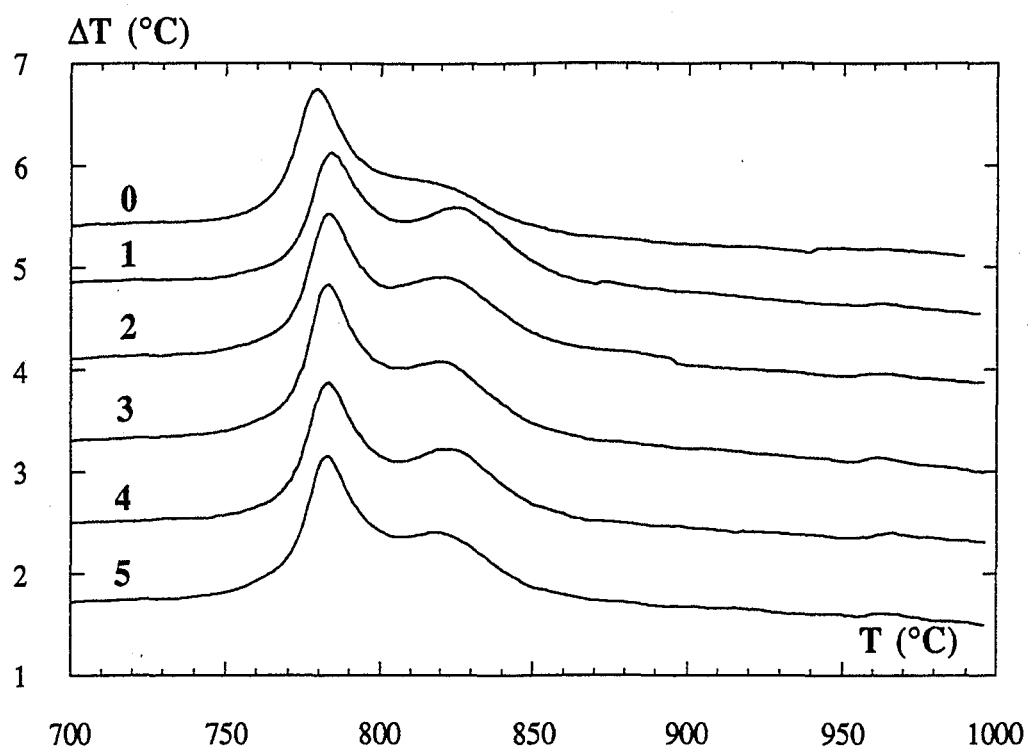


Figure F25 : Evolution de l'allure des thermogrammes d'ATD en fonction du nombre de lavages avec H_2O .

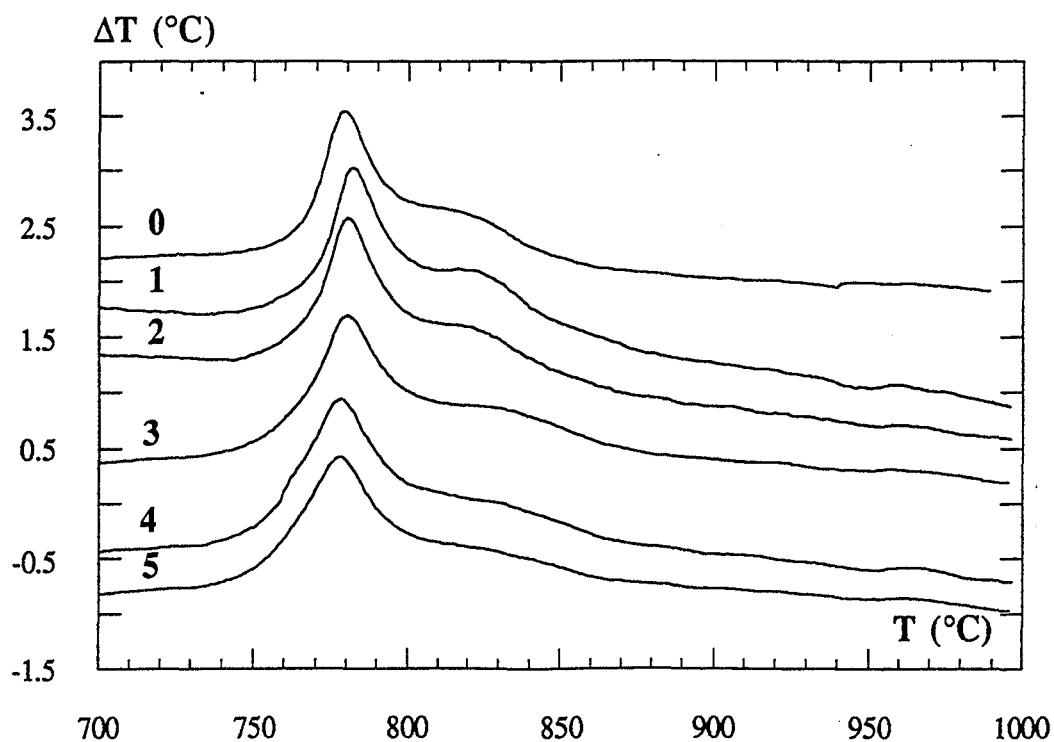


Figure F26 : Evolution de l'allure des thermogrammes d'ATD en fonction du nombre de lavages avec l'ammoniaque.

Pour les deux solvants utilisés, les lavages entraînent une séparation des deux pics.

Avec l'eau, il n'y a plus d'évolution du thermogramme au-delà de la première opération. Avec l'ammoniaque, un étalement des pics est observé lorsque le nombre de lavages effectués augmente.

L'effet des lavages à l'eau est lié à la concentration en anion dans le gel.

Pour les lavages à l'ammoniaque, deux phénomènes doivent être pris en compte :

- extraction des nitrates
- pollution par NH_4OH .

Par D.R.X.H.T., nous observons l'augmentation de la quantité de YIP formée avec le nombre de lavages pour les deux solvants utilisés (figures F27, F28, F29).

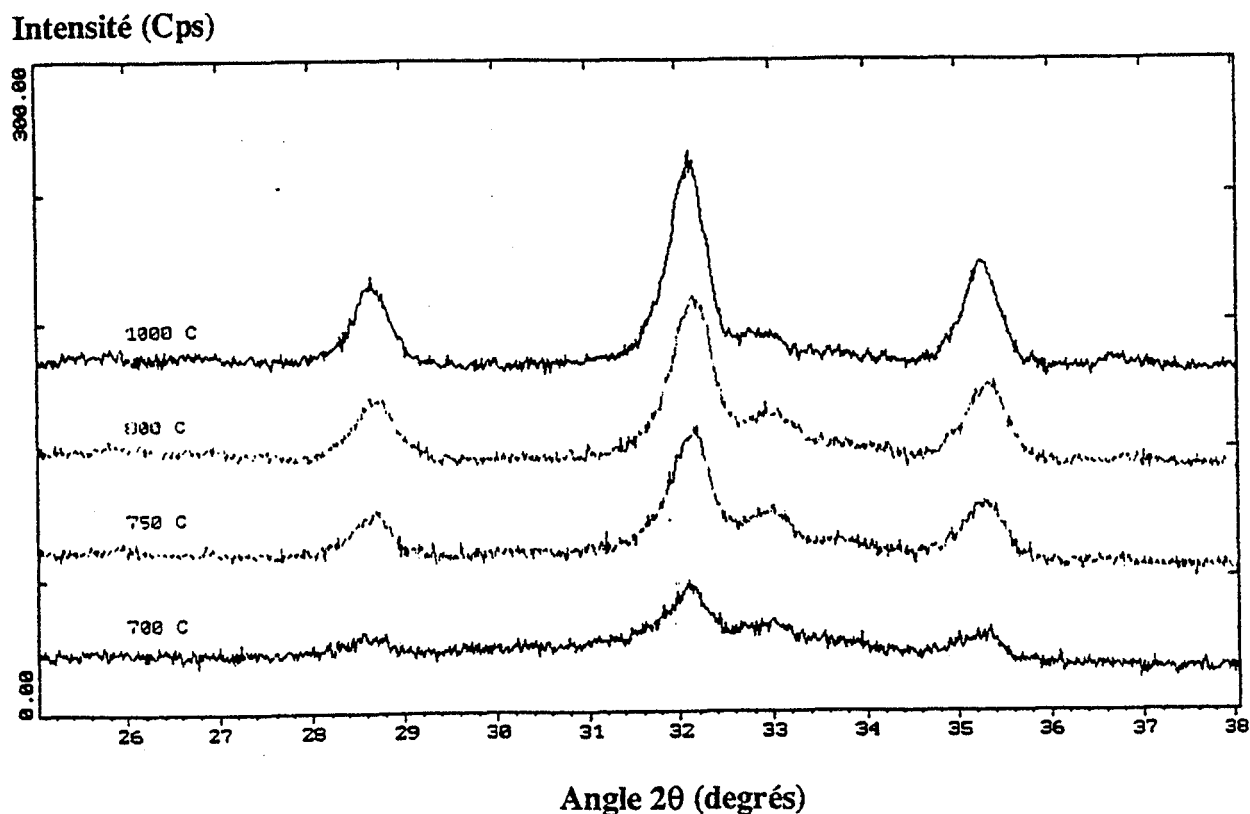


Figure F27 : Etude par DRXHT du comportement thermique d'un coprécipité non lavé.

Intensité (Cps)

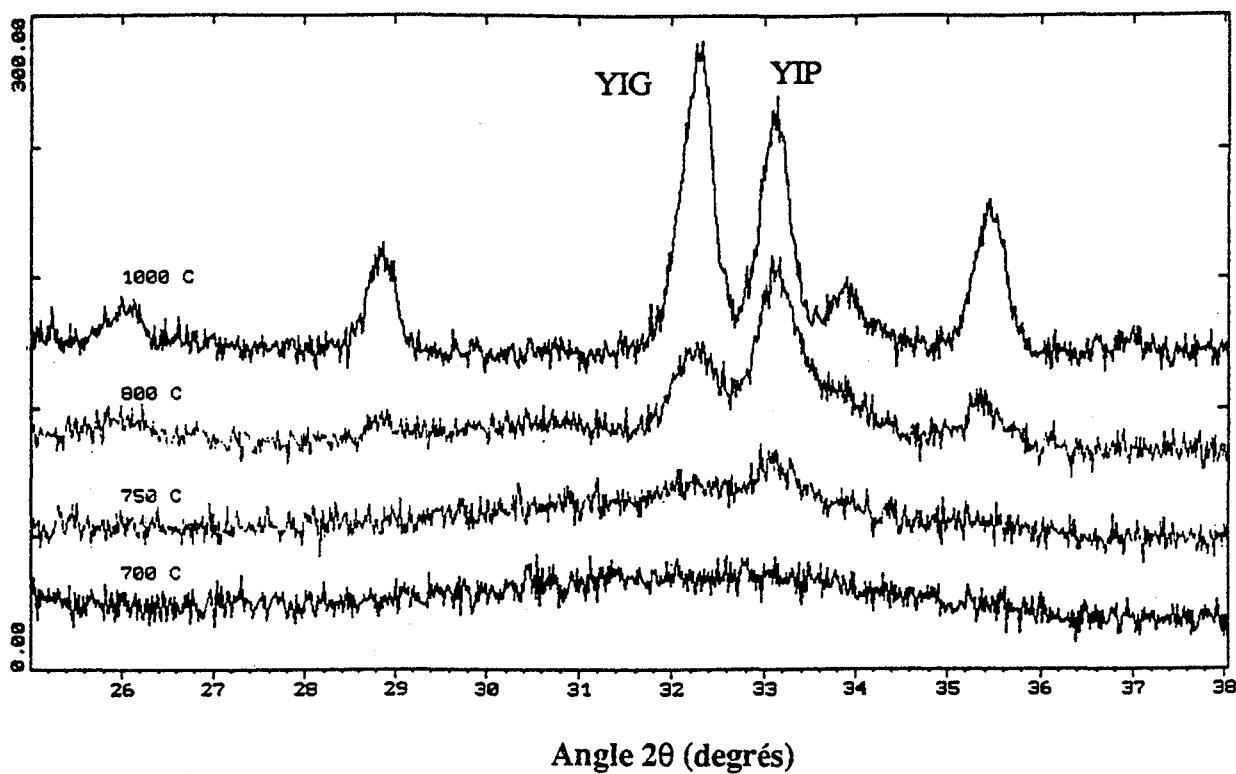


Figure F28 : Etude par DRXHT du comportement thermique d'un coprécipité lavé cinq fois à l'eau.

Intensité (Cps)

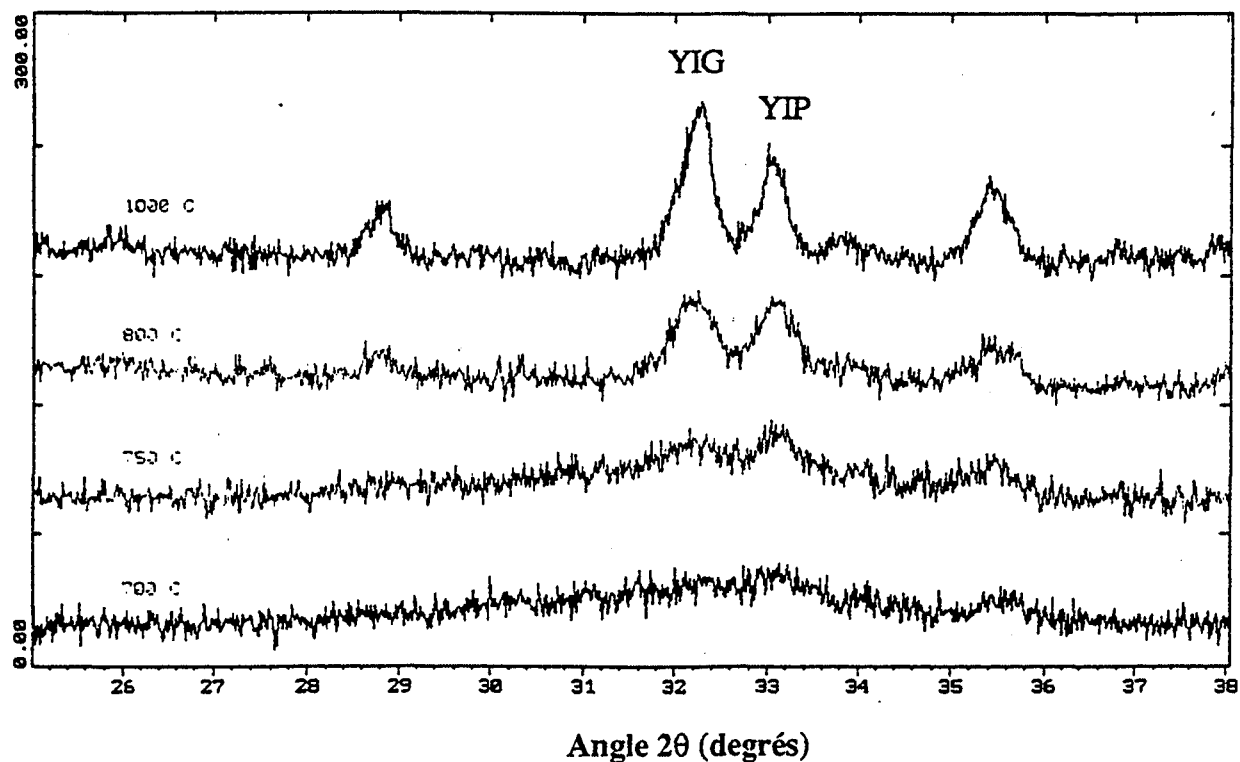


Figure F29 : Etude par DRXHT du comportement thermique d'un coprécipité lavé cinq fois à l'ammoniaque.

IV.2.2.3. Influence du pH de précipitation

Le pH de précipitation est un paramètre très important de la synthèse.

Pour étudier son influence sur la cristallisation, nous avons élaboré plusieurs gels à des pH différents compris entre 10 et 11.

Six produits ont donc été préparés à pH 10, 10,5 et 11. Trois de ces gels ont subi cinq lavages à l'eau et trois à l'éthanol, les autres n'ont pas été lavés.

Les courbes des figures F30 représentent les thermogrammes obtenus pour les coprécipités non lavés.

Pour les produits non lavés, l'écart entre les pics exothermiques augmente avec le pH de précipitation mais ce phénomène disparaît pour des produits lavés.

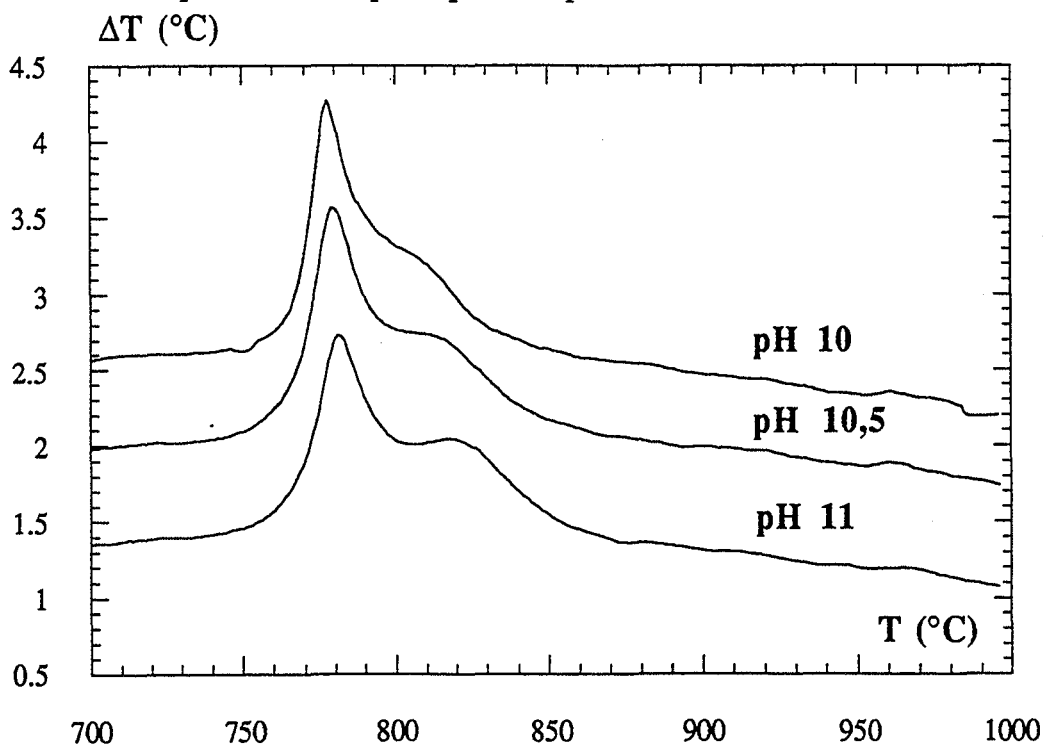


Figure F30 : Evolution des thermogrammes d'ATD en fonction du pH de coprécipitation pour les gels non lavés.

Les diffractogrammes des figures F31, F32 et F33 confirment les résultats d'analyse thermique car la proportion de perovskite formée lors de la cristallisation augmente avec le pH de précipitation. Après lavage, ces différences n'existent plus.

Des quantités différentes de nitrates dans les gels doivent être à l'origine des phénomènes observés.

Intensité (Cps)

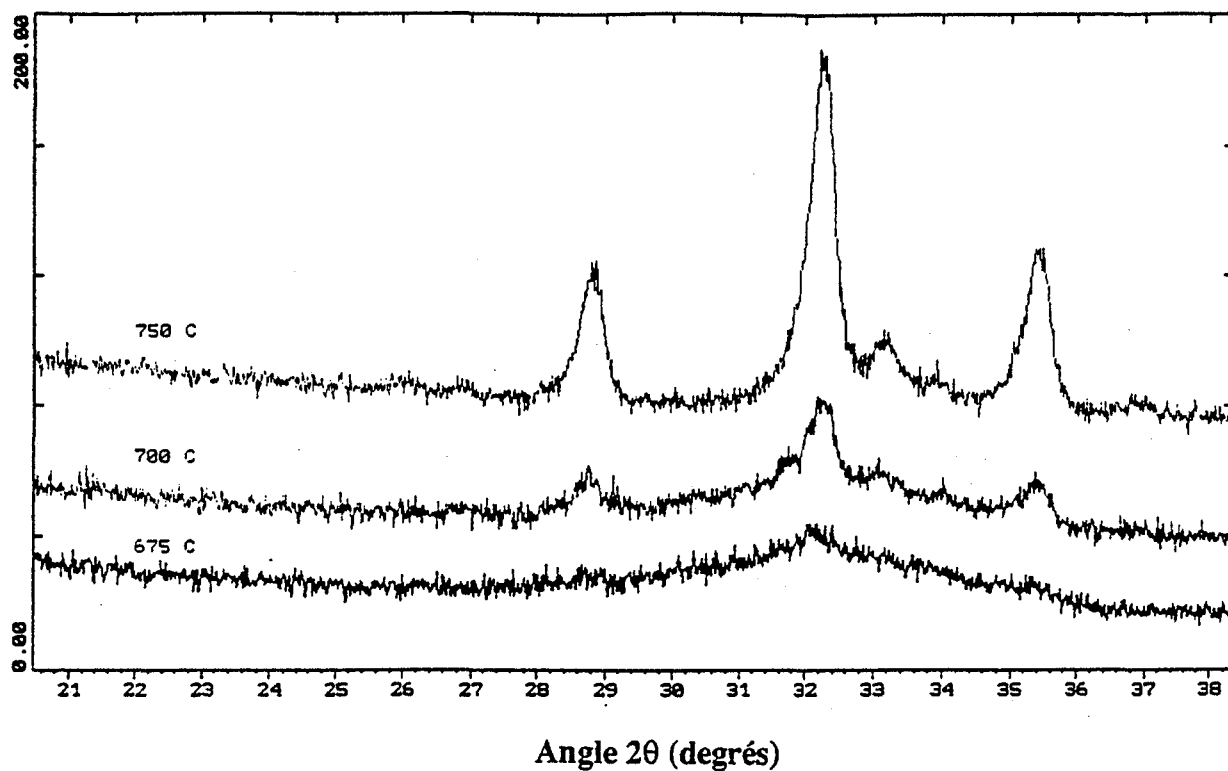


Figure F31 : Etude par DRXHT de la cristallisation du YIG pour un gel élaboré à pH 10.

Intensité (Cps)

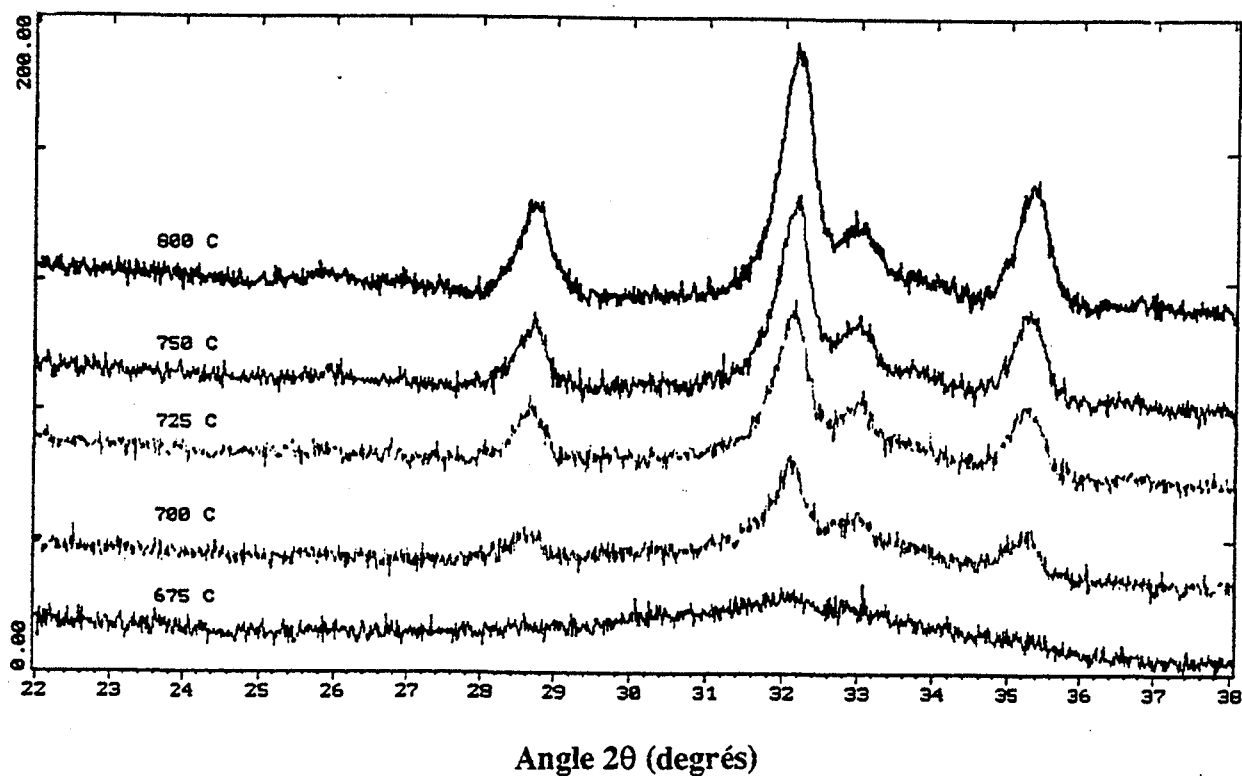


Figure F32 : Même figure que F31 pour un pH de 10,5.

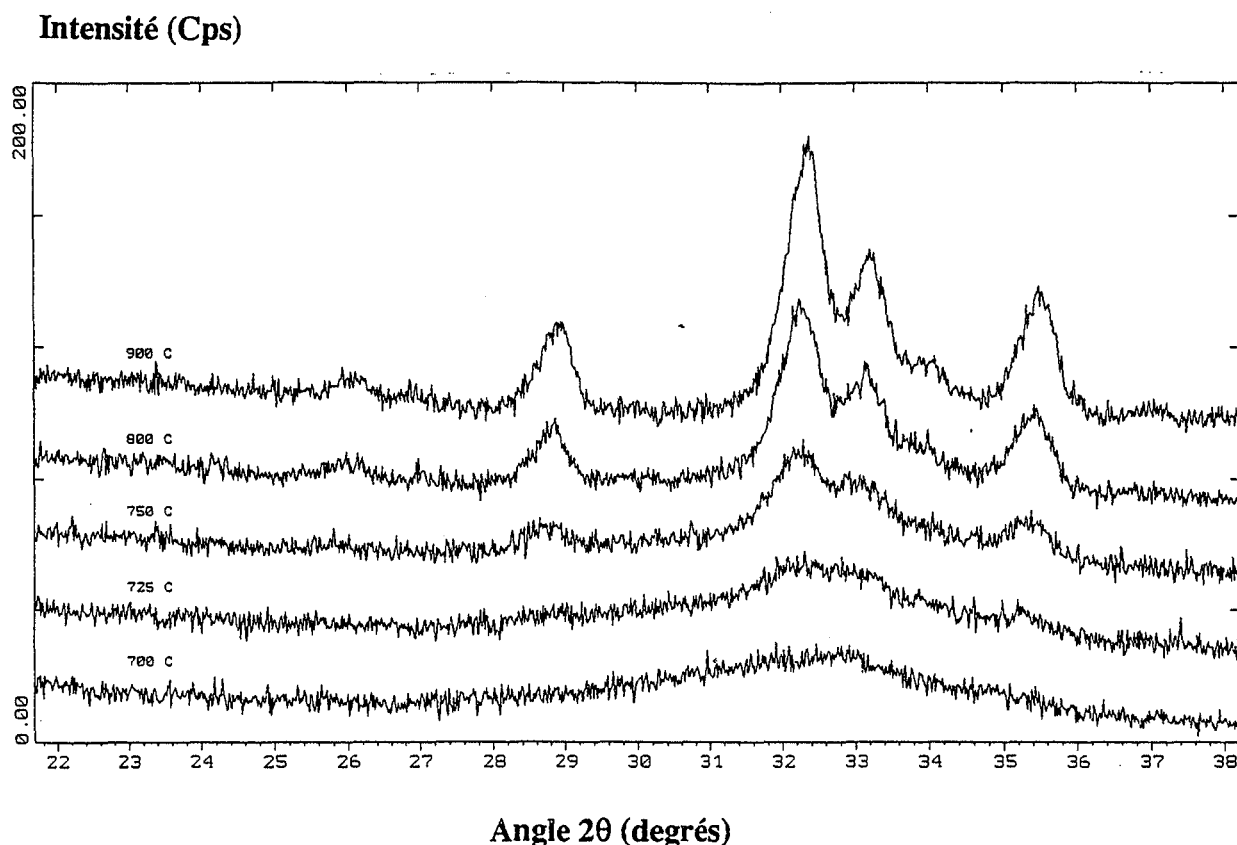


Figure F33 : Même figure que F31 pour un pH de 11.

IV.2.2.4. Influence des défauts extrinsèques

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre 1, les substitutions par l'aluminium présentent un intérêt considérable dans l'étude du YIG. Nous avons préparé un certain nombre de gels mixtes de fer, d'aluminium et d'yttrium par coprécipitation à pH 10 pour obtenir après calcination des grenats de formule générale $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. Les conditions de préparation sont les mêmes que dans le cas du YIG pur car le passage en solution de l'aluminium est négligeable, la formation d'espèces AlO_2^- n'étant importante qu'au-delà de pH 12.

Pour des raisons que nous expliciterons ultérieurement, les gels préparés ont subi trois lavages de 15 mn avec 2 l d'éthanol en plus des cinq lavages à l'eau permutée. Cette remarque n'altère d'ailleurs en rien les observations faites car des produits non lavés ont un comportement identique.

L'allure des thermogrammes d'A.T.D. dépend de la valeur de x (figure F34). L'augmentation de x entraîne la disparition du deuxième pic exothermique qui devient effective pour $x = 0,5$.

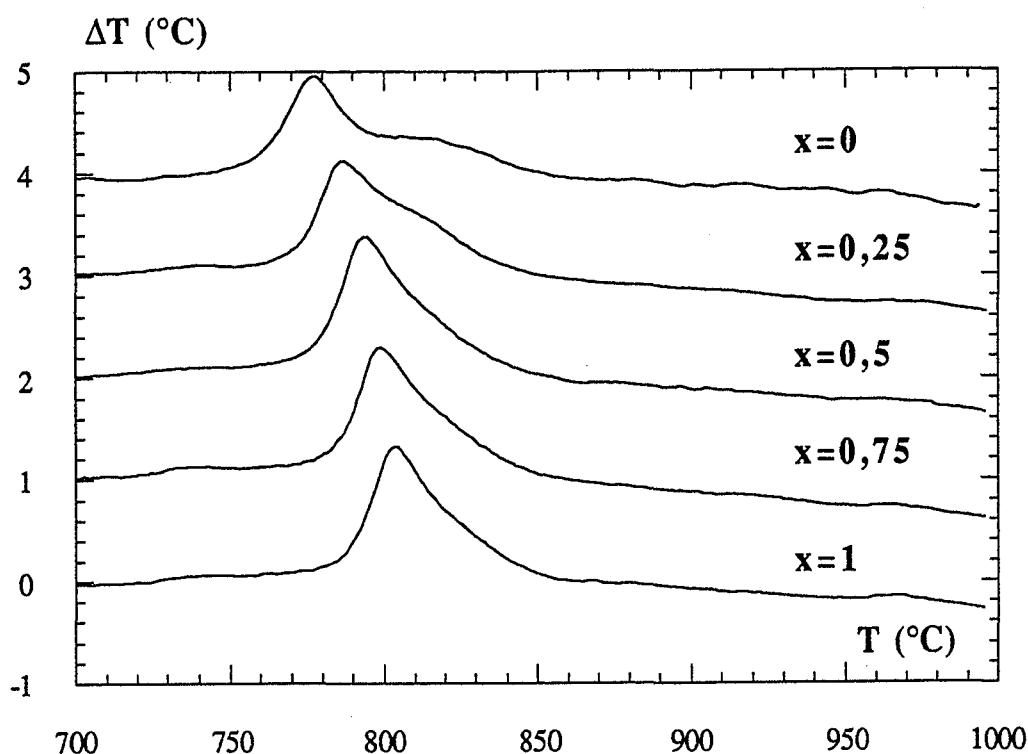


Figure F34 : Effet de la substitution par l'aluminium sur la cristallisation de $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$.

L'analyse par diffractométrie des rayons X confirme ces résultats. La température de cristallisation augmente avec la valeur du taux de substitution (figure F35) et au-delà de $x = 0,5$, la formation de la phase perovskite n'est plus observée.

La précision des mesures ne permet pas d'identifier la composition de la perovskite formée pour $x = 0,25$ et $x = 0,5$.

La substitution du fer par l'aluminium dans le YIP est possible et le YIP et le YAP ont la même structure cristalline (B18).

Intensité (Cps)

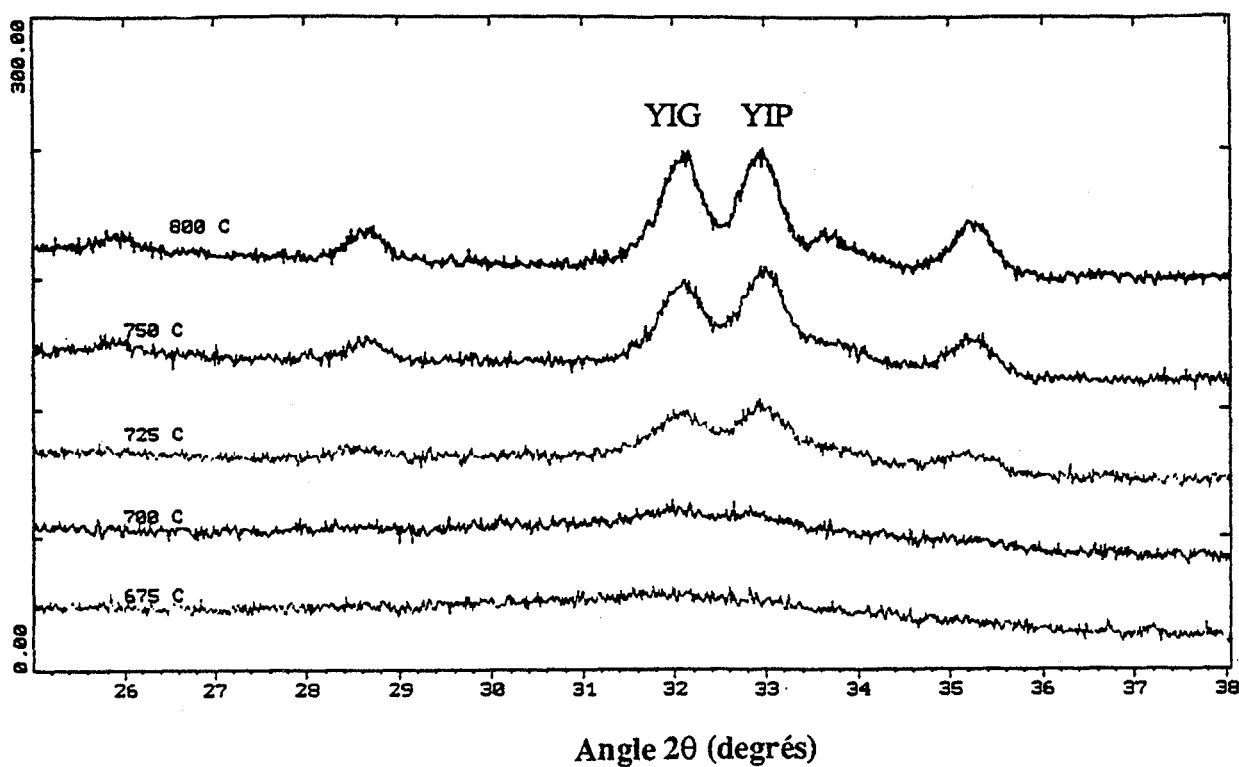


Figure F35a : Comportement thermique du gel élaboré par coprécipitation pour obtenir $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ avec $x = 0$.

Intensité (Cps)

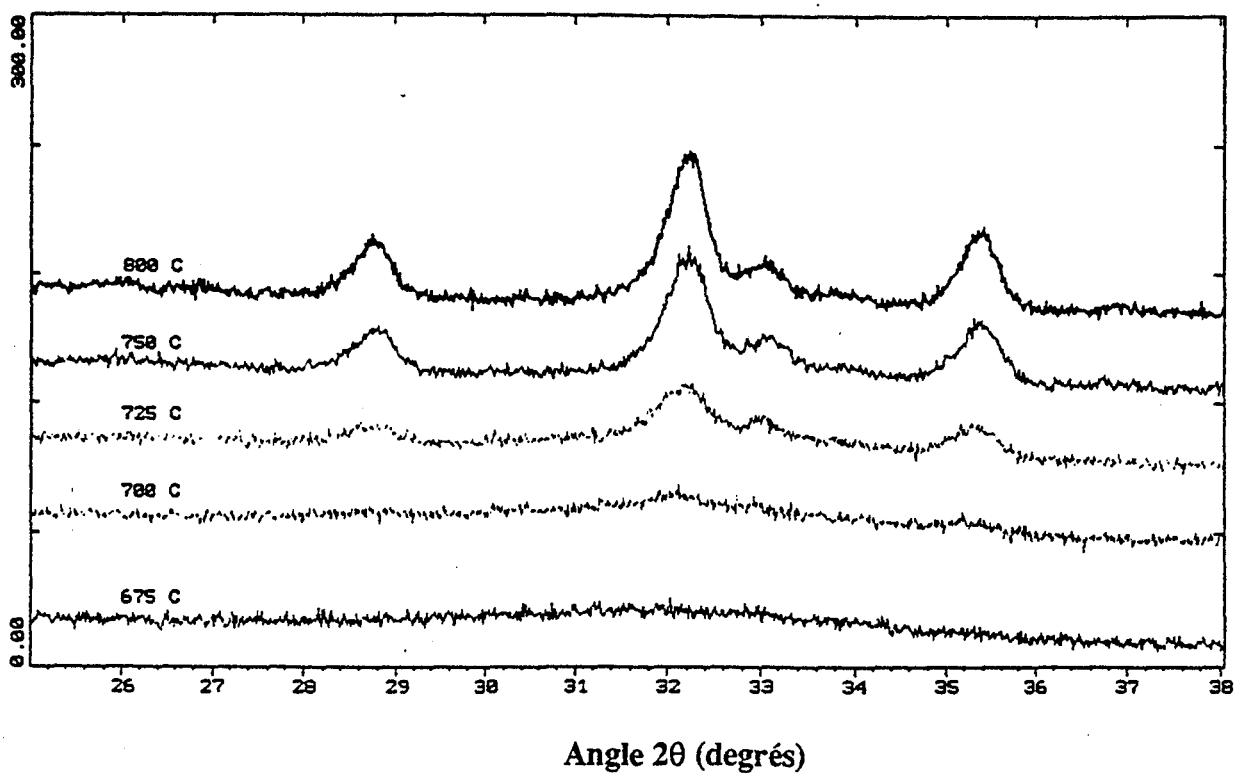
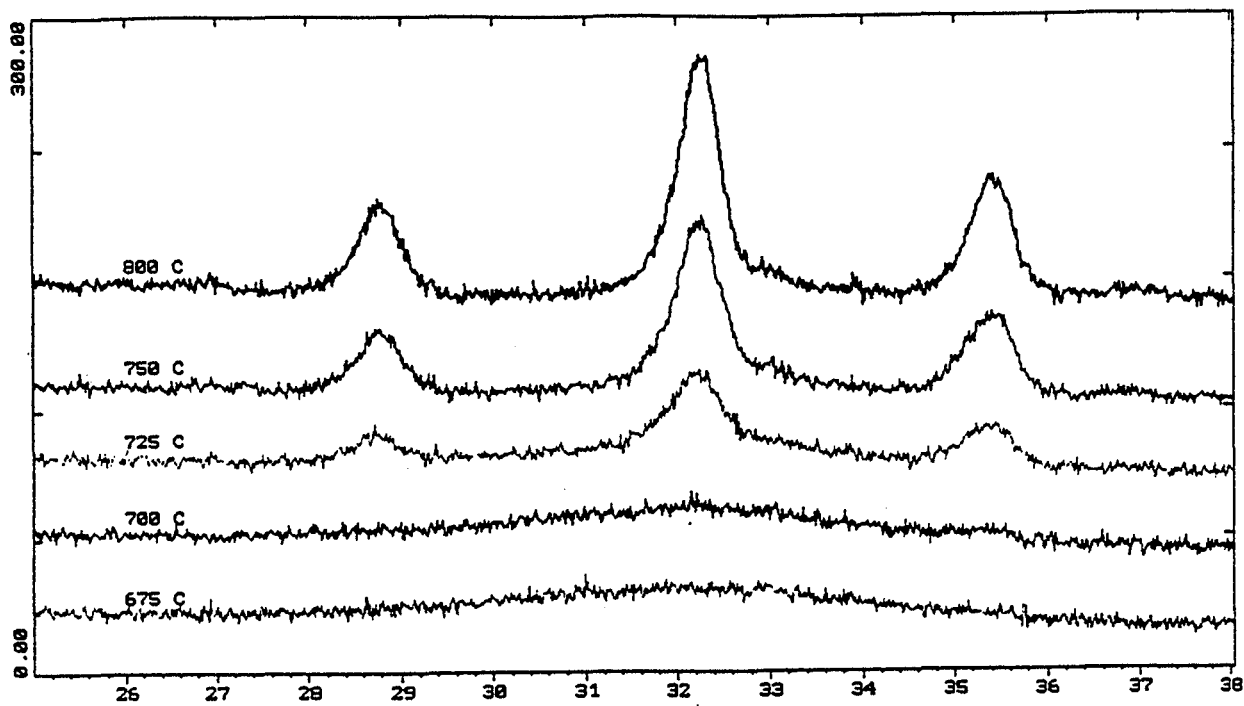


Figure F35b : Même figure que a pour $x = 0,25$.

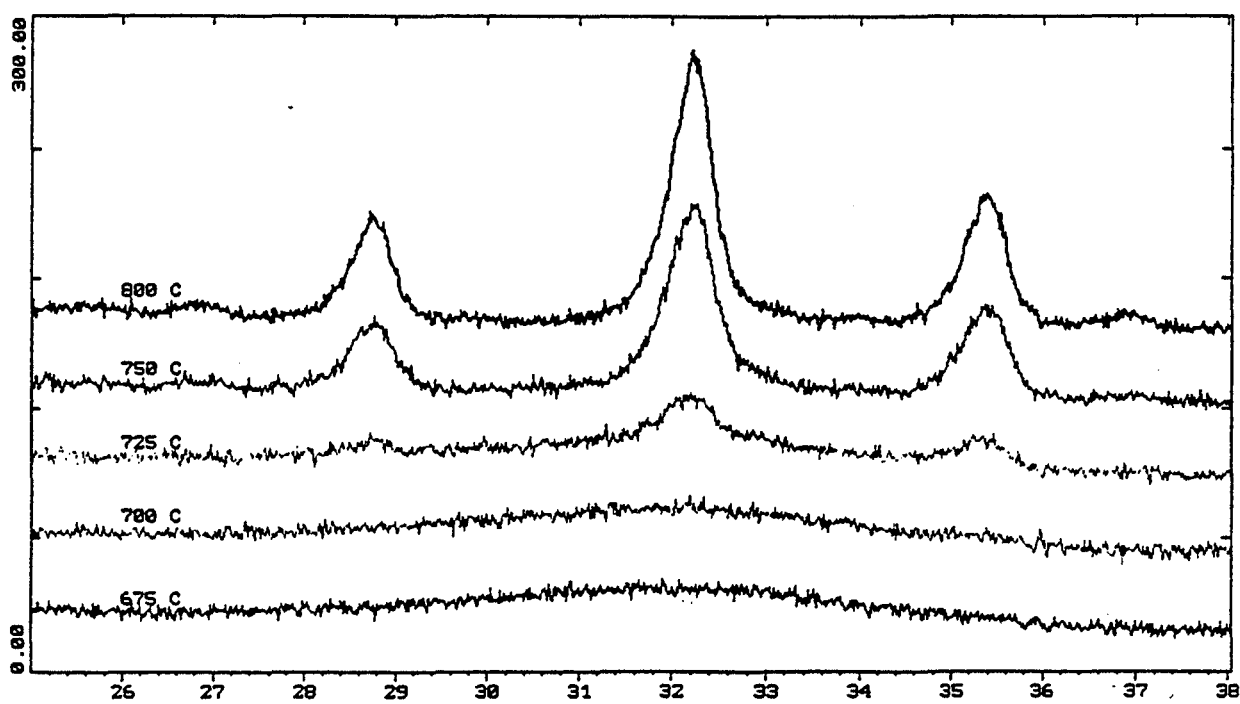
Intensité (Cps)



Angle 2θ (degrés)

Figure F35c : Même figure que a pour $x = 0,5$.

Intensité (Cps)



Angle 2θ (degrés)

Figure F35d : Même figure que a pour $x = 0,75$.

Intensité (Cps)

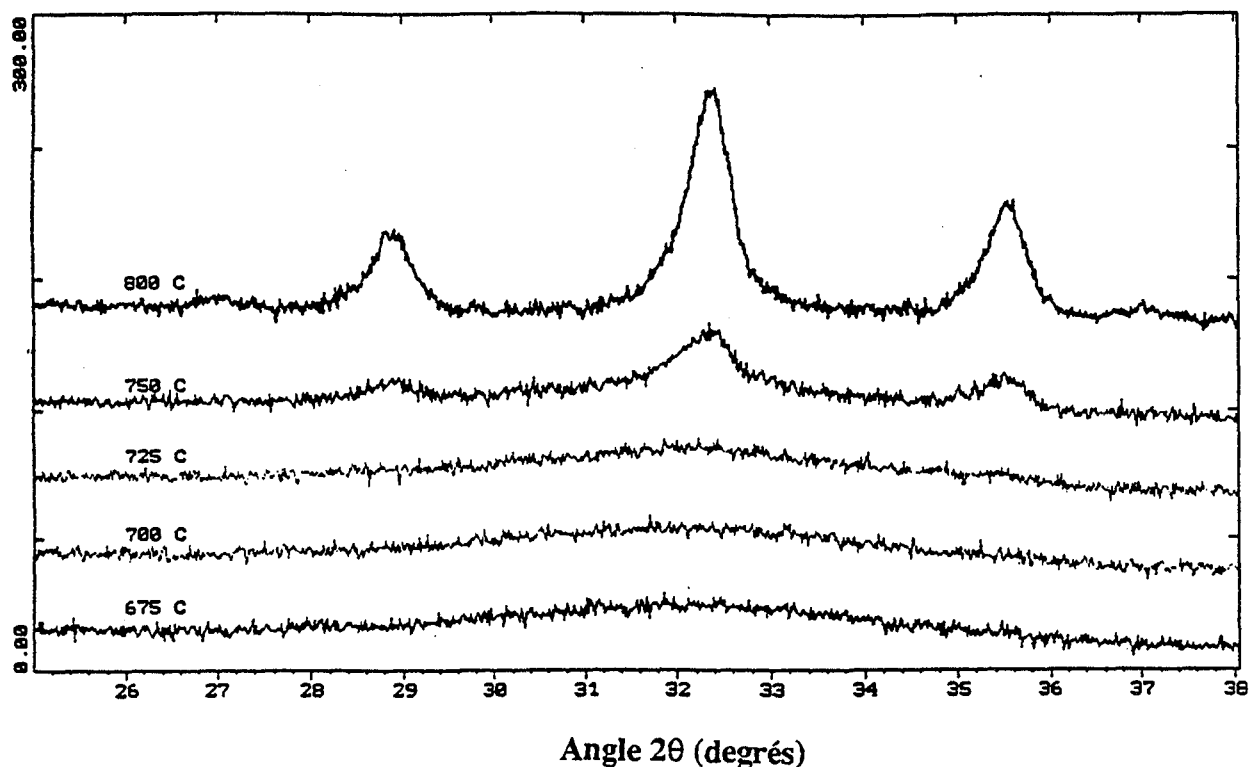


Figure F35e : Même figure que a pour $x = 1$.

IV.2.3. Conclusion

Compte-tenu des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons proposer quelques conclusions quant au comportement thermique des gels préparés. Nous observons :

- Un effet endothermique autour de 150°C correspondant à un départ d'eau :
 - . H₂O adsorbée
 - . groupements OH⁻ ou H₂O liés.
- Une perte de masse endothermique due à la décomposition de l'ammoniaque vers 330°C.
- Une perte de masse endothermique de dioxyde d'azote provoquée par la décomposition des nitrates entre 350 et 500°C.
- Deux effets exothermiques correspondant à la cristallisation des phases grenat et perovskite et sur lesquels influent les paramètres suivants :
 - . La nature de l'anion.
 - . La nature et le nombre des lavages.
 - . La composition chimique du coprécipité.

Nous pouvons proposer une interprétation des phénomènes exothermiques. En effet, dans le cas d'un gel lavé à l'eau, l'étude quantitative par D.R.X.H.T. des phases formées lors de la cristallisation nous permet de faire deux observations (figure F36) :

- L'apparition de la perovskite précède celle du grenat.
- La quantité de perovskite diminue dès 800°C.

Ces résultats semblent donc montrer que le premier pic exothermique est dû à la cristallisation de la perovskite YFeO_3 et le deuxième à la formation de grenat par réaction entre le YIP et la matière amorphe ou l'oxyde Fe_2O_3 .

La cristallisation de cet oxyde n'est pas observée mais cette possibilité ne peut pas être négligée car la détection de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ par D.R.X. est impossible pour de faibles quantités.

La présence d'ions tels que NO_3^- ou Cl^- et la substitution des ions Fe^{3+} par Al^{3+} influencent ces réactions.

Lorsque les deux réactions se produisent en même temps, la formation de perovskite n'est plus observée.

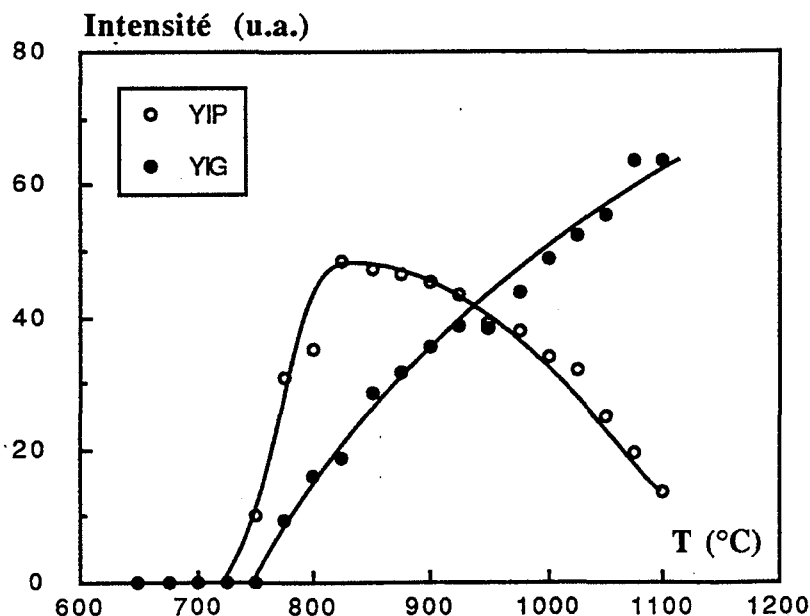


Figure F36 : Evolution thermique de la composition lors de la cristallisation du gel.

IV.3. Etude du frittage des poudres obtenues par coprécipitation

La densification des poudres élaborées dépend des paramètres classiques du frittage (température, durée, atmosphère, utilisation de liant, ...) et de tous les paramètres intervenant dans les opérations préalables (précipitation, lavages, séchage, broyage, cristallisation, compactage). Nous pouvons schématiser le procédé d'élaboration :

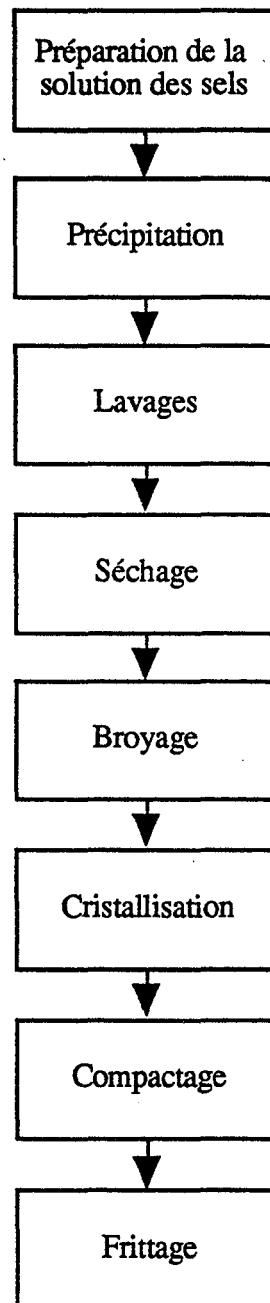


Figure F37 : Procédé d'élaboration par coprécipitation.

A chacune de ces opérations correspond un certain nombre de paramètres dont nous pouvons dresser une liste non exhaustive.

Etape du processus	Paramètres
Mélange des solutions des sels	Nature de l'anion (chlorure, nitrate, ...), concentration. Quantité de solution utilisée.
Précipitation	Agent précipitant (NH_4OH , NaOH , ...), température, pH, vitesse d'addition des réactifs, vitesse d'agitation, volume de solution. Méthode de séparation gel-liquide.
Lavages	Nombre, nature du solvant (eau, alcool) température, vitesse d'agitation, durée, méthode de séparation gel-liquide, volume de solvant.
Séchage	Température, durée, atmosphère gazeuse.
Broyage	Type de broyeur utilisé. Durée du traitement, quantité de produit.
Cristallisation	Température, durée, atmosphère gazeuse, volume d'échantillon, creuset.
Compactage	Masse d'échantillon, forme de la presse, pression appliquée, présence ou non de liant, durée, utilisation d'un ou plusieurs cycles.
Frittage	Température, durée, atmosphère gazeuse, taille des échantillons.

Le nombre important de paramètres est une source de difficultés mais offre de nombreuses possibilités pour améliorer la densification.

Cette remarque est importante car il est en général admis que la densification des poudres élaborées par coprécipitation n'est pas évidente.

En effet, même si ces procédés sont capables de fournir des poudres fines plus réactives que les poudres élaborées par la voie céramique classique, des comportements qui gênent la densification sont souvent observés. Il s'agit de la recristallisation à basse température pour la zircone obtenue par voie sol-gel (interprétée comme la conséquence du manque d'impuretés au joint de grain) ou la formation de pores trop gros pour arrêter la migration des joints de grains dans le cas de l'alumine α (B5).

Une certaine "optimisation" du frittage est réalisable. Il faut pour cela étudier l'action des paramètres que nous avons déjà signalés dans le paragraphe précédent. Dans tous les cas, le critère que nous retenons pour évaluer l'aptitude au frittage d'une poudre est la densité finale du matériau obtenu.

Les premiers paramètres à étudier sont ceux de la synthèse car ils influencent toutes les étapes du processus.

IV.3.1. Etude de l'influence des lavages

Le lavage est l'une des étapes les plus importantes du procédé :

- Elle affecte considérablement le comportement thermique du gel
- Après un certain nombre de lavages l'influence des paramètres des étapes précédentes (le pH de précipitation par exemple) est très amoindrie, pour le comportement thermique en tout cas.

Pour cette étude, nous avons donc élaboré des gels lavés de une à cinq fois à l'eau, ou à l'ammoniaque (pH 10,5). Après séchage et broyage, toutes les poudres sont calcinées pendant 6 heures à 875°C sous oxygène. Des compacts de 1 g de poudre sont réalisés par application d'une pression de 200 MPa. Lors de cette opération, nous ajoutons une quantité connue de polyéthylène glycol en solution à 5 % dans l'éthanol (0,25 g de liant par gramme de solide), pour assurer une bonne tenue mécanique de la pièce lors du démoulage.

Deux types d'analyse peuvent être réalisées sur ces échantillons :

- Etude du frittage par dilatométrie.
- Etude de la densification par frittage pour différentes températures pendant 6 heures sous balayage d'oxygène.

L'étude préalable du frittage par dilatométrie permet de déterminer la gamme de température pour laquelle une densification importante est possible, et de caractériser d'éventuelles différences dans le comportement des poudres. Le dilatomètre utilisé (Adamel DI 24) permet d'effectuer la mesures jusqu'à 1650°C sous balayage de gaz.

Les expérimentations sont réalisées sous balayage d'oxygène avec une vitesse d'échauffement de 5°C/mn jusqu'à 1500°C

L'allure générale des courbes obtenues est représentée sur la figure F38, relative à un coprécipité préparé à pH 10,5 et lavé cinq fois à l'eau permutée.

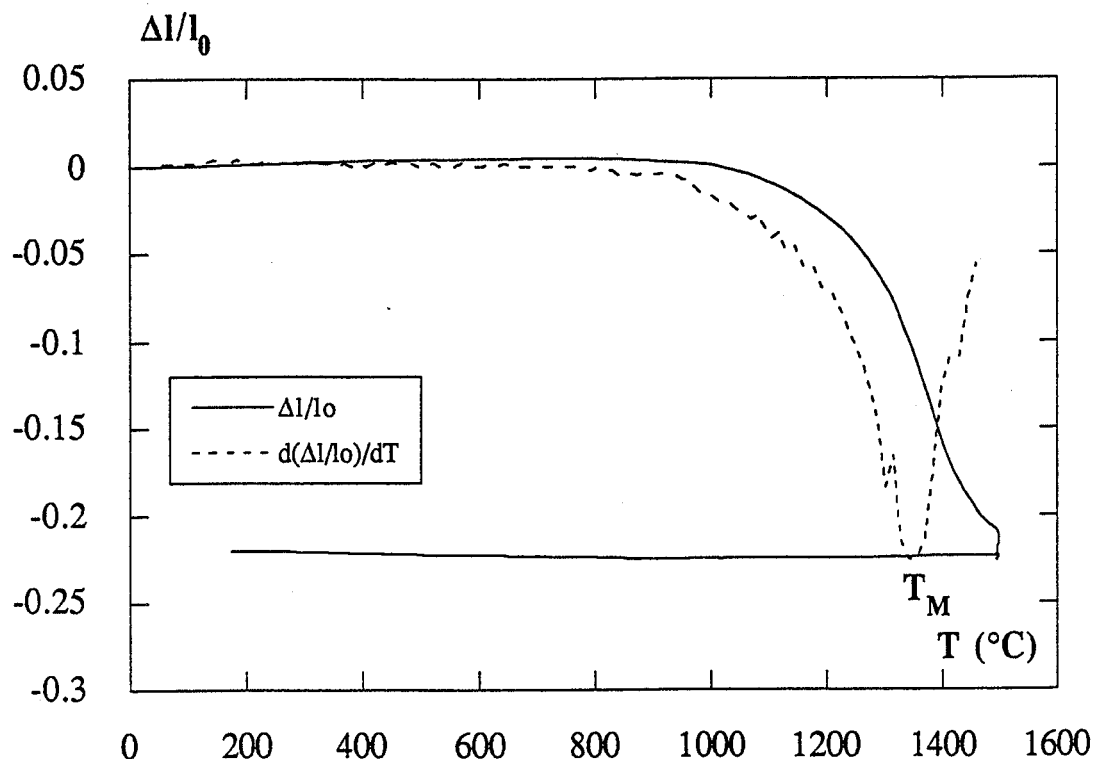


Figure F38 : Allure des courbes $\Delta l/l_0 = f(T)$ et $d(\Delta l/l_0)/dT = f(T)$ pour un compact de poudre de YIG préparée par calcination à 875° C d'un gel coprécipité à pH 10,5 et lavé cinq fois à l'eau.

La dérivée de cette courbe dilatométrique présente comme caractéristique importante l'existence d'un minimum relatif correspondant à un maximum de la vitesse de retrait de l'échantillon. La température de ce minimum est notée T_M et il est généralement admis que cette valeur peut être reliée à la taille des pores éliminés (B15). L'existence de ce maximum de la vitesse de retrait résulte de deux phénomènes antagonistes :

- L'activation de la densification par l'augmentation de la température ainsi que les éventuels changements de phases et réactions chimiques.
- Le degré d'avancement du frittage qui fait tendre la vitesse vers 0 lorsque la densité tend vers sa valeur théorique.

Ces remarques ont deux conséquences importantes :

- Le maximum du pic de vitesse de retrait n'est représentatif du niveau d'activation du frittage qu'à degré d'avancement constant.
- Dans le cas où, simultanément à la densification, il se produit des changements de phase ou des réactions, la température T_M ne peut plus être reliée à la taille des pores éliminés.

Les courbes de la figure F39 décrivent l'évolution de cette température T_M en fonction du nombre de lavages effectués pour l'eau et l'ammoniaque. La valeur de T_M varie beaucoup suivant les conditions de préparation. L'interprétation de ce phénomène est délicate car un grand nombre de caractéristiques de la poudre évoluent d'un lavage à l'autre (surface B.E.T., état d'aggrégation, pureté, quantité de perovskite, ...).

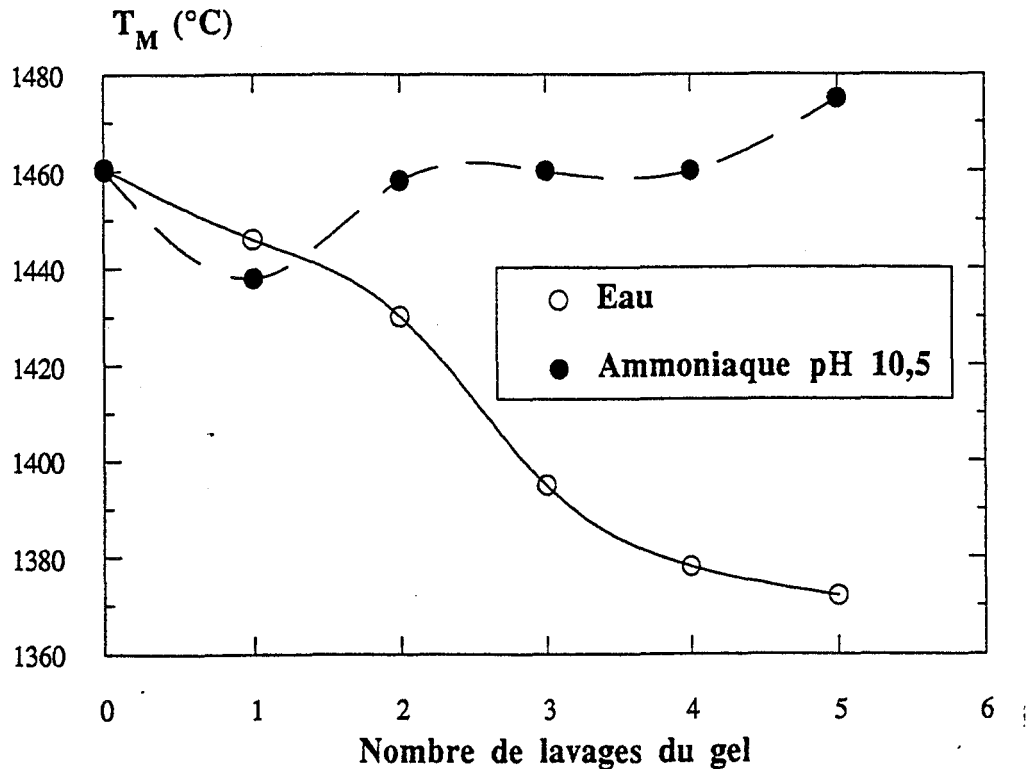


Figure F39 : Evolution de la température T_M en fonction du nombre de lavages.

L'étude de la densification est réalisée en effectuant les frittages pour trois températures différentes : 1400°C, 1450°C et 1500°C. Ces valeurs sont courantes pour le frittage des grenats de terre rare et cohérentes vis-à-vis des résultats de la dilatométrie.

Les valeurs de la porosité totale p_t , de la porosité fermée p_f et de la porosité ouverte p_o peuvent être déterminée à partir des mesures effectuées par pycnométrie et par porosimétrie.

Nous représentons alors les courbes décrivant les variations des porosités p_o , p_f et p_t avec le nombre de lavages à l'eau pour les trois températures envisagées (figures F40, F41 et F42). Le même type de courbe est représenté dans le cas des lavages avec NH_4OH pour $T_f = 1450^\circ\text{C}$ (figure F43).

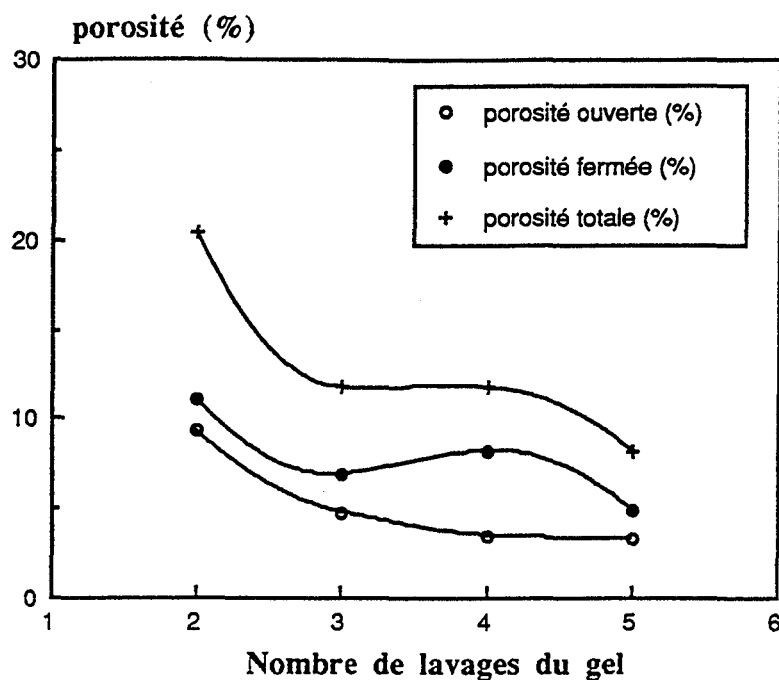


Figure F40 : Evolution de la porosité du fritté en fonction du nombre de lavages effectués sur le coprécipité. Frittage réalisé à 1400°C .

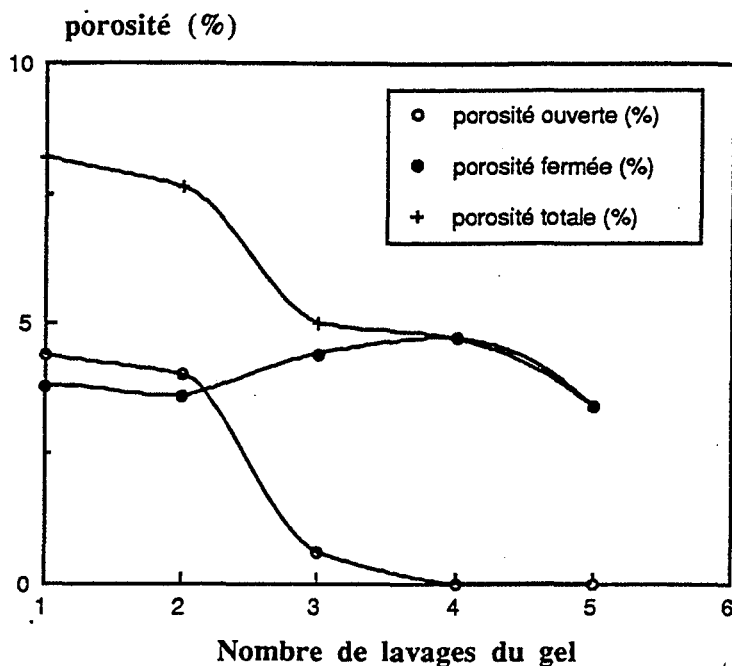


Figure F41 : Mêmes courbes que F40 pour une température de frittage de 1450°C .

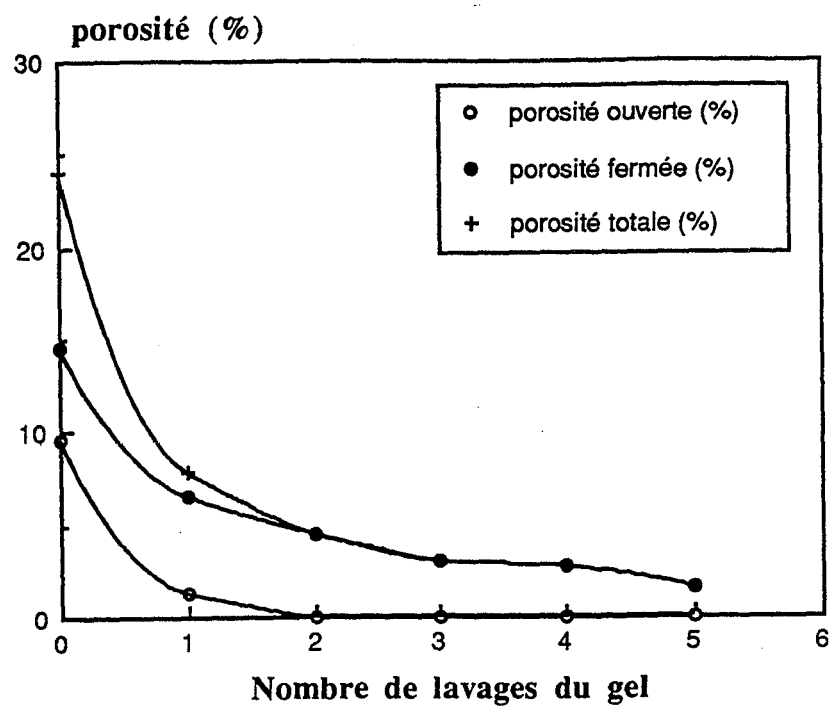


Figure F42 : Mêmes courbes que F40 pour une température de frittage de 1500°C.

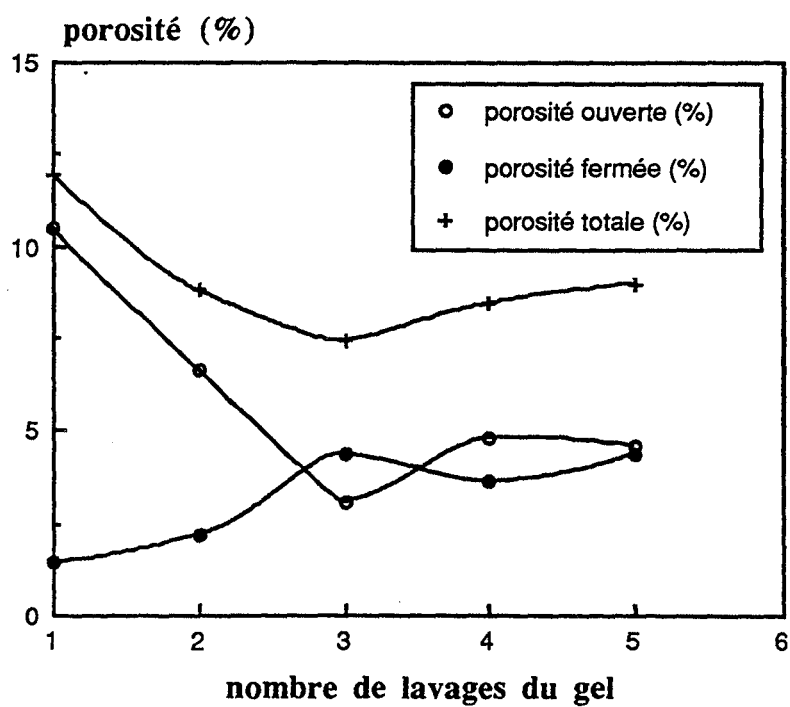


Figure F43 : Mêmes courbes que F41 pour des lavages réalisés avec une solution de NH_4OH pH 10,5.

Nous constatons alors la diminution de la porosité totale à nombre de lavages croissant pour toute température de frittage. La porosité ouverte évolue dans le même sens et s'annule même à partir du 4ème lavage à 1450°C et du 2ème à 1500°C.

Cette étude se révèle donc très concluante car elle montre l'importance des lavages pour l'obtention d'une bonne densification du matériau.

Plusieurs facteurs peuvent a priori influencer la densification :

- La modification de la surface spécifique
- La modification de la composition (YIP et YIG)
- La modification de l'état d'aggrégation de la poudre
- La modification de l'état de surface (impuretés).

Le dosage des phases YFeO_3 et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ effectué par diffractométrie des rayons X montre que le rapport massique (YIP/YIG) varie peu entre un produit non lavé et un produit lavé cinq fois avec de l'eau permutée (ce rapport est égal à 3,25 % dans le premier cas et 4,4 % dans le second). De plus, l'étude de la réaction entre solides a montré que de faibles quantités de YIP influencent la densification dans des proportions de l'ordre de 1 % à 2 % sur la densité finale. Ceci est incompatible avec les différences importantes que nous observons ici. En outre, la disparition totale du YIP est obtenue dès 1200°C, température à laquelle une densification importante du matériau est impossible.

La surface spécifique (mesurée par la méthode B.E.T.) de la poudre varie elle aussi avec le nombre des lavages. Elle augmente progressivement de 2,5 à 3,6 m²/g pour l'eau alors qu'elle se stabilise après le premier lavage entre 5 et 6 m²/g pour l'ammoniaque (figure F44). Ce phénomène est trop peu marqué cependant pour expliquer à lui seul les différences observées pour la densification.

En fait, cette évolution de la surface spécifique est liée à une modification de l'état d'aggrégation de la poudre que nous pouvons décrire.

L'influence des lavages sur la formation des agrégats dans la poudre est étudié par la mesure de la taille et du volume des pores dans les échantillons de poudre compactée. Les courbes représentant le volume cumulé des pores en fonction du rayon de ceux-ci (figures F45 et F46) montrent qu'un nombre croissant de lavages permet d'éliminer les pores les plus gros correspondant à l'espace existant entre les agrégats. Le nombre de petits pores augmente et cela entraîne une augmentation de la valeur du volume total de la porosité.

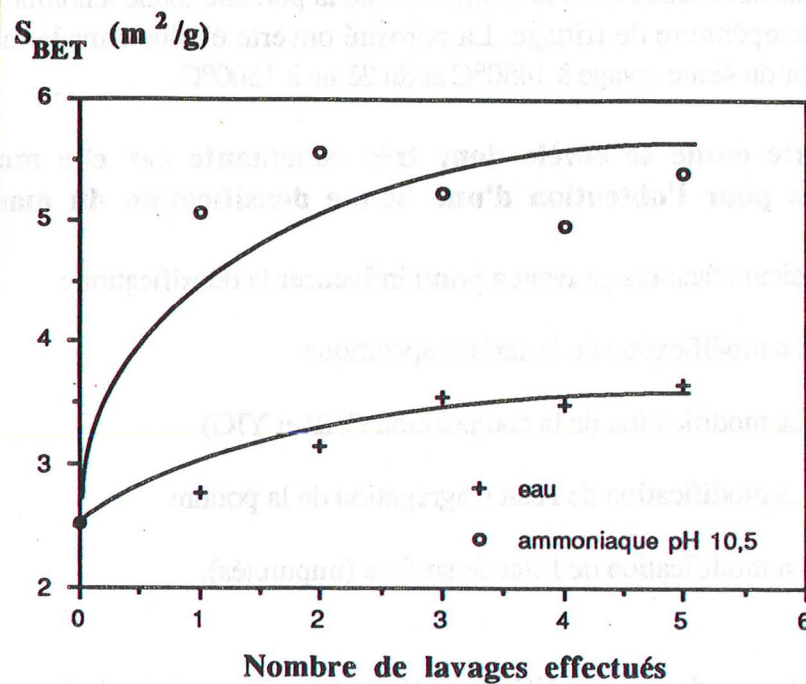


Figure F44 : Evolution de la surface spécifique en fonction du nombre de lavages effectués sur le gel. Toutes les poudres sont calcinées à 875°C.

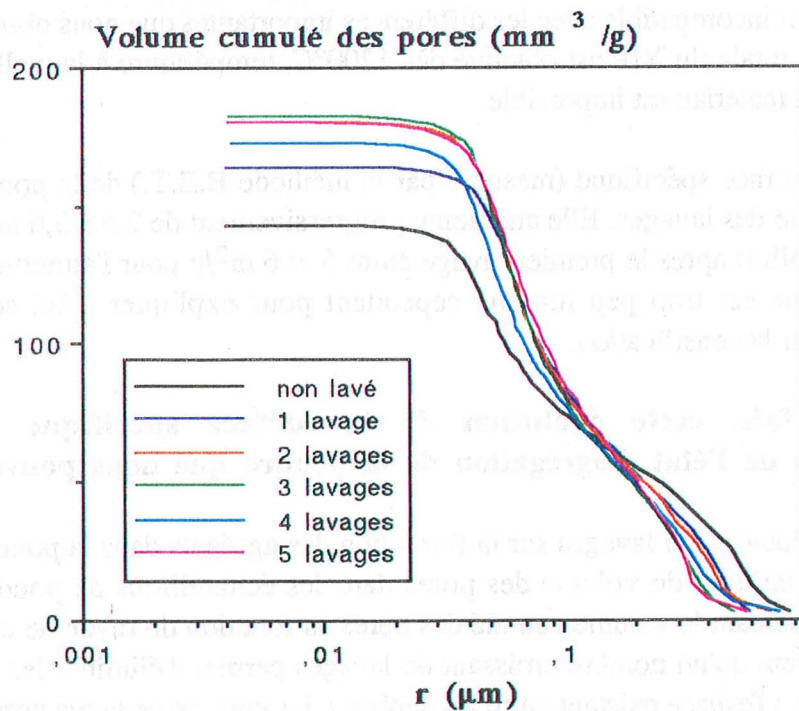


Figure F45 : Evolution de la porosité dans le compact de poudre calcinée à 875°C en fonction du nombre de lavages à l'eau effectués sur le copécipité.

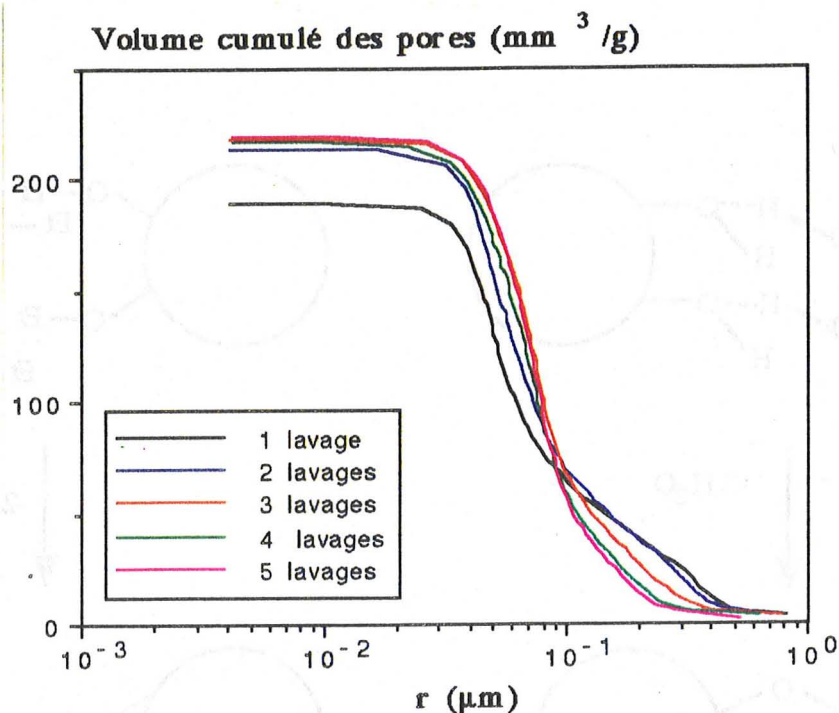


Figure F46 : Mêmes courbes que F45 pour les lavages à l'ammoniaque.

Ce phénomène connu est interprété de la manière suivante :

La présence de molécules d'eau liées par liaison hydrogène aux groupements hydroxyles de surface de plusieurs particules conduit à la formation de ponts oxygène entre ces particules lors du séchage et de la calcination (B16). Ce mécanisme proposé par Kaliszewski et al. peut être illustré par le schéma de la figure F47.

Les résultats obtenus montrent une diminution de la taille des agrégats pour des gels lavés à l'eau ou à l'ammoniaque. La présence des nitrates favorise donc la formation d'agrégats durs.

L'évolution observée n'est cependant pas très importante car l'élimination des gros pores n'est pas totale. Ceci se traduit par l'obtention d'une densité à peine supérieure à 96 % de la densité théorique après frittage à 1450°C. Nous disposons d'une solution à ce problème qui consiste à réaliser en fin de synthèse plusieurs lavages du gel à l'éthanol afin de remplacer en surface des particules les groupements OH par des groupements éthyles (B16). La formation des agrégats n'a alors plus lieu car l'élimination thermique des groupements éthyles est intraparticulaire. Les courbes de porosité obtenues pour un gel lavé cinq fois à l'eau permutée et trois fois à l'alcool montre alors que l'élimination des agrégats est totale (figure F48).

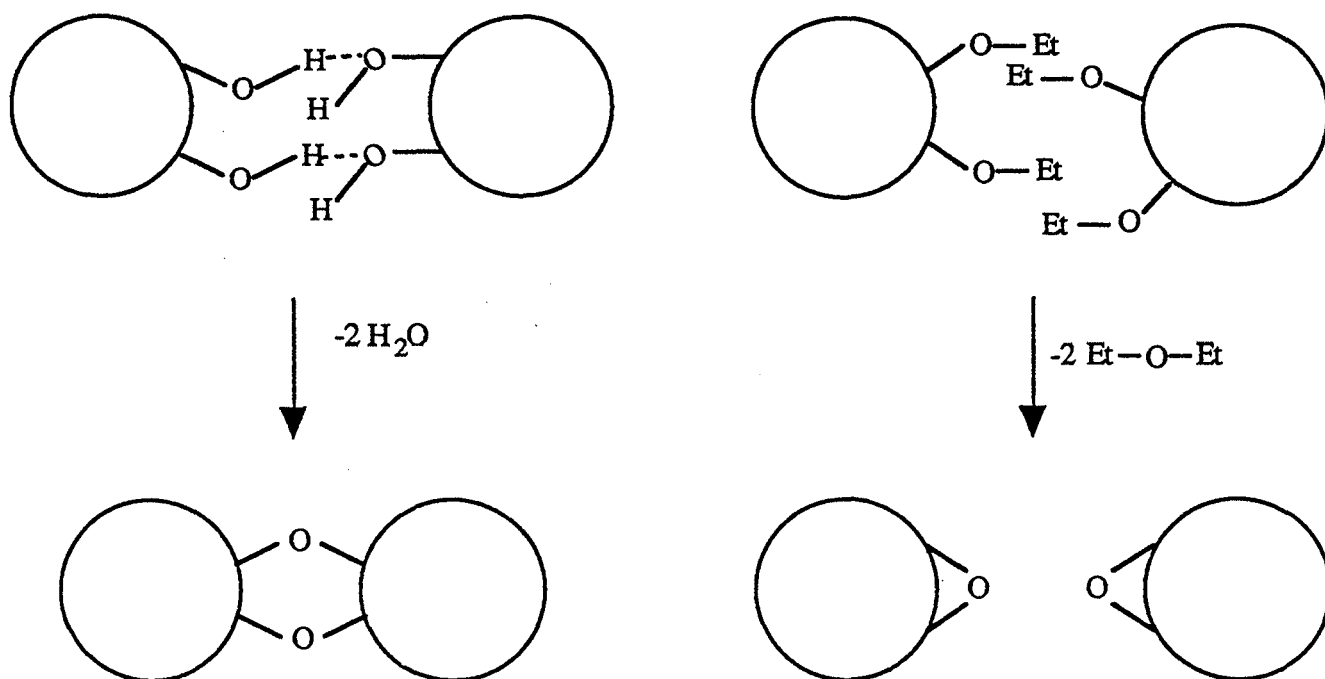


Figure F47 : Effet des lavages à l'éthanol sur le phénomène d'aggrégation (d'après (B16)).

Volume cumulé des pores (mm^3/g)

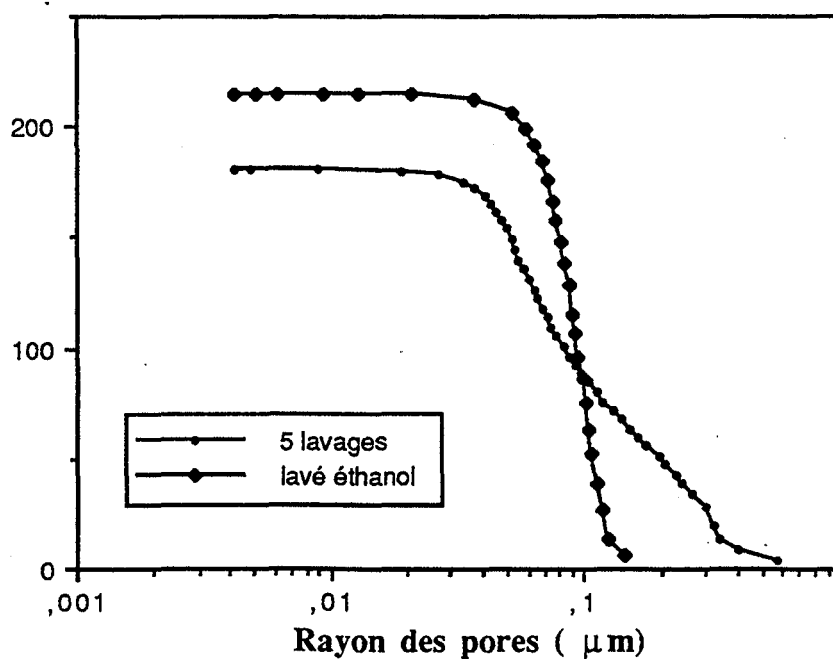


Figure F48 : Effet des lavages à l'éthanol sur la porosité dans le compact de poudre calcinée à 875°C .

Par ce procédé, nous obtenons des matériaux dont la densité est comprise entre 98,5 % et 99 % de la densité théorique pour un frittage de 6 heures à 1450°C sous balayage d'oxygène.

Empêcher la formation d'agrégats est important car dans ce cas, il est possible de préparer des pièces frittées de densité assez élevées pour que nous nous intéressions à leurs propriétés magnétiques.

Quelques remarques s'imposent sur les lavages à l'ammoniaque :

- Nous constatons une diminution de la taille des agrégats et une augmentation de la surface spécifique plus importantes que pour les lavages à l'eau.
- Malgré cela, la densification n'est améliorée que pour les premiers lavages et se dégrade ensuite. D'autre part, la température T_M augmente avec le nombre de lavages.

Deux phénomènes doivent donc être pris en compte pour expliquer l'effet des lavages à l'eau sur la densification :

- La diminution de la taille des agrégats.
- La purification de la poudre.

IV.3.2. Le pH de coprécipitation

Nous avons élaboré trois gels à pH 10, 10,5 et 11. Les poudres d'hydroxydes obtenues après séchage sont calcinées sous oxygène pendant 6 heures à 900°C, compactées à 200 MPa par pressage uniaxial en présence de liant puis frittées sous oxygène à 1450°C pendant 6 heures. La caractérisation des poudres après calcination montre que celles-ci ne diffèrent pas par leur comportement dilatométrique (les valeurs de T_M notamment sont très voisines) et très peu par leur composition (la figure F49 donne les valeurs de m_{YIP}/m_{YIG} pour chacune de ces poudres). Pour des températures de calcination supérieures à 1300°C, aucune phase étrangère n'est détectée dans ces matériaux.

La surface spécifique de la poudre augmente avec le pH de précipitation (figure F50). Ce phénomène semble pouvoir expliquer l'allure des courbes de porosité des échantillons compactés (figure F51).

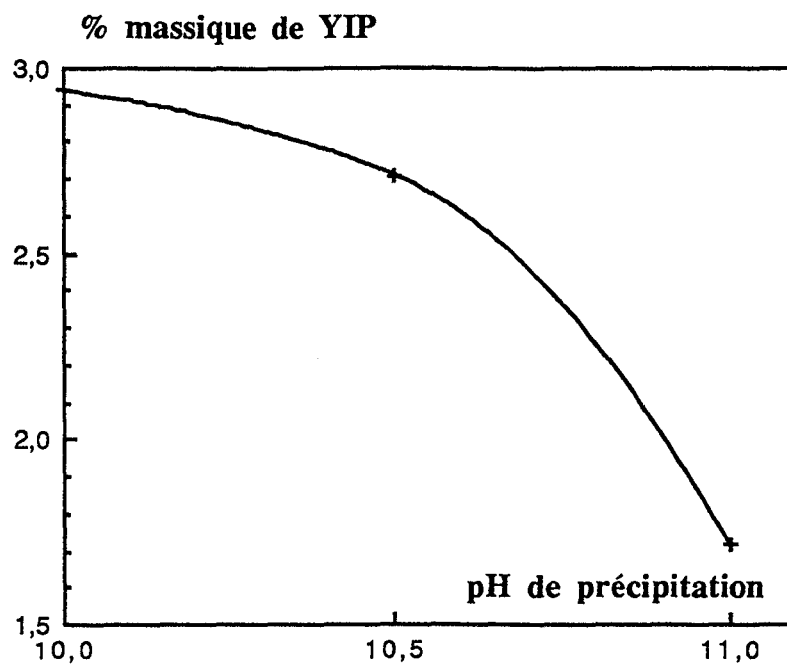


Figure F49 : Evolution de la composition de la poudre après calcination à 900°C en fonction du pH de précipitation.

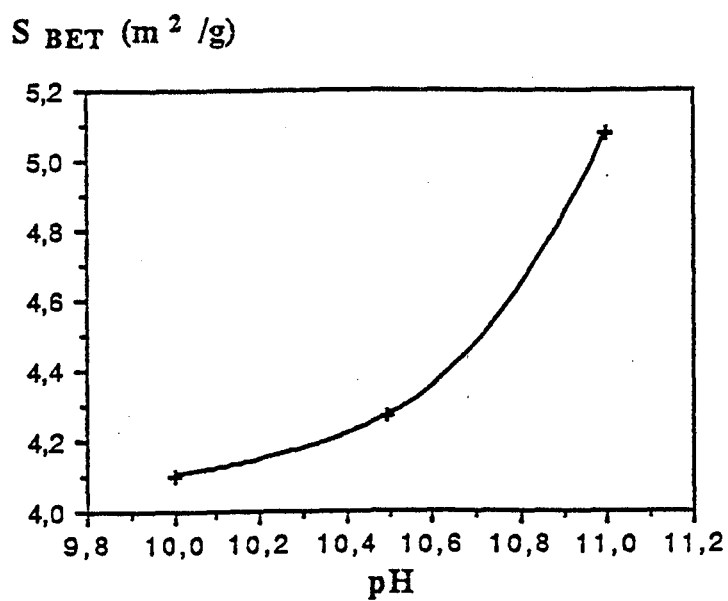


Figure F50 : Evolution de la surface spécifique de la poudre calcinée à 900°C en fonction du pH de précipitation.

Volume cumulé des pores (mm^3/g)

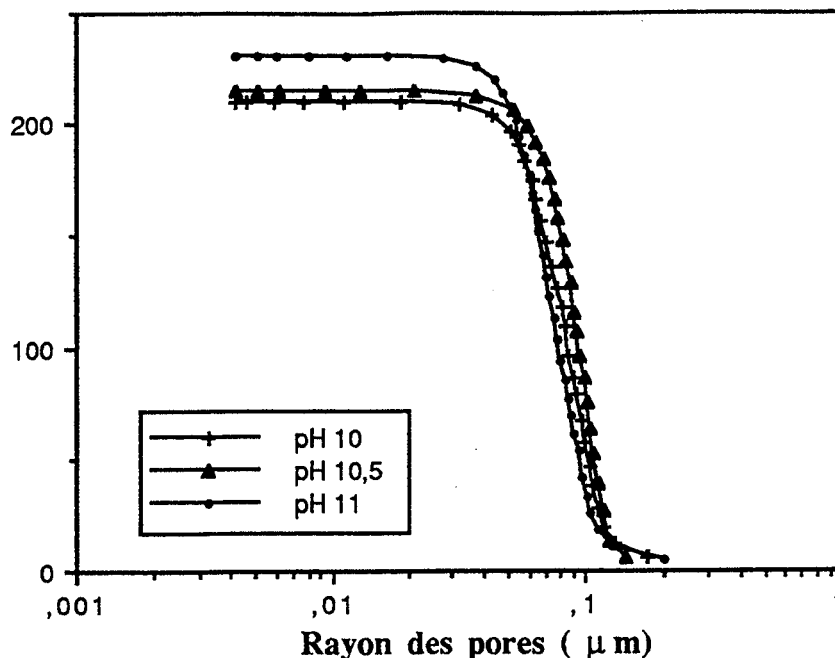


Figure F51 : Evolution en fonction du pH de coprécipitation de la porosité dans le compact de poudre calcinée à 900°C.

En effet, la porosité augmente avec le pH de précipitation. De même, les valeurs obtenues pour le rayon moyen des pores sont identiques pour les pH 10 et 10,5 ($r = 79 \text{ nm}$) alors que $r = 63 \text{ nm}$ pour le pH 11. Ces phénomènes n'entraînent cependant pas une meilleure densification pour un pH élevé (figure F52).

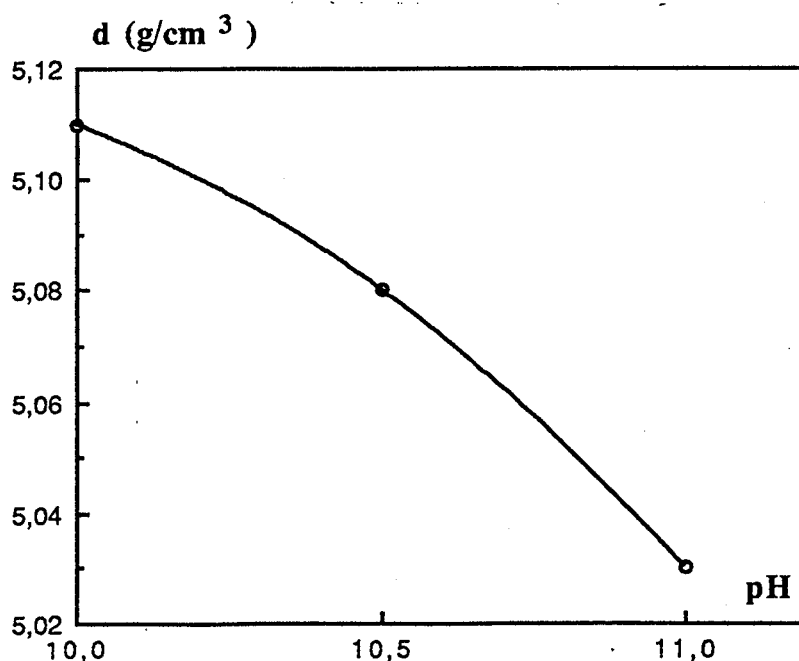


Figure F52 : Influence du pH de synthèse sur la densité après frittage.

Dès lors, il est délicat de proposer une interprétation puisque là encore plusieurs paramètres évoluent simultanément sans qu'il soit possible de les étudier séparément.

Nous verrons dans le chapitre 5 qu'une modification du rapport n_{Fe}/n_Y peut être à l'origine des différences observées.

Cependant, afin d'obtenir des échantillons de densité satisfaisante, nous conservons un pH de précipitation de 10 pour la suite de cette étude.

IV.3.3. La température de cristallisation et la pression de compactage

Pour réaliser ce travail, nous avons préparé, à partir d'un même gel précipité à pH 10 et lavé cinq fois à l'eau puis trois fois à l'éthanol, une série d'échantillons de poudre préparée à différentes températures de calcination (de 750 à 1000°C). Les variations de la surface spécifique de la poudre avec la température de calcination sont représentées par la courbe de la figure F53.

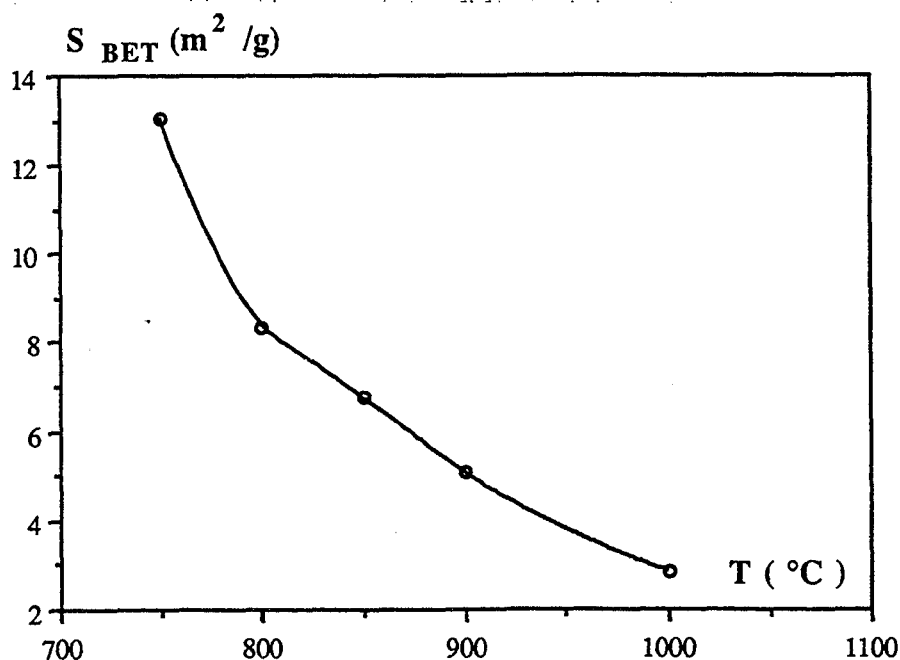


Figure F53 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination du coprecipité.

Chaque échantillon est alors compacté à trois pressions différentes (146, 220 et 293 MPa). Les trois compacts obtenus sont frittés à 1450°C pendant 6 heures sous balayage d'oxygène.

Les courbes obtenues donnant les variations de la densité finale avec la pression de compactage montrent des comportements très différents suivant la température de calcination de la poudre (figure F54). Nous constatons en effet qu'il existe une valeur de la pression au-delà de laquelle le compact se détériore et se densifie moins bien lors du frittage.

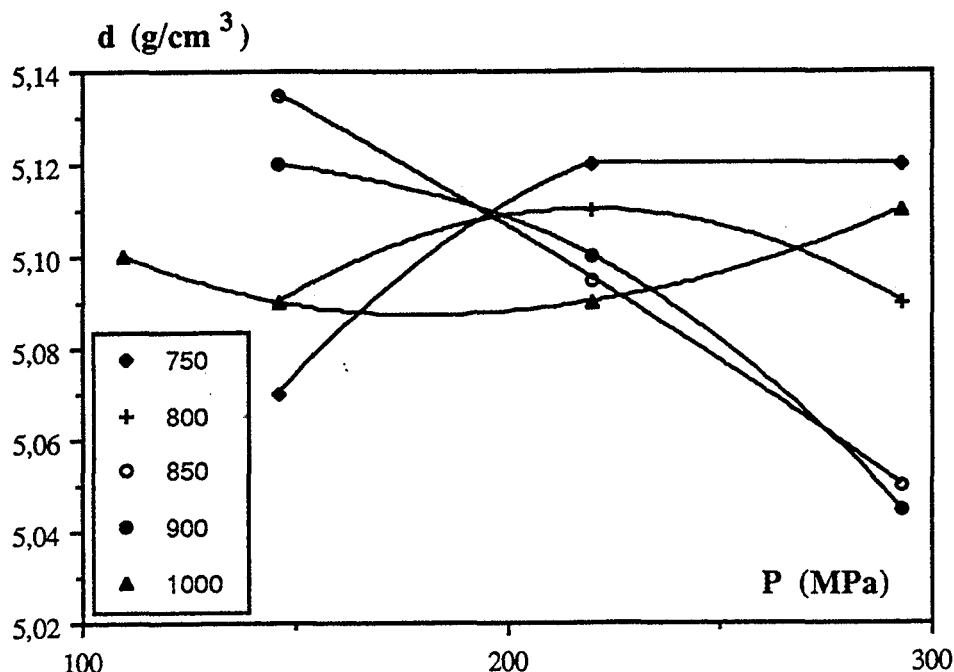


Figure F54 : Evolution de la densité obtenue après frittage en fonction de la température de cristallisation et de la pression de compactage.

La valeur de cette pression "limite" diminue pour une augmentation de la température de calcination de la poudre. Pour l'échantillon calciné à 1000°C, nous avons même observé une rupture de la pièce après compactage à 293 MPa, le plan de rupture étant perpendiculaire à la direction de compression. Par frittage de l'une des deux moitiés du compact, nous obtenons une pièce dont la densité est supérieure à celle atteinte pour une pièce non fracturée mais compactée à une pression moins élevée.

L'utilisation de fortes pressions de compactage permet d'augmenter la densité à "vert" mais entraîne une détérioration mécanique de la pièce. Ceci peut conduire à une rupture lorsque la pression devient supérieure à une limite dont la valeur dépend des caractéristiques morphologiques de la poudre et donc, entre autres, de la température de calcination.

IV.3.4. Les grenats substitués par l'aluminium

Les grenats $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ forment en toute proportion des solutions solides. La maille reste cubique et seul le paramètre a varie (B19). Les résultats obtenus par Gilleo et Geller montrent que l'évolution de a en fonction de x pour $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ est pratiquement linéaire sur toute la gamme ($0 \leq x \leq 5$).

Les mesures effectuées sur nos poudres pour $0 \leq x \leq 1$ correspondent assez bien à ces résultats (figure F55) et nous permettent de calculer la densité théorique du grenat $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ en fonction de x .

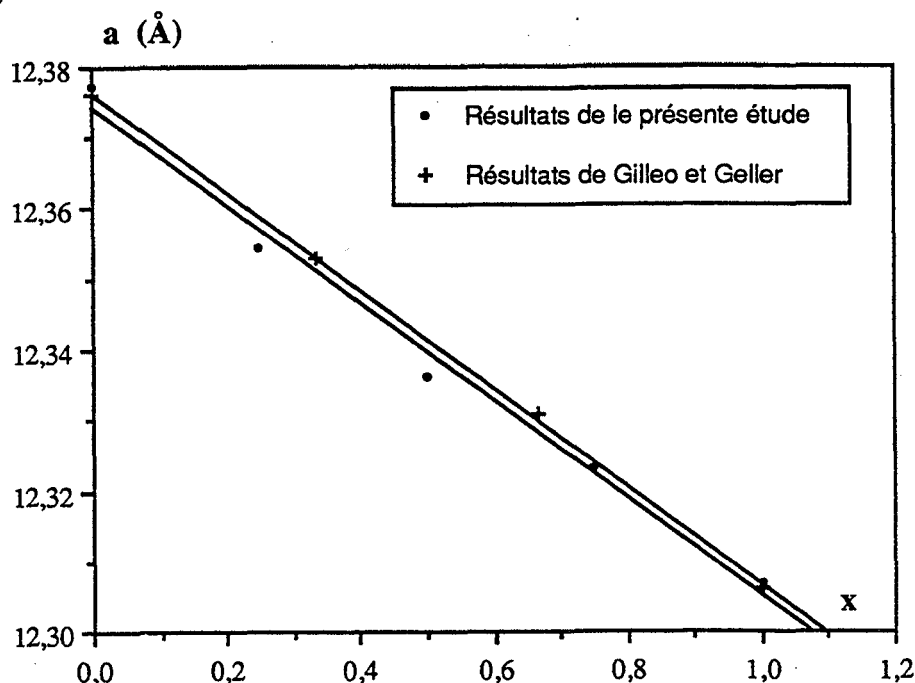


Figure F55 : Evolution des paramètres de maille de $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ en fonction de x .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure F56.

Connaissant ces valeurs, nous pouvons calculer les valeurs de la porosité à partir des mesures réalisées par pycnométrie à hélium et porosimétrie au mercure. Les conditions de frittage sont les mêmes que dans le cas du YIG pur (frittage à 1450°C durant 6 heures sous balayage d'oxygène), les poudres étant au préalable cristallisées à 850°C pendant 6 heures.

Nous constatons une augmentation importante de la porosité avec le taux de substitution x (figure F57). Pour $x = 1$, nous observons même la présence de porosité ouverte : $\sim 0,5\%$ en volume. Ce phénomène s'explique par une augmentation de la température de fusion du matériau avec x . Le YIG pur fond incongruement à 1555°C (B17), le YAG (Yttrium Aluminium Garnet) fond congruement vers 1970°C et les solutions solides ont une température de fusion qui augmente avec la teneur en aluminium (B18). A priori, nous pouvons penser

qu'une simple augmentation de la température de frittage doit permettre d'obtenir des valeurs de porosité beaucoup plus faibles.

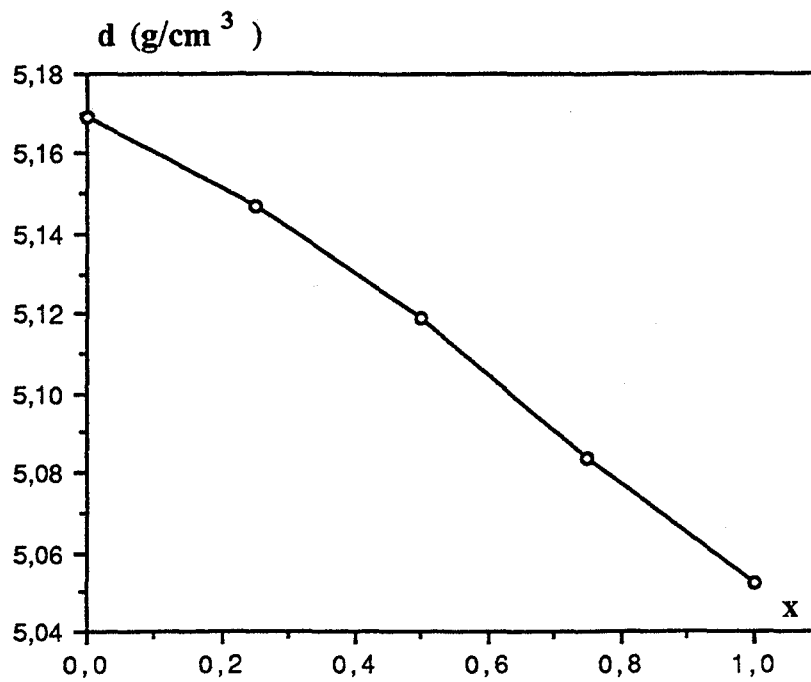


Figure F56 : Evolution de la densité théorique de $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ en fonction de x .

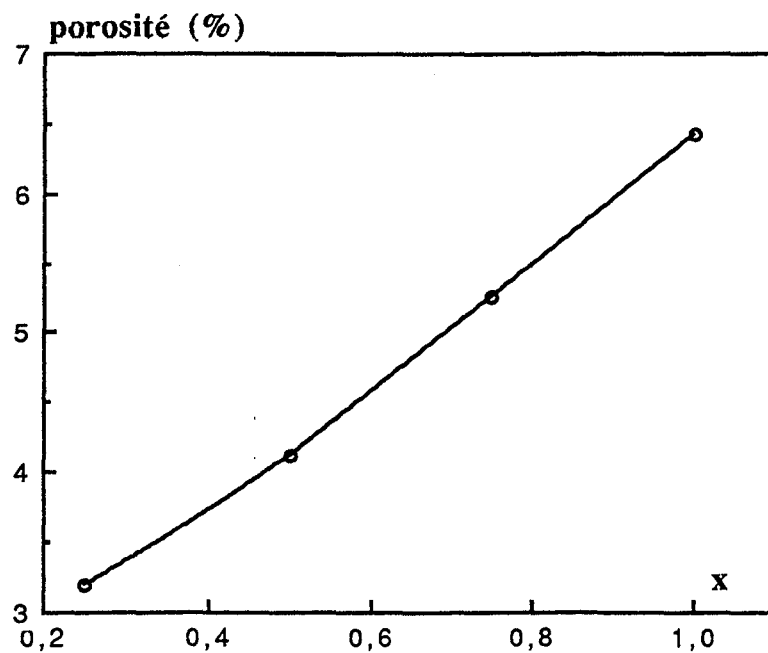


Figure F57 : Evolution de la porosité de la pièce frittée de $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ en fonction de x .

Pour vérifier cela, nous avons préparé 3 pièces à partir de $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{AlO}_{12}$ par frittage à 1425°C, 1450°C et 1475°C. Les densités obtenues sont alors très proches (figure F58) et nous avons pu constater visuellement que la pièce préparée à 1475°C a déjà subi une recristallisation.

Cette étude montre la difficulté d'appliquer une méthode mise au point pour un matériau à un autre même si leurs compositions sont très proches. L'obtention de pièces correctement densifiées nécessiterait de reprendre toute l'étude que nous avons déjà faite pour le grenat pur. Nous avons en effet montré qu'une température de calcination de 800°C et une pression de compactage de 150 MPa conduisent à une amélioration de la densification.

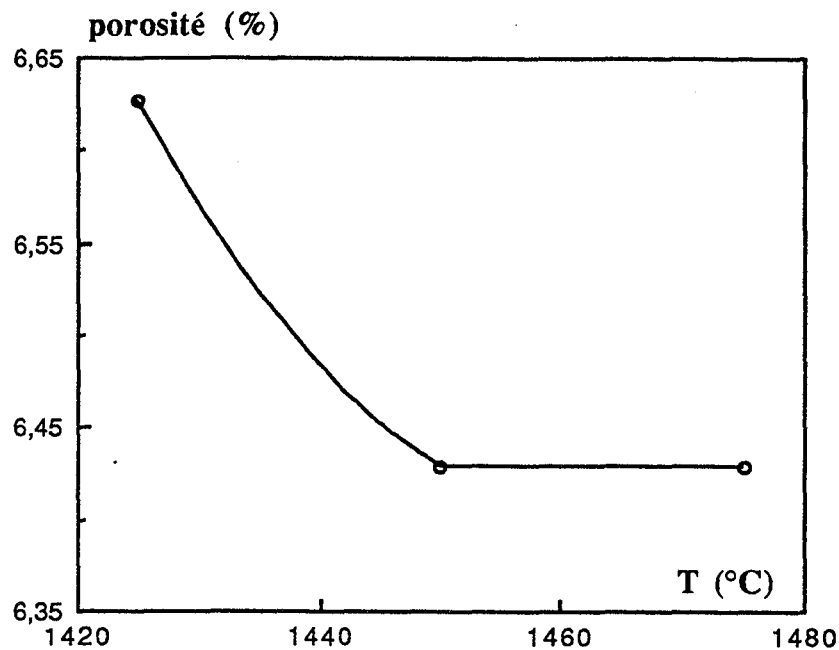


Figure F58 : Evolution de la porosité de la pièce frittée de $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$ en fonction de la température de frittage.

IV.4. Conclusion

L'étude de la coprécipitation pour la synthèse du grenat de fer et d'yttrium est très complexe. Au nombre important de paramètres qu'il est nécessaire de contrôler, s'ajoutent plusieurs phénomènes (démixtion durant la cristallisation, inter-dépendance entre la pression de compactage et la température de cristallisation) qui rendent difficile l'obtention de densités élevées.

Les moyens dont nous disposons pour modifier les caractéristiques physico-chimiques du matériau (lavages, température de cristallisation, ...) modifient en même temps plusieurs facteurs qui influencent la cristallisation et la densification. Ceci contrarie l'interprétation de certains phénomènes.

La mise au point du procédé pour obtenir des matériaux de densité élevée est donc délicate et nécessite une étude complète, ce qui contribue à rendre cette méthode difficilement applicable au niveau industriel.

Ce procédé permet cependant l'élaboration de pièces de densité élevée mais ceci est réalisé au détriment de la stoechiométrie, ce qui empêche les propriétés magnétiques d'être vraiment intéressantes. Nous développerons cet aspect du problème dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- (B1) W.P. Wolf, G.P. Rodrigue
"Preparation of polycrystalline ferrimagnetic garnet materials for microwave applications"
J. Appl. Phys., 1958, Vol. 29, n° 1
- (B2) K.R. Nair
"Thermoanalytical studies on coprecipitated hydroxides and carbonates of yttrium and iron (Fe^{3+})"
Ceram. Bull., 1981, 60, (6)
- (B3) A. Bachiorrini, B. Guilhot
"YIG policristallino : sintesi non convenzionali"
1er Congrès Transfrontalier sur les Céramiques Avancées, 18-19 avril 1989
- (B4) R.W. Jones
"Fundamental principles of sol-gel technology"
The Institute of Metals, 1989
- (B5) A.C. Pierre
"Introduction aux procédés sol-gel"
Editions Septima, 1992

- (B6) P. Orlans
Thèse, Saint-Etienne, 1988
- (B7) C.K. Jorgensen
"Inorganic complexes"
Academic Press, London, 1963
- (B8) M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage
"Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation"
Structure and Bonding, 1990, 1-64
- (B9) L. Montanaro
Thèse, Saint-Etienne, 1991
- (B10) P. Pascal
Nouveau traité de Chimie Minérale, Vol. 10
- (B11) M. Ortalda
Thèse, Turin, 1989
- (B12) O. Yamaguchi, Y. Mukaida, A. Hayashida
"Formation and transformation of tetragonal $Y_3Fe_5O_{12}$ "
J. Mater. Sci. Lett., 1990, 9
- (B13) M.I. Yanovskaya, T. Rogova, S.A. Ivanov, N.V. Kolganova, N. Ya Turova
"Alkoxy derived oxide phases of the system Fe_2O_3 - Y_2O_3 "
J. Mater. Sci. Lett., 1987, 6
- (B14) A. Goldman, A.M. Laing
"A new process for coprecipitation of ferrites"
Journal de Physique Colloque C1 (Suppl. n° 4), avril 1977, 38
- (B15) M. Descemond
Thèse, Saint-Etienne, 1992
- (B16) M.S. Kaliszewski, A.H. Heuer
"Alcohol interaction with zirconia powders"
J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73
- (B17) H.J. Van Hook
"Influence of oxygen pressure on incongruent melting temperature of yttrium iron garnet"
J. Am. Ceram. Soc., 1963, Vol. 46, n° 5

- (B18) H.J. Van Hook
"Phase relation in the garnet region of the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ "
J. Am. Ceram. Soc., 1963, Vol. 46, n° 3
- (B19) M.A. Gilleo, S. Geller
"Magnetic and crystallographic properties of substituted yttrium iron garnet $3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-xM}_2\text{O}_3\text{(5-x)Fe}_2\text{O}_3$ "
Phys. Rev., 1958, 110, (73-8)

Chapitre 5

Caractérisation des propriétés magnétiques des produits élaborés

La caractérisation du comportement en hyperfréquence des produits élaborés est très importante pour deux raisons :

- Elle doit permettre de contrôler les produits et justifier a posteriori l'utilisation du procédé de coprécipitation.
- Nous pouvons envisager d'employer ces techniques afin de caractériser les matériaux au niveau physico-chimique (Chapitre 1).

Nous étudions plus particulièrement :

- L'influence des substitutions par l'aluminium sur la température de Curie.
- L'influence des défauts intrinsèques.
- L'influence du pH de coprécipitation.
- L'influence des procédés mis en oeuvre pour améliorer la densification.

V.1. Détermination des températures de Curie

Nous disposons de deux techniques expérimentales pour déterminer la température de Curie d'un grenat : l'analyse calorimétrique différentielle et l'analyse thermomagnétique.

La température de Curie des grenats purs préparés est de l'ordre de 278°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) qu'ils soient élaborés par réaction entre solides ou par coprécipitation.

L'A.C.D. et l'A.T.M. peuvent être utilisées pour l'étude des grenats substitués par l'aluminium de formule $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$.

Chacune des méthodes de détermination de T_c présente des avantages et des inconvénients. En effet, l'A.T.M. permet la mesure des températures de Curie plus basses que l'A.C.D. (lorsque x est trop grand, le pic de C_p est mal défini et il est impossible d'effectuer la mesure), mais la méthode calorimétrique permet des mesures plus précises et plus reproductibles (Chapitre 2).

Les résultats obtenus pour $0 \leq x \leq 1,5$ sont répertoriés dans les tableaux F1 et F2, les courbes décrivant l'évolution de T_c en fonction de x étant représentées sur les figures F3 et F4.

x	T_c (°C)
0	277,5
0,1	264
0,2	251
0,25	246,5
0,3	240
0,4	226
0,5	214
0,6	200
0,7	188
0,75	183
0,8	173
0,9	160
1	148

x	T_c (°C)
0	278
0,2	250
0,4	224
0,6	199
0,8	172
1	146
1,5	86

Figures F1 et F2 : Valeurs de T_c pour les grenats substitués $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$.

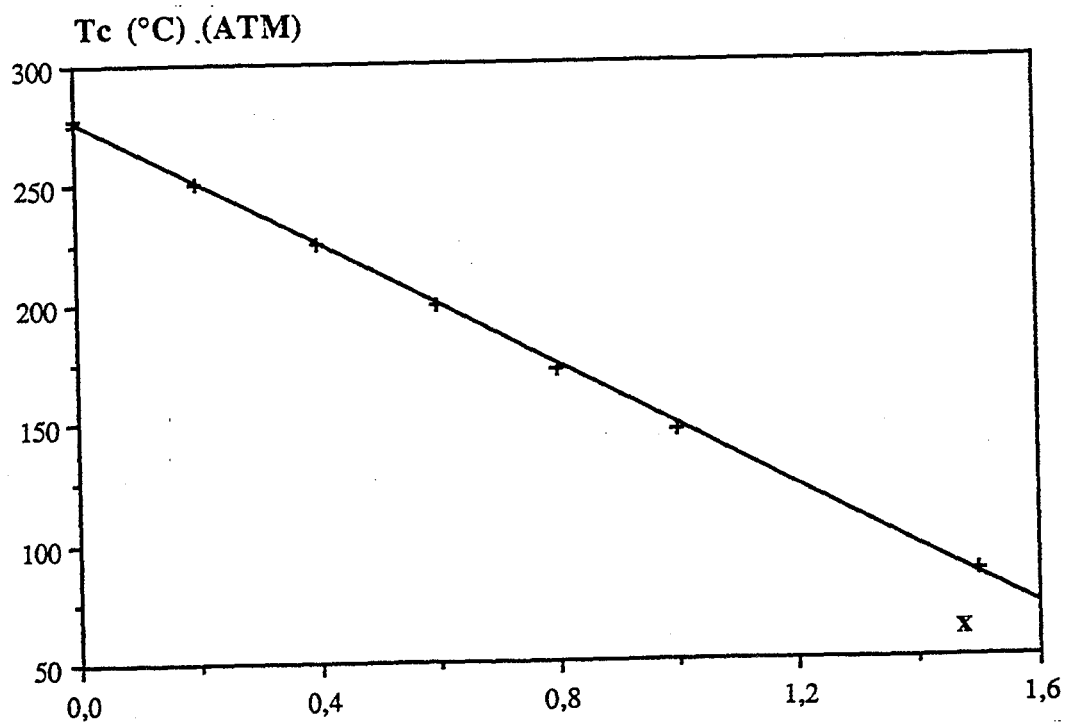


Figure F3 : Variations de T_c avec x . Mesures effectuées par A.T.M.

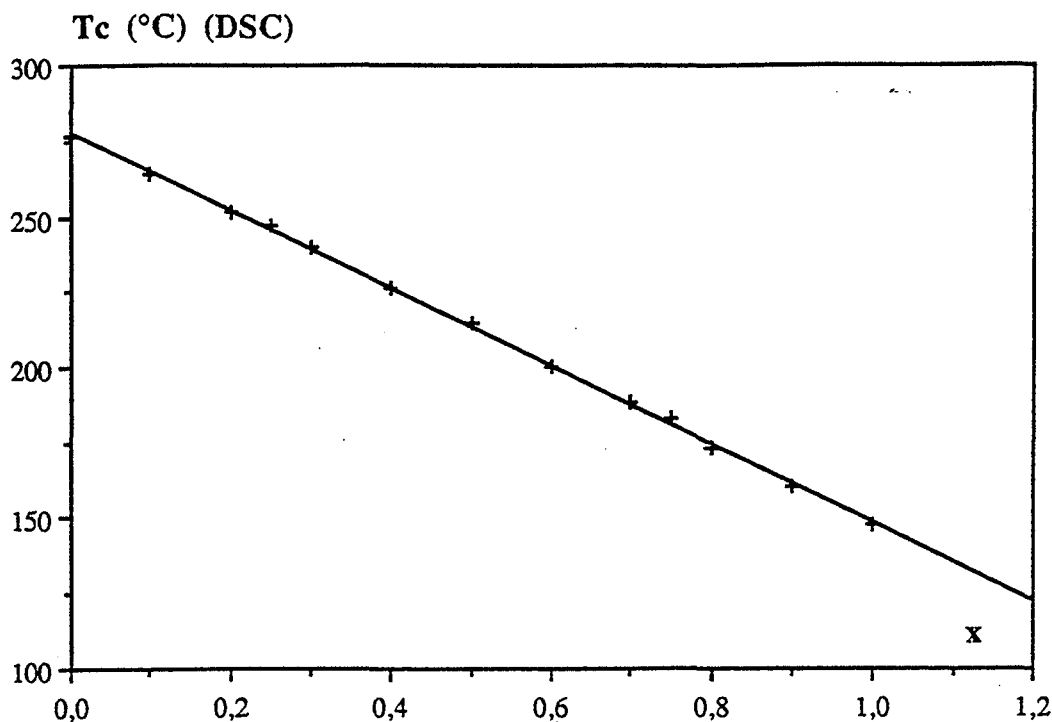


Figure F4 : Variations de T_c avec x . Mesures effectuées par D.S.C.

Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues à celles de la littérature (B1, B2).

Avant d'effectuer cette comparaison, nous avons vérifié que le procédé d'élaboration n'est pas à l'origine des différences relevées (température, trempe). Cette vérification est nécessaire car il a été montré que les recuits du matériau suivis d'une trempe thermique, entraînent une modification de la fraction f_T des ions Al^{3+} en site tétraédriques et donc de T_c (B3). Dans cette étude, Leo et al. constatent que l'augmentation de la température du recuit conduit à la diminution de f_T et ainsi à l'augmentation de T_c .

Nous constatons une bonne correspondance entre nos valeurs et celles de B2 mais pas celles de B1 (figure F5).

Cette différence provient des méthodes de détermination de T_c qui sont différentes. Geller et Gilio (B1) mesurent T_c en prenant la température du point d'inflexion de la courbe $M = f(T)$ (méthode de Curie). Par A.T.M., nous prenons la température au point d'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la courbe $signal = f(T)$ et l'axe des abscisses.

Un décalage systématique est obtenu. Celui-ci dépend de x car la pente de la tangente diminue en valeur absolue quand x augmente.

Cette comparaison nous permet a posteriori de montrer que la méthode que nous utilisons est plus rigoureuse car les valeurs mesurées sont très peu différentes ($< 2^\circ C$) de celles obtenues par A.C.D.

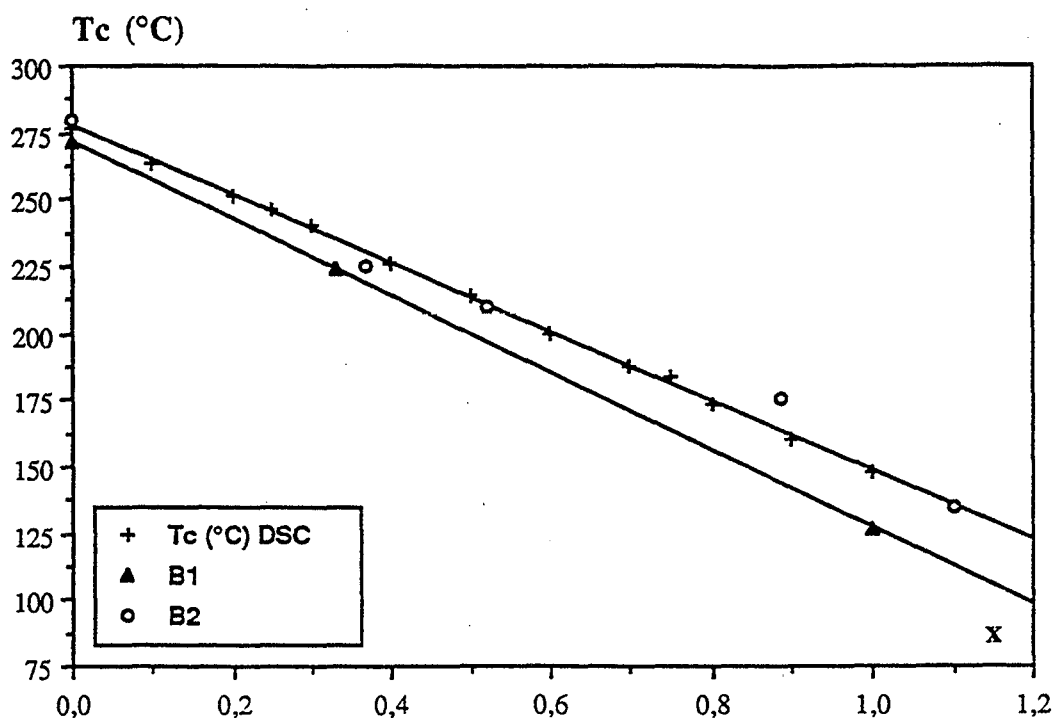


Figure F5 : Comparaison de nos valeurs expérimentales de T_c avec les données de la littérature.

V.2. Influence du rapport fer/yttrium sur les propriétés magnétiques du grenat $Y_3Fe_5O_{12}$

Le procédé d'élaboration du YIG par réaction entre solides qui est utilisé au niveau industriel fait intervenir des étapes de broyage dont la durée est importante et qui entraînent donc une pollution du matériau.

Pour tenir compte de ce phénomène, le mélange des oxydes de départ ($\alpha Fe_2O_3 + \beta Y_2O_3$) est préparé de manière à avoir $\beta/\alpha < 5/3$. Il est cependant difficile de prévoir avec précision la quantité de fer apportée par l'acier des boulets. Aussi, est-il indispensable de connaître l'influence des défauts de stoechiométrie sur les propriétés magnétiques du YIG.

Nous avons préparé plusieurs poudres de YIG par coprécipitation à partir de différents mélanges de nitrates de fer et d'yttrium ($\alpha Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + \beta Y(NO_3)_3$). Le tableau de la figure F6 indique les quantités molaires α et β de chacun des nitrates présents dans le mélange initial.

Les grenats sont synthétisés dans les conditions établies lors de l'étude de la coprécipitation, sauf pour le pH (Chapitre 4), à savoir :

- pH 10,5
- Cinq lavages avec de l'eau permutée suivis de trois lavages avec de l'éthanol.
- Séchage à 65°C pendant 24 heures.
- Cristallisation à 900°C sous balayage d'oxygène pendant 6 heures.
- Compactage à l'aide d'une presse uniaxiale à 220 MPa.
- Frittage à 1450°C pendant 6 heures sous balayage d'oxygène (12 heures pour le produit dénommé CS1).

Référence	α	β	Modèle (1)		Modèle (2)			Densité mesurée (g/cm ³)
			x	d théorique (g/cm ³)	% massique YIG	% massique YIP ou Fe ₂ O ₃	d théorique (g/cm ³)	
cs1	0,15625	0,096	-0,1172	5,126	95,35	4,65	5,193	5,14
cs2	0,15625	0,09533	-0,0887	5,137	96,49	3,51	5,188	
cs3	0,15625	0,09375	0	5,171	100	0	5,171	5,17
cs4	0,15625	0,09305	0,0376	5,186	99,6	0,4	5,1714	
cs5	0,15625	0,0922	0,0843	5,204	99,1	0,9	5,1719	5,19

Figure F6 : Composition des produits élaborés pour étudier l'influence de la stoechiométrie.

Le matériau peut être constitué d'une seule phase de composition $Y_3Fe_{5+x}O_{12+\delta}$ ou bien d'un mélange d'une phase grenat saturée en défaut et d'hématite αFe_2O_3 (pour l'excès de fer) ou de perovskite $YFeO_3$ (pour le défaut de fer).

Par diffractométrie des rayons X des poudres calcinées à 1450°C, nous ne détectons pas de phases étrangères au grenat. Il est intéressant de déterminer par le calcul la composition des différentes poudres dans deux cas extrêmes :

- Modèle 1 : il ne se forme qu'une seule phase de formule générale $Y_3Fe_{5+x}O_{12+\delta}$.
- Modèle 2 : la poudre est un mélange de deux phases ne contenant pas de défauts ponctuels.

Les résultats théoriques sont regroupés dans le tableau de la figure F7. Dans l'hypothèse d'un matériau monphasé, la valeur calculée est x. Dans la deuxième hypothèse, nous calculons les pourcentages en masses des différentes phases.

Ces résultats suscitent quelques commentaires :

- On constate que si le défaut de fer entraîne la formation d'un mélange YIG stoechiométrique et de YFeO_3 , le pourcentage de YIP formée est important. Cela est en contradiction avec le fait que nous n'observons pas la présence de cette phase par diffractométrie des rayons X. Nous avons démontré en effet que cette technique permet de détecter la perovskite dans un mélange YIP (1 % massique) + YIG (figure F7).

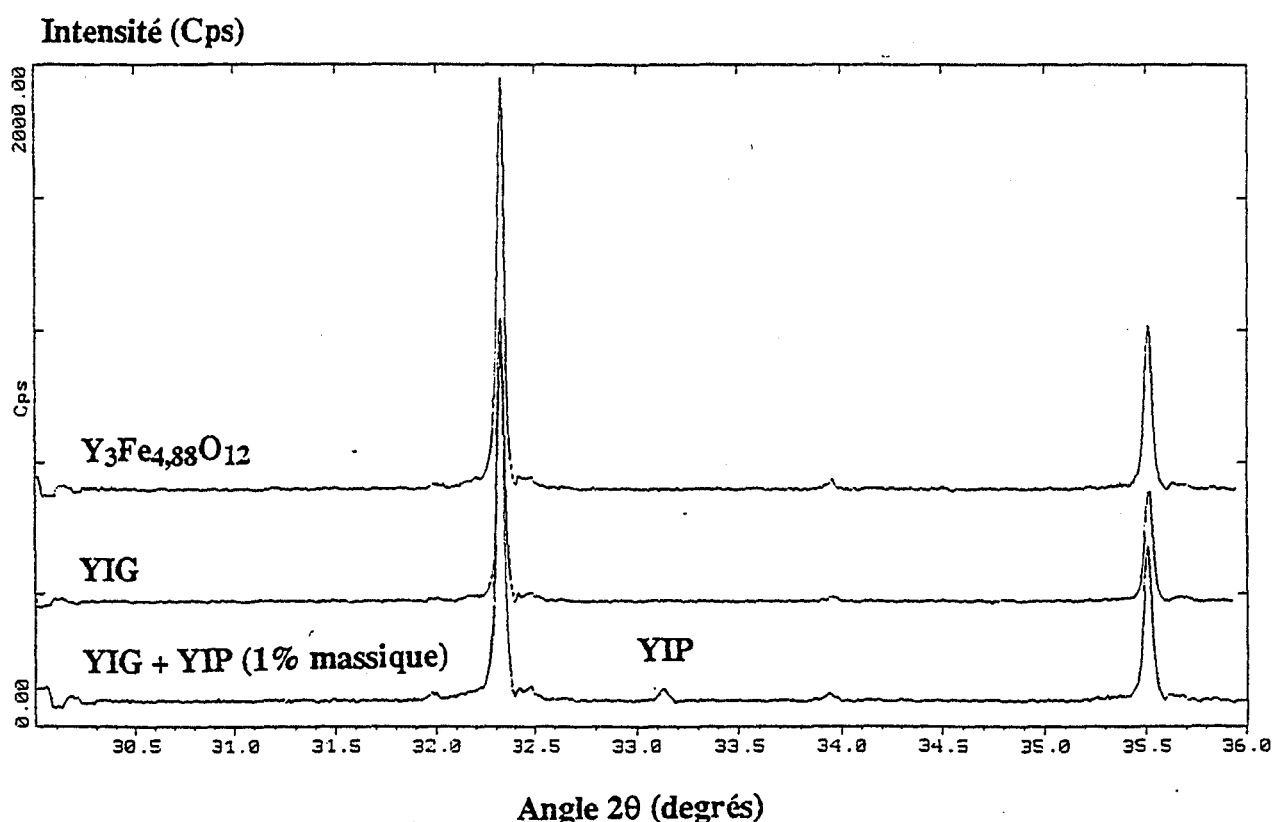


Figure F7 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.88}\text{O}_{12}$ et d'un mélange YIG + YIP (1 % en masse).

- Nous remarquons de plus que si l'excès de fer conduit à l'obtention d'un mélange $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, le pourcentage en masse de Fe_2O_3 formé est faible. Compte-tenu de la faible intensité des raies de diffraction de l'hématite par rapport à celles du grenat, il est difficile de pouvoir mettre en évidence l'existence de faibles quantités de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ par D.R.X.

- Nous avons également indiqué dans le tableau les densités théoriques correspondant aux deux cas de figure considérés. Dans l'hypothèse des matériaux monophasés, la valeur du paramètre de maille est déterminée par diffractométrie des rayons X avec l'alumine alpha comme étalon interne. Cette valeur reste égale à 1,23774 nm pour tous les échantillons élaborés. La valeur de la densité théorique est alors calculée en supposant $\delta = 0$. Les valeurs expérimentales de la densité sont obtenues par mesure sur les poudres à l'aide du pycnomètre à hélium. Celles-ci sont calcinées pendant 6 heures à 1200°C (l'emploi de températures de calcination plus élevées compromet la justesse de la mesure à cause de l'apparition de porosité fermée).

Nous pouvons alors constater, à partir de ces résultats qui sont en outre représentés sur le graphique de la figure F8, une assez bonne correspondance avec le modèle (1) dans le cas où x est inférieur à 0. Pour $x > 0$, les résultats expérimentaux se trouvent à mi-chemin entre les deux modèles.

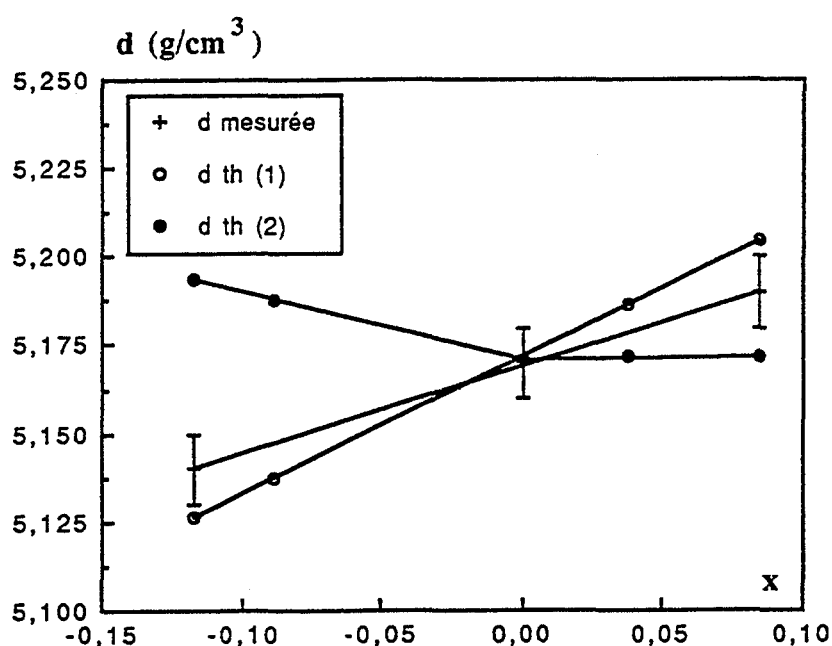


Figure F8 : Comparaison des valeurs expérimentales de densité avec les valeurs théoriques calculées pour les deux modèles.

Même si nous tenons compte de l'incertitude sur les mesures (environ 0,01 g.cm⁻³), ces résultats montrent que l'excès de fer ou le défaut de fer impliquent, tout au moins en partie, l'apparition de défauts ponctuels dans le YIG. L'excès de fer semble cependant conduire assez tôt à la présence de Fe₂O₃ dans le matériau.

Compte-tenu de l'étude bibliographique du chapitre 1, nous devons nous attendre à ce que l'existence de ces défauts ponctuels entraîne une dégradation des propriétés magnétiques du matériau.

La courbe de la figure F9 représente l'évolution de la valeur de ΔH en fonction de l'écart à la stoechiométrie que l'on représente par le paramètre x . x est tel que : $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Y}^{3+}] = (x + 5)/3$.

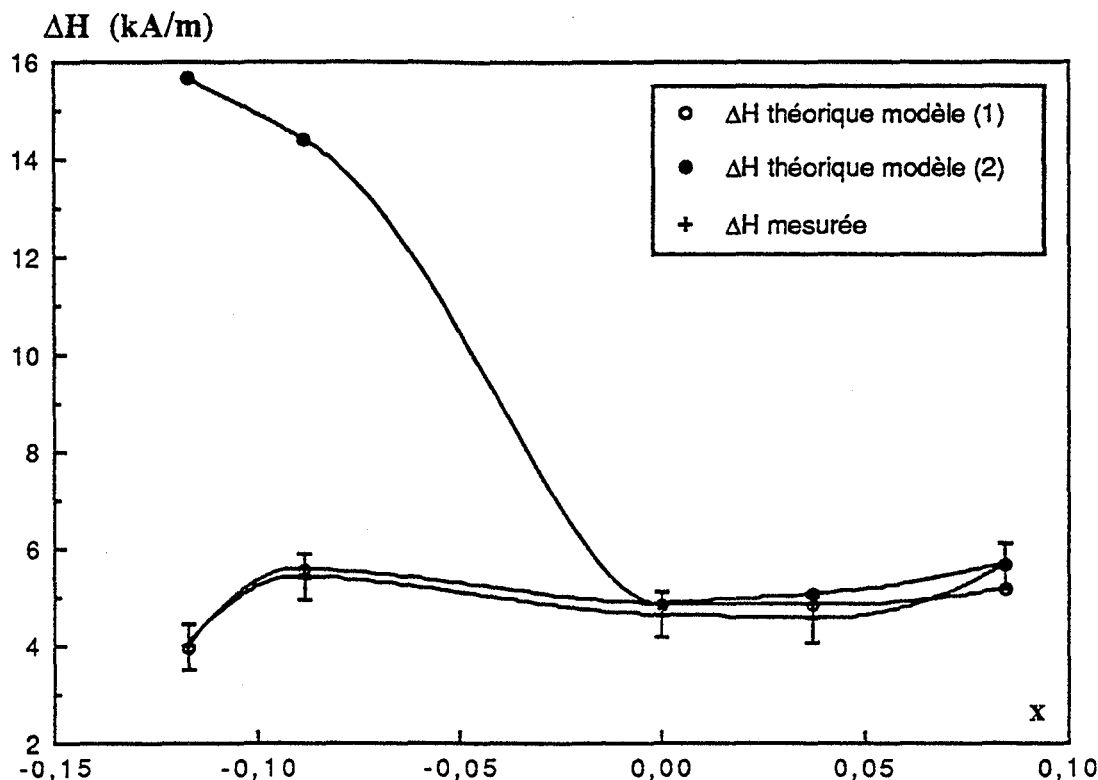


Figure F9 : Comparaison des valeurs expérimentales de ΔH avec les valeurs théoriques calculées pour les deux modèles.

Ainsi, pour le modèle (1), x apparaît dans la formule du grenat obtenu : $\text{Y}_3\text{Fe}_{5+x}\text{O}_{12}$.

Pour le modèle (2), x apparaît de la manière suivante :

- Mélange $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + (x/2) \text{Fe}_2\text{O}_3$ dans le cas d'un excès de fer ($x > 0$).
- Mélange $(1 + (x/2)) \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} - (3x/2) \text{YFeO}_3$ dans le cas d'un défaut de fer ($x < 0$).

Il est intéressant alors de comparer les valeurs expérimentales de ΔH aux valeurs théoriques obtenues par le calcul pour les deux modèles.

Pour le calcul, nous faisons quelques hypothèses :

- * Nous calculons la densité théorique pour le modèle (1) en supposant $\delta = 0$.
- * Nous ne prenons pas en compte l'augmentation de ΔH due à la présence des ions Fe^{4+} et Fe^{2+} .

- * Nous tenons compte de la porosité et ΔH ($p = 0$) est obtenue à partir des données bibliographiques (Chapitre 1) ; sa valeur est 1,1 kA/m.
- * Nous calculons ΔH_{th} (2), valeur théorique de ΔH pour le deuxième modèle, en assimilant les inclusions de phases étrangères à de la porosité.

Les valeurs de M_s ainsi que les valeurs théoriques de ΔH pour les deux modèles sont répertoriées dans le tableau de la figure F10.

Référence	Densité après frittage (g/cm ³)	M_s (kA/m)	Modèle (1)		Modèle (2)		ΔH mesurée (kA/m)
			d_{th} (g/cm ³)	ΔH_{th} (kA/m)	d_{th} (g/cm ³)	ΔH_{th} (kA/m)	
cs1	5,059	144,31	5,126	3,93	5,1933	15,64	3,98
cs2	5,031	144,47	5,137	5,57	5,1878	14,37	5,41
cs3	5,08	142,16	5,171	4,85	5,171	4,85	4,62
cs4	5,096	142,56	5,186	4,81	5,1714	5,04	4,54
cs5	5,106	142,16	5,205	5,16	5,1719	5,68	5,65

Figure F10 : Caractéristiques des produits élaborés et calculs des valeurs théoriques de ΔH .

La comparaison entre les différents modèles et les résultats expérimentaux est effectuée à partir des courbes de la figure F9.

Nous pouvons en tirer quelques conclusions :

- Aux erreurs expérimentales près ($\Delta (\Delta H)/\Delta H = 2 \%$ et $|\Delta d| = 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$), nous pouvons constater une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques du premier modèle sauf pour le produit possédant l'excès de fer le plus grand.
- L'excès ou le défaut de fer ne conduisent pas d'une manière systématique à la formation de phases étrangères au grenat.
- L'excès de fer dans le réseau n'est possible qu'en faibles proportions.
- L'augmentation de ΔH due aux défauts ponctuels (Fe^{4+} sûrement, Fe^{2+} peut-être) n'est pas mesurée car inférieure à l'incertitude sur la mesure.

V.3. Etude de l'influence du pH de synthèse

Il est nécessaire de vérifier que l'amélioration de la densification obtenue par l'ajustement du pH de coprécipitation conduit bien à une diminution de la largeur de raie ΔH .

Trois pièces frittées de YIG ont ainsi été préparées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent mais à partir de gels coprécipités à pH 10, 10,5 et 11.

La courbe de la figure F11 décrit l'évolution de la valeur de ΔH en fonction de la porosité pour ces trois échantillons. Nous avons tenu compte, pour établir ce graphique, des erreurs de mesures : $\Delta(\Delta H)/\Delta H = 2\%$ (donnée fournie par l'industriel qui effectue les mesures)

$$\Delta d = 0,01 \text{ g/cm}^3 \quad \text{soit} \quad \Delta p = 0,002$$

d étant la densité mesurée par pycnométrie.

Pour comparaison, nous avons tracé sur ce même graphique la courbe théorique suivante : $\Delta H = 1,1 + 213,75 p$.

Compte-tenu des erreurs expérimentales, nous pouvons constater une assez bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques.

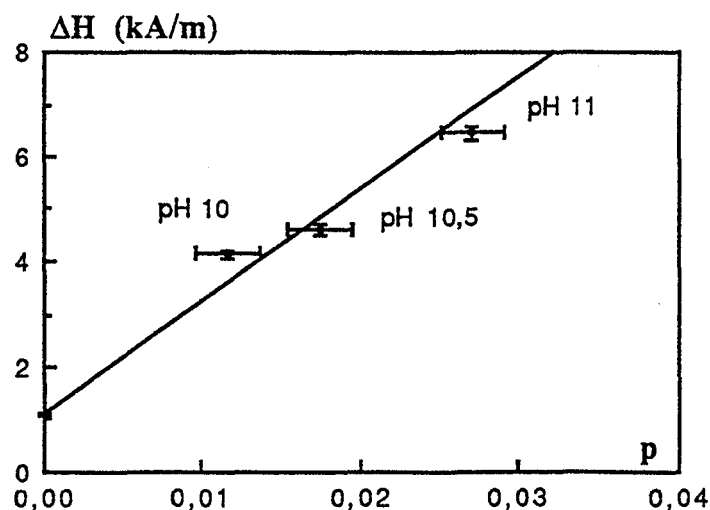


Figure F11 : Evolution de ΔH avec la porosité pour les produits préparés à pH différents.

Nous avons cependant pu mettre en évidence des différences importantes entre ces trois échantillons. Pour cela, nous devons tout d'abord présenter brièvement les observations faites par Kita et al. (B3). Par mesure de la variation de l'aimantation d'un monocristal de YIG placé sous champ électrique alternatif. Ces auteurs ont montré que la symétrie du YIG est triclinique en-dessous de 125 K.

Une technique d'analyse développée par le Professeur H. Bartholin nous a permis de retrouver ces résultats. Cette technique consiste à mesurer par la méthode de la mutuelle inductance la susceptibilité magnétique χ_{AC} de l'échantillon (poudre calcinée à 1450°C) lorsque celui-ci est soumis à l'effet d'un champ magnétique alternatif ($f = 80$ Hz). Les courbes obtenues ont l'allure de celle de la figure F12, la transition étant révélée par la brusque augmentation de χ_{AC} .

Des mesures effectuées sur les échantillons sous et sur-stoechiométrique en fer (avec $|x|$ maximal) a permis de montrer que la température de transition T_t est significativement modifiée, passant de 110 K pour un échantillon stoechiométrique à 80 K pour un échantillon tel que $x \neq 0$.

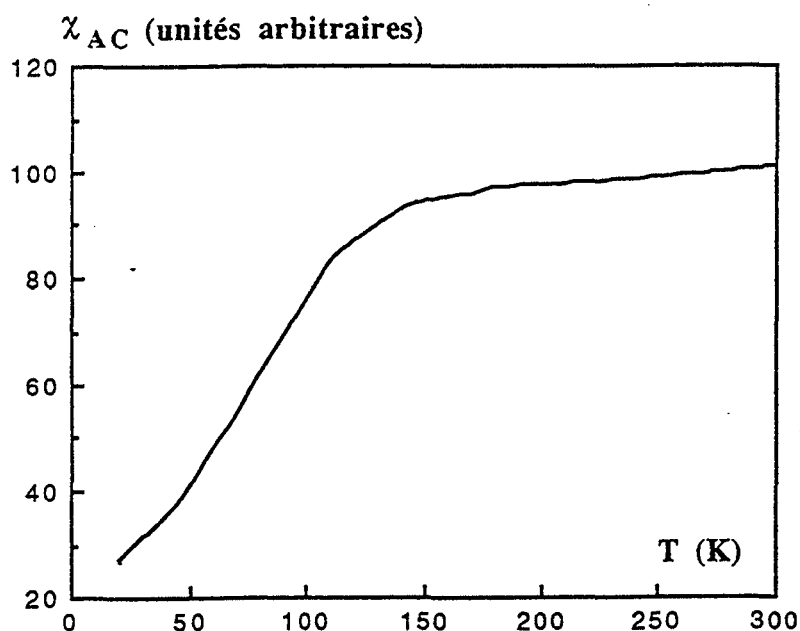


Figure F12 : Allure des courbes $\chi_{AC} = f(T)$.

De la même manière, nous observons que le pH de coprécipitation modifie cette température (figure F13). La valeur de T_t obtenue pour le pH 10 est comparable à celle d'un produit non-stoechiométrique alors que pour le pH 11, la valeur de T_t est comparable à celle reportée par Kita et al.

Il est ainsi possible qu'un défaut de stoechiométrie existe dans les échantillons préparés à pH 10, ce qui pourrait expliquer que la valeur de ΔH mesurée se trouve légèrement au-dessus de la courbe théorique.

Quelques précautions s'imposent cependant vis-à-vis de cette interprétation :

- Nous n'avons pas vérifié qu'aucun autre paramètre ne pouvait modifier cette température de transition. Pour l'échantillon pH 11 cependant, nous n'avons pas observé de différences de comportement entre la poudre cristallisée à 1450°C et la céramique frittée.
- Si écart à la stoechiométrie il y a, celui-ci est très faible puisque la densité mesurée de l'échantillon pH 10 (5,11 g.cm⁻³) est comparable à ce que l'on obtient pour un échantillon sur-stoechiométrique en fer ($x = 0,0843$), alors que la valeur de ΔH est beaucoup plus faible (l'écart est environ 10 fois supérieur à celui auquel devrait conduire la différence de porosité observée).

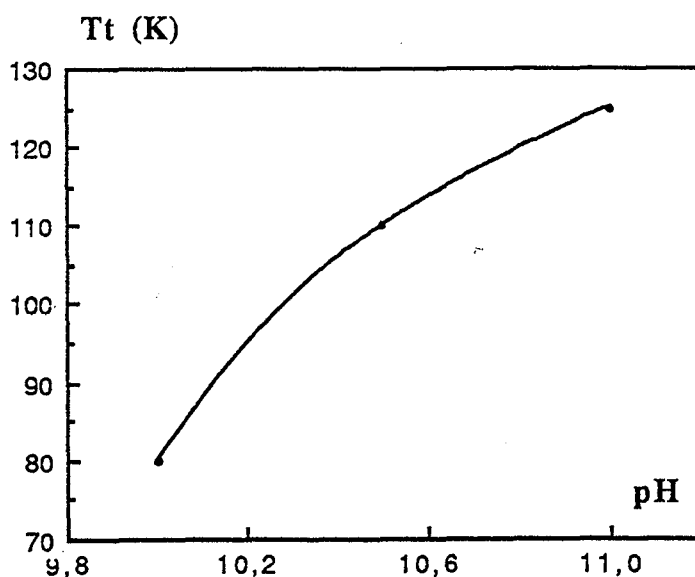


Figure F13 : Evolution de la température de transition T_t avec le pH de précipitation.

D'autre part, nous avons mesuré par pycnométrie une densité de poudre de 5,168 g.cm⁻³ (à 0,01 g.cm⁻³ près) pour le produit préparé à pH 10. La mesure n'est cependant pas assez précise pour que l'on puisse en déduire l'écart à la stoechiométrie. Connaissant l'erreur de mesure, il est cependant intéressant de calculer les valeurs extrêmes de x dans l'hypothèse du modèle (1), pour $d = 5,158$ g.cm⁻³, $x = -0,035$, soit $Y_3Fe_{4,965}O_{12}$,
pour $d = 5,178$ g.cm⁻³, $x = -0,016$, soit $Y_3Fe_{5,016}O_{12}$.

Nous pouvons alors remarquer que les valeurs obtenues pour x sont très faibles, l'erreur sur la quantité de fer étant dans tous les cas inférieure à 0,7 %.

Dans ce cas, la correction éventuelle qu'il faudrait apporter aux courbes de la figure F9 résulte en un déplacement très faible de la courbe expérimentale, l'interprétation qui a été donnée n'étant en rien modifiée.

V.4. Comparaison des méthodes d'élaboration

Pour les matériaux élaborés par la réaction entre solides, nous avons étudié l'évolution de la largeur de raie ΔH en fonction de la porosité. Les points expérimentaux obtenus sont assez dispersés autour de la droite théorique (figure F14). Les meilleures densités obtenues ne sont pas très élevées (< 98,5 % de la densité théorique) mais le matériau le plus dense présente une valeur de ΔH conforme aux normes industrielles.

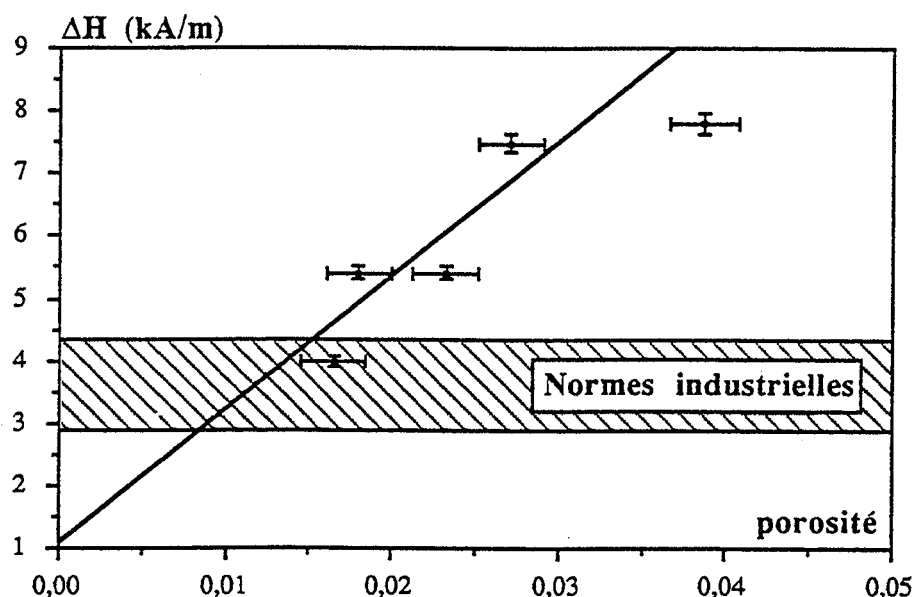


Figure F14 : Evolution de la valeur de ΔH avec la porosité pour les matériaux préparés par réaction entre solides.

De même le produit $Y_3Al_{0,5}Fe_{4,5}O_{12}$ préparé par réaction entre solides présente une largeur de raie de 2,63 kA/m pour une norme industrielle de 3,18 kA/m $\pm$ 20 %.

Le cas est moins simple pour les matériaux élaborés par coprécipitation. Malgré une bonne densification, les valeurs de ΔH obtenues sont un peu élevées. Deux phénomènes susceptibles d'intervenir à ce niveau ont été mis en évidence :

- Perte de stoechiométrie pour des valeurs du pH de précipitation inférieures à 11.
- Grossissement important des grains lors du frittage.

La comparaison entre les deux procédés peut cependant être faite à partir des valeurs de ΔH obtenues pour des grenats non substitués comparables préparés l'un par réaction entre solides (1), l'autre par coprécipitation (2). Le produit (2) est coprécipité à pH 11 et sa densité est de $5,09 \text{ g.cm}^{-3}$. Le produit (1) a une densité de $5,085 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces deux produits présentent les meilleures valeurs du ΔH que nous avons obtenues pour chaque procédé :

$$(1) \quad \Delta H = 3,98 \text{ kA/m} \pm 2 \%$$

$$(2) \quad \Delta H = 3,9 \text{ kA/m} \pm 2 \%$$

Nous montrons ainsi qu'il est tout à fait possible d'obtenir des matériaux performants par réaction entre solides ou par coprécipitation à condition dans ce dernier cas d'utiliser un pH de précipitation permettant d'assurer la conservation de la stoechiométrie.

Le grossissement important des grains que nous avons parfois observé est lié également au rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Y}^{3+}]$. Ainsi, ce phénomène intervient, avec une température de frittage de 1450°C , pour des matériaux préparés par coprécipitation à pH 10 et 10,5 mais pas pour des matériaux préparés à pH 11 ou par réaction entre solides.

Ces résultats montrent clairement la nécessité de prendre en considération simultanément les facteurs stoechiométrie et densification, l'amélioration du deuxième ne devant pas être réalisée aux dépens du premier.

Bibliographie

- (B1) S. Geller, J.A. Cape, G.P. Espinosa, D.H. Leslie
"Gallium substituted yttrium iron garnet"
Phys. Rev., 1966, 148, (2)
- (B2) Tekelec Microwave
"Matériaux céramiques hyperfréquences"
Vol. 1, "Ferrites", 1988
- (B3) E. Kita, S. Takano, A. Tasaki
"Low-temperature phase of yttrium iron garnet (YIG) and its first order magnetoelectric effect"
J. Appl. Phys., 1988, 64, (10).

Conclusion

A l'issue de cette étude, nous pouvons tirer un certain nombre d'enseignements.

Au vu des résultats expérimentaux, il apparaît que l'élaboration du YIG par réaction entre solides ne pose pas de problème particulier au niveau du laboratoire. La seule critique que nous puissions faire à l'égard de cette méthode concerne la nécessité d'effectuer un broyage important de la poudre pour obtenir une bonne densification.

La coprécipitation, si elle présente un grand intérêt du point de vue scientifique, est un procédé beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre. Nous pouvons en signaler trois inconvénients :

- Il est nécessaire de contrôler un très grand nombre de paramètres.
- La réalisation d'une bonne densification nécessite la mise en oeuvre de certaines étapes qui contribuent à rendre le procédé difficilement applicable au niveau industriel.
- Enfin, l'obtention de matériaux présentant des propriétés magnétiques correctes nécessite la réalisation d'un certain compromis (stoechiométrie et densification).

Ces quelques remarques ne doivent cependant pas ternir les points positifs que nous avons relevés au cours de cette étude et dont nous pouvons dresser un rapide bilan.

- Nous avons pu montrer la possibilité d'obtenir par coprécipitation sans broyage des céramiques présentant des pertes magnétiques d'insertion assez faibles et comparables à celles des pièces réalisées par réaction entre solides.
- Nous avons également observé un effet des écarts à la stoechiométrie moins gênant dans le cas de la coprécipitation. Pour de faibles écarts, il n'y a pas formation de phases étrangères et la dégradation des propriétés du matériau est alors moins importante.
- La démixtion se produisant lors de la cristallisation du YIG présente un intérêt scientifique important car elle permet de mettre en évidence l'influence de certains facteurs sur les réactions de cristallisation.
- Enfin, il apparaît possible d'obtenir des matériaux substitués par l'aluminium qui cristallisent en donnant directement le grenat et leur étude doit être approfondie pour porter ses fruits.

Des matériaux de qualité correcte doivent en effet être obtenus en optimisant les paramètres du procédé :

- pH de précipitation pour assurer la stoechiométrie.
- Température de calcination, compactage et paramètres du frittage pour assurer une bonne densification.

Abréviations

A.C.D. :	Analyse Calorimétrique Différentielle
A.T.D. :	Analyse Thermique Différentielle
A.T.G. :	Analyse Thermogravimétrique
A.T.M. :	Analyse thermomagnétique
B.E.T. :	Brunauer Emmett et Teller
C.P.S. :	Coups Par Seconde
D.R.X. :	Diffraction de Rayons X
D.R.X.H.T. :	Diffraction de Rayons X à Haute Température
I.R.T.F. :	Infra Rouge à Transformée de Fourier
YAG :	Grenat d'aluminium et d'yttrium
YAP :	Pérovskite d'aluminium et d'yttrium
YIG :	Grenat de fer et d'yttrium
YIP :	Pérovskite de fer et d'yttrium.

Notations

$a, b, c :$	Paramètres de maille
$\alpha :$	Atténuation
$\alpha^* :$	Atténuation linéique
$\alpha_T :$	Coefficient de température de l'aimantation spontanée
$\beta :$	Magnéton de Bohr
$\vec{B} :$	Induction magnétique
$\mathbf{B} :$	Fonction de Brillouin
$C :$	Capacité calorifique
$\chi :$	Susceptibilité magnétique
$d :$	Densité
$\bar{d} :$	Diamètre moyen des particules
$\text{tg } \delta :$	Tangente des pertes diélectriques
$\Delta H :$	Largeur de raie de gyrorésonance
$\Delta H_a :$	Largeur de raie d'anisotropie
$\Delta H_{\text{eff}} :$	Largeur de raie effective
$\Delta H_k :$	Largeur de raie d'onde de spin
$\Delta H_p :$	Largeur de raie de porosité
$f :$	Fréquence
$f_T :$	Fraction d'ions substituants en site tétraédrique
$\phi :$	Flux
$\varphi :$	Phase
$g :$	Facteur de Landé
$\gamma :$	Rapport gyromagnétique
$\vec{H} :$	Champ magnétique
$\vec{h} :$	Champ magnétique hyperfréquence
$K_1 :$	Constante d'anisotropie du premier ordre
$l_0 :$	Longueur initiale
$l :$	Longueur
$m :$	Masse
$\vec{m} :$	Vecteur moment magnétique
$M :$	Aimantation
$M_s :$	Aimantation spontanée
$\mu :$	Perméabilité
$\vec{\mu} :$	Moment magnétique atomique
$\mu_A, \mu_B :$	Moments magnétiques atomiques des sous-réseaux A et B
$\mu_0 :$	Perméabilité du vide
$\mathcal{N} :$	Moment cinétique
$N_x, N_y, N_z :$	Coefficients du champ démagnétisant

ω :	Pulsation
p :	Porosité
pf :	Porosité fermée
p ₀ :	Porosité ouverte
p _t :	Porosité totale
P :	Pression
P :	Puissance
q :	Quantité d'électricité
Q :	Quantité de chaleur
S :	Surface
S _{BET} :	Surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T.
σ :	Aimantation spécifique
T :	Température
T _c :	Température de Curie
v :	Vitesse d'échauffement
V :	Volume
W :	Constante du champ moléculaire de Weiss.

Annexe

Aspect théorique des propriétés magnétiques du grenat d'yttrium

Nous abordons ici quelques aspects théoriques du magnétisme qui nous permettent d'interpréter qualitativement les propriétés du grenat d'yttrium $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. En particulier, nous interprétons l'évolution thermique de l'aimantation spontanée d'un ferrimagnétique.

Dans une deuxième partie, nous donnons une brève description du phénomène de résonance ferrimagnétique et de ses applications.

Enfin, nous présentons les bases théoriques de la méthode de détermination des températures de Curie par mesure du C_p .

I. Le ferromagnétisme à l'approximation du champ moléculaire

L'évolution thermique de l'aimantation spontanée des ferrimagnétiques est décrite à partir de la théorie de Weiss.

I.1. Théorie de Weiss

Un ferromagnétique est un cristal comportant des atomes porteurs de moments magnétiques exerçant entre eux de fortes interactions.

Weiss suppose alors que l'on peut traduire cette forte interaction par l'existence d'un champ magnétique supplémentaire agissant sur les moments magnétiques : le champ moléculaire $\vec{H}_m$, si bien que le champ auquel est soumis le moment magnétique $\vec{\mu}$ est :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_m$$

$\vec{H}_0$ étant le champ magnétique extérieur.

Le champ moléculaire $\vec{H}_m$ est supposé proportionnel à l'aimantation moyenne :

$$\vec{H}_m = W\vec{M} \quad (1)$$

L'aimantation M peut se mettre sous la forme :

$$M = M_0 \mathfrak{B}_J \left(\frac{(H_0 + WM) \mu_0}{k_B T} \right)$$

$$\mathfrak{B}_J \text{ est la fonction de Brillouin : } \mathfrak{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

avec $M_0 = N\mu_0 = N\beta gJ$ aimantation à saturation au zéro absolu.

Il faut donc résoudre un système de deux équations :

$$\begin{cases} \frac{M}{M_0} = y = \mathfrak{B}_J(x) \\ x = \frac{H_0 \mu_0}{k_B T} + \frac{WM_0 \mu_0}{k_B T} y = \frac{H_0 M_0}{RT} + \frac{WM_0^2}{RT} y \end{cases}$$

qui est équivalent à :

$$\begin{cases} \frac{M}{M_0} = y = \mathfrak{B}_J(x) & (1) \\ y = \frac{RT}{WM_0^2} x - \frac{H_0}{WM_0} & (2) \end{cases} \quad (2)$$

Ce système est résolu graphiquement, $y = M/M_0$ étant l'ordonnée du point d'intersection entre la droite d'équation (2.2) et la courbe représentative de la fonction de Brillouin $\mathfrak{B}_J(x)$.

La pente de la droite augmente avec T et M/M_0 diminue jusqu'à s'annuler lorsque la pente de la droite est égale à la pente à l'origine a de la courbe de Brillouin. Ceci fournit une valeur théorique de la température de Curie T_c par :

$$\frac{RT_c}{WM_0^2} = a = \frac{J+1}{3J}$$

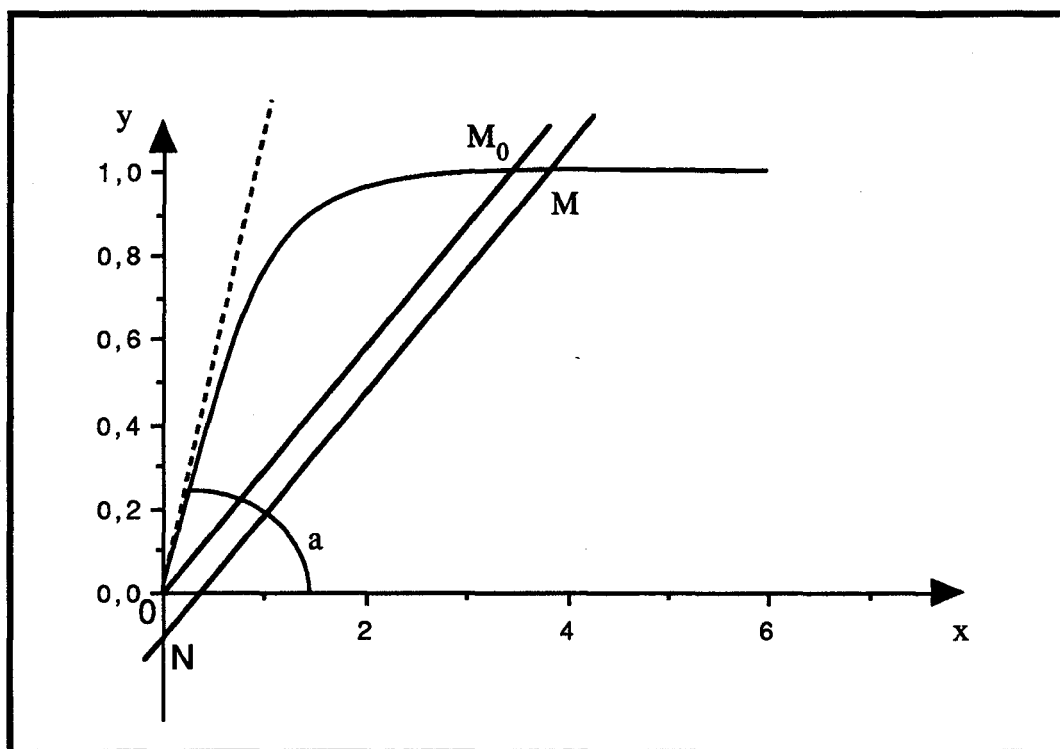


Figure 1 : Résolution graphique des équations (2).

L'allure graphique de la variation de M/M_0 en fonction de la variable réduite T/T_c est obtenue en résolvant graphiquement le système (2) pour chaque valeur de T/T_c . La courbe représentée sur la figure 2 est obtenue pour $J = 1/2$.

Les résultats de la théorie de Weiss sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il y a cependant un écart dans deux domaines de température :

- à très basse température (la théorie des ondes de spin offre de meilleurs résultats)
- au voisinage de la température de Curie.

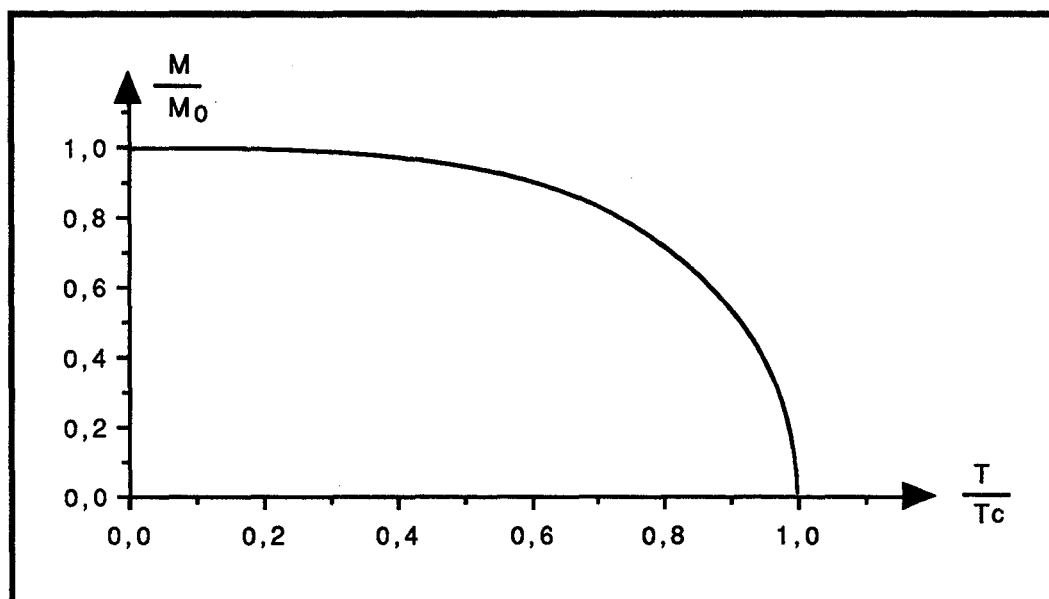


Figure 2 : Evolution de M/M_0 en fonction de T/T_c pour $J = 1/2$.

I.2. Cas des ferrimagnétiques

Un solide ferrimagnétique est un corps possédant au moins deux sous-réseaux d'ions porteurs de moments magnétiques parallèles tels que les moments d'un (ou plus) sous-réseau soient orientés antiparallèlement aux moments des autres sous-réseaux.

Les deux principales classes de ferrimagnétiques utilisés en hyperfréquence sont les ferrites spinelles et les grenats de fer.

La théorie du champ moléculaire nous permet de donner une description qualitative satisfaisante du comportement de la variation thermique de l'aimantation spontanée de ces substances.

Considérons une substance magnétique dans laquelle les porteurs magnétiques sont disposés sur deux sous-réseaux A et B. Nous désignons respectivement par μ_A et μ_B les moments magnétiques atomiques, par N_A et N_B leurs nombres par unité de volume.

Plusieurs cas sont possibles en supposant arbitrairement $\mu_A > \mu_B$: (figure 3).

$$1. N_A \mu_A = N_B \mu_B^2 \text{ (cas M)}$$

Il existe un point d'inversion confondu avec le point de Curie (tangente horizontale au point de Curie).

$$2. N_A \mu_A = N_B \mu_B \text{ (cas L)}$$

Le point d'inversion est confondu avec l'origine et la tangente à l'origine est horizontale.

$$3. N_A \mu_A < N_B \mu_B \text{ et } N_A \mu_A^2 > N_B \mu_B^2 \text{ (cas N)}$$

Il existe une température d'inversion différente de 0 et de T_c .

$$4. N_A \mu_A > N_B \mu_B \text{ et } N_A \mu_A^2 > N_B \mu_B^2 \text{ (cas P ou Q)}$$

Si $N_A \mu_A / N_B \mu_B$ est peu supérieur à 1, l'aimantation globale non nulle à $T = 0$ croît, passe par un maximum puis décroît pour s'annuler à $T = T_c$ (cas P). Si le rapport $N_A \mu_A / N_B \mu_B$ augmente, la température du maximum diminue jusqu'à s'annuler.

A partir de $N_A / N_B = 1$ et pour les valeurs supérieures, il n'existe plus de maximum correspondant à une température non nulle et la courbe est de type Q.

$$5. N_A \mu_A < N_B \mu_B \text{ et } N_A \mu_A^2 < N_B \mu_B^2 \text{ (cas Q)}$$

En tout état de cause, $N_A < N_B$ et la différentiation précédente n'a plus lieu d'être. La courbe est du type Q, l'aimantation globale étant dirigée parallèlement à l'aimantation du sous-réseau B.

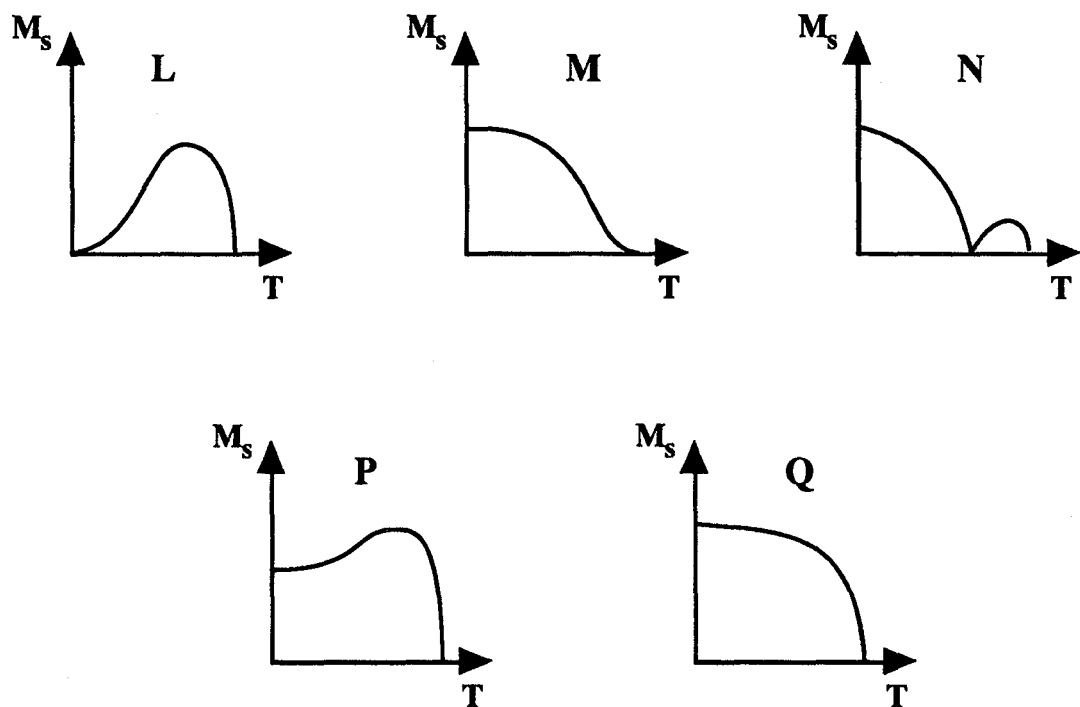


Figure 3 : Cas possibles pour un ferrimagnétique.

II. La résonance ferromagnétique

II.1. Théorie générale

Tout moment magnétique $\vec{m}$ est lié à un moment cinétique $\vec{N}$ par la relation :

$$\vec{m} = \gamma \vec{N}$$

où γ est le rapport gyromagnétique.

Lorsqu'un moment magnétique $\vec{m}$ est placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ uniforme, il est soumis à un couple $\vec{\Gamma} = \mu_0 \vec{m} \wedge \vec{H}$.

La relation fondamentale de la dynamique permet alors d'écrire :

$$\frac{d\vec{N}}{dt} = \vec{\Gamma} = \mu_0 \vec{m} \wedge \vec{H}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma \mu_0 \vec{m} \wedge \vec{H} \quad (3)$$

Considérons maintenant un ellipsoïde d'axes O_x, O_y, O_z constitué par un matériau magnétique. Il est soumis à un champ magnétique extérieur permanent $\vec{H}$ dirigé suivant O_z et suffisamment intense pour que l'échantillon soit pratiquement saturé. Un champ magnétique hyperfréquence $\vec{h}$ perpendiculaire à O_z et ayant la pulsation $\omega = 2\pi f$ lui est superposé. La longueur d'onde correspondante est supposée suffisamment grande pour que le champ soit uniforme dans tout le volume de l'échantillon. Les champs correspondants créés à l'intérieur du matériau seront notés H_i et h_i .

Dans ce cas :

$$\begin{aligned} H_i &= H_{iz} = H - N_z M_z \\ &= H - N_z M_s \quad \text{si } h \ll H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_{ix} &= h_x - N_x M_x \\ h_{iy} &= h_y - N_y M_y \end{aligned}$$

N_x, N_y, N_z étant les coefficients du champ démagnétisant.

$$\text{De plus } \vec{M} = \chi (\vec{H}_i + \vec{h}_i).$$

χ étant la susceptibilité magnétique du matériau.

L'équation (24) s'écrit ici :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = \mu_0 \vec{M} \wedge (\vec{H}_i + \vec{h}_i) + \text{terme d'amortissement} \quad (4)$$

Différentes formules ont été proposées pour décrire macroscopiquement l'amortissement. Les équations de Landau et Lifschitz tiennent compte des interactions spin-réseau mais ignorent la relaxation spin-spin. Il est très difficile de pousser plus loin l'analyse de la relaxation dans le cas des ferromagnétiques. Il est admis à l'heure actuelle que l'amortissement fait intervenir des ondes de spin.

L'amortissement est responsable de l'existence d'une largeur de raie de résonance.

Les composantes M_x et M_y du vecteur aimantation sont reliées aux composantes h_x et h_y du champ alternatif appliqué :

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_x \\ h_y \end{bmatrix}$$

La matrice susceptibilité est celle d'un tenseur appelé tenseur de Polder.

Cette matrice possède pour directions propres celles des vecteurs h_+ et h_- tournant à la pulsation du champ magnétique hyperfréquence dans les sens positif et négatif du plan xOy .

h_+ et h_- sont représentés par des nombres complexes :

$$h_+ = h_x + ih_y$$

$$h_- = h_x - ih_y$$

$$M_+ = \chi_+ h_+$$

$$M_- = \chi_- h_-$$

χ_+ et χ_- étant les valeurs propres correspondant à h_+ et h_- .

Pour tenir compte des pertes dans le matériau, χ_+ et χ_- sont aussi représentées par des nombres complexes :

$$\chi_+ = \chi'_+ - i\chi''_+$$

$$\chi_- = \chi'_- - i\chi''_-$$

Les perméabilités relatives correspondantes sont :

$$\mu_+ = 1 + \chi_+$$

$$\mu_- = 1 + \chi_-$$

Expérimentalement, comme dans toutes les expériences de résonance, la fréquence f est fixée et l'intensité du champ H varie. L'allure des variations de μ'_+ , μ''_+ , μ'_- , μ''_- en fonction du champ appliqué H est représentée sur la figure 4.

Un phénomène de résonance (μ''_+ maximal) est observé pour un champ H_r tel que :

$$\omega = \gamma \mu_0 \sqrt{[H_r - (N_z - N_x) M_s][H_r - (N_z - N_y) M_s]}$$

Dans le cas d'une sphère, cette formule devient :

$$\omega = \gamma \mu_0 H_r \quad (5)$$

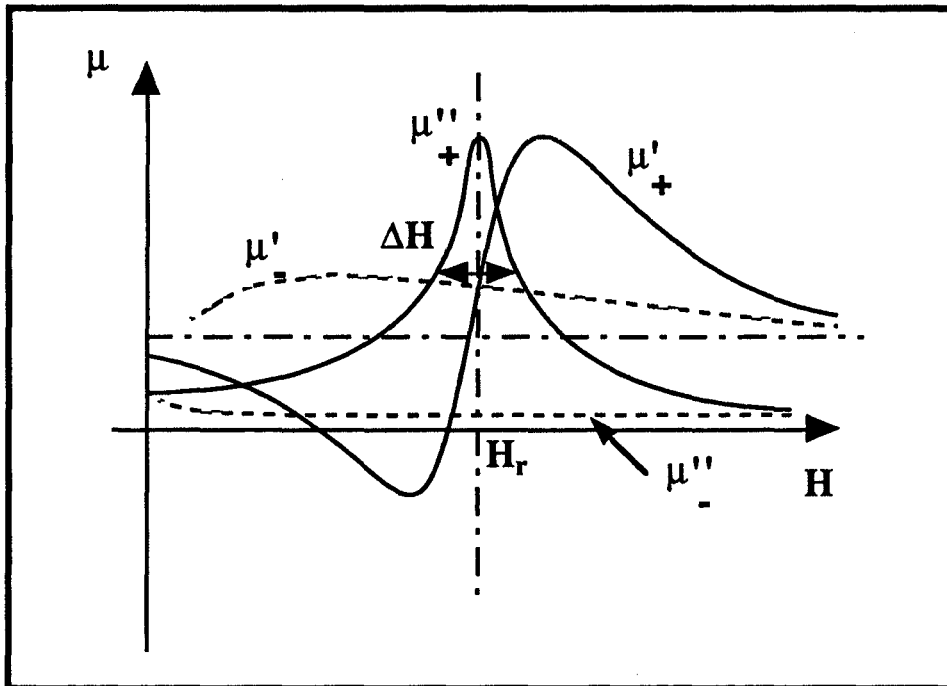


Figure 4 : Evolution des différents termes de perméabilité relative avec le champ magnétique appliqué.

La largeur de raie de résonance ΔH est définie comme la largeur à mi-hauteur de la courbe de μ''_+ en fonction de H .

L'allure des phénomènes représentés par la figure 5 peut être décrite par une lorentzienne solution de l'équation (4), soit dans le cas d'un échantillon sphérique et à fréquence f fixée :

$$\begin{cases} \chi_+ = M_s \frac{H - H_r}{(H - H_r)^2 + (\Delta H/2)^2} - i M_s \frac{(\Delta H/2)}{(H - H_r)^2 + (\Delta H/2)^2} \\ \chi_- = M_s \frac{H + H_r}{(H + H_r)^2 + (\Delta H/2)^2} - i M_s \frac{(\Delta H/2)}{(H + H_r)^2 + (\Delta H/2)^2} \end{cases} \quad (6)$$

Expérimentalement, ces courbes ne peuvent être décrites par les équations (6) que loin de la résonance. Il existe en effet, au voisinage de la résonance, des causes d'élargissement de la raie qui ne sont pas à proprement parler liées à l'amortissement du mouvement des porteurs de moment magnétique.

Il s'agit en fait de l'influence de champs démagnétisants locaux (pores dans le matériau) et de l'anisotropie magnétocristalline. On admet couramment la formule suivante (Schlömann) :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eff}} + 1,5 p M_s + \frac{2,7}{M_s} \left(\frac{K_1}{\mu_0 M_s} \right)^2 \quad (7)$$

p étant la porosité (en fraction volumique) et K_1 la constante d'anisotropie du premier ordre. ΔH_{eff} est la largeur de raie effective intervenant dans les équations (6) et représente les pertes loin de la résonance.

A haut niveau de puissance hyperfréquence, c'est à dire pour un champ h supérieur à un certain champ critique h_c , il apparaît des pertes supplémentaires dues aux ondes de spins (amortissement du mouvement des spins). Cet amortissement peut être caractérisé par une largeur de raie d'ondes de spins ΔH_k . Le champ critique h_c dépend de la valeur du champ statique H appliqué (figure 5).

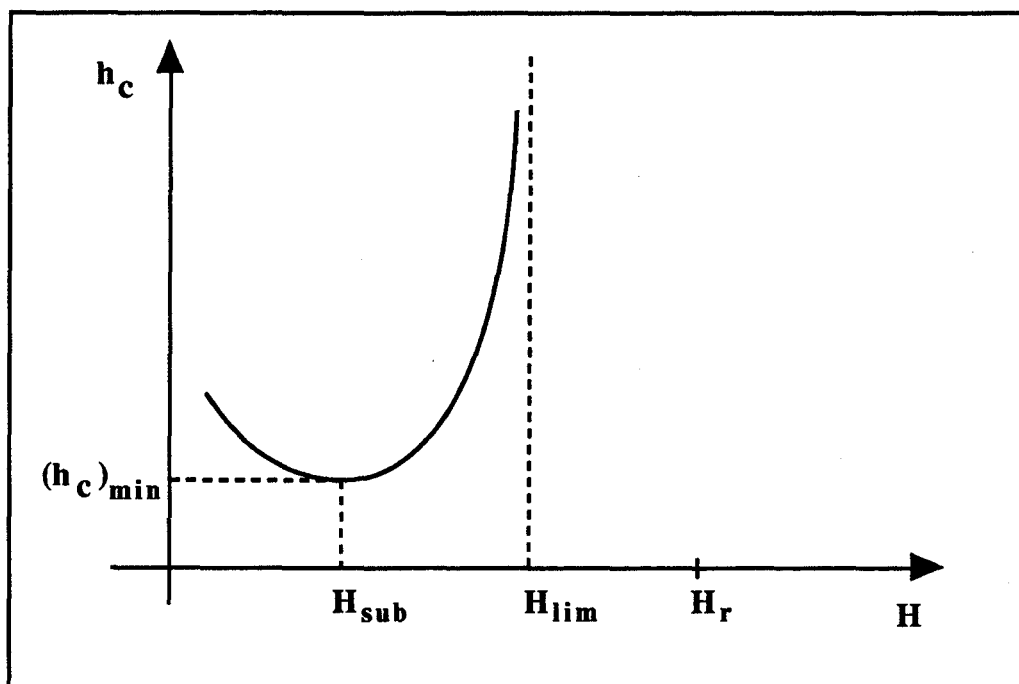


Figure 5 : Evolution de la valeur critique h_c du champ hyperfréquence en fonction du champ magnétique H appliqué.

II.2. Rôle de l'aimantation

Pour les applications de ces matériaux, l'aimantation joue un rôle très important pour trois raisons :

- Elle intervient au numérateur des formules (6) et conditionne donc directement l'efficacité du matériau.
- Certaines applications nécessitent une bonne stabilité en température et donc une évolution faible de M_s en fonction de T dans la gamme de températures envisagée (inférieures à la température de Curie).
- Dans un matériau à l'état désaimanté, il existe des champs d'origine interne provenant de l'anisotropie magnétocristalline et des interactions dipolaires magnétiques. Un phénomène de résonance (dite naturelle) se produit lorsque la fréquence du champ alternatif satisfait à la condition de résonance (formule 5) où H_r représente un champ d'origine interne. Celui-ci varie d'un point à un autre du matériau et la fréquence de résonance n'est alors pas unique. Il est important de connaître la valeur maximale de la fréquence en-dessous de laquelle des pertes magnétiques dues à ce phénomène existent (figure 6).

En fait, dans les matériaux qui nous intéressent ici, le champ d'anisotropie est faible devant les champs d'origine dipolaire, liés à l'orientation aléatoire des cristallites entre eux et à l'effet des parois des domaines magnétiques.

La valeur la plus grande de ces champs est M_s . Il existera donc dans le matériau des pertes magnétiques jusqu'à une fréquence limite f_1 correspondant à un champ de résonance H_r égal au plus à M_s (formule 5).

Cette fréquence limite f_1 est donnée par la formule :

$$\omega_1 = 2\pi f_1 = \gamma \mu_0 M_s$$

A partir des courbes donnant les variations de μ'' en fonction du champ statique appliqué H pour une fréquence fixe f , nous pouvons distinguer trois cas :

1. Pour $f > f_1$, seules existent les pertes magnétiques au voisinage du champ de résonance H_r .
2. Pour $f \leq f_1$, il existe des pertes aux champs faibles qui disparaissent pour un champ H_1 , et les pertes dues à la résonance proprement dite réapparaissent pour un champ H_2 . L'intervalle (H_1, H_2) est d'autant plus petit que f est faible.
3. Pour $f \ll f_1$, l'intervalle (H_1, H_2) disparaît totalement et les pertes ne deviennent négligeables qu'au-dessus du champ H_3 .

Pour certaines applications, les pertes magnétiques doivent être faibles. Or, pour des raisons de taille des aimants et d'économie, un champ statique inférieur au champ de résonance H_r est recherché.

Il faut alors prendre en compte le fait que M_s ne doit pas dépasser la valeur $2\pi f/\gamma \mu_0$ pour une fréquence f d'utilisation.

Concrètement, pour $f = 500$ MHz, même avec des matériaux de faible aimantation spontanée, on se trouve dans le cas de la figure 6c et il faut alors choisir un champ supérieur au champ de résonance.

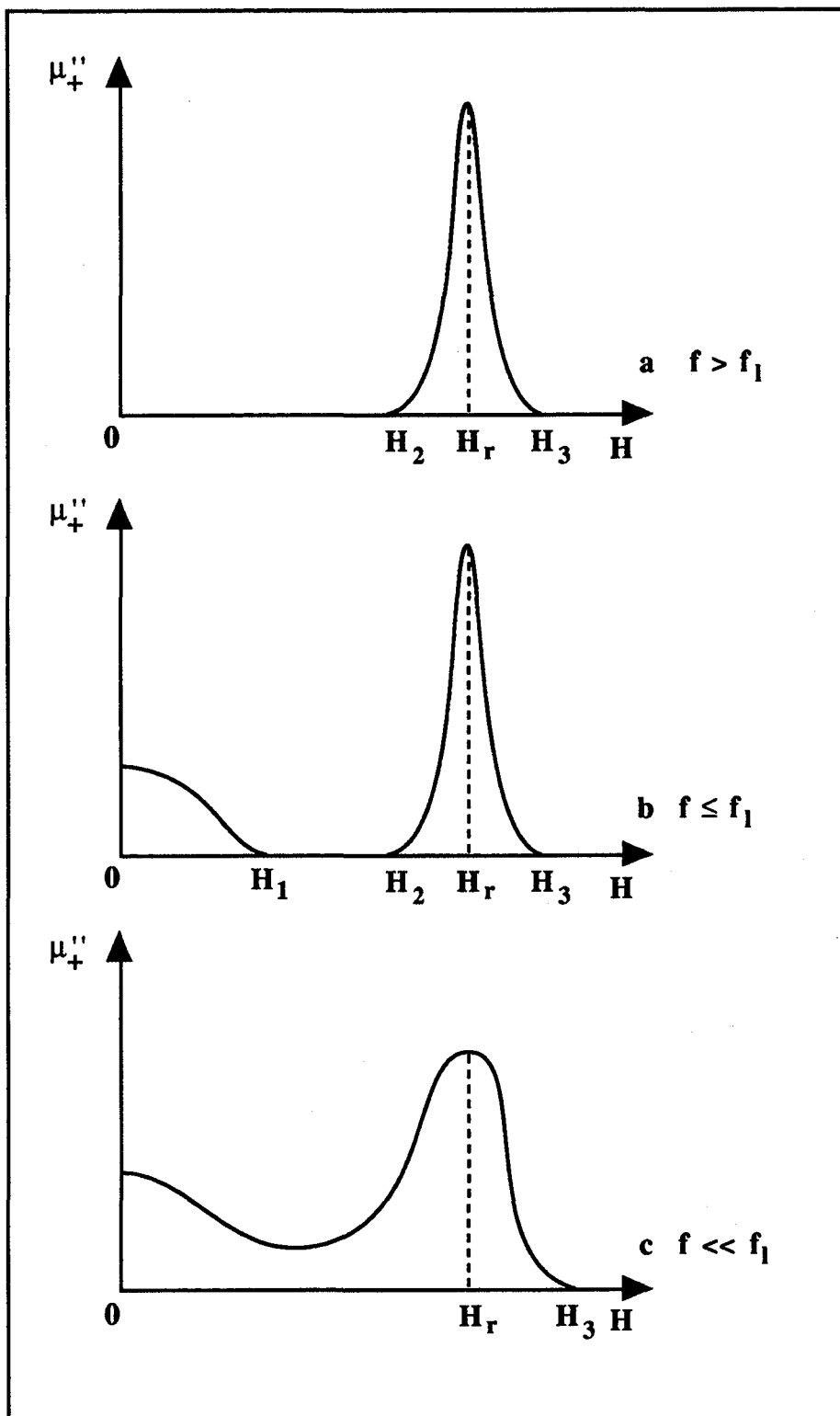


Figure 6 :Variation de la courbe d'absorption avec la fréquence f .

III. Non-réciprocité dans les ferrites - Applications

III.1. Phénomène de non-réciprocité dans les ferrites

Dans le paragraphe précédent, nous avons établi que la perméabilité magnétique d'un matériau de ferrite doué de pertes peut s'écrire :

$$\mu = \mu' - i \mu''$$

μ' est la permittivité magnétique et affecte le paramètre de phase β
 μ'' affecte les pertes.

De plus, μ (et donc μ' et μ'') dépend du sens de rotation de polarisation de l'onde (h_+ tourne dans le sens positif par rapport à la direction de propagation et h_- dans le sens négatif).

Ainsi :

$$\begin{aligned}\mu_+ &= \mu'_+ - i \mu''_+ \\ \mu_- &= \mu'_- - i \mu''_-\end{aligned}$$

μ_+ (respectivement μ_-) correspondant à χ_+ (χ_-) valeur propre du tenseur de Polder associée au vecteur propre h_+ (h_-).

En fait, compte-tenu de cette remarque, il est nécessaire également de prendre en compte le sens de propagation de l'onde ainsi que le sens du champ magnétique continu appliqué au matériau.

Les courbes de la figure 4 montrent alors que le paramètre de phase et les pertes dépendent du sens de propagation, du sens de rotation de polarisation de l'onde électromagnétique et du sens du champ magnétique constant appliqué.

En effet, si le champ H est voisin de H_r , μ'_+ devient très grand par rapport à μ'_- qui demeure toujours très faible. Une onde progressant dans le sens négatif est alors très peu atténuée alors qu'une onde se propageant dans le sens positif subit une forte atténuation.

Ceci permet d'obtenir une atténuation non-réciproque.

Soient $\alpha_- = \alpha_-^*$, l'atténuation pour une longueur l de ferrite correspondant au sens négatif de propagation, et $\alpha_+ = \alpha_+^*$ correspondant au sens positif.

$\alpha_+ \neq \alpha_-$ et $F = \alpha_+^* / \alpha_-^*$ définit le facteur de mérite de l'atténuation.

La valeur maximale de F est :

$$F_{\max} = \left(\frac{4H_r}{\Delta H} \right)^2$$

Loin de la résonance, il est possible de choisir H tel que μ_+ et μ_- soient faibles et μ_+ et μ_- suffisamment différents. **Un déphasage non réciproque est obtenu**, le déphasage différentiel entre les deux sens de propagation étant donné par la formule :

$$\Delta\phi = (\beta_+ - \beta_-) l$$

Dans le cas d'un déphaseur, le facteur de mérite est défini par la relation :

$$F = \frac{\beta_+ - \beta_-}{(\alpha_+^* - \alpha_-^*)/2}$$

avec $F_{\max} = 4H_r/\Delta H$.

Ces résultats sont importants puisqu'ils démontrent d'une manière concrète l'importance de la notion de largeur de raie ΔH qui influence l'efficacité des dispositifs mis en oeuvre pour réaliser la non-réciprocité.

III.2. Dispositifs passifs non réciproques à ferrites

Nous distinguons trois types de dispositifs :

- *Les dispositifs utilisant l'atténuation non réciproque :*
- Les isolateurs à la résonance ou à déplacement de champ qui permettent la propagation des ondes pratiquement sans atténuation dans un sens alors qu'elles sont très atténuées dans l'autre.

Les circulateurs à trois voies (figure 7) :

Une onde entrant par la voie 1, 2 ou 3 ne peut sortir respectivement que par la voie 2, 3 ou 1. Ces dispositifs peuvent également être utilisés comme commutateurs : une onde entrant par la voie 1 peut, suivant le sens du champ magnétique constant appliqué, sortir par la voie 2 ou 3.

De tels dispositifs sont plus particulièrement utilisés pour la réalisation de diplexeurs qui ont pour fonction de coupler deux canaux sur une même antenne en laissant découplés les émetteurs respectifs (son et image de télévision par exemple).

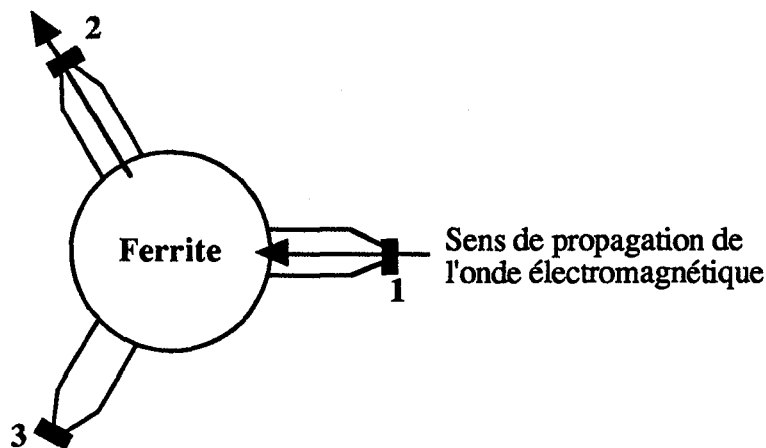


Figure 7 : Schéma d'un circulateur à trois voies.

- Les dispositifs utilisant le déphasage non réciproque :

Les déphaseurs sont des éléments qui permettent d'obtenir un déphasage différentiel : $\Delta\varphi = \varphi_+ - \varphi_-$ en modifiant le sens du champ magnétique appliqué (le déphasage de l'onde est φ_+ pour le sens positif et φ_- pour le sens négatif).

Ceci est réalisé en créant le champ magnétique par un fil conducteur dans lequel il suffit d'envoyer des impulsions de courant d'intensité suffisante pour saturer le matériau de ferrite.

Ces dispositifs sont utilisés pour commander la phase des éléments rayonnant dans les antennes.

Une valeur de ΔH faible permet d'obtenir une valeur élevée de $\Delta\varphi$ sans avoir trop de pertes pour un champ appliqué inférieur à H_T .

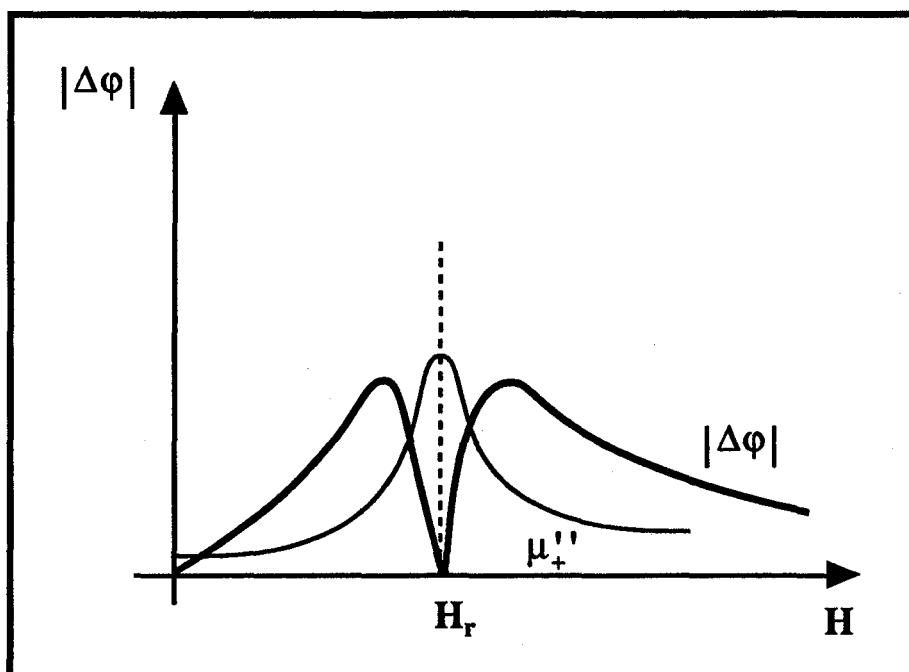


Figure 8 : Evolution de la valeur de $|\Delta\phi|$ en fonction du champ magnétique constant appliqué.

- Les dispositifs utilisant l'effet Faraday :

Une onde plane polarisée rectilignement peut toujours être considérée comme la résultante de deux ondes à polarisation circulaire tournant en sens inverse avec une vitesse angulaire ω égale à la pulsation de l'autre.

Pour un sens de propagation de l'onde dans le ferrite et un champ magnétique donnés ; l'onde à polarisation circulaire droite (gauche) est concernée par μ_+ (μ_-) et subit donc une atténuation α_+ (α_-) et un déphasage β_+ (β_-).

Dans la traversée du matériau de longueur l , celle-ci aura donc tourné de $\beta_+ l$ (respectivement $\beta_- l$) et la résultante aura donc tourné de $(\beta_+ - \beta_-) l/2$ vers la droite si on suppose $\beta_+ > \beta_-$.

Si l'onde se propage dans le sens inverse, elle tourne donc de $(\beta_+ - \beta_-) l/2$ vers la gauche.

Ce phénomène de rotation de polarisation non réciproque est appelé effet Faraday et est exploité pour différentes applications, en association avec des guides d'ondes rectangulaires sélectifs vis-à-vis de la direction du champ $\vec{E}$ de l'onde (élimination de la composante horizontale du champ $\vec{E}$ si le guide est disposé verticalement).

On réalise ainsi des isolateurs et des circulateurs mais également des modulateurs qui agissent sur l'intensité du champ $\vec{E}$ de l'onde traversant le dispositif.

IV. Aspect thermodynamique du ferromagnétisme à l'approximation du champ moléculaire

La théorie présentée nous permet de démontrer l'existence d'une discontinuité de C_p à la température de Curie.

L'énergie par unité de volume qu'il faut fournir à une substance magnétique placée dans un champ H pour faire varier son aimantation de dM est :

$$d\tau = H dM$$

Dans une transformation infinitésimale quelconque, la variation d'énergie interne est :

$$dU = dQ + d\tau = TdS + H dM$$

$U(S, M)$ est une fonction de S et M dont dU est une différentielle totale, donc :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_M$$

Si U est exprimée comme une fonction de M et T :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T dM$$

d'où :

$$dS = \frac{1}{T} (dU - H dM) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H \right] dM$$

$dS(T, M)$ étant une différentielle totale exacte :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = H - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H}{T}\right)\right)_M$$

d'où :

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM$$

Le terme $(\partial U / \partial T)_M$ représente la chaleur spécifique à aimantation constante $C_M(T, M)$.

Pour un ferromagnétique à l'approximation du champ moléculaire, :

$$U = -\frac{1}{2} W M^2$$

d'où :

$$C_M = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{2} W \frac{\partial M^2}{\partial T}$$

Cette chaleur spécifique correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'ensemble des moments magnétiques pour diminuer l'aimantation globale.

En l'absence de champ magnétique :

$$M = M_0 \mathcal{B}_J \left(\frac{W M_0 \mu_0}{k_B T} \right)$$

En tenant compte de la valeur de la température de Curie:

$$T_c = \frac{J+1}{3J} \frac{W M_0 \mu_0}{k_B}$$

il vient :

$$y = \frac{M}{M_0} = \mathcal{B}_J \left(\frac{3Jy}{(J+1)\theta} \right)$$

avec $\theta = T/T_c$.

Au voisinage de T_c , on utilise le développement limité de $\mathcal{B}_J$:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{J+1}{3J} x - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} x^3.$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$\left(\frac{M}{M_0}\right)^2 = y^2 = (1 - \theta) \theta^2 \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2}$$

La chaleur spécifique magnétique doit donc subir une discontinuité à la température de curie passant de la valeur :

$$C_M(T_c) = -\frac{1}{2} W \left(\frac{\partial M^2}{\partial T} \right)_{T=T_c} = \frac{5}{3} \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2} W \frac{M_0^2}{T_c}$$

pour $T = T_c - \epsilon$, à une valeur nulle pour $T = T_c + \epsilon$.

Une telle discontinuité de la chaleur spécifique est caractéristique des transformations du second ordre dans le modèle du champ moléculaire.

Bibliographie

Parties I. et IV.

A. Herpin

"Théorie du magnétisme"

Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1968

Partie II.

J. Nicolas

"Ferrites pour hyperfréquence"

Techniques de l'Ingénieur, 6, 1977, E-248

J. Nicolas

"Microwave ferrites"

North-Holland Publishing Company, 1980

"Ferromagnetic materials", Vol. 2, Chp. 4, p. 243-294

Partie III.

P.F. Combes

"Circuits passifs pour hyperfréquences"

Techniques de l'Ingénieur, 3, 1990, E-3252

Nom : Philippe GROSSEAU

Titre : **SYNTHESE ET ETUDE DU GRENAT DE FER ET D'YTTRIUM.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Grenat de fer et d'yttrium
Réaction solide-solide
Coprécipitation
Précurseur
Analyse thermomagnétique
Calorimétrie différentielle
Température de Curie
Pertes magnétiques dans les ferrites

Résumé :

Les pièces polycristallines de grenat de fer et d'yttrium $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) utilisées en hyperfréquences doivent présenter une densité très proche de la valeur théorique.

Industriellement, ces pièces sont élaborées par frittage de la poudre qui est préparée par réaction entre les oxydes Y_2O_3 et Fe_2O_3 .

Ce travail concerne l'étude de deux procédés d'élaboration des poudres de YIG qui sont la réaction entre oxydes et la coprécipitation.

Dans les deux cas, la formation de la perovskite de fer et d'yttrium $YFeO_3$ (YIP) précède la formation du grenat.

Lors de la synthèse par coprécipitation, la quantité de YIP formée est cependant fortement influencée par la présence d'impuretés ou de dopants (résidus de synthèse, substitution du fer par l'aluminium).

L'influence des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres et leur aptitude au frittage est étudiée.

Il apparaît alors que les deux procédés permettent l'obtention de pièces correctement densifiées présentant de faibles pertes magnétiques d'insertion.

Tout écart à la stoechiométrie doit être évité, mais la détérioration des propriétés magnétiques n'est importante qu'à partir du moment où il y a présence dans le matériau d'une phase étrangère au grenat.