HAL
open science

Elaboration de composites multiférroïque et caractérisation de l'effet magnétoélectrique

Victor Morin

To cite this version:

Victor Morin. Elaboration de composites multiférroïque et caractérisation de l'effet magnétoélectrique. Energie électrique. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLN030 . tel-01250825

HAL Id: tel-01250825

https://theses.hal.science/tel-01250825v1

Submitted on 5 Jan 2016

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.

NNT : 2015SACLN030

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY, préparée à l'École Normale Supérieure de Cachan

ECOLE DOCTORALE N°575
Electrical, optical, bio-physics and engineering
Spécialité de doctorat : Génie électrique

Par :
Victor Morin

Élaboration de composites multiferroïques et caractérisation de l'effet magnétoélectrique

Thèse présentée et soutenue à l'ENS Cachan le 9 décembre 2015 :

Composition du Jury :

Mme. L. Méchin	CR-HDR, GREYC Caen	Rapporteur
M. G. Feuillard	Professeur, GREMAN Blois	Rapporteur
Mme. S. Ammar	Professeur, ITODYS Paris Diderot	Examinatrice
M. P. Lecoeur	Professeur, IEF Orsay	Examinateur
M. B. Dkhil	Professeur, Centrale Paris	Examinateur
M. S. Cherif	Professeur, LSPM, Université Paris 13	Président du jury
M. V. Loyau	MCF ENS-Cachan, SATIE Cachan	Encadrant de thèse
M. M. Lo Bue	CR-HDR CNRS, SATIE Cachan	Directeur de thèse

Sommaire

Introduction **9**

I Etat de l'art **9**

1 Généralités sur le Magnétisme **11**
1.1 Nature du moment magnétique . . . 11
1.1.1 Moment magnétique orbital . . . 11
1.1.2 Moment magnétique de spin . . . 12
1.1.3 Couplage Spin-Orbite . . . 12
1.2 Brèves descriptions des différents magnétismes . . . 12
1.2.1 Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme . . . 12
1.2.2 L'interaction d'échange . . . 13
1.2.3 Liaison de superéchange . . . 13
1.3 Le ferrimagnétisme . . . 14
1.3.1 Introduction . . . 14
1.3.2 Structure des ferrites cubiques . . . 15
1.3.3 Aimantation à saturation . . . 16
1.4 Magnétostriction . . . 17
1.4.1 Effet Joule Longitudinal . . . 17
1.4.2 Magnétostriction d'un mono cristal . . . 18
1.4.3 Magnétostriction des matériaux polycristallins . . . 19
1.4.4 Origine physique de la magnétostriction . . . 20
1.4.5 Effets des contraintes sur les propriétés magnétiques . . . 20
1.4.6 Le Coefficient de couplage magnétomécanique . . . 22

2 Généralité sur la Ferroélectricité **23**
2.1 Diélectriques : matériaux polarisables . . . 23
2.2 Céramique ferroélectrique . . . 24
2.3 Piézoélectricité . . . 24
2.3.1 Effet piézoélectrique Direct . . . 24
2.3.2 Effet piézoélectrique Inverse . . . 25

3 L'effet Magnétoélectrique par l'utilisation des composites **27**
3.1 Définition de l'effet ME et rareté des matériaux intrinsèquement ME . . . 27
3.1.1 L'effet ME . . . 27
3.1.2 La rareté des matériaux ME intrinsèques . . . 28
3.2 Description générale des composites ME . . . 29
3.2.1 Principe de l'effet ME extrinsèque par les composites . . . 29
3.2.2 Evolution historique . . . 30
3.3 Composites en céramique particulaires 0-3 . . . 31
3.4 Composites en céramique laminaire 2-2 . . . 33
3.4.1 Éléments théoriques . . . 33
3.4.2 Quelques aspects pratiques . . . 36

3.5 Choix des matériaux . . . 36
3.5.1 Choix de la phase piézoélectrique . . . 37
3.5.2 Choix de la phase magnétostrictive . . . 37
3.6 Applications des composites ME . . . 39
3.6.1 Capteurs . . . 40
3.6.2 Dispositif Ajustable . . . 41

II Matériaux pour les Composites Magnétoélectriques 43

4 Matériaux pour l'effet Magnétoélectrique direct 45
4.1 Mesure de l'effet Magnétoélectrique . . . 45
4.1.1 Principe de la mesure et objectif . . . 45
4.1.2 Dispositif utilisé . . . 45
4.1.3 Mesure de la courbe caractéristique $\alpha(H_{DC})$ . . . 46
4.2 Modèle d'un composite ME en bicouche et étude théorique . . . 47
4.2.1 Couplage transverse . . . 47
4.2.2 Couplage longitudinal . . . 49
4.2.3 Effet du champ démagnétisant . . . 49
4.2.4 Qualités requises pour un matériau magnétique . . . 50
4.3 Synthèse des matériaux par frittage au Spark Plasma Sintering . . . 51
4.3.1 Formation préalable de la phase par calcination . . . 51
4.3.2 Frittage conventionnel . . . 51
4.3.3 Frittage par Spark Plasma Sintering ou frittage flash . . . 51
4.3.4 Intérêt du frittage par SPS dans la fabrication de composite ME . . . 53
4.3.5 Mise en œuvre du frittage par SPS . . . 53
4.3.6 Traitement thermique de la phase magnétique . . . 55
4.4 Obtention de la poudre à fritter . . . 55
4.4.1 Matières premières . . . 55
4.4.2 Broyage des poudres . . . 56
4.4.3 Calcination ou chamotage . . . 56
4.5 Observation structurale des ferrites . . . 56
4.5.1 Diffraction de rayon X . . . 56
4.5.2 Taille de la maille et taille moyenne des cristaux . . . 57
4.5.3 Microscope Électronique à Balayage (MEB) . . . 57
4.5.4 Micrographie . . . 58
4.6 Matériau piézoélectrique pour l'effet ME direct . . . 58

5 Matériaux pour l'effet magnétoélectrique Inverse 61
5.1 Matériau piézoélectrique pour l'effet ME inverse . . . 61
5.1.1 Ferrite contraint par un piézoélectrique . . . 61
5.1.2 Comparaison du niveau de contraintes produites par différents PZT . . . 63
5.1.3 Utilisation de "stack" de piézoélectrique . . . 64
5.2 Ferrite pour l'effet ME indirect . . . 64
5.2.1 Quel type de matériau ? . . . 64
5.2.2 Processus de sélection des matériaux . . . 65
5.2.3 Test des matériaux . . . 70

III Fabrication et analyse de composites magnétoélectriques 73

6 Fabrication des composites 75
6.1 Fabrication de la géométrie 2-2 . . . 75
6.1.1 Fabrication de composite laminaire 2-2 à base de ferrite et de PZT par SPS 75

6.1.2 Assemblage par collage . . . 76
6.1.3 Vérification de la qualité du procédé de fabrication . . . 77
6.2 Fabrication de composites particulaires 0-3 . . . 77
6.2.1 Préparation du mélange de poudre . . . 78
6.2.2 Cofrittage par SPS . . . 78
6.2.3 Polarisation de la phase ferroélectrique . . . 78
6.2.4 Bilan des cofrittages 0-3 . . . 78

7 Analyse des composites particulaires produits par SPS 83
7.1 Un faible effet ME . . . 83
7.2 La trop forte conductivité des composites 0-3 . . . 84
7.2.1 Ferrites frittés au SPS trop conducteurs . . . 84
7.2.2 Observations des composites . . . 84
7.2.3 Interprétations et analyse des images . . . 85

8 Étude de l'influence du champ démagnétisant sur l'effet Magnétoélectrique des composites (2-2) 89
8.1 Rappel et précision. . . . 89
8.1.1 Expression des couplages . . . 89
8.1.2 Coefficient du champ démagnétisant d'un cylindre . . . 90
8.2 Échantillons étudiés et mesures . . . 90
8.2.1 Échantillons étudiés . . . 90
8.2.2 Mesures ME Réalisées . . . 91
8.3 Influence du taux de Zinc dans les ferrites et du traitement thermique . . . 92
8.3.1 Résultats ME . . . 92
8.3.2 Influence du Zinc . . . 92
8.3.3 Influence de la trempe en fonction du taux de Zinc . . . 92
8.4 Lien entre modes transversal et longitudinal . . . 93
8.4.1 Comparaison des modes . . . 93
8.4.2 Établissement d'un lien entre modes . . . 93
8.5 Effet de l'épaisseur des couches de ferrite sur la réponse ME . . . 94
8.5.1 Effet de l'épaisseur sur des bicouches ME . . . 94
8.5.2 Liens entre bicouches d'épaisseurs différentes et au ratio volumique identique 95
8.5.3 Comparaison avec des échantillons en tricouche . . . 95
8.6 Effet du manque d'homogénéité des déformations sur la réponse ME . . . 96
8.6.1 Influence de la flexion sur les bicouches . . . 97
8.6.2 Hétérogénéité des déformations dans un bicouche . . . 97
8.6.3 Modification de l'expression du couplage . . . 98
8.7 Effet de la trempe sur la réponse ME . . . 98
8.7.1 Affranchissement de l'effet démagnétisant . . . 99
8.7.2 Résultats . . . 99
8.8 Comparaison entre les ferrites de Ni-Zn substitué par du Cobalt et le Terfenol-D 100
8.8.1 Différents comportements ME . . . 100
8.8.2 Différents comportements magnétostrictifs . . . 100
8.8.3 Différents comportements élastiques . . . 102
8.8.4 Anisotropie magnétomécanique des ferrites NiCoZn. . . . 102
8.8.5 Estimation de l'amplitude ME par le modèle théorique . . . 103
8.8.6 Révision du critère de sélection d'un matériau magnétostrictif . . . 103

IV Applications des composites magnétoélectriques et perspectives 105

9 Composites ME Multicouches appliqués aux capteurs de courant 107
9.1 Établissement d'un facteur de qualité . . . 107

9.1.1 Dispositifs étudiés . . . 107
9.1.2 Recherches de facteurs . . . 108
9.1.3 Établissement d'un critère de qualité d'un composite ME appliqué aux capteurs de courant . . . 109
9.2 Limites rencontrées par un tel capteur . . . 110
9.2.1 Limite à basse fréquence . . . 110
9.2.2 Limite à haute fréquence . . . 111
9.3 Utilisation d'un tricouche en tant que capteur . . . 114
9.3.1 Présentation du capteur . . . 114
9.3.2 Système d'utilisation du capteur . . . 116
9.3.3 Utilisation du capteur ME en tricouche . . . 117
9.3.4 Brève comparaison des performances avec des technologies existantes . . . 117

10 Perspectives sur les composites ME multicouches appliqués aux inductances variables 121
10.1 Fabrication d'une inductance variable . . . 121
10.1.1 Inductance variable en bicouche . . . 121
10.1.2 Inductance variable en tricouche . . . 122
10.2 Exemple d'intégration : un filtre passe bande . . . 122
10.2.1 Évolution des pertes dans l'inductance . . . 123

A Spectres obtenus par diffraction aux rayons X des ferrites frittés au SPS 131

B Dimensionnement de la Presse 135

C Spectre par analyse dispersive en énergie EDX 137

D Comparaison des oscillations à hautes fréquences entre un bicouche et un tricouche 139

E Informations sur les matériaux utilisés dans l'application de l'effet ME inverse 143

Introduction

Les matériaux multiferroïques, dans lesquels résident plusieurs ordres ferroïques, suscitent beaucoup d'intérêt grâce à leur potentiel d'utilisation au sein de nombreuses applications. Sous l'application d'un stimulus extérieur il est possible de changer les propriétés physiques de ces matériaux, dits alors, actifs. Les matériaux magnétoélectriques (de même que les matérieux ferroélectriques, ferromagnétiques, ou encore ferrimagnétiques) en font partie : ils peuvent voir leur polarisation électrique se modifier sous l'action d'un champ magnétique, ou bien à l'inverse, c'est l'aimantation qui se modifie sous l'application d'un champ électrique. Cependant la rareté des matériaux magnétoélectriques intrinsèques et le faible effet qu'ils présentent à température ambiante ont conduit à l'utilisation de matériaux composites. Ces derniers, formés par des associations de matériaux beaucoup plus courants tels que les matériaux piézoélectriques et magnétostrictifs, reproduisent l'effet magnétoélectrique grâce à un couplage mécanique entre les phases. En appliquant un champ électrique, le matériau piézoélectrique se déforme, et transmet une contrainte au matériau magnétostrictif qui voit ses propriétés magnétiques changer.

Cet effet permet, entre autre, de contrôler des propriétés magnétiques à l'aide d'un champ électrique (application de type inductance variable ou mémoire), ou bien de visualiser les variations de propriétés magnétiques en relevant une tension électrique (application de type capteur). Il est aussi possible de contrôler des propriétés diélectriques à l'aide d'un champ magnétique. De nombreuses applications ont été envisagées à travers la littérature pour de tels matériaux, parmi lesquelles on peut compter des applications en couche mince de type mémoire avec une lecture magnétique et une écriture électrique. D'autres applications telles que des capteurs de courant, des filtres, des résonateurs, ou inductances variables ont aussi été imaginés.

Beaucoup de types de matériaux peuvent être utilisé pour la phase magnétostricitive ; alliages à base de terres rares, rubans amorphes, ferrite. Les matériaux magnétostrictifs géants à base de terres rares, tel que le Terfenol-D (de formule $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$), offrent de très bons résultats compte tenu de leur très fort caractère magnétostrictif. Cependant pour des problèmes d'indépendance en approvisionnement et de coût des terres rares, l'intérêt porté sur les ferrites est conséquent. De plus, comme nous pourrons l'observer au cours de cette thèse, les ferrites donnent des résultats comparables à ceux que procure l'utilisation des alliages à base de terres rares. La phase piézoélectrique est, quant à elle, très majoritairement composée de PZT (Plomb Zirconium Titanate) grâce à son fort couplage électromécanique et sa facilité à être fritté. Nous nous sommes intéressés dans cette thèse à l'optimisation de la fabrication de ferrites pour des applications de composites ME. Les matériaux piézoélectriques utilisés en association avec les ferrites synthétisés proviennent du commerce(leurs performances étant déjà optimisées).

Il existe deux principales manières de créer le couplage mécanique entre les phases. Soit par cofrittage, soit par collage. Le couplage mécanique (la transmission des contraintes d'une phase à l'autre), dont la qualité est fondamentale à l'obtention d'un effet magnétoélectrique important, est potentiellement meilleure dans le cas du cofrittage. Cependant les techniques de frittage classiques nécessitent de longs temps de maintien à hautes températures, entrainant de multiples complications nuisant à la qualité de l'effet magnétoélectrique. En effet, des phénomènes de diffusion d'un matériau à l'autre ou encore la création de phases non désirées, peuvent survenir à cause de ces longues durées de frittage. Une nouvelle méthode de frittage non conventionnelle par SPS (Spark Plasma Sintering), dit encore frittage flash, aux temps de mis en œuvre très courts, pourrait apporter une solution. L'utilisation du SPS dans la fabrication de composites magnétoélectriques sera présentée au cours de ces travaux.

Cette thèse, réalisée au laboratoire SATIE (Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie), fut l'occasion d'aborder une nouvelle thématique au sein de l'équipe MME (Matériaux Magnétiques pour l'Energie). Un de ses objectifs était de développer des dispositifs utilisables en génie électrique, à base de composite magnétoélectriques. Pour cela, un travail sur le procédé de fabrication des composites, les matériaux utilisés, la géométrie du dispositif, la caractérisation de l'effet magnétoélectrique, et une étude des prototypes d'applications fut nécessaire.

Les travaux de cette thèse seront présentés en quatre parties, organisées de la manière suivante.

La **première partie** sera attachée dans un premier temps à rappeler toutes les notions physiques fondamentales, concernant les matériaux utilisés. Nous y traiterons de généralités sur le magnétisme et plus particulièrement des matériaux ferrimagnétiques. Nous y expliquerons l'effet magnétostrictif ainsi que les méthodes de fabrications de ces matériaux. Ensuite une brève partie sera dédiée aux matériaux ferroélectriques. Enfin un état de l'art de l'effet magnétoélectrique, dans les composites magnétoélectriques, avec différentes géométries et concernant différentes applications sera réalisée.

La **deuxième partie** traitera du choix des matériaux dans le cas d'une optimisation de l'effet magnétoélectrique direct ou bien inverse. Pour le cas de l'effet direct, nous développerons un modèle d'un composite en bicouche, nous permettant de dégager les critères importants que doivent remplir les matériaux. Nous y justifierons l'emploi de ferrites et expliquerons la méthode utilisée pour les fabriquer. Pour l'effet inverse, nous ferrons une sélection de matériaux piézoélectriques commerciaux en fonction d'un niveau de contraintes calculé théoriquement. Puis nous expliquerons la méthode de sélection expérimentale de matériaux magnétiques sensibles aux contraintes mécaniques.

La **troisième partie** abordera la fabrication des différentes géométries de composites et l'analyse de leurs différents comportements magnétoélectriques. Tout d'abord nous verrons comment nous avons procédé pour fabriquer les deux types de géométries étudiés, et comment nous avons tenté de mettre à contribution le frittage par SPS. La méthode de mesure de l'effet magnétoélectrique y sera décrite. Un chapitre sera ensuite dédié à l'étude des composites particulaires produits. Puis une étude de l'influence du champ démagnétisant sur l'effet magnétoélectrique sera réalisée. Nous pourrons y apprécier plus particulièrement l'influence du zinc dans les ferrites sur l'effet magnétoélectrique. Un lien entre les modes transversal et longitudinal sera établi. Un effet du manque d'homogénéité des déformations sur la réponse magnétoélectrique sera mise en avant. Enfin une comparaison entre les ferrites à base de Nickel Cobalt Zinc utilisées et un matériau à magnétostriction géante à base de terre rare sera établie.

Enfin dans une **quatrième partie** nous étudierons deux applications potentielles des composites magnétoélectriques ; les capteurs de courant, et les inductances variables. Pour la première application (utilisant l'effet direct) nous établirons un facteur de qualité permettant de discriminer différents composites magnétoélectriques afin de les utiliser en tant que capteur. Nous verrons aussi plusieurs limites rencontrées chez de tels capteurs. Enfin un exemple de capteur que nous avons réalisé sera présenté. Pour la deuxième application (utilisant l'effet inverse), nous présenterons une inductance variable ainsi qu'un exemple d'intégration.

Première partie

Etat de l'art

Chapitre 1

Généralités sur le Magnétisme

Dans ce premier chapitre nous aborderons d'abord les différents types de magnétisme. Ensuite nous nous intéresserons plus particulièrement au ferrimagnétisme afin de mieux comprendre les matériaux utilisés au cours de cette thèse. La magnétostriction, phénomène physique fondamental pour la genèse de l'effet magnétoélectrique (ME) extrinsèque, sera ensuite traitée.

1.1 Nature du moment magnétique

L'électron est une particule élémentaire de masse m_e et de charge e qui a deux origines de moment angulaire. Le premier moment angulaire est celui associé à la rotation de l'électron autour du noyau, on parle de *moment orbital*. Le deuxième est un moment cinétique propre à l'électron, *moment de spin*. Le moment magnétique d'un atome magnétique a pour origine ces deux moments. On distingue, alors en fonction de leur origine, le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin. Ces deux sources sont couplées par l'interaction spin-orbite.

1.1.1 Moment magnétique orbital

Il est possible d'introduire le moment magnétique orbital à l'aide du modèle de Bohr de l'atome ; les électrons tournent autour du noyau, ayant Ze charges, dans des orbites circulaires subissant l'influence d'un potentielle de Coulomb $\phi_e = -Ze/4\pi\epsilon_0 r$.

Un électron circulant sur cette orbite forme alors une boucle de courant où le sens du courant est opposé au mouvement de l'électron. Soit v la vitesse de l'électron, $\tau = 2\pi r/v$ sa période de rotation, et le courant équivalent est $I = -e/\tau$.

Le moment magnétique associé à cette boucle est $m = -\frac{1}{2}e\mathbf{r}\times\mathbf{v} = -\frac{e}{m_e}L_0$, avec L_0 le moment cinétique orbital de l'électron. La mécanique quantique nous enseigne que les états stationnaires d'un électron, soumis à la fois au potentiel du noyau ainsi qu'au potentiel moyen des autres électrons, sont caractérisés par 4 nombres quantiques : n, l, m_l et m_s.

Le moment cinétique orbital, associé à ces états, est quantifié en fonction d'une constante $\hbar$, il s'agit de la constante de Planck divisée par 2π, $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} J.sec$. Contrairement à la mécanique classique où le moment cinétique (et magnétique) peut prendre n'importe quelle direction et module, la mécanique quantique indique que la projection sur un axe donné du moment cinétique orbital ne peut avoir que des valeurs discrètes. Moment cinétique orbital et moment magnétique orbital sont proportionnels, avec comme facteur de proportionnalité le rapport gyromagnétique γ. Ainsi la composante du moment magnétique orbital selon une direction particulière de quantification (ie : direction du champ magnétique), telle que la direction z, s'écrit :

$$M_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l \times g_l = -\mu_B m_l \times g_l \tag{1.1}$$

avec $-l \leq m_l \leq l$, $g_l \simeq= 1.001$, μ_B est appelé le magnéton de Bohr ($\mu_B = 0.92732 \times 10^{-23} Am^2$). Le magnéton de bohr est la plus petite valeur possible du moment magnétique

1.1.2 Moment magnétique de spin

L'électron présente un moment cinétique propre qui a été appelé spin, en analogie avec la rotation d'un objet autour de son propre axe. En fait ce degré de liberté ne peut d'aucune manière être expliqué avec cette analogie classique, il ne trouve d'explication que dans la formulation relativiste de la mécanique quantique. Le spin est une autre contribution des électrons au magnétisme. L'état de l'électron est caractérisé par le nombre quantique m_s, prenant les valeurs $m_s = \pm 1/2$. Il n'y a donc que deux états possibles. Le moment magnétique de spin en projection selon un axe s'écrit ainsi :

$$M_s = -g_l \mu_B m_s = \pm \mu_B \tag{1.2}$$

Avec $g_L \simeq 2.002$

1.1.3 Couplage Spin-Orbite

Si l'on se place selon le référentiel de l'électron, le noyau décrit un mouvement de rotation autour de ce dernier avec une vitesse v. Ce mouvement est équivalent à une boucle de courant générant un champ magnétique en son centre qui va interagir avec le moment magnétique de spin. Cette interaction est représentée par l'Hamiltonien H_{SO} :

$$H_{SO} = -\lambda \mathbf{L}.\mathbf{S} \tag{1.3}$$

λ est un paramètre négatif si la couche est moins qu'à moitié pleine et positif sinon, ainsi les moments cinétiques orbitaux et de spin ont tendance à être, dans le premier cas antiparallèles et dans l'autre cas parallèles. **L** et **S** sont les moments orbitaux et de spin.

1.2 Brèves descriptions des différents magnétismes

1.2.1 Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme

L'aimantation M est la résultante du degré d'alignement des moments magnétiques orbitaux et de spin. Il est possible d'influencer cette aimantation par l'application d'un champ magnétique H. Pour de relatives faibles valeur du champ magnétique, il est linéairement relié à l'aimantation par l'expression suivante :

$$M = \chi H \tag{1.4}$$

où χ est la constante de susceptibilité. On peut l'introduire dans l'expression de l'induction magnétique :

$$B = \mu_0(1+\chi)H = \mu_0 \mu_r H = \mu H \tag{1.5}$$

La constante μ_r est appelée perméabilité magnétique relative avec $\mu_r = 1 + \chi$. Il est à noter que $\chi = 0$ et $\mu_r = 1$ dans le vide. Il est possible de distinguer trois cas différents en fonction du signe et de la magnitude de la constante χ.

1.2.1.1 Diamagnétisme $\chi < 0$

Dans le cas du diamagnétisme l'aimantation produite par le champ est très faible et opposée à ce dernier. Il s'agit là d'un comportement physique typique d'une loi de modération que l'on retrouve par exemple dans la loi de Lenz. Cette dernière stipule que les courants induits s'opposent au champ qui leur a donné naissance. La valeur de χ est de l'ordre de -10^{-5}.

1.2.1.2 Paramagnétisme $\chi > 0$

Dans le cas du paramagnétisme la susceptibilité est positive mais très faible (e.g. $\chi < 10^{-2}$). Ici les moment magnétiques sont déjà existant, mais leur orientation est aléatoire. Sous l'action d'un champ magnétique la valeur moyenne de l'orientation de ces moments va être modifiée et une aimantation parallèle au champ va alors apparaitre. Cet alignement s'oppose à l'effet de répartition aléatoire des orientations des moments magnétiques dû à l'agitation thermique.

1.2.1.3 Antiferromagnétisme

Il s'agit là d'un magnétisme faible semblable au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant contrairement au cas précédent où les moments magnétiques avaient une répartition aléatoire, ici il existe, en dessous d'une température dite de Néel, un arrangement antiparallèle des moments magnétiques. La matière se divise en deux sous réseaux de moments magnétiques d'aimantation égale et opposée, en conséquence de quoi en l'absence de champ extérieur l'aimantation totale y est nulle. Cet arrangement est la conséquence d'interactions entre atomes voisins, dites interactions d'échange négatives.

1.2.1.4 Ferromagnétisme

Contrairement à précédemment, dans le cas du ferromagnétisme les interactions d'échanges sont positives, favorisant ainsi le parallélisme des moments magnétiques des atomes proches voisins. Comme pour les matériaux antiferromagnetiques, à haute température ($T > T_C$ avec T_C la température de Curie) l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique. En dessous de T_C les interactions dominent l'agitation thermique. Malgré ce parallélisme favorisé entre moments magnétiques, l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie et uniforme sur l'ensemble du matériau n'est pas nécessairement réalisée. En effet le matériau est séparé en un grand nombre de régions dans lesquelles l'aimantation y est uniforme, mais différente en orientation d'une région à une autre. On appelle ces régions les *domaines de Weiss*. L'application d'un champ magnétique extérieur modifie la répartition en direction des domaines et sous des champs suffisamment élevés l'aimantation tend à saturer. Les matériaux ferromagnétiques ont la propriété de présenter un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique.

1.2.2 L'interaction d'échange

L'aimantation spontanée des domaines de Weiss est principalement due au moment magnétique de spin des électrons. Cependant il apparait des restrictions par rapport à l'orientation relative de ces spins. En effet, le principe de Pauli indique que deux électrons ne peuvent avoir le même état quantique. Si deux électrons d'un système ont même spin, alors ce principe implique que le système soit tel que les électrons soient spatialement séparés. Cependant si les spins sont antiparallèles, alors les deux électrons peuvent être ensemble dans une région de l'espace beaucoup plus restreinte, et ce malgré la répulsion Coulombienne. On explique ce comportement par l'interaction d'échange, introduite par Heisenberg en 1929 [1]. Elle est d'origine électrostatique et l'énergie associée à cette interaction entre deux atomes voisins i et j s'exprime de la façon suivante :

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2JS_iS_jcos(\phi) \tag{1.6}$$

où S_i et S_j sont les moments angulaires de spin des atomes i et j, ϕ est l'angle entre les spins, et J_{ex} est appelé l'intégrale d'échange. J_{ex} se trouve être la différence d'énergie entre deux électrons dont les spins sont parallèle et antiparallèle. Lorsqu'elle est positive alors la configuration de spin parallèle est favorisée, pour une valeur négative c'est la configuration antiparallèle qui présente une énergie la plus faible. Le terme J_{ex} est un terme qui dépend du ratio entre le rayon d'un atome et le rayon de sa couche 3d : $\frac{a}{r}$. La figure 1.1 montre l'évolution de l'énergie d'interaction d'échange en fonction de ce ratio. J_{ex} n'est différent de zéro que lorsqu'on s'intéresse à des électrons dont les orbites se chevauchent. Autrement dit, on ne considère cette interaction que pour des atomes proches.

1.2.3 Liaison de superéchange

Dans les oxydes antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques, les ions métalliques porteurs de moment magnétique sont séparés par des ions d'oxygène. L'interaction d'échange décrite précédemment, dite directe, est donc très faible compte tenu de la distance séparant les spins. Le cou-

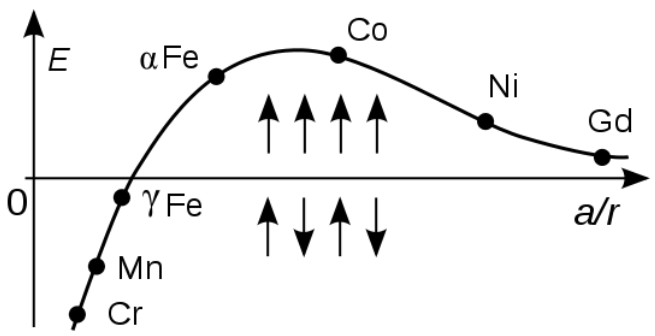


FIGURE 1.1 – Évolution de l'énergie d'interaction d'échange en fonction du ratio entre le rayon d'un atome et le rayon de sa couche 3d ou 4f

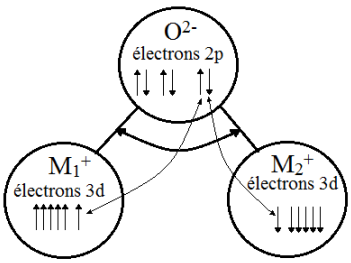


FIGURE 1.2 – Liaison de superéchange

plage se réalise alors par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène. On parle d'interaction d'échange indirecte ou bien de superéchange.

Afin d'expliquer ce processus, considérons un système compris de deux ions métalliques M_1 et M_2, séparés par un ion d'oxygène (voir Figure 1.2). Il manque deux électrons à l'oxygène afin de compléter sa couche externe ($1s^2 2s^2 2p^4$), il va donc avoir tendance à en capter deux. Un électron e_1 sera capturé en provenance de l'ion métallique M_1, et un autre électron e_2 de l'autre ion métallique. Cependant ces électrons ne restent pas que sur l'atome d'oxygène mais retournent aussi à leur atome métallique d'origine. Au sein de ce dernier, e_1 (respectivement e_2) doit satisfaire la règle de Hund relativement à l'ion M_1 (respectivement M_2). Il ne peut y être que si son spin a une orientation en accord avec le moment résultant de spin de l'ion. De plus, ces deux électrons occupent les deux états d'énergie maximum dans la couche 2p de l'oxygène, le principe de Pauli leur impose d'avoir des spins opposés. Par conséquent les moments magnétiques de M_1 et M_2 sont orientés de façon antiparallèle. La forme de l'orbitale 2p implique que la liaison de superéchange est la plus forte pour un angle entre les ions métalliques de 180 et est minimum pour un angle de 90.

1.3 Le ferrimagnétisme

1.3.1 Introduction

Les matériaux ferrimagnétiques sont des matériaux qui, comme les ferromagnétiques, présentent une aimantation spontanée conséquente à température ambiante. Ils présentent également des domaines magnétiquement saturés, un phénomène de saturation magnétique et des caractéristiques hystérétiques. Leur aimantation spontanée s'annule au dessus de la température de Curie et deviennent alors paramagnétiques.

Les ferrites les plus courants consistent en la combinaison de deux oxydes : l'un de fer et l'autre d'un autre métal. On appelle ces matériaux des ferrites (nota : tous les ferrites ne sont pas ferrimagnétique.) Il existe deux types de structure cristallographique pour les ferrites ; les

structures cubiques et les structures hexagonales. Nous n'allons ici nous intéresser qu'à la structure cubique.

La structure cubique se présente sous la forme générale $MO \cdot Fe_2O_3$, où le M désigne un métal divalent tel que le Mn, Ni, Fe, Co ou bien encore Mg. A titre indicatif le ferrite de cobalt est magnétiquement dur, mais les autres ferrites sont doux.

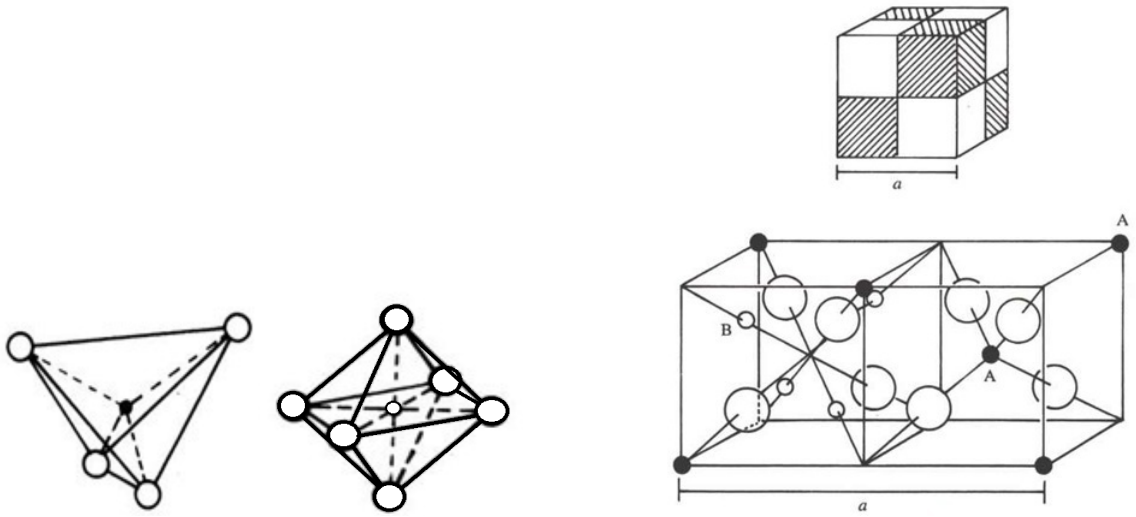
C'est L.Néel qui en 1948 fournit l'explication du ferrimagnétisme et qui lui donna son nom [2]. Les matériaux ferrimagnétiques sont composés de deux sous réseaux dont les aimantations sont de sens opposé, mais qui contrairement aux antiferromagnétiques, ne se compensent pas.

1.3.2 Structure des ferrites cubiques

1.3.2.1 Structure cristallographique

On dit de ces ferrites qu'elles ont une structure spinelle car elle se rapproche beaucoup de la structure du minérale spinel $MgO \cdot Al_2O_3$. On parle même de ferrospinel. La cellule unitaire est composée de huit formules unitaires, soit un total de 8×7=56 ions. Les ions oxygène, au rayon relativement grand de 0.13 nm, sont disposés en un réseau cubique face centrée. Les ions plus petits, avec un rayon d'environ 0.07 à 0.08 nm, vont occuper les espaces situés entre les atomes d'oxygène. Ces espaces sont de deux types ; les uns sont appelés tétraédriques ou bien sites A, car ils sont situés au centre d'un espace ayant la forme d'un tétraèdre, les autres sont appelés octaédriques ou bien sites B, car ils sont situés au centre d'un espace ayant la forme d'un octaèdre (voir Figure 1.3 (a) et (b)).

Il est pratique de diviser la cellule unitaire (de coté a), en huit parties (de coté $a/2$) afin de mieux comprendre la disposition des différents sites. Un schéma sur la figure 1.3 (c) représente le cube de la cellule unitaire, divisé en huit parties rayées ou non. Les parties rayées sont identiques entre elles, de même pour les parties blanches. Les sites A sont représentés par une sphère noire et les sites B par une petite sphère blanche. Tous les sites disponibles ne sont pas occupés par des ions. Seulement un huitième des sites A et la moitié des sites B sont occupés.



(a) Site tétraédrique A (b) Site octaédrique B (c) Vue de deux huitièmes de la cellule unitaire

FIGURE 1.3 – Structure cristalline des ferrites cubiques

1.3.2.2 Spinelles normales et inverses : la distribution des ions

Dans le minéral spinelle, les ions divalents Mg^{2+} sont dans les sites A et les ions trivalents Al^{3+} sont dans les sites B. Certains ferrites ont exactement la même disposition des ions divalent

et trivalent, on dit que leur structure spinelle est *directe*. On prend la notation générale suivante :

$$(D)[T]O_4 \tag{1.7}$$

avec D l'ion divalent et T l'ion trivalent, la notation avec les parenthèses signifie qu'il s'agit du site A et celle avec les crochets indique le site B. Il est possible d'avoir une distribution différente des ions dans les sites A et B. On parle ici de ferrite *inverse*.

$$(T)[DT]O_4 \tag{1.8}$$

Les distributions normales et inverses sont deux extrêmes, mais dans la plupart des cas la distribution des ions est intermédiaire, on parle alors de *ferrite mixte*.

$$(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4 \tag{1.9}$$

On utilise alors un *degré d'inversion* δ qui a pour valeur un pour une distribution inverse et zéro pour une distribution normale. Dans la plupart des cas le degré d'inversion dépend des techniques de fabrication et en particulier de la vitesse de refroidissement après le frittage.

1.3.2.3 Organisation des moments de spin au sein des sites

Dans la majorité des oxydes, l'énergie d'échange entre les spins des métaux voisins se trouve être négative de manière à ce que le niveau de plus faible énergie soit celui où les spins sont antiparallèles. C'est donc le cas pour les interactions entre les sites A et A, A et B, puis B et B. Cependant toutes ces interactions ne peuvent se réaliser simultanément, certaines sont plus fortes que d'autres et vont donc imposer l'agencement des spins. C'est le cas en particulier de l'interaction entre les ions des sites octaédriques et tétraédriques. La géométrie des orbitales impliquées rend l'interaction de superéchange A-B la plus forte, par conséquent tous les moments A sont parallèles entre eux et antiparallèles aux moments B. Il y a donc deux sous réseaux dont les moments magnétiques vont s'opposer.

1.3.3 Aimantation à saturation

Il est possible de calculer l'aimantation à saturation d'un ferrite à 0 K si l'on connait : le moment de chaque ion, la distribution des ions entre les sites A et B, et si l'on se souvient que l'interaction entre les sites A et B est négative. Prenons l'exemple du ferrite de Nickel. Il a une structure inverse, avec tous ses ions divalents Ni^{2+} dans les sites B et les ions trivalents Fe^{3+} sont répartis de manière égale entre les sites A et B. Les moments des ions Fe^{3+} ($5\mu_B$) s'annulent entre eux, par conséquent le moment résultant est simplement celui des ions Ni^{2+} qui est de $2\mu_B$. Il est possible de généraliser pour n'importe quelle ferrite inverse que le moment résultant est celui de l'ion divalent.

Le ferrite de Zn a une structure normale et les ions non magnétiques Zn^{2+} remplissent les sites A. Par conséquent il n'y a pas d'interaction AB. Ainsi l'interaction BB rentre en jeu : les ions Fe^{3+} des sites B tendent donc à avoir leur moment antiparallèles, il n'y a donc aucun moment résultant. On pourrait croire que le ferrite de Zn est antiferromagnétique, mais il n'en est rien. Il ne l'est uniquement en dessous de 9K. Au dessus il est paramagnétique car l'interaction BB est tellement faible que même une petite énergie thermique empêche l'antiparallèlisme des spins.

Les ferrites mixes contenant du Zn présentent un aspect intéressant. La distribution dans de telles ferrites est la suivante :

$$(Zn_\delta^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+})[Me_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]O_4 \tag{1.10}$$

Les ions Zn^{2+} sont non magnétiques et ont tendance à aller dans les sites A. Par conséquent l'ajout de Zn va induire une baisse de l'aimantation dans les sites A et une hausse dans les sites B. Globalement, l'aimantation va augmenter avec l'ajout de Zn. Par exemple l'aimantation à saturation attendue du ferrite de Ni est de $2.0\mu_B$, pour la ferrite mixte $Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe_2O_4$ l'aimantation attendue est de $2.8\mu_B$. Théoriquement l'aimantation devrait augmenter linéairement

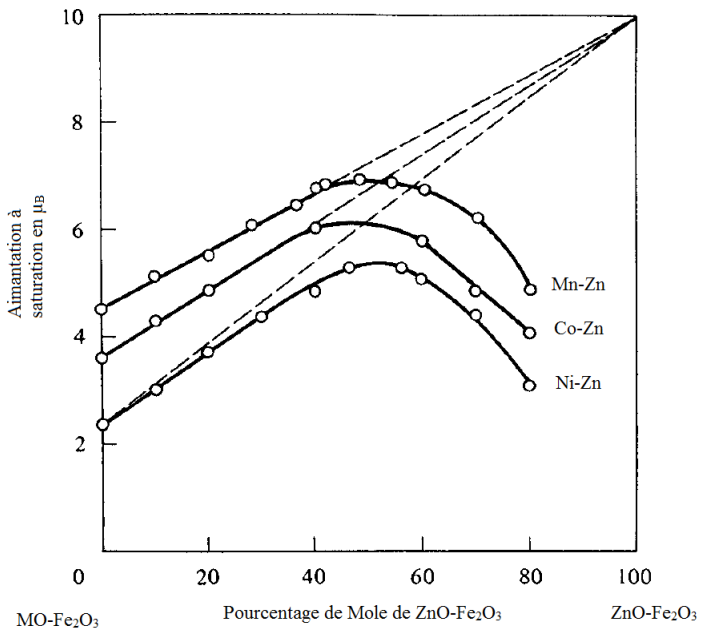


FIGURE 1.4 – Évolution de l'aimantation à saturation en fonction du taux de Zn pour les ferrites de Mn, Co et Ni (à 0 K).

avec la portion en Zn et devrait atteindre $10\mu_B$, pour $\delta = 1$, lorsque tous les ions magnétiques divalents ont été remplacé par les ions Zn^{2+}. Cependant pour les fortes concentrations de Zn (à partir de $\delta = 0.5$), il est trouvé une déviation avec la théorie. Cela peut s'expliquer de la manière suivante. Le moment magnétique des quelques ions Fe^{3+} restant dans les sites A est alors trop faible pour que l'interaction A-B permette un alignement des moments des sites B entre eux. C'est l'interaction B-B qui prend alors le pas.

1.4 Magnétostriction

Le physicien anglais Joule [3] découvrit en 1842 qu'un barreau de fer soumis à un champ magnétique longitudinal s'allongeait suivant ce champ en même temps qu'il se contractait transversalement, comme sous l'effet d'une traction mécanique. Il donna à ce phénomène le nom de magnétostriction. Depuis lors, d'autres effets mécaniques du champ magnétique ont été mis en évidence, cependant je ne vais décrire ici que l'effet Joule longitudinal qui est le phénomène magnétostrictif le plus important dans le cadre de cette étude.

1.4.1 Effet Joule Longitudinal

Ce phénomène correspond à l'allongement ou au raccourcissement Δl d'un barreau ferromagnétique de longueur l sous l'action d'un champ magnétique. Des courbes typiques $\Delta l/l$ en fonction du champ appliqué H_a sont présentées sur la figure suivante. $\Delta l/l$ n'est pas une fonction linéaire du champ et est indépendant du sens du champ dans une direction.

Pour la plupart des métaux ou alliages ferromagnétiques, Δl garde un signe constant, quelle que soit la valeur de Ha. Mais pour certains matériaux, on observe une inversion de signe de Δl ; c'est le cas du fer aux environs de 16 à 40 kA/m suivant les conditions de préparation. Pour cette valeur critique, l'effet Joule s'annule et le barreau retrouve sa longueur initiale. Pour des valeurs de Ha inférieures à 16 kA/m, le barreau de fer s'allonge. Pour des valeurs de Ha supérieures, c'est l'inverse qui se produit, il se contracte. Le phénomène de saturation se traduit par l'existence d'une asymptote horizontale : quand Ha croît indéfiniment, $\Delta l/l$ tend vers une valeur limite , que l'on appelle coefficient de magnétostriction à saturation. Ce coefficient qui peut prendre des valeurs positives ou négatives, joue un rôle important dans la théorie moderne du

magnétisme. L'effet magnétostrictif peut se retrouver dans bon nombre de matériaux, cependant il y est généralement très faible : $\lambda_s \approx 10^{-5}$.

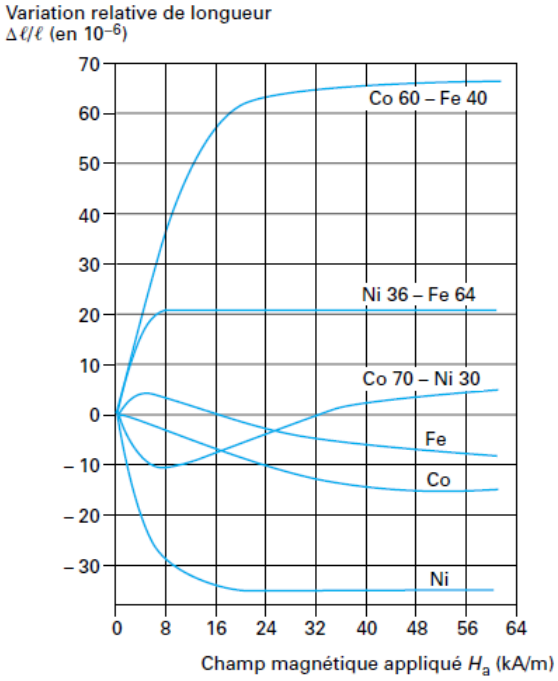


FIGURE 1.5 – Effet Joule pour quelques métaux et alliages métalliques en fonction du champ magnétique appliqué H_a[4].

La magnétostriction trouve son origine dans l'interaction entre les moments magnétiques atomiques comme dans l'anisotropie magnétique. La déformation de la maille cristalline est due à un couplage spin-orbite des électrons. En effet, les orbitales des atomes sont déformées par la présence du moment magnétique de spin. Le nuage électrique, qui est sphérique sans moment magnétique, prend une forme oblongue sous l'effet de l'aimantation spontanée.

Le couplage entre les contraintes et l'aimantation d'un matériau s'exprime par un terme appelé énergie magnétoélastique. La densité volumique globale d'énergie dans un matériau ferromagnétique soumis à une contrainte mécanique et un champ magnétique externe est égale à la somme des densités des énergies élastique et magnétoélastique, de l'énergie due à l'interaction aimantation-champ externe (énergie Zeeman), de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et de l'énergie démagnétisante. Les valeurs à l'équilibre des déformations sont obtenues quand la somme des énergies magnétiques et magnétoélastique est minimale en fonction des déformations. L'aimantation prend une position stable pour ces déformations à l'équilibre quand la densité globale d'énergie est minimale en fonction des angles déterminant l'orientation de l'aimantation.

1.4.2 Magnétostriction d'un mono cristal

Considérons une particule de matériau ferromagnétique désaimantée isotrope en forme de sphère et de diamètre d (voir figure 1.6). Après aimantation, la particule est spontanément déformée par magnétostriction. Le diamètre change d'une longueur Δd dans le sens de l'aimantation et d'une longueur $\Delta d \cdot cos^2\theta$ pour une direction d'observation faisant un angle θ avec la direction d'aimantation. Le signe de l'allongement relatif dépend du fait que la magnétostriction soit positive ou bien négative.

Prenons un mono cristal cubique dont les directions de facile aimantation sont [100] ou bien [111]. S'il est aimanté à saturation suivant la direction $\overrightarrow{\alpha}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ (les α_i sont les cosinus directeurs de la direction d'aimantation par rapport au système d'axes associé au réseau cubique), la magnétostriction observée suivant la direction $\overrightarrow{\beta}$ de cosinus directeurs $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, s'exprime par la relation :

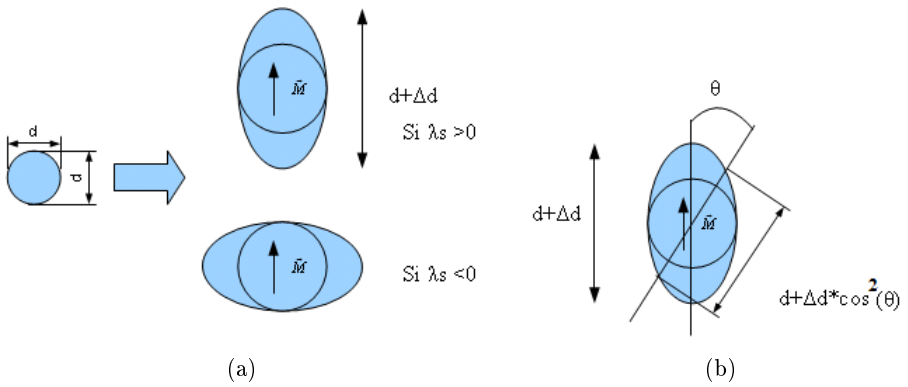


FIGURE 1.6 – (a) Déformation d'un grain suite à son aimantation spontanée. (b) Déformation suivant un axe faisant un angle θ avec l'aimantation

$$\lambda_s = \frac{3}{2}\lambda_{100}(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - 1/3) + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1) \quad (1.11)$$

Ici λ_{100} et λ_{111} sont respectivement les magnetostrictions longitudinales à saturation dans les directions [100] et [111]. L'intérêt principal de cette formule est qu'elle permet de calculer les changements de dimension d'un domaine qui voit une rotation de son vecteur d'aimantation M_s. Si l'on fait la différence des λ_s, calculés pour les deux positions du vecteur d'aimantation, alors on obtient la déformation de ce domaine. Si la magnétostriction d'un matériau particulier est isotrope alors $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda$, on a alors :

$$\begin{aligned} \lambda_\theta &= 3/2\lambda[(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - 1/3) + 2(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1)] \\ \lambda_\theta &= 3/2\lambda[\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \alpha_3\beta_3)^2 - 1/3] \\ \lambda_\theta &= 3/2\lambda(cos^2\theta - 1/3) \end{aligned} \quad (1.12)$$

où λ_θ est la magnétostriction à saturation mesurée à un angle θ de la direction d'aimantation. A cause de l'isotropie, aucune référence n'est faite aux axes du cristal.

1.4.3 Magnétostriction des matériaux polycristallins

Pour une substance présentant un état polycristallin, c'est à dire comme un agrégat d'une multitude de grains d'axes cristallographiques orientés aléatoirement, la magnétostriction à saturation est données par une moyenne sur l'ensemble de ces différentes orientations. L'expression de la moyenne de la magnétostriction à saturation sur l'ensemble des cristaux est :

$$\overline{\lambda_s} = \frac{2\lambda_{100} + 3\lambda_{111}}{5} \quad (1.13)$$

Lorsqu'on va appliquer le champ à saturation dans une direction, tous les grains vont alors s'orienter dans la direction du champ appliqué, induisant ainsi une déformation générale du matériau.

On peut voir sur la figure 1.7 un schéma explicatif du processus d'orientation des grains avec le champ extérieur appliqué. Si on s'intéresse maintenant à un matériau polycristallin qui n'a pas pas de direction privilégiée, ou bien qu'il est composé de grain isotrope, alors sa magnétostriction à un angle θ avec la direction d'aimantation est :

$$\lambda_\theta = 3/2\overline{\lambda_s}(cos^2\theta - 1/3) \quad (1.14)$$

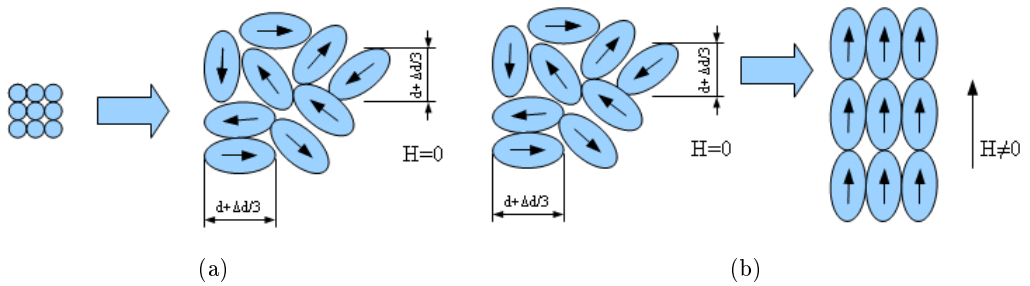


FIGURE 1.7 – (a) Aimantation spontanée aléatoire des grains dans un polycristal, (b) orientation des grains soumis à un champ extérieur.

1.4.4 Origine physique de la magnétostriction

La magnétostriction est essentiellement due au couplage spin-orbite. Ce couplage est, entre autres, responsable de l'anisotropie cristalline. En général il est assez faible et il est donc possible d'orienter le spin dans une direction autre que celle de l'axe de facile aimantation.

Dans le cas des matériaux magnétostrictifs, ce couplage est très fort. Ainsi, lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de spin va tourner et entrainer avec lui le moment magnétique orbital auquel il est couplé. Le mouvement de ce dernier produit un mouvement du nuage électronique. Ce mouvement local, induit sur l'ensemble des atomes du matériau, génère une déformation globale du matériau.

1.4.5 Effets des contraintes sur les propriétés magnétiques

Il existe l'effet inverse à celui expliqué précédemment : une modification de la perméabilité, de la forme et de la taille du cycle d'hystérésis en fonction des contraintes appliquées sur le matériau. L'application de contraintes peut altérer la structure des domaines et donc induire une nouvelle source d'anisotropie magnétique. La figure 1.8 montre l'influence d'une traction sur la courbe de première aimantation du *Permalloy* ($\lambda_s > 0$) et du nickel ($\lambda_s < 0$). L'effet de traction va favoriser un axe de facile aimantation selon l'axe d'application de la contrainte pour le *Permalloy*, et le contraire pour le nickel.

Voyons par le calcul la relation entre signe de la magnétostriction, signe de la contrainte et orientation d'un nouvel axe de facile aimantation. On a vu dans la partie précédente que les déformations dans une direction particulière, dues à la magnétostriction dans un cristal, dépendent de la direction de l'aimantation. Si on impose de nouvelles contraintes mécaniques au matériau, alors on peut s'attendre à un changement de la direction d'aimantation. Il est donc nécessaire d'avoir une relation liant la direction d'aimantation et la contrainte σ. On sait qu'en l'absence de contraintes, la direction d'aimantation M_s est imposée par l'anisotropie cristalline, qui est caractérisée par la constante d'anisotropie K_1. Par conséquent, si on prend en compte l'influence de l'anisotropie et des contraintes sur la direction d'aimantation, l'énergie associée est :

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_2^2\alpha_3^2+\alpha_1^2\alpha_3^2)-\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma(\alpha_1^2\gamma_1^2+\alpha_2^2\gamma_2^2+\alpha_3^2\gamma_3^2)-3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2+\alpha_3\alpha_2\gamma_3\gamma_2+\alpha_1\alpha_3\gamma_1\gamma_3) \tag{1.15}$$

avec $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, les cosinus directeurs de M_s, $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, les cosinus directeurs de la contrainte σ.

On notera ici que σ fait référence à une contrainte produisant une déformation élastique, et qu'elle n'entraine pas de déformation plastique du matériau. Auquel cas, ce dernier verrait ces propriétés intrinsèques fondamentalement changées.

Le premier terme de l'équation précédente est celui associé à l'énergie d'anisotropie du cristal. Le deuxième est associé à l'énergie magnétoélastique. La position d'équilibre de l'aimantation M_s est celle qui minimise l'expression précédente de l'énergie. L'expression de cette direction est

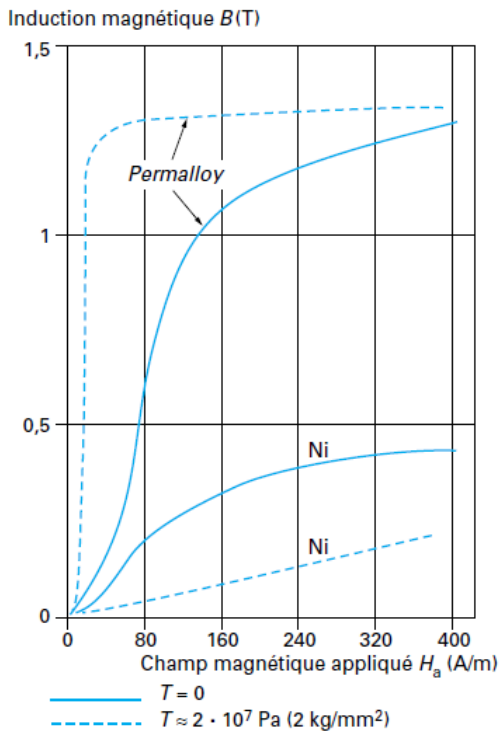


FIGURE 1.8 – Courbe de Première aimantation pour un échantillon de Permalloy 68 et de nickel avec (courbes avec tirets) ou sans (courbe pleine) contrainte σ. [4]

compliquée, mais on peut voir qualitativement que si K_1 est plus faible que $\lambda_{100}\sigma$ et $\lambda_{111}\sigma$, alors c'est la contrainte qui va majoritairement influencer la direction de l'aimantation, dans le cas d'une inégalité inverse, ce sera le contraire.

Lorsque la magnétostriction se fait de manière isotrope, alors, comme précédemment, on a $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda$. On peut alors écrire l'énergie magnétoélastique en fonction de θ l'angle entre l'aimantation et la contrainte :

$$E_{me} = \frac{3}{2}\lambda_s \sigma sin^2\theta \tag{1.16}$$

La figure 1.9 explique le processus de modification des domaines sous l'effet d'une contrainte mécanique uniaxiale, dans le cas d'un coefficient de magnétostriction positif.

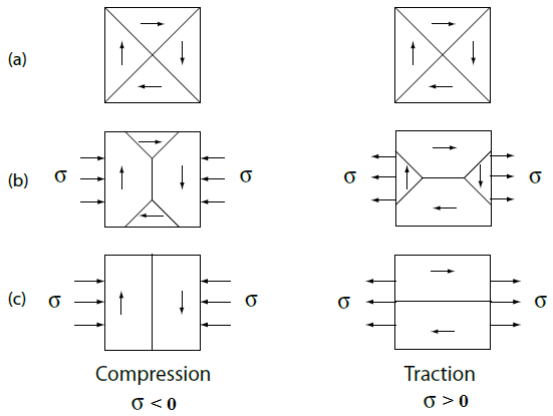


FIGURE 1.9 – Évolution des domaines d'aimantation sous une contrainte mécanique uniaxiale pour un matériau a magnétostriction positive. La contrainte va croissante de (a) à (c). Dessins issus de *Magnetic Materials* de Cullity[5].

L'application d'une contrainte positive (resp. négative) sur un matériau à magnétostriction

positive tend à orienter la position d'équilibre de l'aimantation parallèlement (resp. perpendiculairement) aux contraintes.

1.4.6 Le Coefficient de couplage magnétomécanique

Le coefficient de couplage magnétomécanique est une grandeur qui caractérise la capacité des matériaux à convertir l'énergie magnétique en énergie mécanique, et réciproquement. On le défini de la manière suivante :

$$k^2 = \frac{W_{me}}{W_{me} + W_{ms}} \tag{1.17}$$

avec W_{me} la densité d'énergie magnétoélastique, W_{ms} la densité d'énergie magnétique stockée non convertie en énergie mécanique, k le coefficient de couplage magnétomécanique du matériau magnétostrictif.

Lorsqu'on utilise un matériau magnétostrictif, et plus particulièrement un transducteur, un champ alternatif excite le matériau autour de la valeur du champ permanent. Dans ces conditions, la perméabilité magnétique utile est appelée *perméabilité réversible* (différente donc de la *perméabilité statique*). En réalité il existe deux valeurs de perméabilité réversible, notées respectivement μ^T et μ^S. μ^T correspond à la perméabilité réversible à contrainte constante et μ^S à déformation constante. En fonction de la valeur de perméabilité réversible utilisée, le coefficient magnétomécanique a une expression différente ;

$$k^2 = \frac{d^2}{s^H \mu^T} = \frac{(\lambda')^2 \mu^S}{E^B} \tag{1.18}$$

Avec d le coefficient piézomagnétique, s^H coefficient de déformation élastique à champ magnétique constant, λ' la constante de magnétostriction dynamique ($= \frac{dT}{dB}$) et E^B le module d'Young à champ constant [4].

Chapitre 2

Généralité sur la Ferroélectricité

Ce court chapitre abordera la ferroélectricité, et plus particulièrement la piézoélectricité. Nous passerons rapidement sur ce thème car nous nous sommes plus intéressés à l'application des matériaux piézoélectrique, qu'à leur élaboration.

2.1 Diélectriques : matériaux polarisables

Les matériaux diélectriques sont très souvent employés pour servir d'isolant électrique, en effet ils ne contiennent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Une autre de leur propriété est le fait de pouvoir se polariser. En l'absence de champ électrique, le moment électrique au sein du diélectrique est nul car les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident. Lorsque l'on applique un champ électrique, ces centres de gravité ne coïncident plus et on voit apparaître une polarisation.

Il existe des matériaux diélectriques non linéaires qui peuvent posséder une polarisation permanente (ou spontanée) en l'absence de champ électrique appliqué. Prenons l'exemple du PZT (Plomb Zirconate Titanium). Au dessus d'une température de transition, sa maille est cubique et ne présente pas de polarisation spontanée. On dit qu'il est dans un état paraélectrique. En dessous de cette température de transition, sa maille se déforme abaissant son degré de symétrie. La position de chacun des atomes constituant la maille fait que les centres de gravité des charges ne coïncident pas, d'où l'apparition d'une polarisation spontanée.

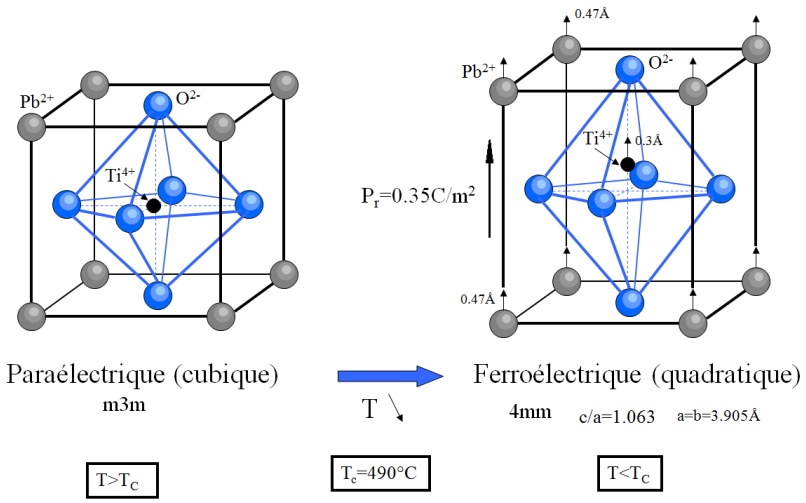
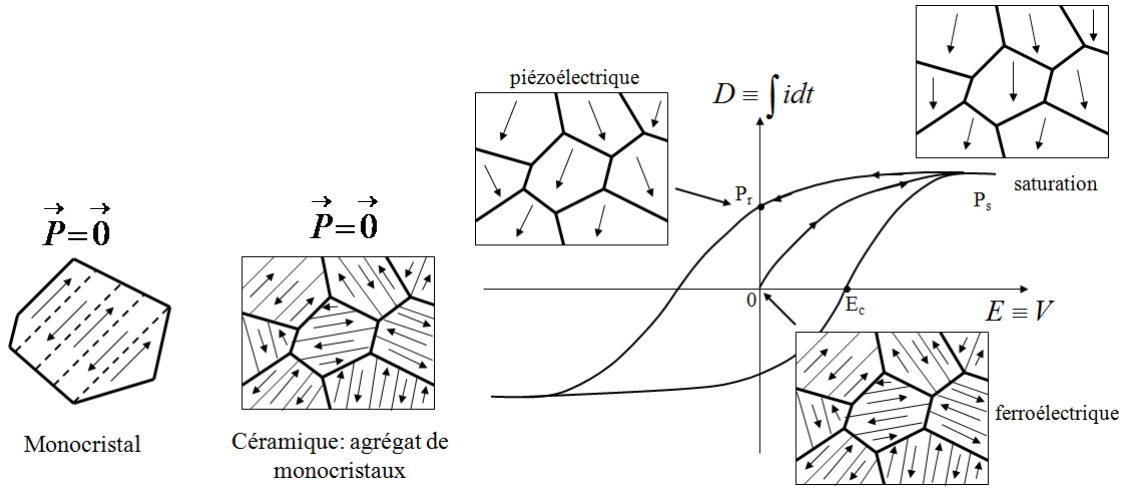


FIGURE 2.1 – Modification de la maille du PT en passant sous la température de transisition et apparition de la polarisation spontanée.

2.2 Céramique ferroélectrique

Au sein même d'un cristal, en l'absence de champ électrique extérieur, la polarisation du matériau est nulle. En effet, le monocristal est composé de différents domaines à l'intérieur desquels la polarisation va être dans un sens différents d'un domaine à l'autre. Cette disposition en domaine permet de minimiser l'énergie électrostatique.



(a) Polarisation résultante nulle

(b) Cycle d'hystérésis d'un ferroélectrique

FIGURE 2.2 – Schéma de la polarisation à l'intérieur des grains d'un ferroélectrique et cycle d'hystérésis

Pour un matériau céramique, qui est un agrégat de monocristaux, la polarisation se trouve aussi être nulle à l'origine. Afin de rendre un matériau ferroélectrique piézoélectrique, il est nécessaire de le polariser afin qu'il garde une polarisation rémanente. Les ferroélectriques présentent un caractère hystéritique comme on peut le voir sur la figure 2.2, montrant l'évolution de l'induction électrique en fonction du champ électrique. L'induction électrique est la somme de la polarisation et du champ électrique. Dans la formule suivante ϵ est appelé la permittivité du matériau.

$$\vec{D} = \epsilon_0.\vec{E} + \vec{P} \tag{2.1}$$

Une fois polarisé, les ferroélectriques conservent une polarisation rémanente. Seulement une fois polarisé, on peut obtenir un comportement piézoélectrique.

2.3 Piézoélectricité

La première fois que fut constatée l'apparition de charges électriques par l'application d'une contrainte mécanique, ce fut en 1817 par le minéralogiste français l'Abbé R. Haüy. C'est bien plus tard, en 1880 que les frères Pierre et Jacques Curie, ont expérimentalement découvert l'effet direct de la piézoélectricité.

On appelle piézoélectricité directe la modification (ou l'apparition) de la polarisation sous l'effet de contraintes mécaniques. Cette modification de la polarisation est due à des changements de la répartitions des charges à l'intérieur du matériaux (charges liées ions, atomes ou molécules).

2.3.1 Effet piézoélectrique Direct

Considérons un matériaux piézoélectrique homogène possédant une polarisation uniforme P_r en l'absence de champ extérieur. Une compensation de proche en proche des charges électrique induit la présence de charges surfaciques de polarisation de densité uniforme $\sigma_{p+} = +P_r$ sur une face et $\sigma_{p-} = -P_r$ sur l'autre. Cette distribution de charge, similaire à celle d'un condensateur plan, crée un champ électrique dit dépolarisant E_p :

$$E_p = -P_r/\epsilon_0 \tag{2.2}$$

Si maintenant l'on vient connecter le diélectrique à l'aide d'électrodes, des charges libres de densité surfacique σ_l viennent compenser les charges de polarisation en regard. Ces charges libres créent alors un champ électrique, auquel s'oppose le champ dépolarisant. Si l'ensemble des charges se compensent, alors la tension aux bornes du diélectrique est nulle, de même que le champ électrique total. L'induction électrique se trouve alors être égale à la polarisation rémanente.

$$\begin{gathered} \overrightarrow{E} = \overrightarrow{D_0}/\epsilon_0 - \overrightarrow{E_p} = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{D_0}/\epsilon_0 = \overrightarrow{E_p} \\ \overrightarrow{D_0} = \overrightarrow{P_r} \end{gathered} \tag{2.3}$$

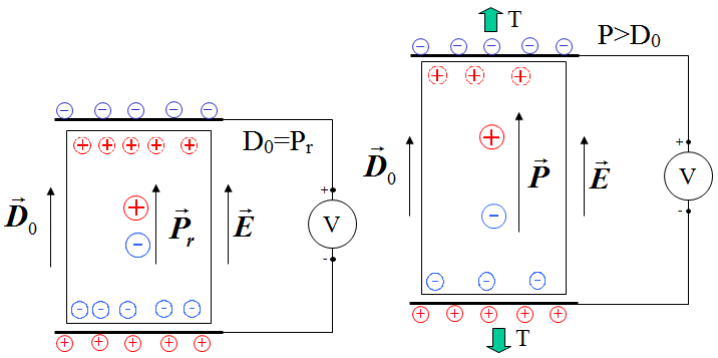
Si ensuite on vient contraindre par une action mécanique le matériau, il va voir sa forme se modifier et donc il en sera de même pour sa polarisation. Prenons le cas d'une contrainte de traction entrainant une variation de polarisation $\Delta\overrightarrow{P}$:

$$\Delta\overrightarrow{P} = \overrightarrow{P} - \overrightarrow{P_r} > 0 \tag{2.4}$$

Comme aucun courant ne circule à travers le matériau, on a $\overrightarrow{D} = \overrightarrow{D_0}$, ainsi ;

$$\begin{gathered} \epsilon\overrightarrow{E} = \overrightarrow{D} - \overrightarrow{P} \\ \epsilon\overrightarrow{E} = -\Delta\overrightarrow{P} \\ \Longrightarrow V < 0 \end{gathered} \tag{2.5}$$

Donc une contrainte mécanique entraîne l'apparition d'une tension aux bornes d'un piézoélectrique.



(a) Contrainte nulle (b) Contrainte de traction T>0

FIGURE 2.3 – Effet piézoélectrique direct (longitudinal)

L'apparition d'une tension aux bornes d'un piézoélectrique en fonction d'une modification de sa forme fut le premier des deux effets à avoir été découvert. En effet, à l'époque l'apparition d'une tension était plus facile à observer qu'une déformation de quelques micromètres.

2.3.2 Effet piézoélectrique Inverse

L'application d'une tension électrique extérieure va tendre à déformer la maille cristalline en entrainant directement les ions de la maille dans un sens ou dans l'autre en fonction du signe de leur charge.

Chapitre 3

L'effet Magnétoélectrique par l'utilisation des composites

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps l'effet magnétoelectrique ainsi que les matériaux présentant cet effet de manière intrinsèque. Puis nous verrons l'utilisation de matériaux composites à partir de matériaux magnétiques et piézoélectrique afin de recréer l'effet magnétoélectrique de manière extrinsèque. L'utilisation de matériaux composites permet d'obtenir des effets plus importants que par les matériaux intrinsèquement magnétoélectrique. Enfin nous verrons différents types de géométrie de composites.

3.1 Définition de l'effet ME et rareté des matériaux intrinsèquement ME

3.1.1 L'effet ME

Les matériaux multiferroïques qui présentent au moins deux comportements ferroïques (ferroélectrique, ferromagnétique, ou bien ferroélastique) sont devenus de plus en plus intéressants compte tenu de leur potentiel d'application dans des dispositifs multifonctions. Dans ce type de matériau, le couplage de ces différents comportements ferroïques peut entraîner l'apparition de nouveaux effets, tel que l'effet magnétoélectrique (ME pour magnetoeletric effect).

L'effet magnétoélectrique est l'apparition (ou la variation) d'une polarisation électrique **P** lors de l'application d'un champ **H** (il s'agit là de l'effet magnétoélectrique direct), ou/et l'apparition d'une aimantation **M** lors de l'application d'un champ **E** (on parle ici de l'effet magnétoéléctrique inverse). On note α le coefficient ME :

— Effet ME direct : $P = \alpha H$

— Effet ME inverse : $M = \alpha^T E$

Le premier matériau à la fois ferromagnétique et ferroélectrique fut découvert par Astrov en 1960 [6] sur un oxyde de chrome Cr_2O_3. Puis vint Ascher [7] sur un boracite d'iodure de Nickel, $Ni_3B_7O_{13}I$. Cependant l'effet ME ne se manifestait de manière significative que pour des températures inférieures à 64 K. Seulement pour ces températures, les deux ordres (magnétique et électrique) sont présents. Dans ces conditions, une inversion de l'aimantation par un champ magnétique induit un retournement de la polarisation (0.076μC.cm^2). La figure 3.1 montre la réponse hystéretique de la tension ME par rapport au champ magnétique appliqué.

Depuis de nombreux matériaux ME ont été découverts ou bien synthétisés [8, 9]. Malheureusement les matériaux trouvés ne montraient que de faibles perspectives d'utilisation dans des applications, car les effets obtenus n'étaient importants qu'a faible température. Récemment (2013), grâce à la coexistence d'une phase paramagnétique et ferroélectrique, un effet ME suffisamment important pour pouvoir être utilisé dans des applications a été découvert dans un titanate de barium zirconium avec une petite substitution de Fe. Ce matériau présente à température ambiante un effet de 145.30 mV/cm.Oe [10].

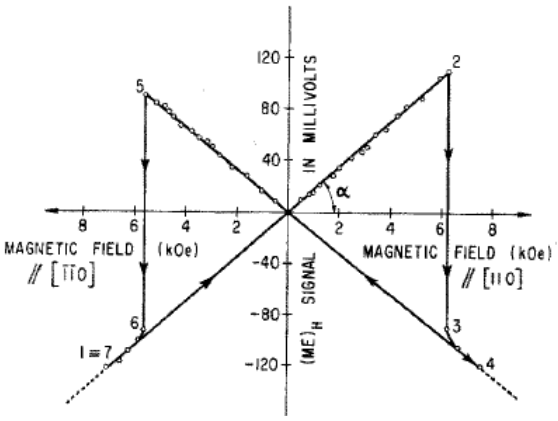


FIGURE 3.1 – $Ni_3B_7O_{13}I$ à 46K, la tension ME (et donc la polarisation) peut être inversée par le champ magnétique, d'après Ascher *et al* [7].

Le potentiel d'application dans le stockage d'information, la spintronique, ou encore les mémoires à plusieurs états a fortement motivé les recherches sur cet effet. Par exemple une mémoire à quatre états à été montré [11] en empilant de fines couches (2 nm) de $La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$.

3.1.2 La rareté des matériaux ME intrinsèques

Par définition un matériau magnétoélectrique est à la fois ferromagnétique ou bien ferrimagnétique et ferroéléctrique, il requiert donc un ensemble de propriétés physiques, structurelles et électroniques considérables. Toutes les raisons pour lesquelles les matériaux ME intrinsèques sont rares ne sont pas connues, mais nous allons voir dans cette section des exemples de facteurs limitant leur existence.

Pour que la ferroélectricité existe il faut que la phase soit non centrosymmétrique afin de permettre la création de la polarisation électrique. Il existe 31 classes cristallographiques autorisant une polarisation électrique spontanée, et également 31 permettant une polarisation magnétiques spontanée ; seuls 13 coïncident. Même si cela réduit considérablement le nombre de structures cristallines possibles (il y a 122 classes au total), beaucoup de matériaux appartenant à ces classes ne sont pas ferromagnétiques ni ferroélectrique, par conséquent la symétrie n'est pas le critère le plus restrictif.

Par définition un ferroélectrique est un matériau isolant, sinon un champ électrique causerait la circulation des charges libres ce qui empêcherait une variation de la polarisation. D'un autre côté les ferromagnétiques, qui ne requièrent pas de propriétés électriques spécifiques, sont souvent des métaux et donc conducteurs. Par exemple la haute densité d'état au niveau de Fermi des éléments Fe, Ni, Co est l'élément fondamentale de leur ferromagnétisme, mais aussi de leur caractère métallique. Cependant l'argument de la rareté des isolants magnétiques ne tient plus dès que l'on s'intéresse aux ferrimagnétiques qui sont pour la plupart des isolants.

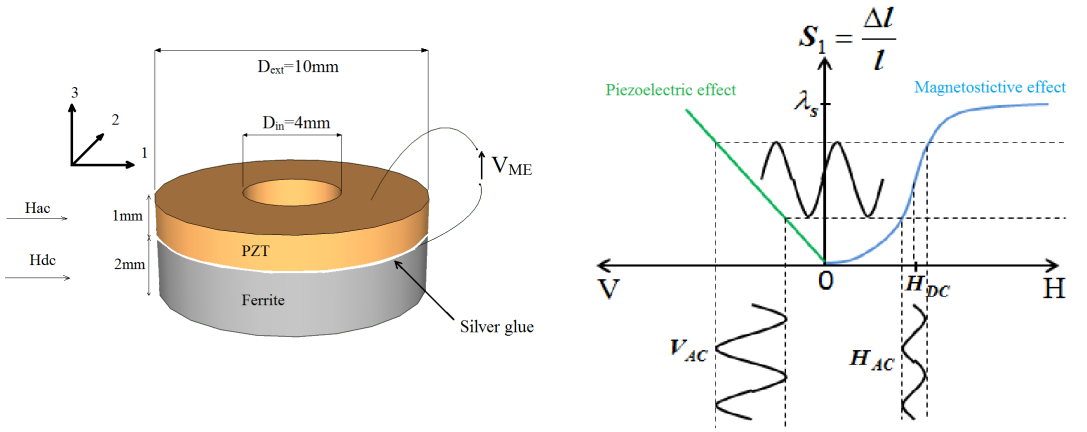
On peut maintenant, d'une manière plus précise, s'intéresser à la répartition des électrons dans la couche supérieure d. La structure classique perovskite ferroélectrique ABO_3 montre pour le cation B, une couche d vide. Il est assez clair que s'il n'y a pas d'électron créant de moment magnétique localisé, alors il ne peut y avoir d'ordre magnétique, et ce quel qu'il soit. Cependant, il apparaît que dans la plupart des cas, dès que la couche d du cation est partiellement occupée, sa tendance à créer une phase non centrosymmétrique disparaît.

Pour plus d'informations par rapport à cette section je vous engage à consulter l'article de Nicola A. Hill, "Why are there so few Magnetic Ferroelectrics ?"[12].

3.2 Description générale des composites ME

3.2.1 Principe de l'effet ME extrinsèque par les composites

Une alternative aux matériaux présentant intrinsèquement l'effet magnétoélectrique sont les matériaux composites. En utilisant des matériaux magnétostrictifs et piézoélectriques que l'on va mettre en contact, on peut recréer un couplage par l'intermédiaire des contraintes mécaniques. Aucune des deux phases ne présente de propriété magnétoélectrique, cependant l'association des deux permet de recréer l'effet. Les deux figures suivantes (Figure 3.2) nous expliquent le principe de cet effet magnétoélectrique extrinsèque dans le cas de l'effet direct.



(a) Exemple de composite ME

(b) Création de l'effet ME par les composites

FIGURE 3.2 – Effet Magnétoélectrique extrinsèque dans les matériaux composites

L'application d'un champ magnétique va entraîner l'apparition de contraintes mécaniques au sein du matériau magnétostricitif. Ces dernières vont se propager jusqu'au matériau piézoélectrique et provoquer une modification de la polarisation électrique. Par conséquent, l'effet magnétoélectrique observé ici est extrinsèque. Le couplage dépend fortement des propriétés intrinsèques de chacun des matériaux utilisés, mais aussi des surfaces de contacts entre chaque phase. On peut voir la décomposition de l'effet selon les formules suivantes :

$$ME_H Effect = \frac{magnétique}{mécanique} \times \frac{mécanique}{électrique}$$

$$ME_E Effect = \frac{électrique}{mécanique} \times \frac{mécanique}{magnétique}$$

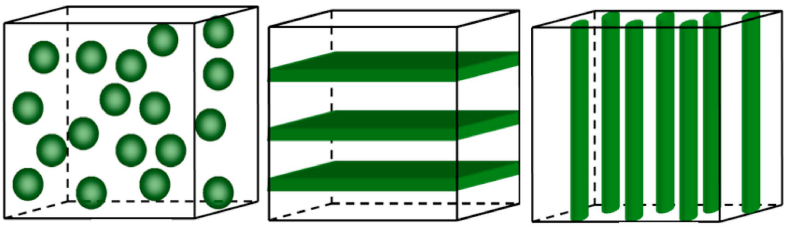
Des effets ME ayant été observés à température ambiante dans les composites multiferroïques étant très prometteurs, il a été développé de nombreuses variétés de composites ME au sein de différents systèmes.

On peut citer, (1) des substrats de céramique composite comprenant des céramiques piézoélectriques ainsi que des ferrites[13, 14], (2) des composites ME à deux phases dont une terre rare (TFD) et un matériau piézoélectrique[15], (3) des composites ME à trois phases [16], et (4) des couches minces de ferroélectriques et d'oxydes magnétiques[17].

3.2.1.1 Différentes géométries

En utilisant le concept de connectivité des phases introduit par Newnham *et al*[18], il est possible de décrire la structure des composites à deux phases par les notation suivantes ; 0-3, 2-2, 1-3, etc., où chaque chiffre fait référence à la connectivité d'une phase. Par exemple, un

composite 0-3 signifie qu'une phase (notée 0), qui est composée de particules, est intégré dans une matrice de l'autre phase (notée 3). Jusqu'à présent les seuls types de structures de composites multiferroïques ayant été développés sont les suivants ; 0-3, 3-3, 2-2, et 1-3. Le type 2-2 correspond à des composites en céramique en forme de lamelles, consistant en une couche de piézoélectrique entre deux couches de matériau magnétique. Le type 1-3 correspond à des tiges d'une certaine phase intégrées dans une matrice de l'autre phase. On peut voir sur la figure 3.3 un schéma des trois principaux types de topologies utilisées.



(a) 0-3 (b) 2-2 (c) 1-3

FIGURE 3.3 – Schémas des trois principaux types d'arrangement de connectivité des composites : (a) 0-3 composite à particules, (b) 2-2 composite stratifié, (c) 1-3 bâtons incrustés dans une matrice.

Les équations physiques permettant de décrire le couplage entre les phases ferroélectrique et ferromagnétique via une interaction mécanique au sein de ces composites ME sont, dans une approximation linéaires, les suivantes ;

$$\begin{aligned} T &= sS - e^T E - \mu^T H \\ D &= d^e S + \varepsilon E + \alpha H \\ B &= d^m S + \alpha^T E + \mu H \end{aligned} \tag{3.1}$$

où T, S, D, E, B et H sont respectivement la contrainte mécanique, la déformation, l'induction et le champ électrique, l'induction et le champ magnétique ; **c**, ϵ, et μ sont respectivement la raideur, la constante diélectrique et la perméabilité ; d^e et d^m sont les coefficients piézoélectrique et piézomagnétique ; α est le coefficient magnétoélectrique. L'exposant T indique la transposée du tenseur. Les tenseurs **s**, d^e, d^m, ϵ, μ , et α sont respectivement des tenseurs de dimension (6×6, (3×6), (3×6), (3×3), (3×3), (3×3). Il est évident que dans la phase piézoélectrique on a d^m=0 et α=0 ; de même que dans la phase magnétique on a d^e=0 et α=0. Cependant pour le matériau composite on a un coefficient ME $\alpha \neq 0$, qui dépend de la structure du composite i.e., des propriétés des composants de chaque phase, de leur fraction volumique, de la forme des grains, de la connectivité des phases, etc.

3.2.2 Evolution historique

En 1972, van Suchtelen proposa l'utilisation de composites à deux phases différentes, couplées entre elles mécaniquement. Si on soumet le matériau composite à un champ magnétique, alors on a

$$\frac{\partial S}{\partial H} = e^m \tag{3.2}$$

pour la phase magnétique, et

$$\frac{\partial P}{\partial S} = e \tag{3.3}$$

pour la phase piézoélectrique ; avec **S** la déformation et e^m et e sont respectivement les coefficients piézomagnétique et piézoélectrique. L'association de ces deux phases peut alors être caractérisé par

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \alpha = ke^m e \tag{3.4}$$

où k est un facteur de couplage entre les deux phases ($0 \leq \mid k \mid \leq 1$), et α est le coefficient magnétoélectrique du composite. Il s'agit bien là d'un effet recréé, car aucune des deux phases n'est intrinsèquement magnétoélectrique. On peut d'ores et déjà affirmer que des matériaux hautement piézoélectriques et piézomagnétiques, ainsi qu'un bon couplage mécanique (k important), vont favoriser un fort coefficient α.

Peu de temps après que l'on a découvert que l'association de phase magnétostrictive et piézoélectrique produit un effet magnétoélectrique par couplage mécanique, les scientifiques des laboratoires Philips ont expérimentalement découvert que l'effet ME pouvait être important dans de tels composites [13]. Ils ont préparé des composites en céramique de BaTiO3-CoFe2O4 par solidification unidirectionnelle, à partir des éléments du système quiné Fe-Co-Ti-Ba-O, et ont alors obtenu des coefficients ME pouvant aller jusqu'à $\frac{\partial E}{\partial H} = 0.13$ V/cm Oe à température ambiante. L'effet obtenu est jusqu'à cent fois plus important que celui trouvé pour les multiférroïques à une seule phase.

Le sujet est ensuite tombé dans l'oubli, jusqu'à ce que 20 ans plus tard (1990) le groupe de Newham et une équipe russe synthétisent un composite particulaire à base de $BaTiO_3$ et de PZT par un processus de frittage classique[19, 20]. Cette nouvelle technique de synthèse était alors bien plus simple et permettait l'association de phases à la structure complètement différente. Cependant les coefficients ME étaient bien plus faibles.

Un tournant fut prit dans le développement des composites massifs en 2001, lors de l'utilisation d'alliages de terres rares (Terfenol-D, $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$) à la magnétostriction géante[15], permettant alors d'obtenir des effets ME très importants (coefficient ME >1V/cm.Oe).

Un très grand intérêt s'est ensuite porté sur les composites nano-structurés en couches fines à base d'oxydes. Zheng *et al* [17] ont été les pionniers en expérimentant des films d'oxyde de Co avec du $BaTiO_3$. Puis des améliorations sur les méthodes de croissances ont permis d'accélérer les recherches sur ces structures [21]. L'avantage comparatif de ces couches minces est dans le contrôle des phases au niveau atomique, ou encore d'obtenir un design précis par la concordance des différents réseaux, facilitant ainsi le couplage ME à l'échelle atomique [22]. Nous ne traiterons pas plus en détail ces types de composites dans cette thèse.

La tableau suivant nous montre quelques couples de matériaux utilisé dans la fabrication de composite ME volumique.

Composite ME	Coefficient ME (mV/cm.Oe)	Fréquence de mesure
Céramique		
(0-3) CFO /BTO	50	
(0-3) NZFO/PZT	155	1kHz
Céramique et alliage		
(2-2) Terfenol-D/PMT-PT	$10.3.10^3$	1kHz
(2-2) Terfenol-D/PVDF	$1.43.10^3$	
(2-1) FeBSiC/fibre de PZT	22.10^3	1 Hz

TABLE 3.1 – Tableau résumant quelques couples de matériaux utilisés, avec leur coefficient ME mesuré à la fréquence indiquée et à température ambiante.

Cette thèse n'abordera exclusivement que des **composites massifs en céramique** . C'est pourquoi dans les parties qui suivront nous ne traiterons que le sujet des composite ME en céramique.

3.3 Composites en céramique particulaires 0-3

Pendant les années 70, le laboratoire Philips a effectué des travaux sur la formation de composites ME en céramique [13] [23], préparés alors par solidification unidirectionnelle de compositions eutectiques à partir du système Fe-Co-Ti-Ba-O. Ce type de fabrication par solidification unidirectionnelle permettait d'obtenir des couches alternées de phase de perovskite et de phase de ferrite. Ils ont alors pu obtenir pour une composition de $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$ un coefficient ME

de 130mV/cm.Oe. L'inconvénient de cette technique est qu'elle requière un contrôle précis de la composition, dont l'un des composants est un gaz, l'oxygène.

Le procédé de frittage est en comparaison bien plus simple et moins onéreux. Le frittage des composites présente de nombreux avantages tels qu'une liberté de choix sur les constituants des différentes phases, leur taille de particule ; mais aussi les différents paramètres de fabrication tels que la température de frittage, la pression appliquée...

Les premiers échantillons réalisés montrèrent des effets relativement faibles de l'ordre de 1 mV/cm.Oe [24]. A partir des années 2000, un contrôle du processus de frittage et de la composition ont permis d'obtenir des effets bien plus important. Ryu *et al* ont étudié l'influence de la température de frittage sur la micro-structure et les propriétés ME des composites particulaires de PZT avec des ferrites de Ni (voir Figure 3.4)[25]. Il a été établit que la température de frittage a un effet important sur la qualité de l'effet ME. La figure suivante montre l'évolution du coefficient ME en fonction de la température de frittage pour différent ratio de ferrite dans la composition totale. Un coefficient de 115mV/cm.Oe a été rapporté dans cet article pour un composite particulaire 0-3 de NFO/PZT. Ce coefficient important est attribué a une microstructure homogène et bien répartie, de même qu'à une large taille des grains de la matrice de PZT.

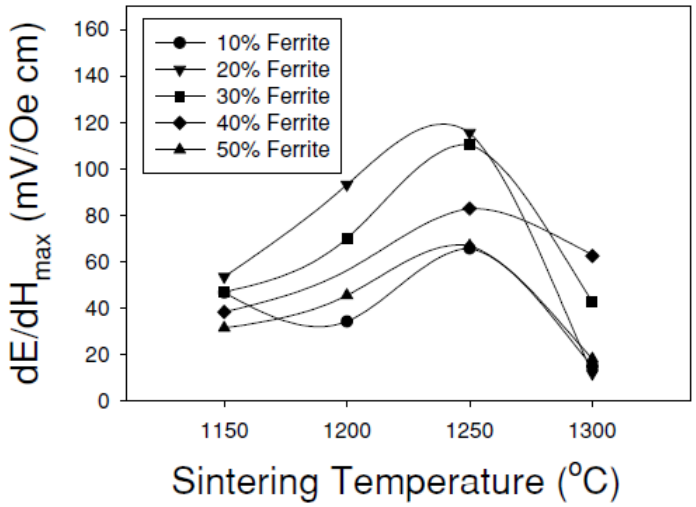


FIGURE 3.4 – Coefficient de tension ME maximum d'un composite particulaire 0-3 de PZT et de ferrite de Ni, en fonction de la température de frittage et du ratio de NFO. Ryu *et al*, 2002 [25].

Les problèmes rencontrés par les céramiques 0-3

Ces géométries de composite ME montrent des effets bien moins importants que ceux attendus théoriquement. Les problèmes de ces composites particulaires 0-3 sont assez nombreux. On peut citer les suivants.

Une réaction chimique entre le piézoélectrique et le ferrite au cours du frittage à haute température de l'ensemble, est entrainée dans un processus de frittage traditionnel. Cette réaction chimique induit la formation de phases non désirées. Par exemple, Khamkongkaeo *et al* ont constaté la formation d'une phase de $Ba_2Fe_2O_5$ après le frittage à 1200°C d'un composite de $BaTiO_3/CoFe_2O_4$[26].

Un point plus compliqué à apprécier est l'interdiffusion des atomes constitutifs du mélange. Il induit une diminution locale du point eutectique aux environs des frontières entre les deux phases. C'est à dire, une diminution du point de fusion du mélange des deux phases, qui est déjà inférieur ou égale au plus bas point de fusion des deux phases prises séparément. Cela provoque une grande concentration de défauts et donc une détérioration de la transmission des contraintes entre les phases.

On peut aussi citer des problèmes de concordance des coefficients de dilatation. Une trop grande différence entre les deux phases nuit à la densité et conduit à la formation de microfissures, en particulier lors de la phase de refroidissement.

Un autre problème réside dans la polarisation de l'échantillon une fois qu'il est formé. En effet, afin d'obtenir un effet ME, une polarisation électrique de la phase ferroélectrique est nécessaire. Cependant, les ferrites avec une conduction électrique bien plus élevée que les diélectriques, affectent les conditions de polarisation et donc diminue l'amplitude de l'effet ME. La raison principale à cette chute de conductivité est la possible présence d'ions Fe^{2+} dans le ferrite qui : limitent le champ polarisant (sous peine de voir l'échantillon "claquer") amenuisant ainsi le couplage piézoélectrique, et entrainent un courant de fuite de charges piézoélectriquement générées[27]. Une des manières de pallier à ce problème est d'avoir un défaut de Fe et d'introduire du cobalt, ce qui a pour effet de diminuer la formation d'ions Fe^{2+} et d'augmenter la résistivité [28].

Récemment d'autres voies de synthèse ont été étudiées. Jiang *et al* ont utilisés le frittage non conventionnel par SPS [29]. L'intérêt principale de cette technique est qu'il permet de synthétiser des ferrites en un temps très faible (5 mn) par rapport au frittage classique, et ce avec des températures relativement faibles. Cela permet donc d'éviter une réaction possible entre les différentes phases. Jiang a montré que les conditions de frittage au SPS ont évidemment une grande influence sur les propriétés ME. Les hautes températures et les temps de frittage plus longs mènent à une densité plus importante, des résistivités électrique plus faibles et aussi des constantes et des pertes dielectriques plus élevées[29]. En comparaison avec le frittage conventionnel, le SPS améliore le coefficient ME comme le montre la figure 3.5.

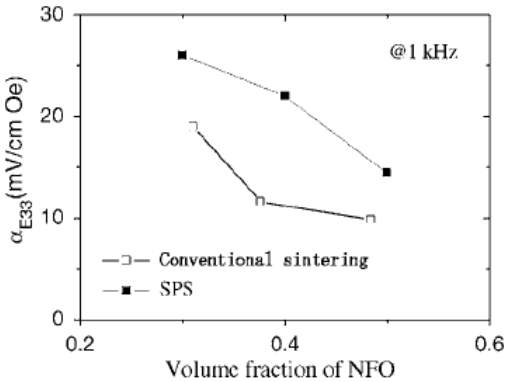


FIGURE 3.5 – Comparaison du coefficient ME pour une céramique composite 0-3 de NFO-PZT entre un frittage classique et SPS, Nan *et al*, 2008.

3.4 Composites en céramique laminaire 2-2

Différents types de composites en céramiques ont été expérimentalement étudiés au cours de ces quinze dernières années. Les topologies principalement concernées sont les 0-3 particulaire et les 2-2 laminaires dans des systèmes de compositions variées de $BaTiO_3$ et ferrite, PZT et ferrite, $(SrBa)Nb_2O_5$ et ferrite... Nous allons ici voir plus en détail les composites laminaires 2-2, qui permettent entre autres choses de résoudre les problèmes de fuite de courant de la géométrie 0-3.

3.4.1 Éléments théoriques

Dans cette partie nous allons voir l'influence de certains paramètre sur la qualité du couplage ME dans les composites. Un modèle établit par Avellaneda *et al* [30] permet une étude des composites 2-2.

Considérons une structure composite simple en bicouche, une couche magnétique l'autre piézoélectrique, dont aucunes des faces extérieures n'est fixée. La polarisation diélectrique est dans la direction de l'axe x_3. Une estimation du coefficient ME d'une telle structure dans le cas d'un couplage transversal (le champ magnétique d'excitation est dans la direction de l'axe x_1) est :

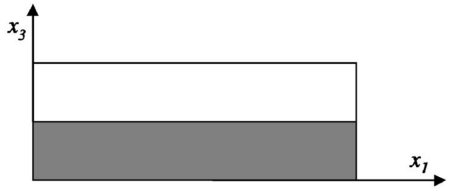


FIGURE 3.6 – Composite simple composé d'une couche magnétostrictive et l'autre piézoélectrique

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-(1-v_m)(d_{11}^p + d_{21}^p)d_{31}^m}{\epsilon_{33}^p \overline{s} - 2(d_{31}^m)^2} \tag{3.5}$$

Les indices supérieurs m et p font référence à la phase magnétique et à la phase piézoélectrique, v_m est la fraction volumique de la phase magnétique, $\gamma = v_p/v_m$ est le rapport des fractions volumiques des deux phases et $\overline{s} = (s_{11}^p + s_{12}^p) + \gamma(s_{11}^m + s_{12}^m)$. Dans le cas du couplage longitudinal (champ magnétique appliqué selon x_3) le coefficient ME est donné par :

$$\alpha_{33} = \frac{E_3}{H_3} = \frac{2\gamma d_{31}^m d_{31}^e \mu_0 \overline{s}}{(2(d_{31}^m)^2 - \epsilon_{33}\overline{s})(\overline{\mu s}/v_m^2 + 2d_{31}^e \gamma^2)} \tag{3.6}$$

Avec $\overline{\mu} = \mu_0 + \gamma\mu_{33}$, μ_{33} et μ_0 sont respectivement la perméabilité de la phase magnétique et du vide.

3.4.1.1 Influence du rapport volumique des phases

La figure 3.7 montre la variation du coefficient magnétoélectrique en fonction de la fraction volumique de la phase magnétique pour un composite 2-2 de $CoFe_2O_4$-$BaTiO_3$[31]. Ces courbes représentent des résultats calculés. On y observe que le maximum du couplage longitudinal se situe pour une fraction volumique de la partie magnétique $v_m = 0.4$. Pour le champ en mode transverse, le maximum se situe pour un ratio plus élevé et le coefficient ME est plus grand que dans le cas longitudinal. Cela nous montre aussi un couplage transverse plus important que le longitudinal dans le cas d'un composite en couche 2-2.

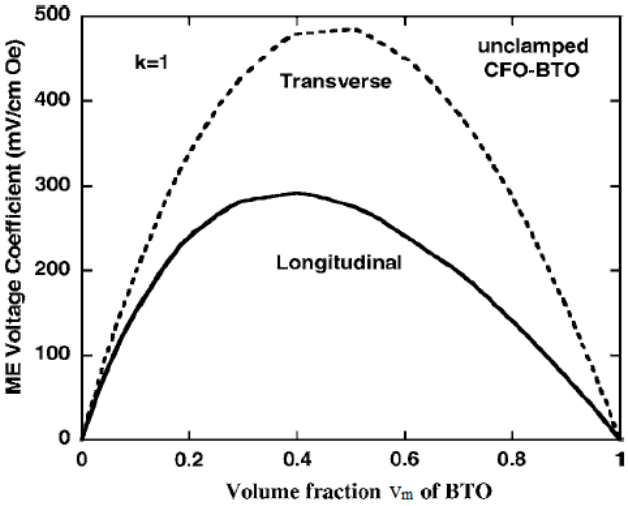


FIGURE 3.7 – Coefficient ME transverse et longitudinal pour une structure 2-2 à l'interface parfaite de $CoFe_2O_4/BaTiO_3$ en fonction de la fraction volumique de la partie magnétique, Bichurin *et al*[31].

3.4.1.2 Influence de la qualité du couplage à l'interface

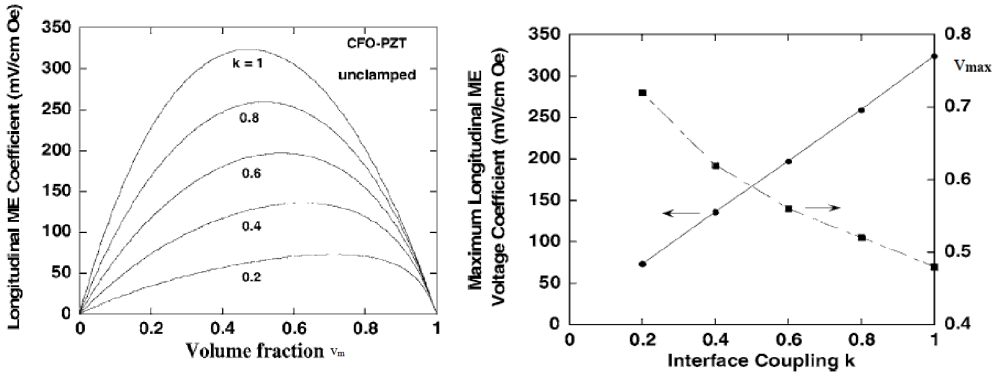
Dans la simulation précédente, une interface parfaite était supposée entre les phase piézoélectrique et magnétique. Il s'agit là évidement du cas idéal. Pour de tels composites, Bichurin *et al* [31] ont développé un modèle permettant de calculer le coefficient ME dans les composites en prenant en compte l'état de l'interface. Pour cela ils ont introduit un paramètre k caractérisant les conditions réels de liaison à l'interface.

$$k = \frac{{}^{p}S_i - {}^{p}S_{i0}}{{}^{m}S_i - {}^{p}S_{i0}} \tag{3.7}$$

où ${}^{p}S_{i0}$ est un tenseur de déformation sans frottement entre les couches, l'indice p fait référence à la partie piézoélectrique et m à celle magnétique[32]. Le paramètre k dépend de la qualité de l'interface et est une mesure de la différence de déformation entre les couches. $k = 1$ correspond au cas idéal et $k = 0$ au cas où il n'y a pas transmission des déformations. Dans ce cas là, l'expression du coefficient ME pour un couplage transversal sera :

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-k(1 - v_m)(d_{11}^m + d_{21}^m)d_{31}^p}{\epsilon_{33}^p \overline{s} - 2k(d_{31}^m)^2} \tag{3.8}$$

La figure 3.8 nous montre des simulations de l'influence de ce coefficient de couplage sur l'effet magnétoélectrique.



(a) (b)

FIGURE 3.8 – (a) Estimation de la dépendance du coefficient ME longitudinal en fonction du couplage à l'interface k et de la fraction volumique pour un bicouche $PZT - CoFe_2O_4$. (b) Evolution du maximum de α_{33} avec k et v_{max} correspondant. Bichurin *et al*[31]

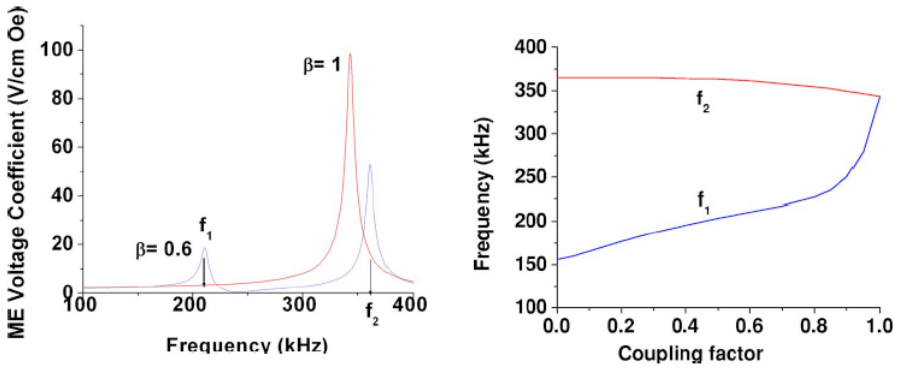
On observe de manière assez logique une diminution globale du coefficient ME pour une détérioration de couplage à l'interface des deux phases (lorsque k diminue). On constate aussi un déplacement du rapport volumique optimal vers une proportion plus importante de la phase magnétique pour une qualité de couplage plus faible.

3.4.1.3 Amélioration de l'effet ME à la résonance

Comme l'effet ME est dû au couplage mécanique entre les phases, il sera grandement amélioré si l'une d'elles entre en résonance. Des ondes mécaniques sont générées dans les deux phases, l'une ou l'autre peut entrer en résonance en fonction de la fréquence d'excitation. Bichurin *et al* ont été les premiers à établir un modèle théorique de l'effet ME à la résonance [33].

Filippov a aussi établi un modèle de cette résonance ME, mais en prenant en compte les imperfections à l'interface des phases [34]. Les figures suivantes (Figure 3.9) sont issues de simulations réalisées par Filippov sur un tricouche en forme de disque (deux couches de matériau magnétique entourant une couche de piézoélectrique), aux dimensions centimétriques.

On peut voir sur la courbe de gauche l'évolution du coefficient ME en fonction de la fréquence. On y observe trois pics de résonance ; f1 et f2 correspondent aux fréquences de résonance pour des



(a) (b)

FIGURE 3.9 – (a) Evolution théorique du coefficient ME en fonction de la fréquence pour un tricouche de PZT-permendure au couplage parfait ($\beta = 1$) ou non ($\beta = 0.6$). (b) Evolution des fréquences de résonance des ondes radiales acoustiques en fonction du couplage entre phases.

oscillations acoustiques radiales lorsque le couplage n'est pas parfait, le troisième pic correspond à l'unique fréquence de résonance lorsque le couplage est parfait. Quand le couplage n'est pas parfait, la résonance de chacune des phases apparaît séparément. A l'inverse, lorsque le couplage est parfait, le système agit comme une seule couche unifiée et la résonance acoustique a lieu à une unique fréquence. Sur la figure de droite on peut voir une estimation de l'évolution des deux fréquences de résonance en fonction du coefficient de couplage.

3.4.2 Quelques aspects pratiques

Les composites 2-2 sont généralement fabriqués par cofritage à haute température de couches de céramique de ferrite et de piézoélectrique. De nombreux couples de matériaux ont été étudiés ; PZT ou bien PMN-PT laminé avec du ferrite de Nickel ou bien de Cobalt, auxquelles sont parfois rajouté du Zinc. Les composites laminés en céramique montrent des meilleurs comportements ME que leurs correspondant en composite particulaire 0-3.

Une première technique élaborée par Srinivasan *et al*[35] consiste à préparer des couches par une méthode de "tape casting" ; un empilement de couches fines (10-200 μm), préparées à l'aide d'une lame chirurgicale venant racler le surplus d'un moule dans lequel était introduite la poudre micrométrique, puis l'ensemble est coffrité. Une interface de couplage considérée comme parfaite (k=1) permet alors d'obtenir de haut coefficient ME de l'ordre de 0.4 V/cm.Oe, avec des multicouches de NFO/PZT.

Une autre différence notable avec les composites 0-3 est la plus grande anisotropie que montre les céramiques laminées. Il a été montré, pour des combinaisons d'oxydes magnétiques et de PZT, que l'effet transverse est bien plus grand que l'effet longitudinal à cause d'effets démagnétisant plus faibles [35](voir figure 3.10).

De même que pour les composites particulaires, des problèmes surviennent à cause du co-frittage, tels que : l'interdiffusion des éléments, des réactions chimiques, des changement locaux de propriétés des phases... induisant une détérioration de la réponse ME. Un technique de "hot-pressing" a permis de s'affranchir de ces problèmes de réaction entre phases [36].Une autre méthode encore, adoptée dans les travaux présentés ici, consiste à coller les deux phases à l'aide de colle d'époxy [37].

3.5 Choix des matériaux

Il est évident que la qualité d'un composite ME ne dépend pas que de sa géométrie ou encore de l'interface de couplage. Les matériaux choisis eux mêmes ont leur importance dans leur capacité à transformer une énergie électrique en une énergie magnétique (et vice versa).

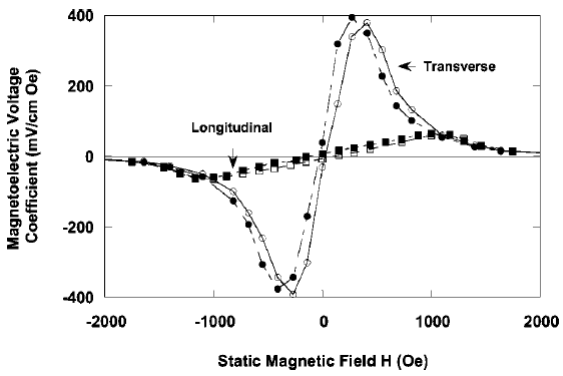


FIGURE 3.10 – Effet transverse et longitudinal pour un composite de 21 couches de NFO dopé au Zn et 20 couches de PZT avec des couches de 20 μm d'épaisseur. Srinivasan *et al*

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés uniquement aux composites à base de céramique.

3.5.1 Choix de la phase piézoélectrique

Plusieurs céramiques piézoélectriques ont été utilisé à ce jour ; $BaTiO_3$, PZT (Plomb Zirconate Titanium), ou encore PMN-PT (Plomb Magnesium Niobate - Plomb Titanate). Cependant on peut voir à travers la littérature que le PZT est le matériau piézoélectrique le plus souvent utilisé. Il est facilement frittable, ne montre pas de signe de réaction chimique avec les autres composants (contrairement au $BaTiO_3$), et dispose d'un couplage électromécanique élevé.

3.5.2 Choix de la phase magnétostrictive

Afin de saisir quels sont les paramètres importants de la phase magnétique, rentrant en jeu dans la constitution d'un composite à fort coefficient ME, nous allons nous intéresser à une étude réalisée par Srinivasan *et al* [38]. Dans cette étude, les auteurs étudient l'influence de la substitution du zinc dans la phase magnétique de composites laminaires. La phase magnétique est alors composée de ferrites de Nickel ou bien de Cobalt, qui seront plus ou moins substitués par du Zinc : CZFO $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_3$ avec $x = 0 - 0.6$, et NZFO $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_3$ avec $x = 0 - 0.5$.

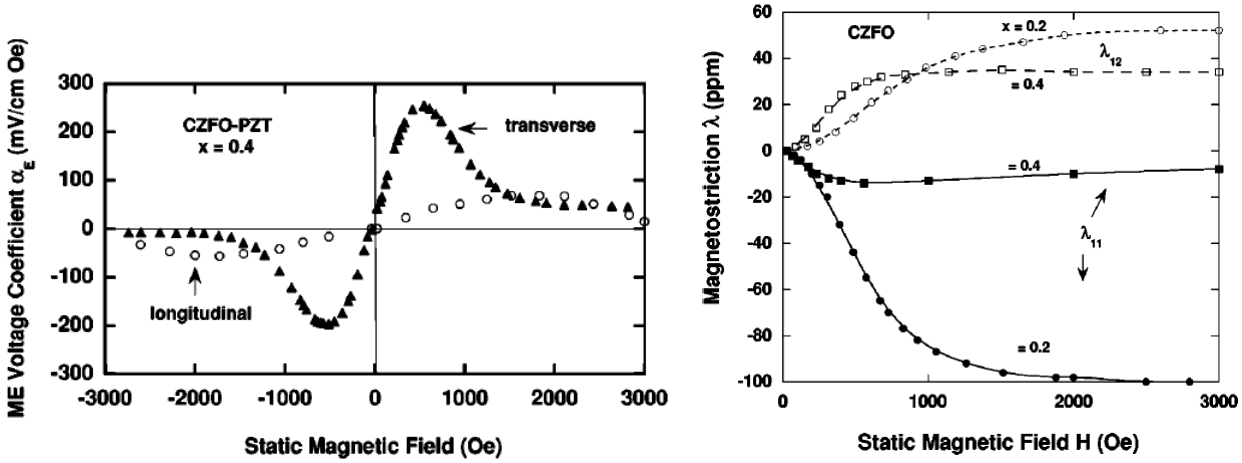
3.5.2.1 Évolution du coefficient ME en fonction du champ de polarisation magnétique

On observe dans la figure 3.11 (à gauche) l'évolution du coefficient α en fonction du champ de polarisation pour un ferrite de cobalt avec $x = 0.4$. On observe, en partant d'un champ nul, que les coefficients ME latéral et transverse augmentent jusqu'à un maximum puis descendent jusqu'à un minimum ou bien zéro. Ils vont suivre l'évolution de l'amplitude du couplage piézomagnétique $q = d\lambda/dH$, où λ est la magnétostriction du ferrite. Le couplage ME s'annule lorsque la magnétostriction atteint la saturation. On observe sur la figure de droite l'évolution de la magnétostriction, du ferrite correspondant, en fonction du champ magnétique.

Le couplage piézomagnétique traduit la capacité qu'a un matériau magnétostrictif à se déformer sous l'effet de la variation d'un champ magnétique, à une polarisation magnétique donnée. On sent bien qualitativement que plus ce couplage est élevé, plus le matériau va se déformer pour une même variation de champ, plus le couplage ME sera important.

3.5.2.2 Influence de la perméabilité

Comme dit dans le chapitre précédent, il existe deux types de magnétostriction chez les matériaux ferromagnétiques, celle associée au changement de phase (importante que lorsqu'on est proche de la température de Curie), et celle dite magnétostriction de Joule. Dans les ferrites,



(a) (b)

FIGURE 3.11 – Evolution du coefficient ME (gauche) et de la magnétostriction (droite) en fonction du champ magnétique pour un composite de CZFO/PZT. λ_{11} (respectivment λ_{12}) est la magnétostriction dans le plan parallèle (resp. perpendiculaire). Rasmussen *et al.*

les domaines se déforment spontanément selon la direction de l'aimantation. Sous l'influence d'un champ de polarisation et d'une excitation alternative, les mouvements de parois à 90° et la rotation de l'aimantation contribuent à la magnétostriction Joule. Comme le couplage ME est induit par un couplage magnétomécanique dynamique, il est indispensable pour le ferrite d'avoir des mouvements de parois et des rotations de domaines, ainsi qu'un grand λ. Ainsi, des ferrites doux à la forte perméabilité initiale, telle que la NFO, seraient appropriées à l'obtention d'un fort couplage ME. Les ferrites, dites dures, de Cobalt ont l'inconvénient d'avoir une forte anisotropie magnétique rendant plus difficile la rotation des domaines.

Revenons à l'étude menée par Rasmussen *et al.* Les figures 3.12 montrent : à gauche, l'évolution de coefficients ME maximum pour les CZFO et NZFO en fonction du taux de Zinc, et à droite, l'évolution de la perméabilité initiale de ces mêmes ferrites toujours en fonction du taux de Zinc.

On observe que μ_i et α_{31} se suivent l'un l'autre pour le composite CZFO-PZT. Un comportement similaire ne se retrouve pas chez le composite NZFO-PZT. Il est donc clair que la perméabilité initiale ne suffit pas à elle seule pour décrire la qualité d'un couplage ME. On va donc s'intéresser à un facteur plus général.

3.5.2.3 Couplage Magnétomécanique

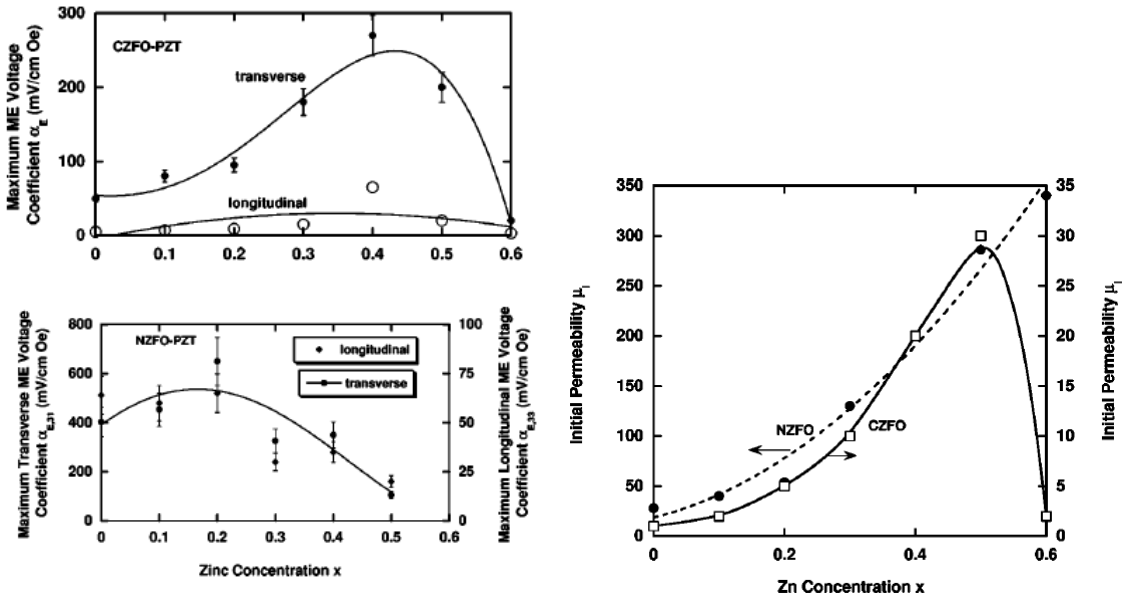
Le couplage magnétomécanique traduit la capacité qu'a un matériau à convertir une énergie magnétique en une énergie mécanique. On donne le couplage magnétomécanique k_m par la formule suivante :

$$k_m = \left(\frac{\lambda' \mu_S}{E}\right)^{1/2} \tag{3.9}$$

avec $\lambda' = \dfrac{dT}{dB}$ la constante de magnétostriction dynamique et μ_S la perméabilité à déformation constante, paramètres étant respectivement analogues à $q = (q_{11} + q_{12})$ et μ_i, et E est le module d'Young.

La figure 3.13 compare le maximum du coefficient α_{31} avec le produit $\mu_i q$ en fonction du taux de zinc x. Chacun augmente puis diminue avec, pour les deux types de composition, un maximum arrivant à peu près au même taux de Zinc.

Des matériaux tels que le Terfenol-D donnent de très bons résultats lorsqu'ils sont utilisés dans des composites ME. En effet les alliages de Fer-terres rares atteignent des valeurs de ma-



(a) (b)

FIGURE 3.12 – (a) Évolution du maximum du coefficient ME pour des composites de NZFO/PZT et CZFO/PZT en fonction du taux de Zinc. (b) Perméabilité initiale en fonction du taux de Zinc. Rasmussen *et al.*

gnétostriction très importantes (>1000ppm), ainsi que des coefficients piézomagnétiques élevés (d≈ 10^{-8}m/A pour un champ de polarisation optimum). Malgré les effets ME géants obtenus, l'utilisation de Terfenol-D n'est pas adéquate pour plusieurs raisons : (i) il ne peut pas être co-fritté avec des matériaux piézoélectriques, (ii) c'est un matériau très fragile qui ne peut être usiné facilement, (iii) sa haute conductivité électrique limite son utilisation à faible fréquence à cause des pertes par courant de Foucault, (iv) le terbium et le dysprosium sont des éléments rares et onéreux.

Par contre, les ferrites de Nickel qu'on substitue par du Cobalt donnent des résultats très intéressants. En effet elles peuvent disposer d'un coefficient de couplage magnétomécanique élevé (0.37)[39].

3.5.2.4 Influence de la substitution du Zinc sur l'effet ME dans des ferrites de Cobalt et Nickel

On peut voir à travers les précédents graphiques l'influence du zinc sur l'effet ME. Cette influence se fait plus ressentir sur la composition de ferrite de Cobalt que sur celle du ferrite de Nickel. Cependant pour les deux on peut voir une nette amélioration générale du couplage ME avec l'augmentation du Zinc. Cette amélioration est attribuée à une diminution de l'anisotropie de champ ainsi qu'à une augmentation de la perméabilité à déformation constante des ferrites, induisant un meilleur couplage magnétomécanique dans les composites.

3.6 Applications des composites ME

Les composites ME massifs présentent des effets suffisamment importants pour pouvoir prétendre à des applications industrielles. Des applications technologiques telles que des capteurs de champ magnétique, des transducteurs, des filtres, oscillateurs, dispositif de mémoire (...) , sont envisagées. Nous ne verrons ici qu'un bref aperçu des applications possibles.

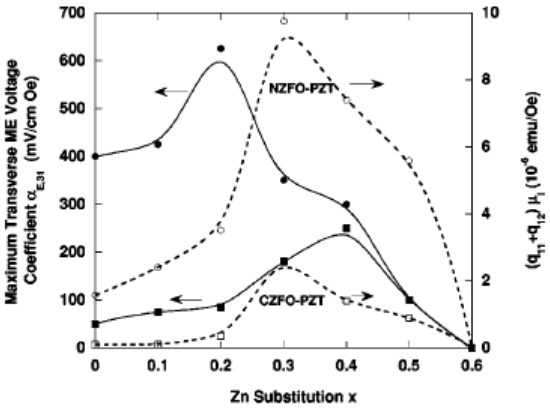


FIGURE 3.13 – Comparaison entre le maximum du coefficient ME et le produit $\mu_i q$ en fonction du taux de Zn. Rasmussen *et al.*

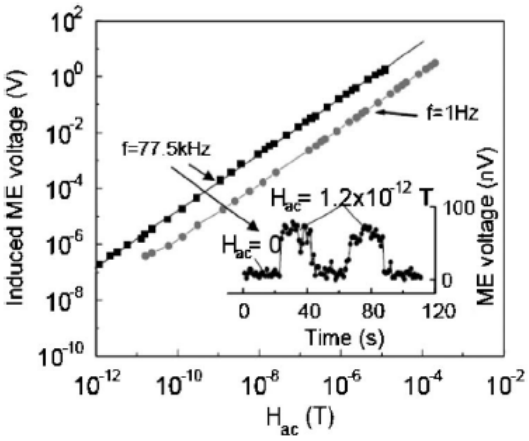


FIGURE 3.14 – Tension ME à différentes fréquences en fonction du champ AC d'excitation pour un tricouche PMN-PT/Terfenol-D. Dong *et al.*

3.6.1 Capteurs

L'effet ME direct est la modification de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique. Ce dernier a deux composantes distinctes, une continue DC (dite de polarisation), une alternative AC d'amplitude bien plus faible que la première (dite d'excitation). Par conséquent, le composite ME peut être utilisé pour détecter des champs AC ou DC.

3.6.1.1 Capteurs de champ magnétique AC

En fixant un champ de polarisation DC, on peut observer les variations d'un champ AC. La figure 3.14 montre, pour une structure en tricouche PMN-PT/Terfenol-D, la réponse de la tension ME en fonction de H_{AC}, pour deux fréquences différentes d'excitation. On observe une réponse linéaire sur une gamme de champ relativement importante de $10^{-11} < H_{AC} < 10^{-3}$ [40]. On voit à travers cette figure qu'il est possible d'améliorer la sensibilité en jouant sur la fréquence d'excitation, en particulier en excitant le composite à la fréquence de résonance.

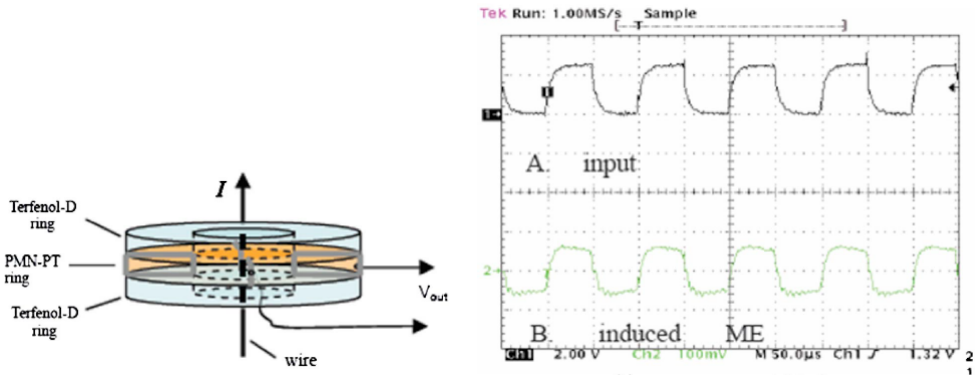
Un des problèmes des capteurs de champ AC est la fréquence basse de coupure. Elle peut être améliorée en jouant sur la structure du composite, et en particulier sur l'orientation relative de la polarisation des phases piézoélectriques[41]. Il est aussi possible d'utiliser un dispositif d'amplification de la tension ME permettant la détection d'un signal jusqu'à $10^{-2}Hz$[42].

3.6.1.2 Capteur de champ magnétique DC

En utilisant une variation fixée du champ alternatif, il est possible de détecter des faibles variations du champ magnétique de polarisation[43]. Une sensibilité allant jusqu'à $10^{-7}T$ peut être atteinte en fonctionnant à la résonance.

3.6.1.3 Capteur de courant

Les composites ME peuvent aussi être utilisés en tant que capteurs de courant électrique. Un fil traversé par un courant va générer un champ radial. Une structure de composite ME en forme d'anneau, voyant un fil passer au milieu de son trou, est alors tout indiquée pour détecter ce genre de champ. Dong *et al* ont proposé un capteur en forme quasi annulaire ME à base de Terfenol-D/PZN-PT dont on peut voir certains résultats sur la figure 3.15 [44]. La figure de droite montre le courant d'entrée (en haut), et la réponse en tension ME (en bas).

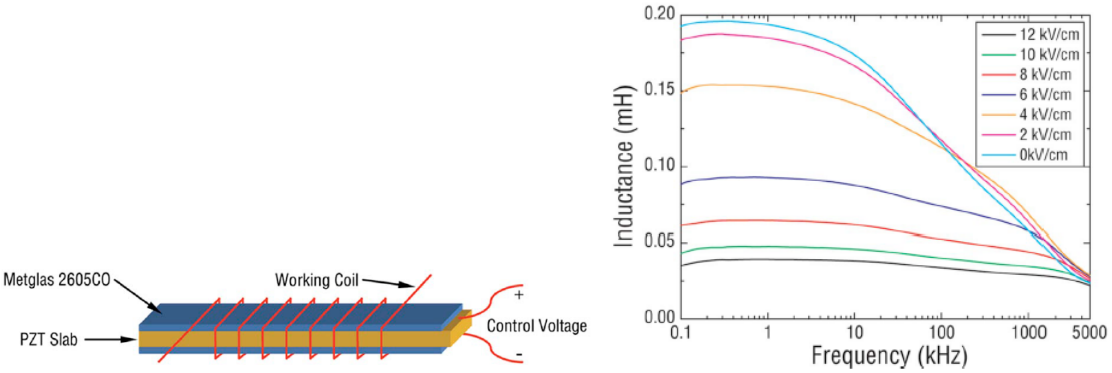


(a) Capteur de courant en forme d'anneau (b) Détection d'un courant carré

FIGURE 3.15 – (a)Exemple de géométrie annulaire d'un capteur de courant, (b) Visualisation du courant (à détecter) et de la tension ME pour un signal carré. Dong *et al*.

3.6.2 Dispositif Ajustable

L'effet ME indirect est la modification de l'aimantation avec l'application d'un champ électrique. Il est donc possible de modifier les propriétés magnétiques d'un matériau sous un contrôle électrique. Lou *et al* [45] ont conçu une inductance variable à l'aide de ruban amorphe Metglas et de PZT. La figure 3.16 (a) montre le dispositif composé de trois couches, deux de matériau amorphe entourant le PZT. L'ensemble est ensuite bobiné. L'application d'une tension sur le PZT va modifier la perméabilité des parties magnétiques, et donc modifier l'inductance. On observe sur la partie droite de la figure la variation de l'inductance en fonction de la fréquence pour différents niveau du champ électrique appliqué.



(a) Schéma du dispositif

(b) Modification de l'inductance par un champ électrique

FIGURE 3.16 – Inductance variable contrôlée électriquement. Lou *et al.*

Deuxième partie

Matériaux pour les Composites Magnétoélectriques

Chapitre 4

Matériaux pour l'effet Magnétoélectrique direct

Dans ce chapitre nous allons voir quels sont les matériaux intéressants à utiliser pour obtenir un couplage ME direct. Pour cela dans un premier temps nous allons expliquer la méthode de caractérisation de l'effet magnétoélectrique direct. Puis nous établirons un modèle pour un composite ME structuré en bicouche. En effet les plus forts coefficients ME, présentés à travers la littérature, dans les composites 2-2 nous ont poussé à nous intéresser principalement à de telles structures. Ce modèle nous permettra d'identifier les propriétés importantes des matériaux, qui conduiront à des effets ME de fortes intensités. Il n'est évidement pas adapté à la connectivité (0-3), mais pourra donner les tendances générales. Dans un deuxième temps, une fois les matériaux magnétostrictifs et piézoélectriques sélectionnés nous verrons comment les obtenir.

4.1 Mesure de l'effet Magnétoélectrique

4.1.1 Principe de la mesure et objectif

L'effet ME direct consiste en une modification de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique appliqué. L'objectif est donc de mesurer, pour un certain point de fonctionnement, cette variation de la polarisation pour une certaine variation du champ magnétique.

Le principe de la mesure de l'effet ME direct est le suivant. On impose un champ continu DC permettant ainsi de définir un point de polarisation du matériau magnétique. On y ajoute un champ alternatif AC H_{AC} connu, venant alors exciter le matériau magnétostrictif et ainsi obtenir une déformation de ce dernier. En connaissant l'épaisseur du matériau piézoélectrique e_p, la mesure de la tension aux bornes de ce dernier V_{ME} suffit à connaitre les variations de sa polarisation. Le coefficient ME est donné par le calcul suivant :

$$\alpha = \frac{V_{ME}}{e_p \cdot H_{AC}} \tag{4.1}$$

L'objectif, dans le cadre de l'obtention d'un fort effet ME direct, est d'avoir la tension ME la plus importante pour un champ magnétique externe appliqué donné.

4.1.2 Dispositif utilisé

Afin de mesurer le coefficient magnétoélectrique dans les composites, on peut utiliser le dispositif décrit sur la figure en dessous. Il a été optimisé par Grossinger *et al* [46]. Il est constitué des éléments suivants :

— Un électroaimant imposant un champ extérieur continue DC réglable
— Une alimentation de puissance alimentant les électroaimants
— Une paire de bobine de Helmholtz imposant un champ extérieur AC
— Un générateur de signal sinusoïdal

— Un amplificateur audio amplifiant le signal émis du générateur et alimentant la paire de bobine de Helmholtz
— Un amplificateur lock-in mesurant la tension magnétoélectrique, synchronisé sur le signal source du générateur
— Une sonde à effet Hall pour mesurer le champ magnétique imposé
— Une bobine pour mesurer H_{AC} (grâce à la tension induite)

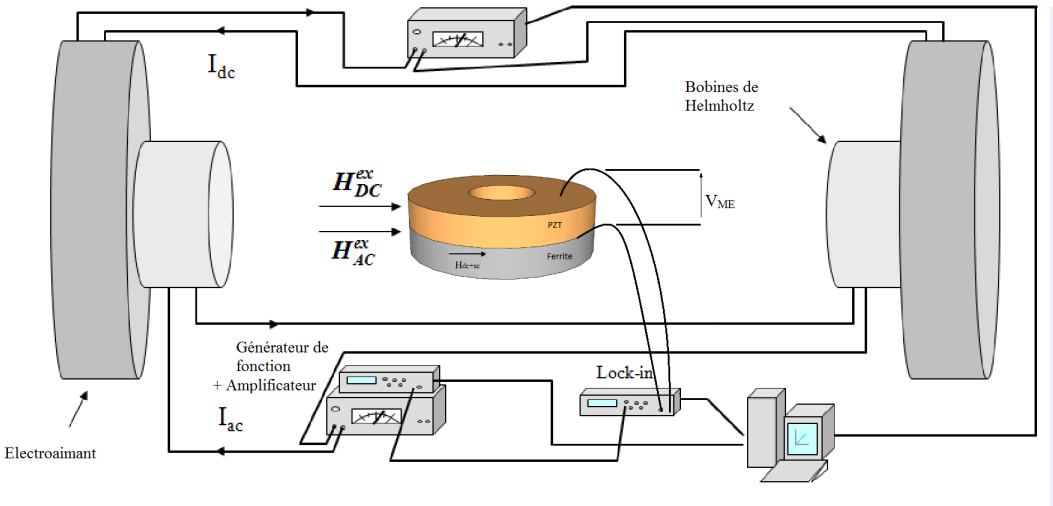


FIGURE 4.1 – Dispostif de mesure de l'effet magnétoélectrique, la tension magnétoélectrique est la tension V_{ME} prise aux bornes du piézoélectrique.

Un champ magnétique continu est appliqué par le biais des électroaimants, permettant ainsi de définir un point de polarisation du matériau. On ajoute un champ alternatif via deux bobines de Helmotz. On connecte directement la tension issue de l'échantillon à l'entrée de haute impédance du lock-in (100 MΩ). Le principe de l'amplificateur lock-in est basé sur une démodulation synchrone.

4.1.3 Mesure de la courbe caractéristique $\alpha(H_{DC})$

La principale manière de caractériser un matériau ME est d'obtenir sa courbe $\alpha(H_{DC})$. La mesure du coefficient ME est faite pour chaque point de polarisation H^A_{DC}, avec une faible amplitude du champ alternatif H^A(1mT, 80 Hz). L'indice supérieur A fait référence au champ Appliqué. Une faible fréquence a été utilisée de manière à être loin de la fréquence de résonance mécanique de l'échantillon ME. On peut donc considérer que l'excitation des échantillons ME est quasi statique. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante.

Lorsque les champs magnétiques extérieurs sont perpendiculaires à la direction de polarisation du PZT, on mesure l'effet transversal (voir figure 4.3) ;

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H^A_1} \tag{4.2}$$

avec E_3 le champ électrique à l'intérieur du PZT, et H^A_1 le champ AC externe appliqué dans la direction (1). Lorsque les champs AC et DC sont parallèles à la polarisation électrique, on mesure l'effet ME longitudinal :

$$\alpha_{33} = \frac{E_3}{H^A_3} \tag{4.3}$$

avec H^A_3 le champ AC externe appliqué dans la direction (3).

Remarque importante : il est primordiale de rappeler ici que le coefficient magnétoélectrique est, par cette méthode de mesure, normalisé par le champ magnétique **externe**.

4.2 Modèle d'un composite ME en bicouche et étude théorique

Afin de comprendre le comportement d'un composite ME en couches nous avons développé un modèle à deux dimensions en mode quasi-statique. Pour cela considérons un composite constitué d'un piézoélectrique et d'un magnétostrictif en bicouche. L'interface du bicouche est dans le plan (1,2) et le couplage mécanique a été considéré comme parfait entre les phases. On considérera les influences mécaniques externes comme négligeables. La direction de la polarisation électrique coïncide avec la direction d'axe (3). On s'intéressera particulièrement aux couplages longitudinal et transversal. Le couplage transversal fait référence au cas où la polarisation magnétique continue DC et l'excitation alternative AC sont toutes deux appliquée dans la direction (1). Le couplage longitudinal renvoi au cas où polarisation électrique et excitation magnétique sont dans la direction (3).

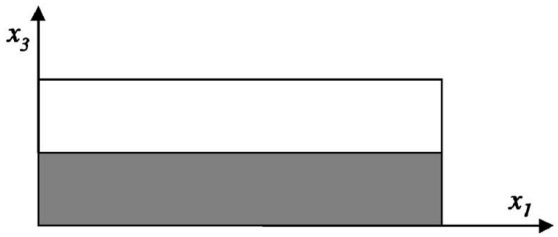


FIGURE 4.2 – Schéma d'un bicouche (coupe transversale).

4.2.1 Couplage transverse

Les effets piézoélectriques direct et inverse sont décrits par les équations suivantes :

$$S_\alpha^e = s_{\alpha\beta}^E T_\beta^e + d_{i\alpha}^e E_i \tag{4.4}$$

$$D_i = \varepsilon_{ij}^T E_j + d_{i\alpha}^e T_\alpha \tag{4.5}$$

Où pour la phase piézoélectrique ; S_α^e et T_β^e, sont les composantes des tenseurs de déformations et de contraintes, E_i et D_i sont les composantes des tenseurs de champ et d'induction électrique, et $s_{\alpha\beta}^E, d_{i\alpha}^e, \varepsilon_{ij}^T$ sont respectivement les composantes des tenseurs de souplesse mécanique à champ constant, des coefficients piézoélectriques, ainsi que de la permittivité à contrainte constante.

De la même manière on peut décrire le comportement piézomagnétique du ferrite magnétostrictif par les équations suivantes :

$$S_\alpha^m = s_{\alpha\beta}^H T_\beta^m + d_{i\alpha}^m H_i \tag{4.6}$$

$$B_i = \mu_{ij}^T H_j + d_{i\alpha}^m T_\alpha \tag{4.7}$$

Où pour la phase magnétique : S_α^m et T_β^m, sont les composantes des tenseurs de déformations et contraintes, B_i et H_i sont les composantes des tenseurs d'induction et champ magnétique, et $s_{\alpha\beta}^H, d_{i\alpha}^m, \mu_{ij}^T$ sont respectivement les composantes des tenseurs de souplesse mécanique à champ constant, des coefficients piézomagnétiques, ainsi que de la perméabilité à contrainte constante.

Dans une configuration de composite en bicouche dont l'interface correspond au plan (1-2), on ne considère que les déformations dans ce plan. Par conséquent on ne tiendra compte que des composantes de tenseurs suivantes $T_1^e, T_1^m, T_2^e, T_2^m, S_1^e, S_1^m, S_2^e$, et S_2^m. Le champ électrique n'est produit que selon la direction (3), donc E_i et D_i sont réduits à E_3 et D_3. Enfin, on considère qu'aucun courant ne passe d'une électrode à l'autre, soit, que l'on se trouve en circuit électrique ouvert, donc $D_3 = 0$. Par conséquent les équations pour la partie électrique précédentes sont

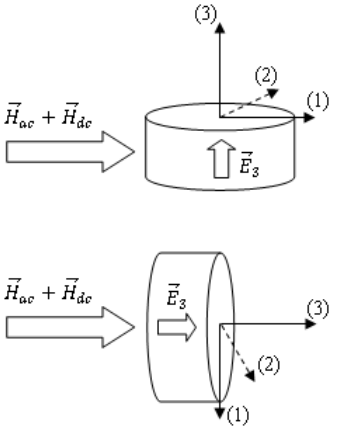


FIGURE 4.3 – Schéma du couplage transversal (haut) et longitudinal (bas)

réduites à ;

$$S_1^e = s_{11}^E T_1^e + s_{12}^E T_2^e + d_{31}^e E_3 \tag{4.8}$$
$$S_2^e = s_{12}^E T_2^e + s_{22}^E T_2^e + d_{31}^e E_3 \tag{4.9}$$
$$D_3 = d_{31}^e T_1^e + d_{31} T_2^e + \varepsilon_{33}^T E_3 = 0 \tag{4.10}$$

De même pour la partie magnétique, si les champs magnétiques de polarisation et d'excitation sont appliqués suivant la direction (1) on obtient ;

$$S_1^m = s_{11}^H T_1^m + s_{12}^H T_2^m + d_{11}^e H_1 \tag{4.11}$$
$$S_2^m = s_{12}^H T_1^m + s_{22}^H T_2^m + d_{11}^e H_1 \tag{4.12}$$

A l'équilibre, les forces dans le ferrite s'équilibrent avec celles dans la partie piézoélectrique si l'on suppose que la colle transmets parfaitement les efforts. On a donc les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} T_1^m &= -\gamma T_1^e \\ T_2^m &= -\gamma T_2^e \end{aligned} \tag{4.13}$$

avec $\gamma = v_e/v_m$, où v_e et v_m sont respectivement les fractions volumiques de la phase piézoélectrique et de la phase magnétique. En supposant un couplage idéal à l'interface, ferrite et diélectrique subissent les mêmes déformations, ainsi S_1^m est égale à S_1^e d'une part, et S_2^e est égale à S_2^m d'autre part. On obtient alors dans un premier temps avec les équations (4.8) et (4.11) et la relation (4.13) :

$$\begin{aligned} (1.5) = (1.8) \Rightarrow s_{11}^E T_1^e + s_{12}^E T_2^e + d_{31}^e E_3 &= s_{11}^H T_1^m + s_{12}^H T_2^m + d_{31}^e H_1 \\ \Rightarrow (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) T_1^e + (s_{12}^E + \gamma s_{21}^H) T_2^e &= d_{11}^e H_1 - d_{31}^e E_3 \end{aligned} \tag{4.14}$$

De la même manière on obtient avec les équations (4.9) et (4.12) et les relations (4.13) ;

$$(s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) T_1^e + (s_{22}^E + \gamma s_{22}^H) T_2^e = d_{12}^e H_1 - d_{31}^e E_3 \tag{4.15}$$

En sommant les équations (4.14) et (4.15) on obtient :

$$[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)](T_1^e + T_2^e) = (d_{12}^m + d_{11}^m).H_1 - 2d_{31}^e E_3 \tag{4.16}$$

L'équation (4.10) nous permet d'obtenir le champ électrique à l'intérieur du PZT en fonction des contraintes ;

$$E_3 = -\frac{d_{31}^e}{\varepsilon_{33}^T}(T_1^e + T_2^e) \tag{4.17}$$

Finalement, la combinaison des équations (4.15) et (4.16) nous permet d'obtenir l'expression du champ électrique E_3 en fonction du champ magnétique interne H_1 :

$$E_3 = -\frac{d_{31}^e(d_{12}^m + d_{11}^m)}{\epsilon_{33}^T[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \cdot H_1 \tag{4.18}$$

Cette formule est semblable à celle donnée par d'autres auteurs [31]. Mais on notera que dans l'équation (4.18), le champ électrique induit est en fonction du champ magnétique interne.

4.2.2 Couplage longitudinal

Dans cette configurations, les équations (4.9), (4.10) et (4.11) restent inchangées pour le comportement du matériau piézoélectrique. En revanche pour les équations (4.12) et (4.13), la direction du champ magnétique interne doit être modifiée de la direction (1) à la direction (3), ainsi :

$$S_1^m = s_{11}^H T_1^m + s_{12}^H T_2^m + d_{31}^e H_3 \tag{4.19}$$

$$S_2^m = s_{12}^H T_1^m + s_{22}^H T_2^m + d_{31}^e H_3 \tag{4.20}$$

On peut donc facilement déduire de l'équation (4.18) la formule liant le champ électrique E_3 et le champ magnétique AC interne H_3 :

$$E_3 = -\frac{d_{31}^e(2d_{31}^m)}{\varepsilon_{33}^T[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \cdot H_3 \tag{4.21}$$

Il est cependant important de noter que dans une structure asymétrique en bicouche des contraintes de flexion existent, elles entraînent une diminution du niveau de contraintes d'étirement. Ce modèle ne prend pas en compte ce phénomène de flexion et donc par conséquent peut avoir tendance à surestimer la réponse ME d'un bicouche. Néanmoins, ce modèle donne la tendance générale de l'influence des paramètres mécaniques, piézomagnétiques et piézoélectriques.

4.2.3 Effet du champ démagnétisant

La réponse ME est expérimentalement mesurée en appliquant un champ continue DC externe (par des électroaimants) et un champ alternatif AC externe (par des bobines de Helmholtz, $B_{AC} = 1mT$). On peut mesurer l'amplitude du champ AC par l'intermédiaire d'une sonde à effet hall ou bien par une bobine de mesure. Par conséquent, on représente l'évolution du coefficient ME en fonction du champ magnétique appliqué H^A.

De manière à comparer les valeurs expérimentales et théoriques, il nous faut exprimer les équations (4.18) et (4.21) en fonction du champ externe appliqué H^A. Le champ démagnétisant $\overrightarrow{H^D}$ créé par l'échantillon est opposé au champ AC extérieur produit par les bobines de Helmholtz. Ainsi le champ intérieur se trouve être plus faible que celui extérieur. Au sein du matériau magnétique, le champ magnétique interne $\overrightarrow{H}$ en moyenne sur l'ensemble du volume est :

$$\overrightarrow{H} = \overrightarrow{H^A} + \overrightarrow{H^D} = \overrightarrow{H^A} - N \cdot \delta\overrightarrow{M} \tag{4.22}$$

N est le coefficient de champ démagnétisant ($0 \leq N \leq 1$), et $\delta\overrightarrow{M}$ est la variation de l'aimantation produite par le champ alternatif AC. Cette variation d'aimantation est relié au champ intérieur par la relation suivante ;

$$\delta\overrightarrow{M} = \chi\overrightarrow{H} \tag{4.23}$$

avec χ la susceptibilité magnétique réversible (à contrainte constante). Le champ AC interne a pour expression :

$$\overrightarrow{H} = \frac{1}{1 + N \cdot \chi}\overrightarrow{H^A} \tag{4.24}$$

On notera que χ peut être considéré comme constant si l'on considère que $\delta M \ll M_s$, et presque indépendant de H_{DC} si $H_{DC} < M_s$.

De la même manière que précédemment, le champ continu interne est diminué par les effets démagnétisant. Il est donné par :

$$\overrightarrow{H_{DC}} = \frac{1}{1 + N_{\cdot} \cdot \chi_{DC}} \overrightarrow{H_{DC}^{A}} \tag{4.25}$$

avec $\chi_{DC} = M/H_{DC}$ la suscéptibilité magnétique statique (à contrainte constante).

On peut maintenant exprimer les équations (1.18) et (1.21) non plus avec le champ interne, mais avec le champ appliqué. On obtient alors,

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H_1^A} = -\frac{d_{31}^e(d_{12}^m + d_{11}^m)}{\epsilon_{33}^T[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \times \frac{1}{1 + N_r\chi} \tag{4.26}$$

$$\alpha_{33} = \frac{E_3}{H_3^A} = -\frac{d_{31}^e(2d_{31}^m)}{\varepsilon_{33}^T[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \times \frac{1}{1 + N_z\chi} \tag{4.27}$$

Les coefficients N_r et N_z renvoient respectivement aux coefficients de champ démagnétisant radial et axial.

4.2.4 Qualités requises pour un matériau magnétique

Le modèle établit ici n'est évidemment pas parfait car nous y avons supposé un couplage idéal et donc une homogénéité des déformations. De plus, il n'est pas adapté à la géométrie (0-3). Cependant, il permet de tracer des tendances générales.

Si l'on se base sur les équations (4.26) et (4.27), les propriétés d'un matériau piézomagnétique permettant d'obtenir un fort effet ME ont théoriquement : (i) une faible susceptibilité réversible permettant un champ interne important, (ii) un coefficient piézomagnétique d important, et (iii) des coefficients de souplesse mécanique s_{11}^H et s_{12}^H faibles. Cela revient à maximiser le rapport suivant : $\frac{d}{s^H\chi}$. Ce ratio est semblable au facteur de couplage magnétomécanique $k = \frac{d}{\sqrt{s^H\mu}}$ (avec $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ la perméabilité absolue)[47].

On revient alors à ce qui a été dit précédemment dans l'état de l'art, les matériaux magnétiques adéquats pour des applications magnétoélectriques sont ceux ayant **un important couplage piézomagnétique**. Il faut aussi qu'ils **minimisent leur susceptibilité**, ainsi que leur **souplesse mécanique**.

Il n'existe pas *a priori* de matériaux commerciaux présentant ces caractéristiques. C'est donc pour cela que nous avons décidé de les fabriquer.

4.2.4.1 Choix des matériaux et de leurs caractéristiques

On compte parmi les matériaux potentiels, les ferrites habituellement utilisées dans les applications de transducteur ultrasonique, en particuliers les ferrites de Nickel-Cobalt.

Afin d'obtenir un effet magnétoélectrique important, nous nous sommes orientés vers une composition ayant un fort coefficient magnétomécanique. Ferebee *et al* [39] ont montré que les ferrites de Nickel-Cobalt ont cette propriété, et plus particulièrement qu'un ratio $Ni_{0.973}Co_{0.027}$ permettait de le maximiser.

En conservant le ratio Nickel-Coblat, nous avons fait varier la teneur global en Zinc. Dans une publication évoquée précédemment, Srinivasan *et al* [38] montrent que le coefficient ME peut être amélioré en optimisant le taux de Zinc.

De manière à minimiser la susceptibilité de ces matériaux, il faut minimiser la taille de grains ($<1\mu$m) pour obtenir des cristallites monodomaines. Enfin pour minimiser leur souplesse, il faut augmenter leur densité. Nous allons voir par la suite comment le processus de fabrication retenu a permis d'obtenir ces caractéristiques.

4.3 Synthèse des matériaux par frittage au Spark Plasma Sintering

La méthode de synthèse des ferrites, qui a été utilisée au cours de cette thèse, est appelée frittage flash. Elle se fait par le biais du SPS (Spark Plasma Sintering) et est dite non conventionnelle. Elle a été sélectionnée car elle permet d'obtenir les caractéristiques de matériaux nécessaires à l'obtention d'un effet ME important (bonne densification et grain de petite taille). Mais avant de rentrer dans les détails de cette dernière, intéressons nous rapidement à la technique de frittage conventionnelle. Pour cela nous commencerons par voir une étape préalable nécessaire à l'obtention de la phase, dite calcination.

4.3.1 Formation préalable de la phase par calcination

Il est possible d'effectuer un frittage dit réactif. On forme alors la phase ferrite au moment même du frittage. Il est aussi possible d'effectuer un frittage non réactif. Pour cela il faut passer par une étape de calcination.

Le but de cette opération est de transformer un mélange de poudre en un matériau de composition définie et de structure cristallisée. Pour cela on place la poudre dans un creuset que l'on introduit dans un four et que l'on soumet à un cycle thermique sous oxygène. Les poudres vont alors réagir et former la phase recherchée grâce à des phénomènes de diffusion en phase solide. Cette calcination est réalisée dans un four programmable dont on peut gérer aussi bien la température, que la vitesse de montée en température et la rampe de refroidissement.

4.3.2 Frittage conventionnel

Le frittage est un processus d'obtention d'un corps dur et plus ou moins dense en chauffant une poudre préalablement mise en forme par compactage.

Le frittage classique consiste en deux étapes. La première est une opération de mise en forme de la poudre ; le compactage de poudres, mises dans un moule, à l'aide d'une presse. La pression exercée peut alors se faire de manières bien différentes : uniaxiale ou isostatique, par laminage, par compression, par impulsion...

La densité obtenue dépend de la composition chimique des poudres et, évidement, de la pression appliquée. Dans le cas de mélange à base de fer, la porosité résiduelle est rarement inférieure à 7%.

La deuxième opération consiste à chauffer la poudre compactée, alors les liens entres particules se créeront. La force directrice du frittage est la réduction de l'énergie de surface associée à la poudre. L'énergie de surface par unité de volume est inversement proportionnelle au diamètre de la particule. Ainsi, plus une particule sera petite plus son énergie de surface sera élevée et plus le frittage sera rapide. Le lien entre les particules intervient par la formation de ponts là où elles sont en contact (voir figure 4.4).

Le changement structurel qui intervient lors de la croissance de ces ponts dépend de mécanismes de transports tel que la diffusion. La diffusion est thermiquement activée, c'est à dire qu'une énergie spécifique est nécessaire afin de mettre en mouvement les atomes. Par le chauffage de la poudre compactée, on va alors faciliter le mouvement des atomes. La porosité des pièces, restant après la compression, va diminuer. Les trous deviendront sphériques, diminuerons ensuite de volume, puis éventuellement disparaitront. La température de chauffage est suffisamment importante pour induire une diffusion, mais bien en dessous du point de fusion des principaux composants frittés.

4.3.3 Frittage par Spark Plasma Sintering ou frittage flash

Le nom français de ce procédé de frittage illustre le principal intérêt que l'on trouve à cette méthode : sa rapidité à mettre en forme des matériaux. Son principe est le suivant. On introduit le mélange de poudre à fritter dans une enceinte constituée d'une chemise et de pistons en graphite

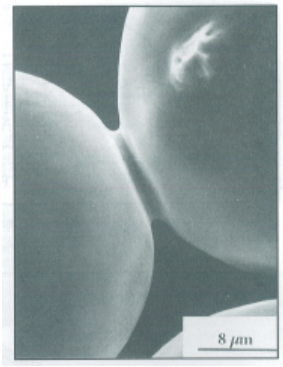


FIGURE 4.4 – Image par microscopie électronique à balayage de la formation d'un pont due au frittage de sphères de nickel (33 μm de diamètre) fritté à 1030°C pendant 30 mn dans le vide. Photo tirée de *Powder mettallurgy science* de Randall M. German [48].

(figure 4.5). Ces derniers vont appliquer une pression uniaxiale sur la poudre. Les matériaux de l'enceinte peuvent aussi être en acier ou en carbure très dur. Nous avons privilégié l'utilisation du graphite car il permet des montées en température plus élevées (2000°C pour le graphite contre 500°C à 700°C max pour les autres), ainsi que des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. Le frittage peut se réaliser sous différents types d'atmosphère ; neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène), voire oxydante (pour cela il ne faudra pas utiliser de chemise en graphite).

Dans le frittage classique, la source de chaleur est externe. Dans le cas du frittage flash, c'est le passage d'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes qui va apporter l'énergie nécessaire au frittage. Le courant va passer dans la chemise et, en fonction des cas, aussi dans l'échantillon. Les vitesses de chauffage atteintes peuvent être très élevées (jusqu'à 600°C/min et plus). Cette technique permet d'obtenir des objets frittés d'un très grande compacité pour des températures de frittage plus faibles (quelques centaines de degrés en moins) et surtout pour des temps de frittage bien plus courts (quelques minutes contre quelques heures) qu'avec des méthodes conventionnelles. Ces capacités de frittage sont attribuées, d'après les inventeurs de cette méthode, à la production d'un arc ou bien d'une décharge plasma entre les grains de particules (d'où le nom du processus)[49].

Une application possible du frittage flash réside dans sa rapidité de synthèse des matériaux ; l'assemblage de matériaux. Du fait de l'extrême rapidité du frittage, l'interdiffusion ou la réaction entre deux matériaux adjacents sera limitée. Ainsi des matériaux à gradients stratifié ont pu être conçus[50].

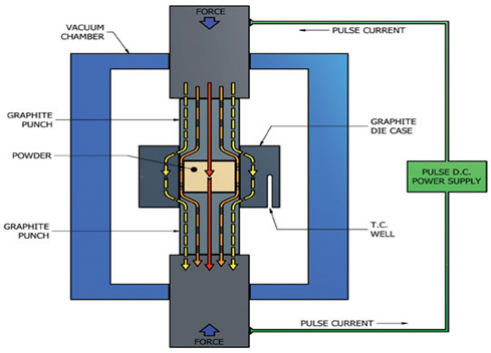


FIGURE 4.5 – Schéma de l'enceinte de frittage composée de la chemise et des pistons, ainsi que de la circulation du courant à travers l'ensemble.

4.3.4 Intérêt du frittage par SPS dans la fabrication de composite ME

L'utilisation du SPS pour la fabrication de composite ME n'est pas très répandue. Cependant, son potentiel d'utilisation semble important à la vue de son faible temps de mise en œuvre. C'est ce qui a principalement guidé notre choix de méthode.

En effet, il permet de minimiser la taille de grain des ferrite, qui va croissante avec la durée du frittage. Le SPS est d'autant plus indiquer qu'il permet d'effectuer un frittage dit **réactif**. Un maintien à une température donnée permet de former la phase du matériau à partir du mélange d'oxydes précurseurs. Le SPS évite donc la phase de chamotage utilisée dans le frittage conventionnel, qui augmente la taille de grain.

D'autre part, le faible temps de mise en œuvre permet d'éviter les problèmes de diffusion, et donc d'améliorer le cofrittage. Enfin, les matériaux produits par SPS présentent une forte densité, ce qui induit une souplesse mécanique plus faible.

4.3.5 Mise en œuvre du frittage par SPS

4.3.5.1 Mise en place de la poudre dans le SPS

Comme dit dans la partie introductive, le procédé Spark Plasma Sintering (nommé SPS) consiste à introduire la poudre à fritter dans un moule en carbone. Pour cela nous insérions 1 gramme du mélange de poudre d'oxydes précurseurs dans le moule de diamètre intérieur 10 mm. La poudre est séparée du moule par une feuille de carbone en Papyex, afin d'en faciliter l'extraction. Ce moule est refermé par deux pistons, eux mêmes en carbone, qui vont être traversés par des pulses de courant en même temps qu'ils appliqueront une pression uniaxiale sur la poudre.

L'ensemble des frittages réalisés a été fait sous une atmosphère d'Argon. La régulation en température du SPS était réalisée à l'aide d'une sonde de température introduite dans un orifice latéral du moule (voir Fig 4.6).

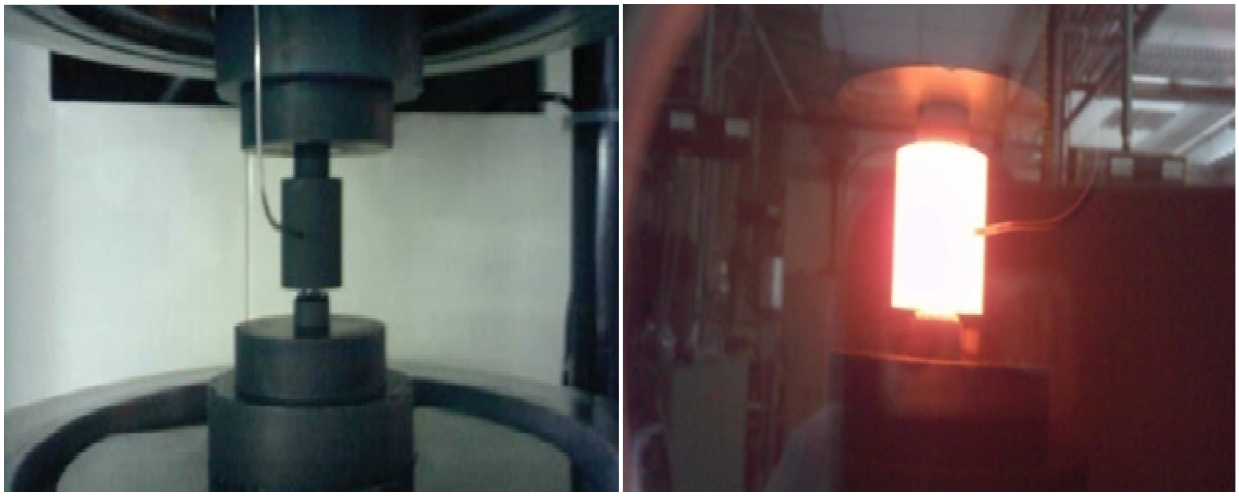


FIGURE 4.6 – Photos du moule de carbone contenant la poudre de ferrite, avant (à gauche) et pendant (à droite) le frittage.

4.3.5.2 Profil en température du frittage au SPS

Le frittage majoritairement réalisé ici est dit réactif. En effet, au cours du frittage on vient ajouter une phase de maintient à une température T_1 donnée, afin de former la phase cristalline (spinelle ici) du ferrite. Une deuxième phase de maintient à une température T_2 supérieure à la première, permet elle le frittage à proprement parler.

On montre dans la figure 4.7 un profil type de frittage. On peut y observer l'évolution de la température en fonction du temps (en rouge), ainsi que l'évolution de la dérivée de déplacement relatif (en vert). Cette dernière mesure la vitesse de retrait de la poudre au cours du frittage.

Les pics de cette courbe (sauf le premier) correspondent à des modifications structurelles de la phase ; le 2eme pic est la formation de la phase et le 3eme pic est le frittage de la poudre. Le premier pic correspond à la montée en pression (non représentée ici) exercée par les pistons.

A titre indicatif, dans cette thèse la grande majorité des phases magnétiques produites dans un but de produire l'effet ME direct ont subi le même profil en température. Une phase de réaction à 600°C pendant 5 min puis une phase de frittage à 850°C pendant 3 min, le tout sous une contrainte de 100 MPa.

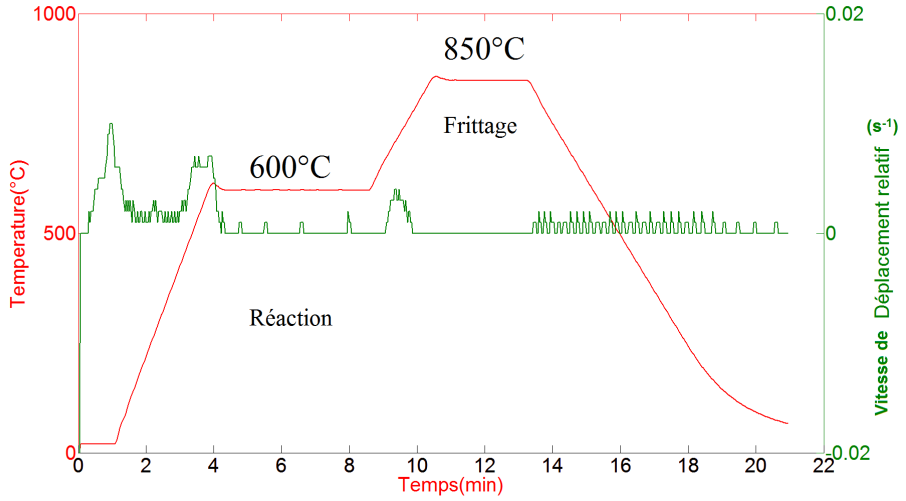


FIGURE 4.7 – Exemple d'un profil de frittage au SPS d'un ferrite $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_3$. L'évolution de la température (en rouge) consiste en une montée, deux paliers de maintien pour la réaction et pour le frittage, puis une descente. La vitesse de déplacement relatif (en vert) nous indique l'évolution structurelle de la poudre et sa densification.

4.3.5.3 Détermination des températures de frittage

On peut difficilement connaitre a priori les températures de réaction et de frittage pour une composition donnée car beaucoup de facteurs rentrent en compte. On peut citer les suivants : composition chimique, taille de grain, pression, ...

Une manière de palier à ce problème est de réaliser, pour une composition donnée, une rampe de test. Cela consiste à observer l'évolution de la vitesse de déplacement relative, et plus particulièrement ses pics, en fonction de la température. Pour cela on impose une rampe de température jusqu'à une température élevée (900 à 1200 °C) pour une pression fixée. Puis on observe pour quelles températures les pics principaux de la vitesse de déplacement se produisent. La température associée au 2eme pic nous indique la température de réaction, et la température associée au 3eme nous donne la température de frittage (Figure 4.8).

On précisera que la rampe de test ne fait pas forcement apparaître à chaque fois deux pics distincts entre la réaction et le frittage. Dans ce cas nous décidions d'effectuer la phase de réaction à la température correspondant au maximum du pic de la dérivée du déplacement, et la phase de frittage à la température correspondant à la fin du pic.

Le premier pic correspond à la mise sous pression de la poudre. Il est donc normal d'y voir un premier retrait de la poudre. Il ne faudra cependant pas en prendre compte dans la distinction des températures de frittage. En effet la mise sous pression se fait à température ambiante, juste avant de commencer la montée en température.

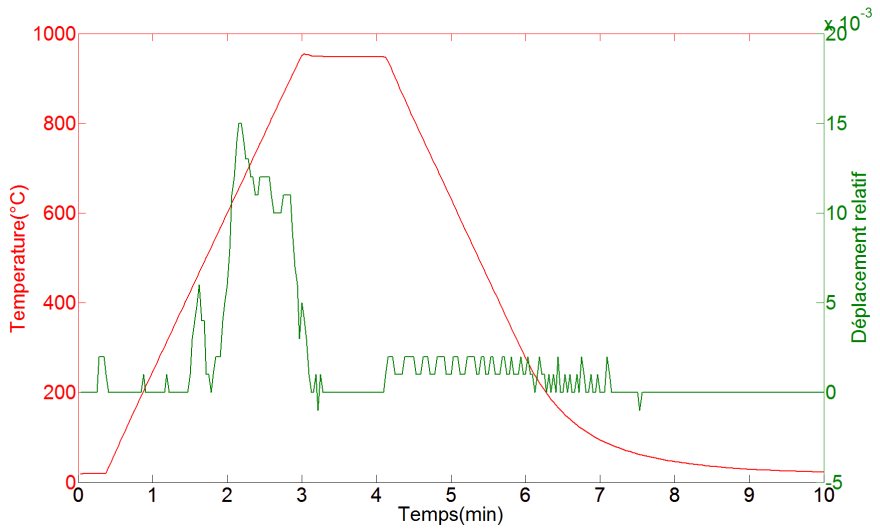


FIGURE 4.8 – Exemple d'une rampe de test pour déterminer les températures de réaction et de frittage.

4.3.5.4 Résultat du frittage

Une fois la poudre frittée on obtient une pastille d'environ 10 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. L'épaisseur de la pastille varie en fonction des erreurs de pesage lors de l'introduction de la poudre dans le moule. Le diamètre n'est pas tout à fait régulier à cause de la présence de la feuille en Papyex qui tend à légèrement déformer l'échantillon.

Cette pastille est recouverte de carbone du moule et du Papyex. Afin de retirer ce carbone, la pastille est poncée à l'aide d'un papier abrasif de plus en plus fin jusqu'à obtenir un effet de brillance. Une autre opération est nécessaire pour retirer le carbone et sera décrite juste après.

4.3.6 Traitement thermique de la phase magnétique

Après frittage, la pastille de ferrite subi un recuit thermique à $1000°C$ pendant 1 heure sous air. Le but étant de bruler le carbone restant et aussi de réoxyder l'échantillon. En effet, le SPS induit une réduction des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+}[51]. Pour la quasi totalité des compositions, la descente en température était soit lente (environ $3.5°C/\text{min}$), soit rapide sous air. Le but de cette différence de traitement thermique était d'observer l'effet de la trempe sur les ferrites.

4.4 Obtention de la poudre à fritter

Il existe deux procédés différents de fabrication de la poudre de ferrite : l'un dit par voie chimique en milieu humide, l'autre dit classique par voie solide. Nous ne présenterons ici que la voie utilisée dans cette thèse : la synthèse par voie solide.

4.4.1 Matières premières

Les matières premières utilisées furent des oxydes précurseurs achetés sous forme de poudre à la société Sigma Aldrich. On y compte de l'oxyde de fer Fe_2O_3, de l'oxyde de fer Fe_3O_4, de l'oxyde de Zinc ZnO, de l'oxyde de Nickel NiO et enfin de l'oxyde de Cobalt Co_3O_4. Chacune de ces poudres a une granulométrie d'environ $100nm$ et une forme régulière afin d'avoir une meilleur réactivité des matériaux.

En plus de cette meilleur réactivité, la faible taille des oxydes précurseurs permet d'obtenir une faible taille de grain des ferrites.

4.4.2 Broyage des poudres

Le broyage des poudres consiste à mettre les différentes poudres requises dans une jarre, avec des billes en acier et de l'alcool. On fait ensuite tourner la jarre à l'aide d'un broyeur planétaire (Pulverisette 7 , fig 4.9). La rotation de la jarre autour de son propre axe ainsi que son mouvement planétaire permettent un mélange et un broyage de la poudre.

Le but du broyage ici est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs et aussi d'éliminer d'éventuelles irrégularités de taille de la poudre. Les poudres d'oxydes sont introduites en quantité stœchiométrique prévue pour la réaction dans la jarre. Le nombre de bille est déterminée par la masse de poudre à synthétiser, soit un rapport massique entre bille et poudre de 13. Le broyage se fait par une première phase de mélange d'une demi heure à 200 tr/min, puis une deuxième phase de broyage d'une heure à 600 tr/min. La barbotine ainsi obtenue est ensuite séchée dans une étuve à 60°C pendant quelques heures.

FIGURE 4.9 – Photographie de la broyeuse Pulverisette 7.

4.4.3 Calcination ou chamotage

Cette étape n'a été réalisée que lorsque que nous voulions former la phase spinelle avant le frittage par SPS, plus précisément dans le cas de la fabrication de composite à la géométrie (0-3). Se rapporter à la partie III, chapitres 6 et 7, pour plus de précisions.

4.5 Observation structurale des ferrites

4.5.1 Diffraction de rayon X

L'analyse d'un matériau par diffraction de rayon X permet l'identification de sa phase cristallographique, et de déterminer le paramètre de maille. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques ayant une longueur d'onde beaucoup plus petite que celle de la lumière visible, donc les photons X ont une énergie beaucoup plus grande. Ces photons sont émis lors du retour à l'équilibre d'un métal ayant été auparavant excité par un bombardement d'électrons. Les rayons de photons incident vont interagir avec les atomes de l'échantillon à analyser. De cette interaction, des rayons X secondaires sont émis et diffusent dans toutes les directions. Il y a une interférence constructive lorsque les rayons diffractés des plans atomiques parallèles sont en phase, soit, quand la loi de Bragg est vérifiée :

$$2.d.sin\theta = n.\lambda \tag{4.28}$$

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

4.5.2 Taille de la maille et taille moyenne des cristaux

Nous avons fait une étude par diffraction X, à la fois sur les poudres d'oxydes précurseurs, mais aussi sur les ferrites de Nickel-Cobalt-Zinc frittés au SPS. Pour les oxydes précurseurs nous avons vérifié leur pureté. Pour chaque ferrite nous avons, par une méthode d'affinement de Rietveld, estimé la taille moyenne des cristaux du matériau, ainsi que la taille de la maille cristalline. Les spectres sont présentés en annexe A. Ils montrent que la phase spinelle est correctement formée. Les données principales pour les ferrites sont résumées dans le tableau suivant 4.1.

Composition	Taille de la maille ($10^{-1}nm$)	Taille moyenne des cristaux (nm)
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.825}Zn_{0.125}Fe_2O_3$ T	8.3533	110
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.825}Zn_{0.125}Fe_2O_3$DL	8.3537	320
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_3$ T	8.3894	132
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_3$ DL	8.3694	278
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_3$ T	8.3865	110
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_3$ DL	8.3843	330

TABLE 4.1 – Taille de la maille et taille moyenne des cristaux pour les ferrites $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{1-x}Zn_xFe_2O_3$ avec $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$. DL et T correspondent au traitement thermique subi par le ferrite après le frittage au SPS : DL pour descente lente en température, T pour trempe.

Nous n'avons pas établi de tendance générale de l'effet de la trempe, que cela soit sur la taille de la maille ou bien sur la taille moyenne des cristaux. La taille de la maille semble n'évoluer que très peu en fonction du traitement thermique. La taille des cristaux diminue avec la trempe pour la composition $x = 0.125$, alors qu'elle augmente pour les autres compositions.

4.5.3 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie couramment utilisée en science des matériaux. Un faisceau très fin d'électrons balaie la surface de l'échantillon à étudier. Il se produit alors plusieurs interactions qui seront ensuite détectées, de façon synchrone avec le balayage de la surface, de manière à reconstituer une image 2D. Les particules émises par la surfaces sont : les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les photons X, et les électrons Auger.

Les électrons secondaires résultent de collisions inélastiques au cours desquelles les électrons du faisceau incident, cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface. Ces atomes se retrouvent alors excités et se ionisent en éjectant un autre électron. Le signal obtenu par un photomultiplicateur (détecteur de photon) est relativement intense, et sert à construire l'image de l'échantillon.

Lors de la désexcitation d'un atome, suite à une excitation par la perte d'un électron secondaire, il y a émission de photons X. Ce photon correspond à une transition d'énergie de l'électron secondaire, entre l'état sur la couche externe et l'état originel sur la couche interne. Cette énergie est caractéristique de l'atome et permet l'identification chimique des atomes de la surface. On parle d'analyse dispersive en énergie, ou **EDX** pour *Energy Dispersive X-ray Spectrometry.*

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau incident et qui ne subissent que des chocs élastiques avec l'échantillon. Ils servent à faire une cartographie des éléments, on parle d'analyse par *Back-scatered electrons.*

4.5.4 Micrographie

C'est dans ce chapitre que nous avons introduit la microscopie électronique à balayage, mais nous l'avons majoritairement utilisée pour étudier les composites 0-3. Ici nous n'observerons qu'une seule composition de ferrite, celle ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats ME : $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.825}Zn_{0.125}Fe_2O_3$ ayant eu une descente lente en température (Figure 4.10 et 4.11).

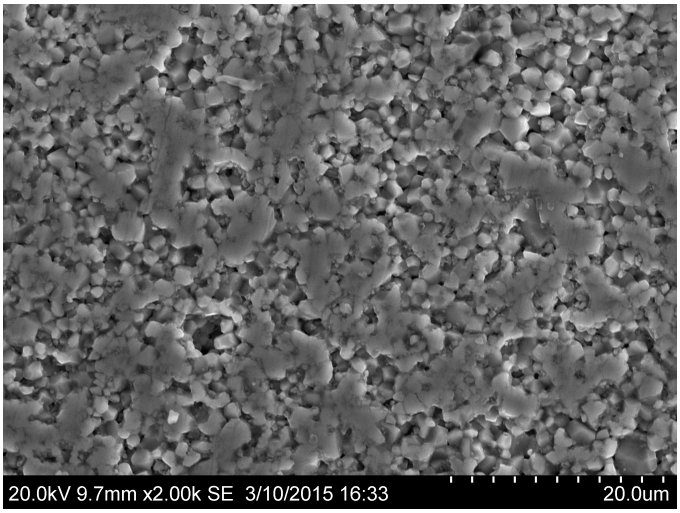


FIGURE 4.10 – Image MEB du ferrite $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$

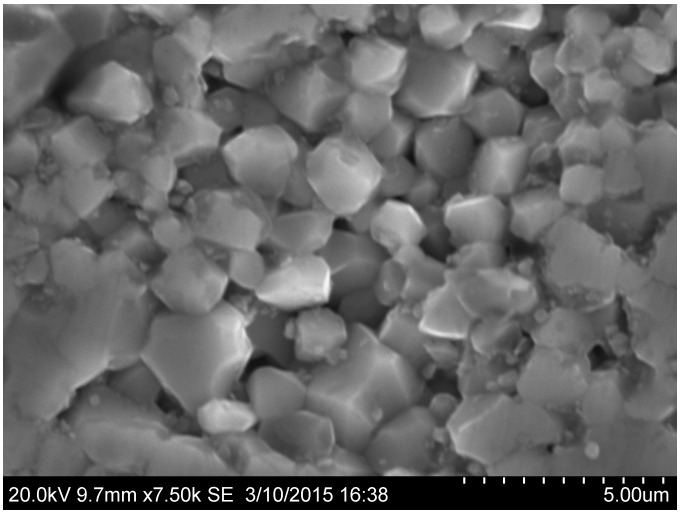


FIGURE 4.11 – Grossissement de l'image de la Figure 4.7 du ferrite $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$

On a déduit de cette analyse par MEB que la taille de grain semble être de l'ordre du micromètre, soit presque trois fois supérieure aux résultats de l'analyse par rayon X. On peut supposer que les grains sont monodomaines vue la faible taille de ces cristallites.

4.6 Matériau piézoélectrique pour l'effet ME direct

On peut voir à travers les équations (4.23) et (4.24), qu'un matériau piézoélectrique maximisant son ratio de sa constante piézomagnétique sur les constantes d'élasticité mécaniques $d^e/(s_{11}^E + s_{12}^E)\varepsilon_{33}^T$ permet d'optimiser un couplage ME. Nous verrons par un calcul ultérieur (Partie III), que les matériaux piézoélectriques optimisant l'effet ME inverse doivent répondre aux mêmes critères. Ainsi les piézoélectriques utilisés pour un effet direct ou inverse sont les mêmes. Des piézoélectriques en céramique à base de PZT peuvent répondre à ces critères.

Conclusion

L'établissement d'un modèle 2D quasi-statique du comportement d'un bicouche nous a permis de dégager les paramètres des matériaux importants pour l'obtention d'un effet ME direct élevé.

Pour le matériau magnétique, une faible susceptibilité réversible (permettant une champ interne important), un fort coefficient piezomagnétique et des coefficients de souplesse mécanique faibles sont nécessaires. Les ferrites à base de Nickel-Cobalt disposent d'un fort coefficient magnétomécanique, et, d'après la littérature, plus particulièrement celui ayant le ratio suivant : $Ni_{0.973}Co_{0.027}$. Nous avons donc retenu ce choix de composition comme une base autour de laquelle nous avons travaillé, en substituant le Ni-Co par du Zinc afin d'en observer l'influence sur l'effet ME.

Les ferrites ont été obtenus par broyage des oxydes précurseurs et frittage réactif non conventionnel au SPS (Spark Plasma Sintering). Ces ferrites ont ensuite reçu un traitement thermique. Un recuit pour oxyder les ions ferreux (II), puis une descente en température lente ou bien rapide (assimilable à une trempe). L'objectif de cette différence de refroidissement est d'obtenir différents comportements piézomagnétiques, et donc différents effets ME.

Nous avons établis exactement le même genre de critères que précédemment pour les matériaux piézoélectriques ; un fort coefficient piézoélectrique, des faibles constantes d'élasticité mécnique et une faible permittivité. Notre choix s'est donc orienté vers des céramiques commerciales de type PZT.

Nous avons aussi présenté dans ce chapitre la méthode classique de caractérisation de l'effet ME par la mesure de l'effet direct. Elle est effectuée par un dispositif mesurant la tension ME, générée sous l'excitation d'un champ magnétique constitué d'une composante continue et d'une autre alternative.

Chapitre 5

Matériaux pour l'effet magnétoélectrique Inverse

Dans ce chapitre nous allons voir quels sont les matériaux appropriés à la conception d'un composite dédié à l'effet ME inverse. Ces matériaux ne sont pas nécessairement les mêmes que pour l'effet direct. L'effet direct oblige les matériaux magnétiques à être rigides et à avoir une bonne capacité à transmettre les contraintes mécaniques (s_{11} et s_{12} faibles), et les matériaux piézoélectriques à être souples et de voir la plus grande variation de leur polarisation sous l'effet de contraintes (s_{11} et s_{12} élevés, ε_{33}^{T} faible).

Pour l'effet ME inverse, le but est de faire varier la perméabilité d'un ferrite grâce à des contraintes mécaniques produites par des piézoélectriques. Il faut donc des matériaux piézoélectriques produisant de fortes contraintes pour une tension donnée, et il faut aussi des ferrites sensibles aux contraintes et à forte perméabilité.

Dans un premier temps nous verrons quels sont les matériaux piézoélectriques qui transmettent le niveau de contrainte maximum. Dans un deuxième temps nous verrons un processus expérimental nous permettant de sélectionner les matériaux magnétiques dont les propriétés sont sensibles aux contraintes.

5.1 Matériau piézoélectrique pour l'effet ME inverse

Dans le cadre de l'effet ME inverse, il faut que la phase piézoélectrique transmette le maximum de contrainte à la phase magnétique afin de pouvoir maximiser les effets sur cette dernière. Ainsi, pour pouvoir sélectionner un type de matériau piézoélectrique, il nous fallait connaître a priori le niveau de contrainte exercée sur le ferrite. C'est pourquoi dans la partie suivante nous établissons un lien entre les contraintes développées au sein du ferrite, la tension appliquée aux bornes du piézoélectrique, et les caractéristiques de ce dernier.

5.1.1 Ferrite contraint par un piézoélectrique

Dans cette partie, nous cherchons une expression des contraintes à l'intérieur du ferrite en fonction de la tension électrique appliquée au piézoélectrique. Le système étudié est composé de deux couches de piézoélectrique entourant une couche de ferrite (Figure 5.1). A la vue de la symétrie de révolution du dispositif étudié, nous utiliserons un repère cylindrique dont l'axe Oz est confondu avec l'axe des tores. On considérera un couplage transverse pour le piézoélectrique , exprimé par sa constante d_{31}. En la seule présence du champ électrique E_3, on admettra donc que uniquement les contraintes dans le plan (r, θ) seront non nulles (i.e. T_{rr} et $T_{\theta\theta}$). Par contre $T_{zz} = T_{r\theta} = T_{rz} = T_{\theta z} = 0$. L'orientation relative de la polarisation électrique de chaque couche piézo est inversée.

La somme des forces à l'équilibre sur la surface latérale du système nous donne l'égalité entre les contraintes au sein du ferrite T^m et du piézo T^e :

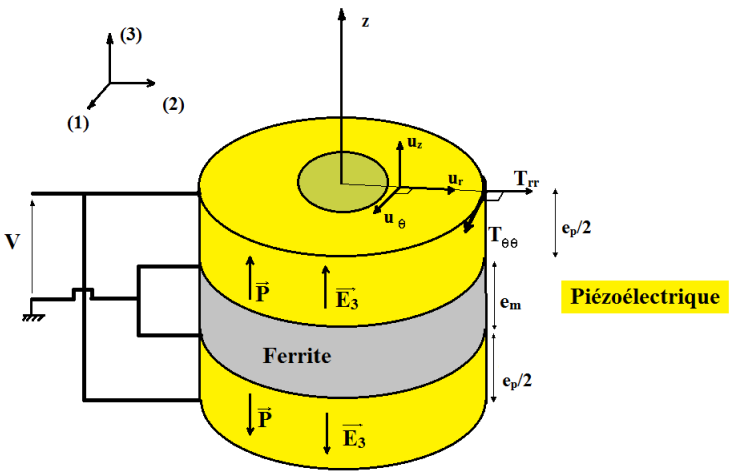


FIGURE 5.1 – Schéma d'un ferrite contraint par deux piézoélectriques, tous de forme torique.

$$T^e_{rr} = -(\frac{v_m}{1-v_m})T^m_{rr} \tag{5.1}$$
$$T^e_{\theta\theta} = -(\frac{v_m}{1-v_m})T^m_{\theta\theta} \tag{5.2}$$

avec v_m la fraction volumique de la phase magnétique. Si on introduit $\gamma = \frac{v_e}{v_m}$ le rapport des fractions volumiques de la partie piézoélectrique sur la partie magnétique, alors on obtient les égalités suivantes :

$$T^m_{rr} = -\gamma T^e_{rr} \tag{5.3}$$
$$T^m_{\theta\theta} = -\gamma T^e_{\theta\theta} \tag{5.4}$$

Si on suppose un couplage idéal à l'interface, les deux phases subissent les mêmes déformations, on a alors $S^m_{rr} = S^e_{rr}$ et $S^m_{\theta\theta} = S^e_{\theta\theta}$. Comme on ne s'intéresse pas à la déformation selon l'axe (3), car elle n'influe pas sur le ferrite, et que seul le champ électrique selon l'axe (3) est non nul, on a alors pour le piézo les équations suivantes :

$$S^e_{rr} = s^E_{11}T^e_{rr} + s^E_{12}T^e_{\theta\theta} + d^e_{31}E_z \tag{5.5}$$
$$S^e_{\theta\theta} = s^E_{12}T^e_{rr} + s^E_{22}T^e_{\theta\theta} + d^e_{31}E_z \tag{5.6}$$

De même pour le magnétostrictif ;

$$S^m_{rr} = s^H_{11}T^m_{rr} + s^H_{12}T^m_{\theta\theta} \tag{5.7}$$
$$S^m_{\theta\theta} = s^H_{12}T^m_{rr} + s^H_{22}T^m_{\theta\theta} \tag{5.8}$$

Avec l'égalité des déformations on obtient à partir des éq (5.5), (5.6), (5.7) et (5.8) ;

$$s^E_{11}T^e_{rr} + s^E_{12}T^e_{\theta\theta} + d^e_{31}E_z = s^H_{11}T^m_{rr} + s^H_{12}T^m_{\theta\theta} \tag{5.9}$$
$$s^E_{12}T^e_{rr} + s^E_{22}T^e_{\theta\theta} + d^e_{31}E_z = s^H_{12}T^m_{rr} + s^H_{22}T^m_{\theta\theta} \tag{5.10}$$

Exprimons maintenant les équations (5.9) et (5.10) en fonction des contraintes à l'intérieur du ferrite et en considérant $s_{11} = s_{22}$ pour le ferrite et le piézoélectrique :

$$-T_{rr}^m(s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) - T_{\theta\theta}(s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) + \gamma d_{31}E_z = 0 \tag{5.11}$$
$$-T_{\theta\theta}^m(s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) - T_{\theta\theta}(s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) + \gamma d_{31}E_z = 0 \tag{5.12}$$

Ce qui nous donne :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) & (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) \\ (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) & (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T_{rr}^m \\ T_{\theta\theta}^m \end{bmatrix} &= d_{31}E_z \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \begin{bmatrix} T_{rr}^m \\ T_{\theta\theta}^m \end{bmatrix} = d_{31}E_z \begin{bmatrix} (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) & (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) \\ (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) & (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) \end{bmatrix}^{-1} &\cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.13}$$

En inversant la matrice on obtient alors :

$$\begin{bmatrix} T_{rr}^m \\ T_{\theta\theta}^m \end{bmatrix} = \frac{d_{31}E_z}{(s_{11}^E + \gamma s_{11}^H)^2 - (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H)^2} \begin{bmatrix} (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) & -(s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) \\ -(s_{12}^E + \gamma s_{12}^H) & (s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{5.14}$$

On a alors d'une part $T_{\theta\theta}^m = T_{rr}^m$, et d'autre part on obtient :

$$T_{rr}^m = \frac{(s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) - (s_{12}^E + \gamma s_{12}^m)}{(s_{11}^E + \gamma s_{11}^H)^2 - (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H)^2} \cdot d_{31}E_z \tag{5.15}$$

Ce qui, si on simplifie par les identités remarquables, donne la formule finale suivante :

$$T_{\theta\theta}^m = T_{rr}^m = \frac{d_{31}E_z}{(s_{11}^E + \gamma s_{11}^H) + (s_{12}^E + \gamma s_{12}^H)} \tag{5.16}$$

5.1.2 Comparaison du niveau de contraintes produites par différents PZT

Nous allons maintenant estimer quel type de matériau piézoélectrique commerciale, en fonction des données constructeur, est le plus performant. Pour cela on se fixe $\gamma = 1$. On prend les propriétés du ferrite les plus défavorables, à savoir, les constantes élastiques les plus grandes. Il a été trouvé dans la littérature : $s_{11}^m = 1.10^{-11}Pa^{-1}$, donc $s_{12}^m = -\nu s_{11}^m \approx -4.10^{-12}Pa^{-1}$ si on suppose que le coefficient de poisson est $\nu \approx 0.4$. Pour chaque type de matériau piézoélectrique on calculera le rapport issu de la formule (5.16) suivant :

$$\frac{T_{rr}^m}{E_z} = \frac{d_{31}}{s_{11}^H + s_{11}^E + s_{12}^H + s_{12}^E} \tag{5.17}$$

Piézoélectrique	d_{31} (C/N)	s_{11}^E (m^2/N)	s_{12}^E (m^2/N)	T_{rr}^m/E_z
PZ21	-2.59$\times10^{-10}$	1.82$\times10^{-11}$	-7.76$\times10^{-12}$	-1.58$\times10^{1}$
PZ23	-1.28$\times10^{-10}$	1.48$\times10^{-11}$	-5.84 $\times10^{-12}$	-8.56
PZ24	-5.70$\times10^{-11}$	1.94$\times10^{-10}$	3.01$\times10^{-12}$	-2.81 $\times10^{-1}$
PZ25	-1.25 $\times10^{-10}$	3.28$\times10^{-10}$	-4.35$\times10^{-12}$	-3.79$\times10^{-1}$
PZ27	-1.70$\times10^{-10}$	1.70 $\times10^{-11}$	-6.60$\times10^{-12}$	-1.04$\times10^{1}$
PZ28	-1.19$\times10^{10}$	1.29$\times10^{-11}$	-3.97$\times10^{-12}$	-7.97
PZ29	-2.43$\times10^{-10}$	1.70$\times10^{-11}$	-5.78$\times10^{-12}$	-1.41$\times10^{1}$

TABLE 5.1 – Tableau regroupant les caractéristiques piézoélectriques de matériaux commerciaux (Ferroperm), permettant ainsi de les discriminer dans une application de l'effet ME inverse.

Le matériau PZ21 est celui qui donne le plus haut taux de contrainte dans le ferrite pour un même niveau de champ électrique dans le piézoélectrique. Il est donc par conséquent celui qui serait le plus intéressant à utiliser dans une application de l'effet ME inverse, comme par exemple une inductance variable.

5.1.3 Utilisation de "stack" de piézoélectrique

Afin de faciliter l'utilisation d'un composite ME que l'on commanderait en imposant une tension, nous avons choisi d'utiliser des empilements de matériaux piézoélectriques. L'utilisation d'empilement de fines couches ($50\mu m$) par rapport à une seule couche épaisse, permet d'obtenir, pour une même tension, un fort champ électrique et donc une déformation globale plus importante. Cela permet ainsi de minimiser le niveau de tension requis. Si on veut avoir l'expression de la contrainte en fonction de la tension V et du nombre n de couche piézoélectrique dans le stack piézo, il suffit d'écrire que $E_z = \dfrac{V}{e_p/n}$. Avec e_p l'épaisseur totale de la phase piézo. D'où

$$T^m_{\theta\theta} = T^m_{rr} = \frac{d_{31} n V/e_p}{(s^E_{11} + \gamma s^H_{11}) + (s^E_{12} + \gamma s^H_{12})} \tag{5.18}$$

5.2 Ferrite pour l'effet ME indirect

L'effet ME inverse consiste en une modification de l'état magnétique par le biais d'une modification du champ électrique. Ainsi en venant appliquer une tension électrique aux bornes d'un piézoélectrique, le matériau magnétostrictif qui lui est associé mécaniquement, doit pouvoir se déformer afin de voir sa perméabilité modifiée.

5.2.1 Quel type de matériau ?

Il est nécessaire au matériau magnétostrictif d'être sensible aux contraintes mécaniques. Le Terfenol-D est un matériau couramment utilisé à la vue de son couplage magnétomécanique. Cependant son champ coercitif élevé ainsi que sa faible perméabilité relative sont rédhibitoires à son utilisation dans l'application que nous nous sommes fixée, à savoir, une inductance variable.

Une bonne sensibilité aux contraintes ainsi qu'une forte perméabilité nous ont poussé à nous orienter vers les matériaux, synthétisés ou bien achetés, décrits après.

5.2.1.1 Matériaux frittés au SPS

5.2.1.1.1 Ferrite à base de Mn-Zn. Après avoir parcouru la littérature, relativement limitée, sur les matériaux magnétiques dont la valeur de la perméabilité est sensible à la contrainte, nous nous sommes d'abord arrêtés sur une composition de ferrite à base de manganèse et de zinc[52, 53]. Dans leur article, Byun *et al* relatent les grandes variations de la susceptibilité magnétique pour une ferrite dont la composition est $Mn_{0.47}Zn_{0.47}Fe_{0.06}Fe_2O_4$. Malgré une très faible magnétostriction à saturation ($\lambda_s = -0.3 \times 10^{-6}$), il annonce une variation de la susceptibilité d'environ 75% (en partant de 12000) pour une pression appliquée de 1.15 MPa et pour une fréquence inférieur à 10^5Hz. Le ferrite fut réalisé par une méthode conventionnelle par mélange d'oxyde.

Nous avons essayé de reproduire plusieurs compositions, dont les caractéristiques s'avéraient intéressantes, par la méthode non conventionnelle du SPS. Ainsi, il a été mélangé des poudres nanométriques d'oxyde de manganèse (Mn_2O_3), d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde fer (Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4) (pour l'excès en ions Fe^{2+}), introduites en quantité stœchiométrique par broyage (30 min à 200 tr/min et 1 heure à 600tr/min), puis fritté au SPS.

5.2.1.1.2 D'autres types de ferrite attirèrent notre attention, parmi lesquels ont peut citer des ferrites de NiCoCu, de NiCo ,de CoZn... Le tableau suivant dresse le bilan de l'ensemble des frittages de ferrite, supposées réagir en fonction d'une contrainte appliquée, réalisés.

On précisera que pour certaines compositions, d'autres frittages avec une durée de palier doublée ont été réalisés. L'objectif était alors d'obtenir une taille de grain plus importante et donc d'augmenter la susceptibilité relative.

Composition	Température réaction ($°C$)	Température frittage ($°C$)	Pression frittage
$Ni_{0.822}Cu_{0.163}Co_{0.0138}Fe_2O_4$	550	950	50 MPa
$Mn_{0.47}Zn_{0.47}Fe_{0.06}Fe_2O_4$	600	860	100 MPa
$Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$	470	850	50 MPa
$Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$	580	850	100 MPa

TABLE 5.2 – Tableau résumant les compositions frittées au SPS et testées pour être utilisées dans l'effet ME inverse. Les temps de palier sont de 10 min pour la réaction et de 5 min pour le frittage.

5.2.1.2 Matériaux commerciaux

Après avoir consulté un certain nombre de fournisseurs, les matériaux suivants ont été sélectionnés : T38, T46 (de chez Epcos) et 3E6 (de chez Ferroxcube). Les compositions exactes ne sont pas connues, mais il s'agit de ferrite de Mn-Zn dont la perméabilité est relativement élevée ($>$10000).

5.2.2 Processus de sélection des matériaux

Afin de sélectionner un matériau magnétique adéquat à l'effet ME inverse, il nous fallait observer la propension qu'avaient certains "candidats" à voir leur aimantation se modifier en fonction d'une contrainte appliquée. Pour cela nous avons conçu un système nous permettant d'appliquer de manière répétable une contrainte définie sur les matériaux testés. Ce qui nous permettait d'observer l'évolution de leur comportement magnétique et de comparer chaque matériau.

5.2.2.1 Mise en place d'un système d'application de contraintes

L'effet ME inverse se caractérise, entre autre, par une modification de la perméabilité relative d'un matériau en fonction de la contrainte qui lui est appliquée. Ainsi nous avons conçu un banc permettant d'apprécier cette variation en fonction d'une contrainte mécanique connue. Le but était d'obtenir des niveaux de contraintes équivalents à ceux atteignables par le biais des matériaux piézoélectriques utilisés (PZT). On s'est donc fixé comme objectif d'atteindre des niveaux de contraintes de l'ordre de 6 MPa.

Pour obtenir de tels niveaux de contraintes sur une surface de $31.41mm^2$ (soit la surface d'une pastille de rayon 1cm), nous avons utilisé le principe du bras de levier. Sur la photo suivante (Fig 5.2), on peut voir le dispositif utilisé. En utilisant des poids de masse connue on peut appliquer alors à l'échantillon des contraintes dans l'intervalle de 0 MPa à 5.59 MPa. Les calculs de dimensionnement de la presse sont présentés dans l'annexe B.

Avec un tel dispositif, les contraintes mécaniques sont de compression et axiales. Or, les contraintes appliqués par les matériaux piézoélectriques en contact avec les magnétostrictifs sont radiales (lorsqu'il s'agit de composites laminaires). Les propriétés magnétiques d'un matériau peuvent être déduites de son comportement énergétique. Nous allons donc démontrer dans le paragraphe suivant l'équivalence énergétique entre un matériau magnétique soumis à une contrainte uniaxiale (suivant l'axe du disque) et un soumis à une contrainte biaxiale (dans le plan du disque).

5.2.2.2 Équivalence énergétique entre contrainte biaxiale et uniaxiale

Afin de comparer les cas où on applique une contrainte uniaxiale ou biaxiale sur un matériau, nous allons établir l'expression de l'énergie pour les deux. Pour cela nous allons considérer un monocristal, monodomaine, soumis à une contrainte. Il possède une aimantation à saturation $\overrightarrow{M_s}$ repéré par les angles (θ, ϕ) en coordonnées sphériques.

5.2.2.2.1 Matériau magnétique soumis à une contrainte biaxiale (contraintes dans le plan). Nous appellerons T_1 et T_2 les contraintes s'appliquant sur le système. Elles sont selon

FIGURE 5.2 – Photographie de la presse permettant d'appliquer des contraintes uniaxiales sur les ferrites dont est testée la sensibilité de leurs propriétés magnétiques à la contrainte.

les axes Ox et Oy du système de coordonnées représenté sur la figure 5.3. On introduit les angles suivants :

— l'angle β entre T_1 et $\overrightarrow{M_s}$: $\beta = (\widehat{\overrightarrow{Ox}; \overrightarrow{M_s}})$
— l'angle α entre T_2 et $\overrightarrow{M_s}$: $\alpha = (\widehat{\overrightarrow{Oy}; \overrightarrow{M_s}})$
— $\theta = \widehat{\overrightarrow{Oz}; \overrightarrow{M_s}}$
— ϕ est l'angle entre $\overrightarrow{Ox}$ et le projeté de $\overrightarrow{Ms}$ sur le plan (1,2)
— Si $T_2 = T_1 = 0$ alors $\overrightarrow{M_s}$ est selon l'axe de facile aimantation du cristal défini par les angles (θ_0, ϕ_0) (Fig 5.4)

Nous allons maintenant faire un bilan des énergies mises en jeu dans la position d'équilibre de l'aimantation.

L'**Énergie magnétoélastique** s'écrit :

$$W_{me} = -3/2\lambda_s T_1 cos^2\beta - 3/2\lambda_s T_2 cos^2\alpha + cste \tag{5.19}$$

A partir du schéma présenté on voit que $cos^2\beta = (sin\theta cos\phi)^2$ et $cos^2\alpha = (sin\theta sin\phi)^2$. Ainsi

$$W_{me} = -3/2\lambda_s T_1 (sin\theta cos\phi)^2 - 3/2\lambda_s T_2 (sin\theta sin\phi)^2 + cste \tag{5.20}$$

Si $T_1 = T_2 = T$ alors :

$$\begin{aligned} W_{me} &= -3/2\lambda_s T sin^2\theta (cos\phi^2 + sin\phi^2) + cste \\ W_{me} &= -3/2\lambda_s T sin^2\theta \end{aligned} \tag{5.21}$$

L'**Énergie de Zeeman** est l'interaction du champ magnétique avec l'aimantation. Si le champ $\overrightarrow{H}$ est suivant l'axe $\overrightarrow{Ox}$, elle s'écrit :

$$\begin{aligned} W_z &= -\mu_0 M_s H cos\beta \\ W_z &= -\mu_0 M_s H sin\theta cos\phi + ctse \end{aligned} \tag{5.22}$$

L'**Énergie magnétocristalline**, qui est due au fait que $\overrightarrow{M_s}$ s'écarte de l'axe de facile aimantation, d'un angle $\gamma = (\widehat{\overrightarrow{M_s}; \overrightarrow{AFA}})$ lorsqu'on applique des contraintes (ou un champ magnétique). L'axe de facile aimantation est défini par les angles (θ_0, ϕ_0) et est nommé AFA. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit (au 1er ordre et dans le cas d'une anisotropie uniaxiale) :

$$W_{mc} = K_1 sin^2\gamma + cste \tag{5.23}$$

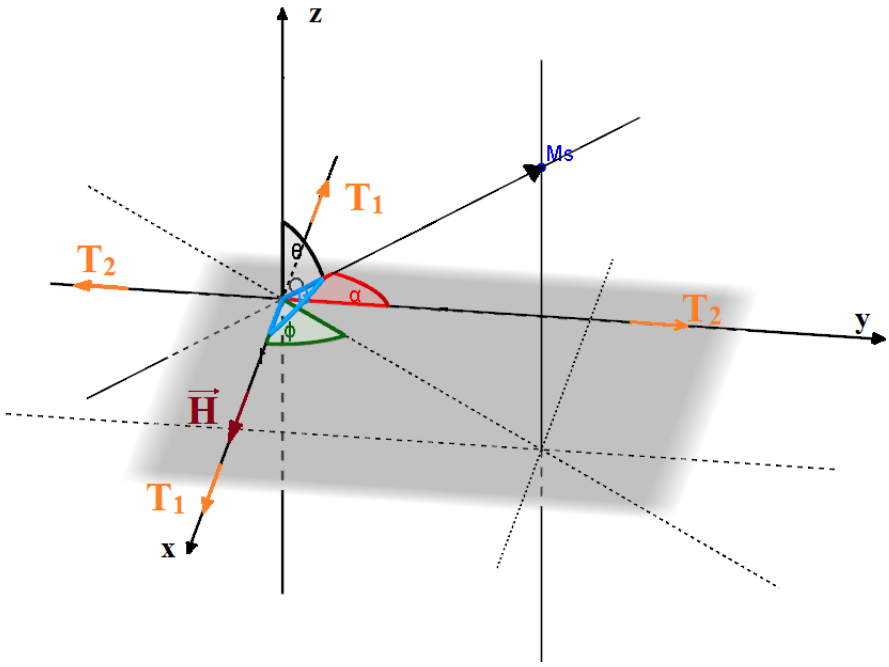


FIGURE 5.3 – Présentation des axes et angles du système étudié. Le champ magnétique est en bordeaux, les contraintes en orange, α est en rouge, β en bleu clair, θ en noir, ϕ en vert.

Calculons $sin^2\gamma$ en fonction de $\theta, \theta_0, \phi, \phi_0$.

Définissons d'abord certains vecteurs :

— Soit $\overrightarrow{u} = \dfrac{\overrightarrow{M_s}}{M_s} = (sin\theta cos\phi, sin\theta sin\phi, cos\theta)$

— Soit $\overrightarrow{v}$ le vecteur directeur de l'axe de facile aimantation

On a d'une part :

$$\overrightarrow{u} \cdot \overrightarrow{v} = cos\gamma \tag{5.24}$$

Et d'autre part

$$\begin{aligned} \overrightarrow{u} \cdot \overrightarrow{v} &= sin\theta cos\phi sin\theta_0 cos\phi_0 + sin\theta sin\phi sin\theta_0 sin\phi_0 + cos\theta cos\theta_0 \\ \overrightarrow{u} \cdot \overrightarrow{v} &= sin\theta sin\theta_0 (cos\phi cos\phi_0 + sin\phi sin\phi_0) + cos\theta cos\theta_0 \end{aligned} \tag{5.25}$$

soit avec l'égalité des équations (5.24) et (5.25) on a :

$$cos\gamma = sin\theta sin\theta_0 cos(\phi - \phi_0) + cos\theta cos\theta_0 \tag{5.26}$$

Ainsi avec

$$sin^2\gamma = 1 - cos^2\gamma \tag{5.27}$$

On obtient finalement :

$$sin^2\gamma = 1 - [sin\theta sin\theta_0 cos(\phi - \phi_0) + cos\theta cos\theta_0]^2 \tag{5.28}$$

L'**Énergie totale** du système lorsqu'il est soumis à une contrainte biaxiale, est donc la somme des précédentes énergies, soit dans le cas où $T_1 = T_2 = T$:

$$\begin{aligned} W_{TotBiaxiale} &= W_{me} + W_{mc} + W_z \\ W_{TotBiaxiale} &= -3/2\lambda_s T sin^2\theta - \mu_0 M_s H sin\theta cos\phi + K_1(1 - [sin\theta sin\theta_0 cos(\phi - \phi_0) + cos\theta cos\theta_0]^2) + cste \end{aligned} \tag{5.29}$$

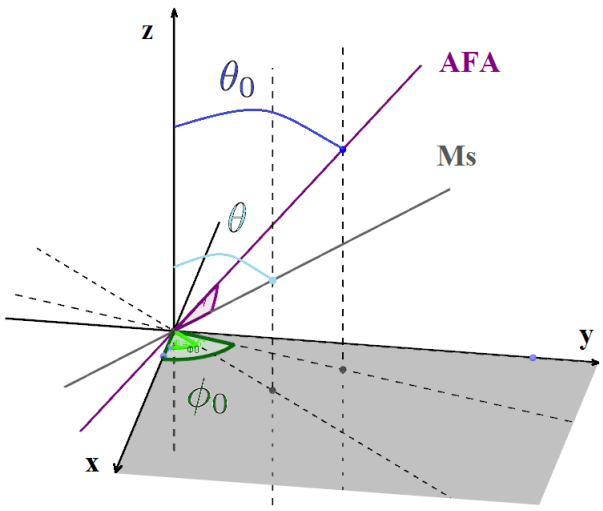


FIGURE 5.4 – Représentation schématique de l'axe de facile aimantation (AFA) défini par les angles (θ_0, ϕ_0) en bleu foncé et vert foncé, et du vecteur d'aimantation défini par les angles (θ, ϕ) en bleu et vert clair.

5.2.2.2.2 Matériau magnétique soumis à une contrainte uniaxiale (contrainte dans l'axe). Nous allons maintenant calculer l'énergie du système pour une contrainte uniaxiale. Nous orientons cette contrainte suivant l'axe Oz. On peut voir sur la figure 5.5 la représentation de la contrainte en orange. On précisera qu'ici on ne peut appliquer qu'une contrainte de compression, donc T<0. En ocre est représenté le champ magnétique. En violet l'AFA. En noir l'aimantation. Les angles utilisés sont les mêmes que précédemment. De la même manière que précédemment nous allons faire le bilan des énergies en jeu (elles se calculent toutes de la même manière).

— Énergie magnétoélastique :

$$\begin{aligned} W_{me} &= -3/2\lambda_s T cos^2\theta + cste \\ W_{me} &= -3/2\lambda_s(-)T sin^2\theta + cste' \end{aligned} \tag{5.30}$$

— Énergie de Zeeman :

$$W_z = -\mu_0 M_s H sin\theta cos\phi + ctse \tag{5.31}$$

— Énergie magnétocristalline :

$$W_{mc} = K_1(1 - [sin\theta sin\theta_0 cos(\phi - \phi_0) + cos\theta cos\theta_0]^2) + cste \tag{5.32}$$

Donc l'énergie totale du système dans le cas d'une contrainte uniaxiale est :

$$W_{TotUniaxiale} = -3/2\lambda_s(-T)sin^2\theta - \mu_0 M_s H sin\theta cos\phi + K_1(1-[sin\theta sin\theta_0 cos(\phi-\phi_0)+cos\theta cos\theta_0]^2)+cste \tag{5.33}$$

Les contraintes appliquées par la presse sont des contraintes de compression, donc T<0. Par conséquent on observe bien que les équations (5.29) et (5.33) sont semblables à une constante près. On peut donc en déduire que, d'un point de vue énergétique, le comportement d'un ferrite soumis à des contraintes biaxiales (donc par exemple appliquées par un piézoéléctrique) est identique à celui d'un ferrite soumis à une contrainte uniaxiale (donc par exemple appliquée par une presse). On peut donc supposer que la sensibilité de la perméabilité relative à la contrainte est identique dans les deux cas.

5.2.2.3 Vérification par l'expérience de l'équivalence des contraintes

Afin de vérifier si le comportement des ferrites est bien identique lors de la sollicitation par une contrainte uniaxiale ou biaxiale, nous avons procédé à l'expérience suivante.

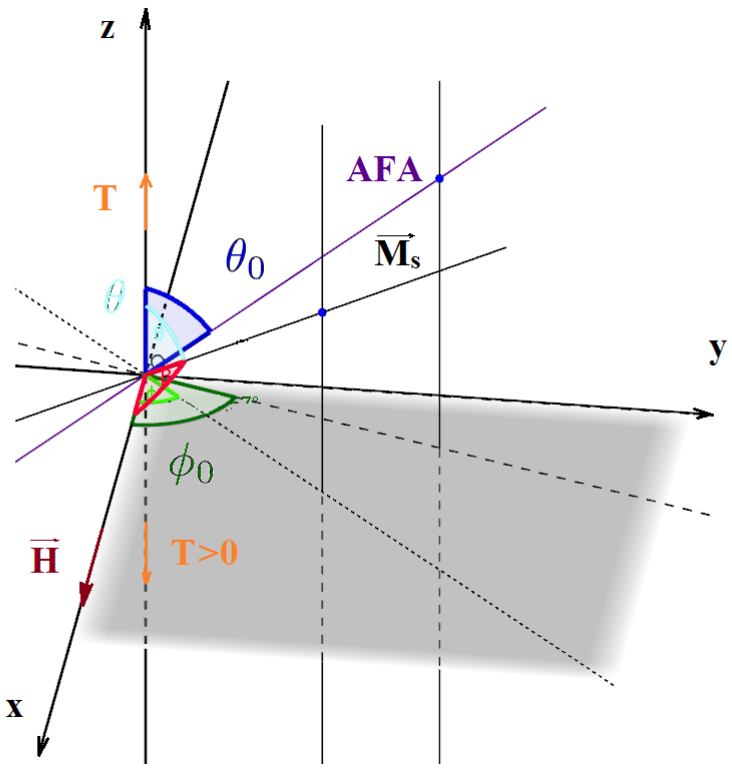


FIGURE 5.5 – Schéma des angles pour un système contraint par une seule contrainte.

Dans un premier temps, il a été collé sur chacune des faces d'un tore de ferrite 3E6 (ferroxcube, 0.56 mm d'épaisseur, 9.5 mm de diamètre extérieur et 4.8 mm de diamètre intérieur), un tore de PZT (pic 255, 0.25 mm d'épaisseur, 10 mm de diamètre extérieur et 4.3 mm de diamètre intérieur)(voir Fig 5.6). La polarisation des piézoélectriques est inversée, l'une par rapport à l'autre, de manière à ce qu'ils ne produisent pas d'effets antagoniques sur le ferrite. Les électrodes des disques piézoélectriques collées au ferrite sont connectées ensemble, de même que les électrodes extérieures du composite ME. On peut ainsi leur appliquer la même tension électrique afin que chaque piézoélectrique se déforme de la même manière. On bobine ensuite l'ensemble de manière à observer les variations de l'inductance ainsi construite, en fonction de la tension appliquée.

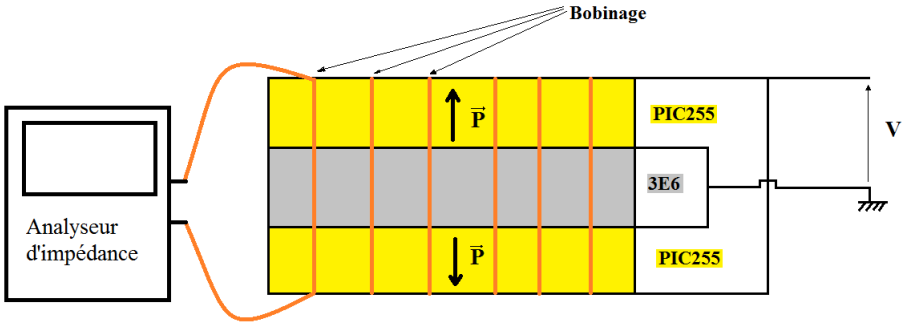


FIGURE 5.6 – Mesure de l'évolution d'une inductance variable, en tricouche PIC255/3E6/PIC255 de forme torique, en fonction de la tension appliquée aux disques de PZT.

Il est possible de connaître le niveau théorique de contrainte appliquée au ferrite par le biais de disque piézoélectriques grâce à la formule suivante vue précédemment.

$$T_{rr}^f = T_{\theta\theta}^f = \frac{d_{31}}{(1-\nu)(s_{11}^f + \gamma s_{11}^E)} \cdot V/e_p \tag{5.34}$$

Dans un deuxième temps, nous avons bobiné un tore de ferrite 3E6, identique à celui utilisé dans l'inductance piloté par des piézoélectriques. Puis nous avons mesuré les variations de l'inductance en fonction de la pression que nous lui imposions à l'aide de la balance.

La Figure 5.7 met sur le même graphique l'évolution de l'inductance dans le cas où le matériau magnétique est déformé par des piézoélectriques (donc avec des contraintes biaxiales), ou bien par une presse (donc avec une contrainte uniaxiale). On observe que les courbes se suivent de près en fonction de la pression appliquée. Cela valide donc le calcul théorique selon lequel il y a une équivalence d'un point de vue énergétique entre la sollicitation d'un matériau magnétique par une contrainte uniaxiale et celle par des contraintes biaxiales.

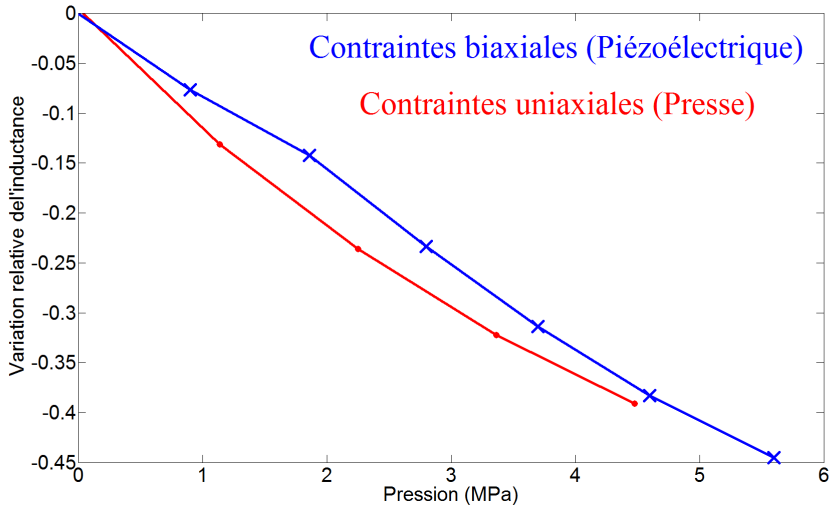


FIGURE 5.7 – Variation relative de l'inductance d'un tore sous contraintes biaxiales (par des piézoélectriques) en bleu et croix, ou uniaxiale (par une presse) en rouge et point.

5.2.3 Test des matériaux

5.2.3.1 Protocole de test

En utilisant le système d'application de pression d'écrit précédemment, nous avons testé un ensemble de matériaux afin de sélectionner celui le plus à même de voir ses propriétés magnétiques se modifier en fonction de la contrainte appliquée.

Pour cela, chaque échantillon testé fut placé dans un moule ayant des rainures extérieures orientées radialement (voir Figure 5.8). L'ensemble tore/moule fut ensuite bobiné, les fils passant dans les rainures, avec à chaque fois le même nombre de tour. La présence des rainures permettait d'assurer une homogénéité des contraintes, appliquées par la presse, sur l'échantillon. L'impédance de l'inductance réalisée fut mesurée par un analyseur d'impédance HP 4195 A. Une pression croissante fut appliquée sur les échantillons en ajoutant des poids connus.

5.2.3.2 Résultats des ferrites synthétisées au SPS

Sur l'ensemble des ferrites synthétisées au SPS (décrites en 2.2.1.1), aucune ne donna de variation significative de sa perméabilité en fonction de la contrainte appliquée. Ses variations étant très faibles, voire quasiment nulles, nous ne présenterons que les tests sur la composition $Mn_{0.47}Zn_{0.47}Fe_{0.06}Fe_2O_4$ qui est celle ayant donnée les meilleurs résultats (voir Figure 5.9).

Il est possible d'attribuer ces faibles résultats à de potentiels problèmes de répartition cationique ou encore à une mauvaise formation de la phase.

Observant le peu de réactivité des matériaux frittés au SPS en fonction de la contrainte appliquée, nous avons décidé de nous orienter vers des ferrites commerciales.

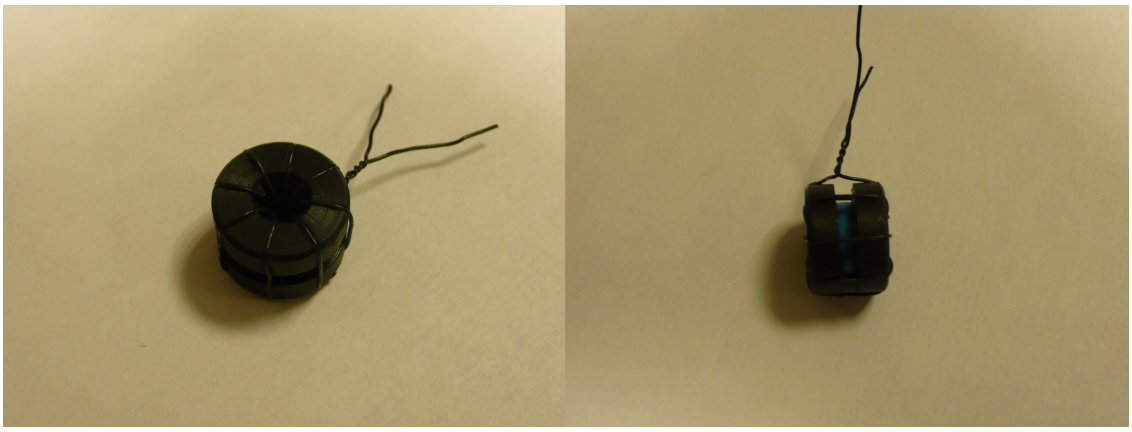


FIGURE 5.8 – Photos du moule contenant un matériau à tester, bobiné par un fil isolé. Le bobinage suit et s'enfonce dans les rainures du moule.

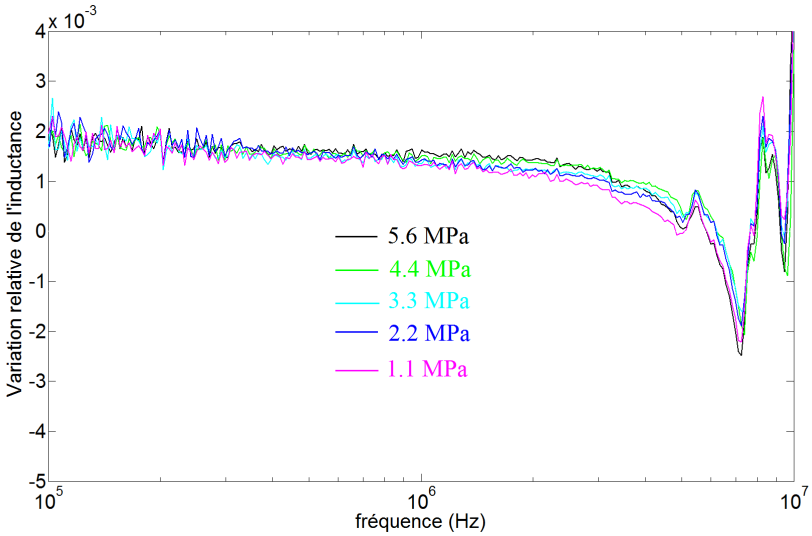


FIGURE 5.9 – Variation relative de l'inductance en fonction de la fréquence pour différentes contraintes appliquée pour une ferrite de $Mn_{0.47}Zn_{0.47}Fe_{0.06}Fe_2O_4$ synthétisé par SPS. La pression est croissante du violet(1.1 Pa) au noir (5.6 MPa).

5.2.3.3 Résultats des ferrites commerciaux

Parmi les ferrites commerciaux testés, celui qui a montré la plus grande variation de l'inductance mesurée pour la plus faible pression appliquée est le T46 (voir Figure 5.10). Il montre une variation relative maximum d'environ 55%. C'est donc celui-ci qui sera utilisé par la suite dans la conception d'un inductance variable.

On notera sur la figure 5.10 la différence des pressions atteintes en fonction des échantillons. Ceci est simplement du à leur taille. En effet, la presse nous permet de choisir la force appliquée sur l'échantillon, et pas la pression (qui dépend de ses dimensions).

Conclusion

Dans le cas de l'effet inverse, l'objectif est de générer le maximum de contraintes par les matériaux piézoélectriques sur ceux magnétostrictifs, afin que ces derniers voient leurs propriétés magnétiques changer. Afin de déterminer les matériaux les plus à même de répondre à ces besoins, nous avons procédé différemment en fonction des deux phases.

Nous avons calculé théoriquement le niveau de contraintes générées par les matériaux piézoélectriques commerciaux, en fonction de leurs données constructeurs. Il est apparu que le PZ21

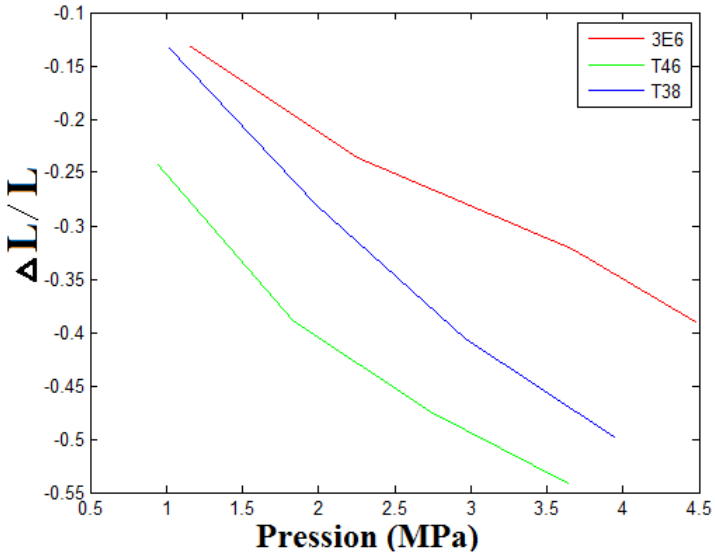


FIGURE 5.10 – Variation relative de l'inductance pour trois ferrites commerciaux en fonction de la pression appliquée ; 3E6 en rouge, T46 en vert et T38 en bleu.

semble être un des piézoélectriques commerciaux les plus performants. L'utilisation de "stack" de piézoélectrique permet d'obtenir des niveaux de contraintes bien plus élevées pour des mêmes niveau de tension.

Pour les ferrites, il s'agissait d'avoir une forte perméabilité, ainsi qu'une forte sensibilité aux contraintes. Pour cela nous nous sommes orientés vers des ferrites à base de Manganèse et de Zinc. Or ici la recherche d'une composition adéquate a été effectuée de manière empirique. Nous avons conçu un système de compression des échantillons afin d'observer leur réaction à la contrainte. Comme les contraintes générées par notre système sur les ferrites sont axiales et que celles générées par les piézoélectriques sont radiales (dans le cas d'une géométrie 2-2), il nous a fallut prouver théoriquement leur équivalence énergétique. Nous l'avons ensuite vérifié expérimentalement en observant le comportement magnétique des ferrites sous l'effet de contraintes par la presse ou bien par les piézoélectriques.

Les ferrites frittés au SPS n'ont montré qu'une sensibilité extrêmement faible à la contrainte, et sont donc inutilisables dans le cas d'une application de type inductance variable. Cependant, des ferrites commerciaux à base de Mn-Zn ont montré des résultats satisfaisants.

	Effet Direct	Effet Indirect
Matériau Magnétique	$\mu \searrow s \searrow d \nearrow$	$\mu \nearrow$, sensibilité aux contraintes
Matériau Piézoélectrique	$\epsilon \searrow s \searrow d \nearrow$	$s \searrow d \nearrow$

TABLE 5.3 – Tableau résumant les caractéristiques des matériaux à optimiser pour les effets direct et indirect, avec μ la perméabilité magnétique, s la souplesse mécanique, d le coefficient piézomagnétique ou piézoélectrique, ϵ la permittivité.

Troisième partie

Fabrication et analyse de composites magnétoélectriques

Chapitre 6

Fabrication des composites

Le procédé de fabrication d'un composite ME impacte fortement ses caractéristiques. Une bonne qualité de couplage mécanique entre les phases est primordiale pour obtenir un effet important. La technique d'assemblage par cofritage classique permet cette qualité de couplage, mais pose d'autres problèmes[54].

Dans ce chapitre nous verrons comment a été réalisé le couplage entre phases. L'utilisation de la technique non conventionnelle de frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) sera en particulier décrite.

6.1 Fabrication de la géométrie 2-2

Dans cette section nous verrons de quelle manière nous avons couplé mécaniquement les phases magnétostrictives et piézoélectriques. D'abord en utilisant le SPS afin de cofritter le matériau composite, puis par collage.

6.1.1 Fabrication de composite laminaire 2-2 à base de ferrite et de PZT par SPS

Dans la partie I nous avons vu l'importance de la qualité du couplage mécanique entre les phases afin d'optimiser le coefficient magnétoélectrique. Des techniques de cofrittage conventionnelles sont habituellement employés pour les composites ME. Cependant de nombreux problèmes apparaissent lors de l'utilisation de telles techniques, dus principalement aux longs temps de frittage.

L'utilisation du frittage flash laissait espérer une amélioration dans le sens où le cofrittage, alors réalisé, était bien plus rapide que par une technique conventionnelle (quelques minutes contre quelques heures). Cependant nous nous sommes confrontés à un certain nombre de problèmes.

6.1.1.1 Cofrittage de composite laminaire 2-2 à base de ferrite et de PZT

La réalisation du cofrittage de composite laminaire nécessite d'abord de connaître la température de frittage de chaque phase. Pour cela nous avons procédé aux tests de température de frittage, décrit dans la section précédente, pour chaque phase.

Puis nous avons introduit successivement un gramme de chaque phase dans le moule. Entre l'introduction de la première et de la deuxième phase, vint une compression à la presse de la poudre introduite. Le but étant alors d'avoir une interface entre chaque poudre la plus régulière et plane possible.

Enfin le cofrittage fut réalisé en faisant éventuellement un palier supplémentaire de réaction quand la phase magnétique n'était pas déjà formée.

6.1.1.2 Échec du cofrittage de composites laminaires.

Après chaque tentative de cofrittage réalisée, le ferrite était entièrement craquelé. Des fissures orientées majoritairement radialement, sur toute la profondeur du ferrite traversaient la pastille. Cela laisse supposer que lors de la descente en température il apparaissait des contraintes de tension dans le ferrite et des contraintes de compression dans le piézoélectrique. Il est évident que la présence de telles fissures empêche un comportement ME correct du composite.

Plusieurs explications à l'apparition de fissures lors du cofrittage par SPS de ferrite et de PZT sont possibles. Une première explication possible peut résider dans la différence d'élasticité entre les composants, et dans leur différence de coefficient thermique de dilatation. Lors de la descente en température en fin de frittage, chaque composé se déforme différemment en fonction de sa propre dilatation thermique. Par conséquent il y a une concentration de contrainte à l'interface des phases. Une autre explication peut venir d'une dilatation brutale du PZT lors de la transition de phase à la température de Curie. Si c'est toujours le ferrite qui se brise, cela peut s'expliquer par sa faible élasticité vis à vis de celle du PZ24. En effet ce dernier a des constantes d'élasticité bien plus importante : $s_{11}^E = 1.04 \times 10^{-11} m^2/N$ et $s_{12}^E = -3.01 \times 10^{-12} m^2/N$ pour le PZ24 (données constructeur) contre $s_{11}^H = 6.47 \times 10^{-12} m^2/N$ et $s_{12}^H = -1.84 \times 10^{-12} m^2/N$ (mesurés par méthode pulse-écho sur un ferrite de Ni.) On peut supposer que l'ensemble des ferrites produits a des constantes élastiques du même ordre de grandeur que celles indiquées ici.

6.1.1.3 Bilan des cofrittages de bicouche.

De nombreux tests ont été réalisés afin d'essayer de comprendre l'origine du problème, et aussi de trouver empiriquement une solution. Le tableau suivant résume l'ensemble des tests réalisés de frittage de bicouche au SPS. Cependant nous allons apporter quelques éléments d'informations supplémentaires.

- A chaque fois la phase piézoélectrique était un PZ24 (de chez $Ferroperm$) de granulométrie micrométrique dont la phase est déjà formée. Sauf pour un test avec du $BaTiO_3$ (de taille nm).
- La granulométrie de la partie magnétique était toujours nanométrique, sauf précisé dans le tableau. Nous pensions qu'une granulométrie identique entre les phases aurait pu améliorer le contact à l'interface.
- Pour deux compositions, une tentative fut réalisée en ajoutant une fine couche de verre, préalablement broyé sous forme de poudre, entre les phases. Le but étant de former une phase "tampon" encaissant les contraintes mécaniques appliquées sur la partie magnétique.
- Un ajout d'alumine de chaque coté de l'ensemble composite a été réalisé. L'alumine ne frittant qu'à $1200°C$, elle reste sous forme de poudre lors du frittage et donc pourrait potentiellement amortir la pression.
- Lorsqu'il n'y avait qu'un seul palier de température, le cycle était composé d'une montée en 5 min, d'un palier de 5 min et une descente en 5 min. Pour la composition de $NiFe_2O_4$ ($Inframat$, phase déjà formée), plusieurs autres cycles aux descentes en température plus lentes (10 min ou 20 min) afin de laisser les contraintes au sein du ferrite s'homogénéiser, ont été testé.
- Pour la grande majorité des cas, une seule température est indiquée. Nous voulions alors limiter le temps de frittage au maximum en ne faisant qu'un palier à une température nécessaire pour fritter les deux phases.

La figure 6.1 montre une photo prise au microscope d'une vue de la tranche d'un bicouche de ferrite de Nickel et de PZ24 cofritté au SPS. On peut voir sur la droite de la photo le ferrite fendu sur toute son épaisseur. Sur la gauche on observe le piézoélectrique PZT.

6.1.2 Assemblage par collage

Devant l'échec du coffritage par SPS, la solution (déjà existante) du collage des phases s'est imposée. Cette technique présente évidemment un couplage mécanique moins important, cepen-

Ferrite	Température réaction et frittage	Pression (kN)	Précisions
$NiFe_2O_4$	950 °C	8	
	950 °C	8	Avec du $BaTiO_3$
	980 °C	8	Phase formée
	980 °C	4	Phase formée
	980 °C	8	Phase formée, taille ferrite μm
	980 °C	4	Phase formée, taille ferrite μm
	950 °C	8	Verre séparant les phases
$Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$	600, 800 °C	4	
	600, 800 °C	8	ferrite μm
	600, 800 °C	8	Ajout alumine
$Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$	650-950 °C	8	
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2o_4$	950 °C	8	Phase formée
Terfenol-D	950 °C	8	Phase formée
$CoFe_2O_4$	950 °C	8	Verre séparant les phases

TABLE 6.1 – Tableau récapitulant l'ensemble des cofrittages de bicouche réalisés. La précision "Phase formée" fait référence à une phase spinelle déjà formée avant le cofrittage.

dant nous avons essayé de la rendre la plus efficace possible.

La fabrication manuelle induit toujours un biais dû à l'erreur humaine (quantité de colle, positionnement des phases...). Afin de réduire l'impacte de celle-ci sur notre étude des composites ME, les phases du collage étaient toujours réalisées avec le même procédé : même colle Epoxy conductrice, même pression de collage et même température de polymérisation (environ 60°C). Ainsi, le même biais de fabrication se répétait, a priori, sur chaque échantillon produit.

La première phase consiste à avoir un état de surface des éléments à coller le plus lisse possible. Pour se faire, chaque phase voyait sa face à coller polie à l'aide de papier abrasif. Plusieurs ponçages sur chaque échantillon furent réalisés, en partant d'une taille de grain de papier élevée puis en diminuant progressivement (d'une feuille de P800 à une feuille de P2000). Puis les faces poncées étaient nettoyées à l'alcool.

La deuxième phase consiste à enduire de colle d'epoxy chargée à l'argent (Epotek E4110) une des faces de l'un des deux composés. La colle conductrice permet de récupérer les contacts électriques sur la face du PZT en contact avec le ferrite.

La troisième phase consiste à coller les deux parties en maintenant, pendant la durée de polymérisation de la colle, une pression constante (40N).

6.1.3 Vérification de la qualité du procédé de fabrication

Afin de vérifier la qualité du procédé d'assemblage, ainsi que sa répétabilité, nous avons produit deux fois le même échantillon et comparé ses caractéristiques ME. Il s'agit de deux composites de structure tricouche : Ferrite ($(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$) /PZ27/Ferrite. Nous en avons mesuré le coefficient ME transversal dans les mêmes conditions que précisées dans la dernière partie de ce chapitre. La figure 6.2 montre l'évolution du coefficient ME en fonction du champ magnétique continu.

On observe une différence en amplitude maximum du coefficient ME de 1.14%, ainsi qu'une différence en champ DC, donnant l'effet maximum, de 7.72%. Ces différences étant relativement faibles, on peut supposer que la robustesse du processus de fabrication des composites à structure laminaire est bonne.

6.2 Fabrication de composites particulaires 0-3

La seule manière que nous ayons utilisée pour fabriquer des composites particulaires (0-3) fut par une méthode de cofrittage dont nous allons décrire les étapes.

6.2.1 Préparation du mélange de poudre

Avant le cofrittage, il fut nécessaire de préparer le mélange des poudres donnant les phases magnétique et piézoélectrique. Une étape préalable de synthèse de la phase magnétique, par broyage et chamotage, fut parfois nécessaire. On précisera qu'après un chamotage, la poudre s'est agglomérée en grains, nécessitant alors un autre broyage uniquement dans le but de casser ces derniers. Pour certains autres échantillons, la phase magnétique utilisée était commerciale et déjà formée. L'intérêt de disposer de la phase magnétique, avant frittage, était de s'affranchir d'un palier de réaction, pour la formation de la phase, au moment du frittage. Ainsi on réduit au maximum le temps de frittage au SPS afin d'éviter tous problèmes d'interdiffusion.

Le mélange entre les phases fut réalisé en introduisant la quantité requise de poudre de chacune des phases dans la jarre de broyage, de manière à obtenir le ratio volumique γ désiré (volume de la phase piézoélectrique par rapport au volume de la phase magnétique). A chaque fois un mélange à faible vitesse (400 tr/min pendant 1 h) de 5 grammes de poudre, fut réalisé avec 5 billes en acier. Un ratio massique bille/poudre de 13 fut encore adopté.

6.2.2 Cofrittage par SPS

Le cofrittage fut réalisé au SPS en adoptant un profil en température simple composé ; d'une montée en température en 4 min, d'un palier de 2 min à une température de 950°C, puis d'une descente jusqu'à la température ambiante en 3 min. La température de 950 °C correspond à la température de frittage de la phase PZT. La pression appliquée fut de 50 ou 100 MPa. On rappelle encore une fois que le temps de frittage le plus court était cherché.

6.2.3 Polarisation de la phase ferroélectrique

Une fois l'échantillon fritté, le carbone fut retiré par réoxydation à l'aide d'un recuit sous air à une température comprise entre 700 °C et 1000 °C (car le SPS a tendance à réduire les oxydes). Puis l'échantillon fut poli et enduit d'argent sur chacune de ses faces afin de créer des électrodes. L'étape suivante est fondamentale et délicate.

Elle est fondamentale car le matériaux ferroélectrique dans le composite n'est pas encore piézoélectrique. Pour qu'il le devienne il faut le polariser en appliquant un champ électrique de polarisation. La polarisation d'un échantillon pur de PZT, consiste (par exemple pour du PZ27) en l'application d'un champ de 2 kV/mm, à 110°C, pendant 15 min. C'est sur cette base que nous avons polarisé nos échantillons. Pour cela, les échantillons furent plongés dans un bain d'huile à une température comprise entre 80°C et 100°C et soumis à une tension continue pendant 15 min. La polarisation, à une température plus élevée que l'ambiante, est facilitée par une plus grande mobilité des directions de polarisation dans les grains.

Cette étape est aussi délicate car les échantillons se sont avérés trop conducteurs pour pouvoir leur appliquer une tension permettant une bonne polarisation, sans atteindre la tension de claquage. Ce problème est inhérent aux composites ferrites/PZT : même parfaitement polarisés, les ferrites de Nickel sont légèrement conducteur ($\rho = 10^4 - 10^6 \Omega.m$). De plus la montée en température du ferrite augmente sa conductivité, induisant des fuites de courant qui, soit détruisent l'échantillon, soit nuisent à une bonne polarisation. On comprend alors pourquoi différents ratios volumiques $\gamma = \dfrac{v_e}{v_f}$ ont été adoptés (v_e est la fraction volumique du PZT et v_f est la fraction volumique du ferrite). Un ratio proche de 1 donne théoriquement le meilleur effet ME [31]. Cependant, une trop forte teneur en ferrite augmente considérablement la conductivité du composite. Le champ de 2kV/mm suffisant à polariser du PZ27 pur, s'est avéré insuffisant pour obtenir une polarisation induisant un bon effet ME dans les composites 0-3. Nous discuterons de ce point plus en détail dans le chapitre suivant.

6.2.4 Bilan des cofrittages 0-3

Dans le tableau suivant est résumé l'ensemble des cofrittages de composites particulaires. Les phases magnétiques et piézoélectriques utilisées, ainsi que le ratio volumique γ de la phase

piézoélectrique sur la phase magnétique y sont indiqués. D'un point de vu du couplage magnéto-mécano-électrique, le ratio volumique optimum est $\gamma = 1$, cependant à cause des problèmes de polarisation, une part plus importante de matériau isolant était nécessaire afin de diminuer la conductivité globale du composite.

Toujours en ayant à l'esprit ce souci de polarisation, des échantillons avec un défaut de 3% massique d'oxyde de fer (Fe_2O_3) ont été synthétisés. Ils sont annotés d'une étoile (*) dans le tableau. L'objectif était d'anticiper le caractère réducteur du SPS, en introduisant moins de fer susceptible de se réduire.

Ferrite	Piézoélectrique	γ
$NiFe_2O_4$	$PZ24$	7/3
		1
	$BaTiO_3$	7/3
		1
$CoFe_2O_4$	$PZ24$	7/3
		1
$CoFe_2O_4$*	$PZ24$	7/3
$(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ *	$PZ27$	7/3
		1

TABLE 6.2 – Tableau récapitulant les cofrittages de composites particulaires 0-3 réalisés. γ est le ratio volumique de la phase piézoélectrique sur la phase magnétique. Les deux compositions annotées d'une étoile * ont un défaut d'oxyde de fer pour augmenter leur résistivité.

Conclusion

L'utilisation du SPS pour le cofrittage de composite laminaire s'est avéré infructueuse. En sortie de frittage, la partie magnétique était toujours fissurée. La différence de déformation pendant le refroidissement, relativement à une possible différence de coefficients de dilatation thermique et/ou à la transition de phase du PZT, entraîne une concentration de contraintes à l'interface. On pourrait imaginer utiliser des matériaux piézoélectriques ayant des constantes de souplesse élastique plus élevées. Devant l'échec du cofrittage par SPS, un procédé simple et robuste d'assemblage par collage a été adopté.

Pour les composites particulaires, le frittage au SPS, comme pour les autres techniques de frittage, rend l'assemblage des phases très simple. Cependant, la polarisation de ces composites s'est avérée bien plus compliquée à cause de leur caractère conducteur. Dans le chapitre suivant nous nous intéresserons plus particulièrement à cette géométrie, et aux raisons expliquant sa conductivité.

FIGURE 6.1 – Vue au microscope de la tranche d'un bicouche cofritté au SPS de ferrite de nickel (2 mm d'épaisseur, à droite de la photographie) et de PZ24 (à gauche). Le ferrite est fendu sur toute son épaisseur une fois le frittage terminé.

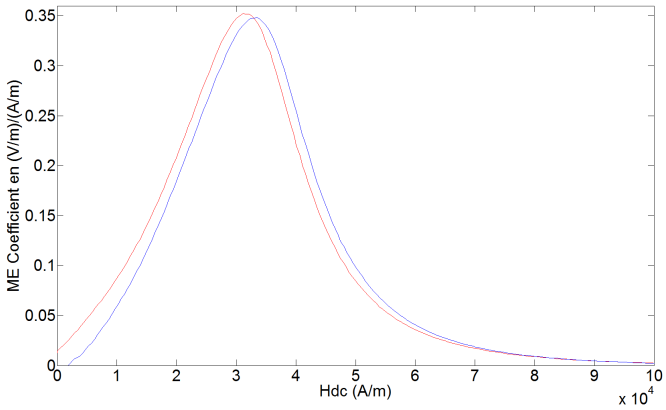


FIGURE 6.2 – Comparaison de deux composites ME fabriqués aux caractéristiques identiques : structure en tricouche (Ferrite/PZT/Ferrite), matériaux utilisés ($(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ et PZ27), dimensions (disque de diamètre 10 mm, épaisseur totale 4mm).

Chapitre 7

Analyse des composites particulaires produits par SPS

Dans ce court chapitre nous verrons que les composites particulaires (0-3) produits pendant les travaux de cette thèse ne montrent pas d'effets très importants. Nous en donnerons quelques raisons potentielles à l'aide d'une analyse par microscopie électronique à balayage.

7.1 Un faible effet ME

Les composites particulaires (0-3) sont censés présenter un effet magnétoélectrique extrinsèque élevé ; la connectivité des phases devant fournir un bon couplage mécanique. Dans les faits, les résultats obtenus ne sont pas ceux escomptés. Nous avons pu le constater par nous même au travers des échantillons produits. Sur l'ensemble des tentatives d'échantillons cofrittés, seuls deux ont pu être polarisés, les autres étant trop conducteurs. L'un est un composite de ferrite de Nickel et PZ24 avec $\gamma = 1$. Nous ne parlerons ici que de l'autre échantillon, celui ayant montré les effets les plus importants. Il s'agit d'un échantillon composé de 30% (volumique) de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ et de 70% de PZ27. La phase magnétique a été broyée comme décrit dans la partie II, le mélange des phases a été réalisé selon les indications du chapitre précédant. L'échantillon a été fritté au SPS à 50 MPa à 950°C, recuit 5 heures à 1100 °C. La figure suivante montre l'évolution du coefficient ME en fonction du champ magnétique continu pour ce composite particulaire.

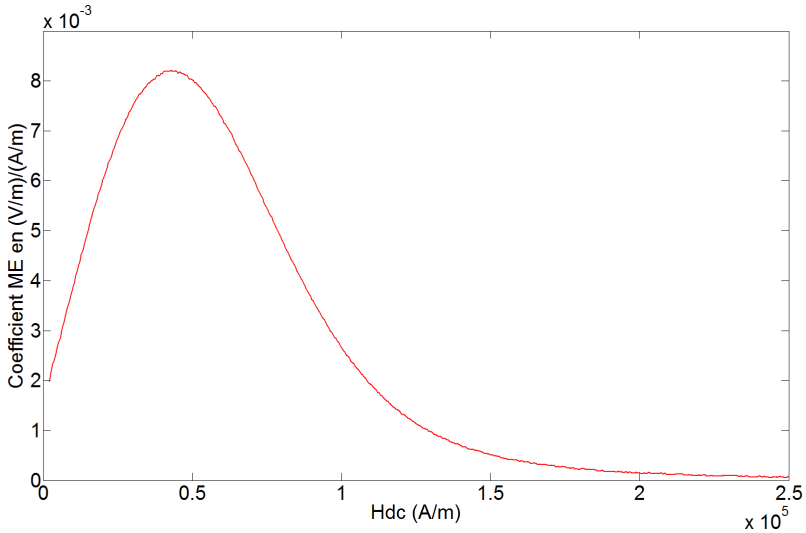


FIGURE 7.1 – Coefficient ME pour un composite particulaire (0-3), avec 70% (volumique) de PZ27 et 30% de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$. Le coefficient ME maximum de 8.2×10^{-3} (V/m)/(A/m) montré ici est relativement faible.

Le maximum du coefficient ME n'est ici que de 8.2×10^{-3} (V/m)/(A/m). L'autre échantillon de ferrite de Nickel et PZ24 a un coefficient ME maximum de 4.7×10^{-3} (V/m)/(A/m). Ce faible effet est en partie dû à une polarisation du piézoélectrique insuffisante. La permittivité relative de cet échantillon à été mesurée à l'aide d'un analyseur de spectre à 10 kHz, elle est de $\varepsilon_r = 391$. Comme nous l'avons vu précédemment, la trop forte conductivité des composites est la cause de cette mauvaise polarisation. Nous allons voir dans ce qui suit les raisons pouvant expliquer cette conductivité importante.

7.2 La trop forte conductivité des composites 0-3

7.2.1 Ferrites frittés au SPS trop conducteurs

Les ferrites frittés au SPS (Spark Plasma Sintering) sous argon subissent une réduction à cause de l'absence de dioxygène dans l'enceinte de frittage et de la présence du carbone. De plus, cette réduction est accrue par une surface spécifique de la poudre importante. Nous rappelons que nous avions volontairement choisi une faible taille de grain des oxydes précurseurs (une taille nanométrique et donc une grande surface spécifique), afin de diminuer le temps de frittage.

Cette réduction joue un rôle important dans les propriétés électriques des ferrites, en augmentant leur conductivité. En effet, la présence simultanée des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} facilite le phénomène de conduction par "hopping", une conduction de proche en proche entre les sites voisins du réseau cristallin.

7.2.2 Observations des composites

Nous allons maintenant essayer de comprendre plus en détail l'origine de la conduction des composites par le biais d'un analyse par microscope électronique à balayage. En effet, la conductivité du ferrite n'explique pas à elle seule la conductivité des composites. La répartitions d'une phase par rapport à l'autre a aussi son rôle.

7.2.2.1 $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ et PZ27 (30% / 70 %)

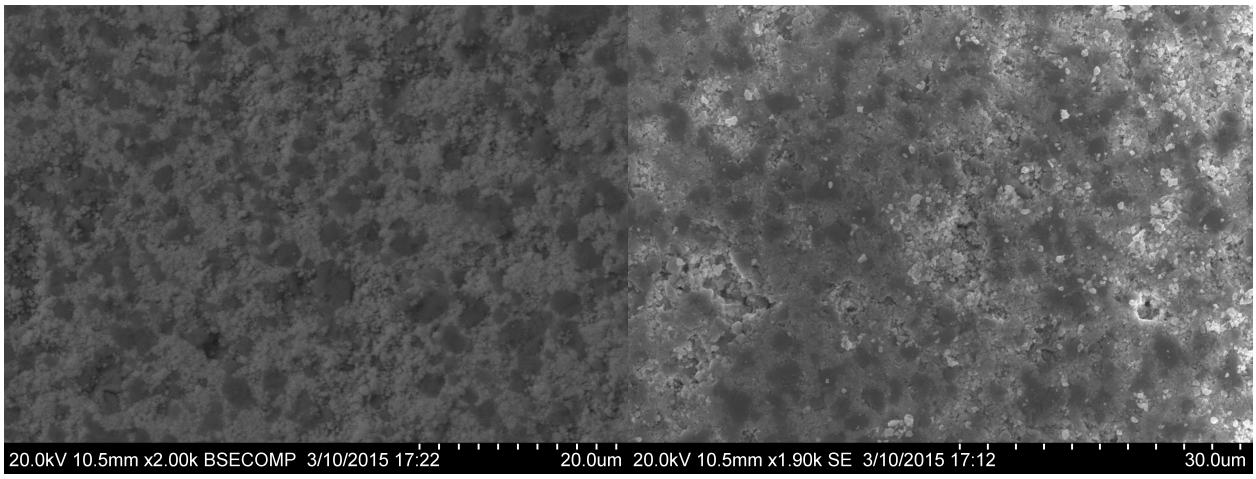
L'image 7.2 est une vue par Back-Scatered Electrons (BSE), elle nous permet de distinguer les différents éléments chimiques et donc de faire une cartographie de ces derniers. Les zones claires correspondent aux éléments lourd (Pb), donc ici le PZ27, les autres zones plus foncées aux éléments plus légers (Fe), donc le ferrite. On constate que la surface du composite ne montre pas une répartition tout à fait homogène des différentes phases. On observe différentes tailles de zones de ferrites, et aussi certaines zones plus allongées que d'autre. On peut donc imaginer qu'il puisse exister une certaine continuité de la phase magnétique, et donc conductrice le long du composite. On se trouve donc dans une géométrie de connectivité (3-3) plutôt que dans une géométrie (0-3).

7.2.2.2 Ferrite de Nickel et PZ24 (30% / 70 %)

Sur les figures 7.3 prises au MEB on peut observer la surfaces d'un composite bulk de PZ24 et de ferrite de nickel dont les phases étaient déjà formées avant l'étape du SPS. On retrouve cette même propension qu'a montré le composite de ferrite de NiCoZn avec du PZ27, à créer des amas de phases et donc une répartition inhomogène.

7.2.2.3 Ferrite de Cobalt et PZ24 (30% / 70 %)

Si on s'intéresse maintenant au composite contenant du ferrite de cobalt, on ne retrouve pas cette tendance à petite échelle, mais on la retrouve à plus grande échelle. En effet à petite échelle la répartition ferrite/PZT semble relativement homogène (voir Figure 7.4). Cependant on s'aperçoit qu'à grande échelle il se forme des amas de ferrite pouvant avoir une taille d'environ $200\mu m$ de longueur (voir Figure 7.5). On notera sur l'image de droite (qui est le zoom de celle de



(a) (b)

FIGURE 7.2 – Images MEB du Bulk $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ et PZ27 (30% / 70 % volumique). (a) Image par BSE afin de discriminer les différentes compositions chimiques. On trouve en clair le PZ27 et en foncé le ferrite. (b) Image par électrons secondaires.

gauche sur une inclusion) une microfissure perpendiculaire à l'axe de l'inclusion du ferrite. Cette microfissure peut être due à des tensions mécaniques trop importantes lors du refroidissement après frittage, causées par une trop grande différence de coefficient de dilatation entre les deux phases, ou bien par une dilatation du PZT lors de la transition de phase à la température de Curie.

Nous avons étudié par la suite la composition de la surface de l'échantillon par EDX. Dans un premier temps nous avons regardé séparément deux zones, l'une présentant majoritairement du PZT (Zone 1), l'autre présentant majoritairement du ferrite (Zone 2) (voir Figure 7.6). Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à l'interface des deux phases.

La partie comportant une majorité de PZT montre un ratio massique de 74% pour le PZT et de 26% pour le ferrite. A l'inverse pour la partie comportant une majorité de ferrite nous avons 14% pour le PZT et 86% pour le ferrite. On peut voir en annexe C les spectres correspondant à chacune des zones.

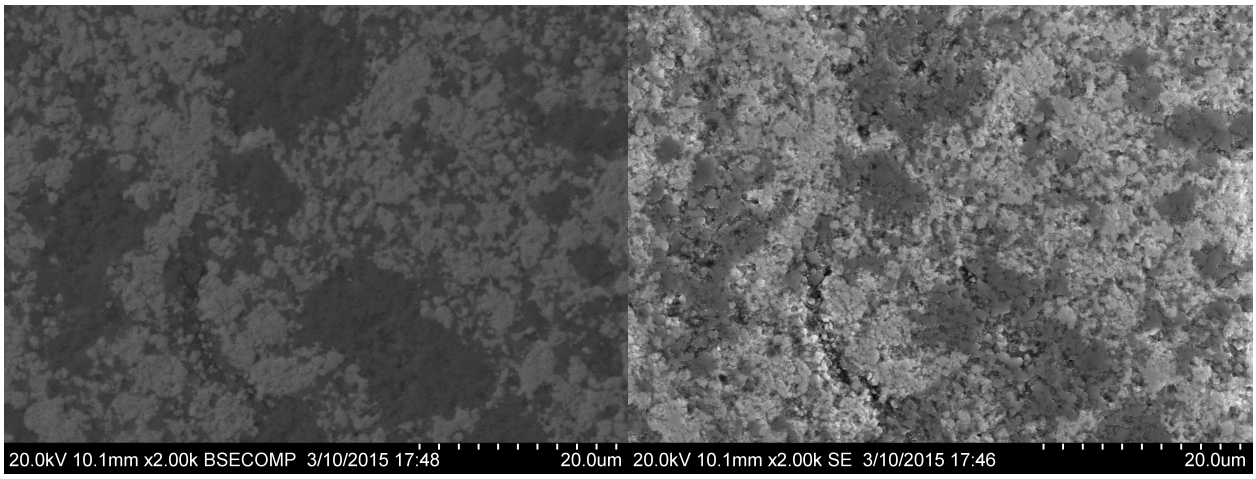
Le profil, le long d'une ligne perpendiculaire à la séparation des deux parties visibles, montre une évolution assez rapide du taux des éléments chimiques.

7.2.3 Interprétations et analyse des images

Le principal problème est une inhomogénéité de la répartition des phases au sein du composite. Cette mauvaise répartition peut avoir les origines suivantes.

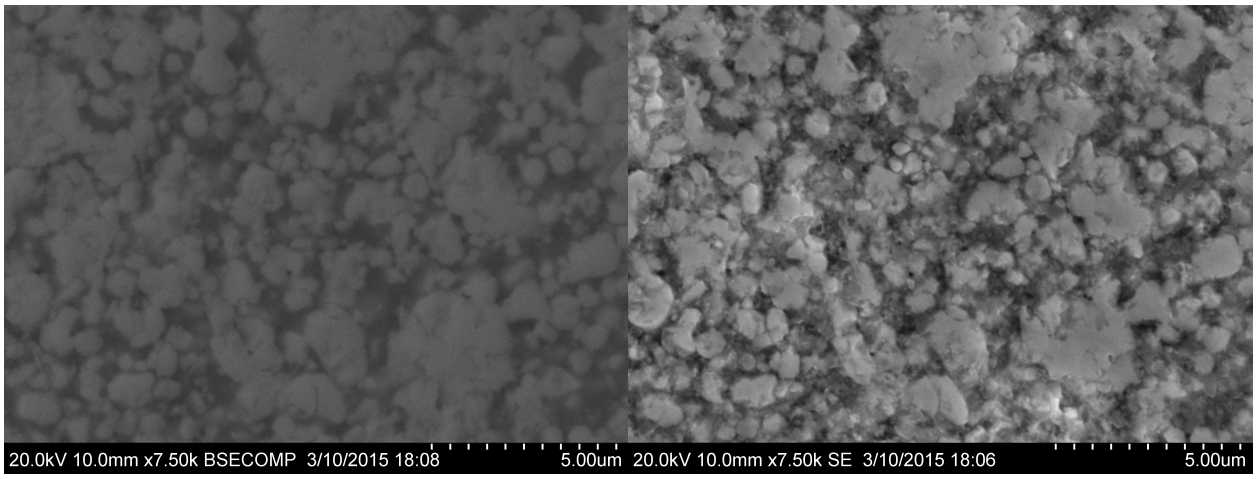
7.2.3.1 Agglomération de la phase magnétique

Le problème peut venir du fait qu'au moment du mélange des deux phases, la phase magnétique a tendance à s'agglomérer par attraction dipolaire. En effet, dans chacun des cas présentés avant, la structure ferrite de la phase magnétique est déjà présente. Dans le cas du composite de ferrite de NiCoZn avec PZT, les oxydes ont d'abord été broyés puis chamotés pendant 5h à 900° avant d'être mélangés à la phase ferroélectrique. Le but de ce chamotage était d'oxyder le mélange des oxydes sortant du broyage, afin de diminuer la formation des ions Fe^{3+} au moment du frittage. Finalement la formation de la phase par le chamotage induit un regroupement des grains par attraction dipolaire. On retrouve exactement le même problème dans le composite avec du ferrite de Cobalt. Cependant, il montre une tendance à s'agglomérer à plus grande échelle. On peut imaginer que ceci est du au fait que le ferrite de Cobalt soit magnétiquement bien plus



(a) (b)

FIGURE 7.3 – Image au MEB d'un composite de Ferrite de Nickel et PZ24 (30% / 70 % volumique). (a) Vue en BSE. (b) Vue par électrons secondaires.



(a) (b)

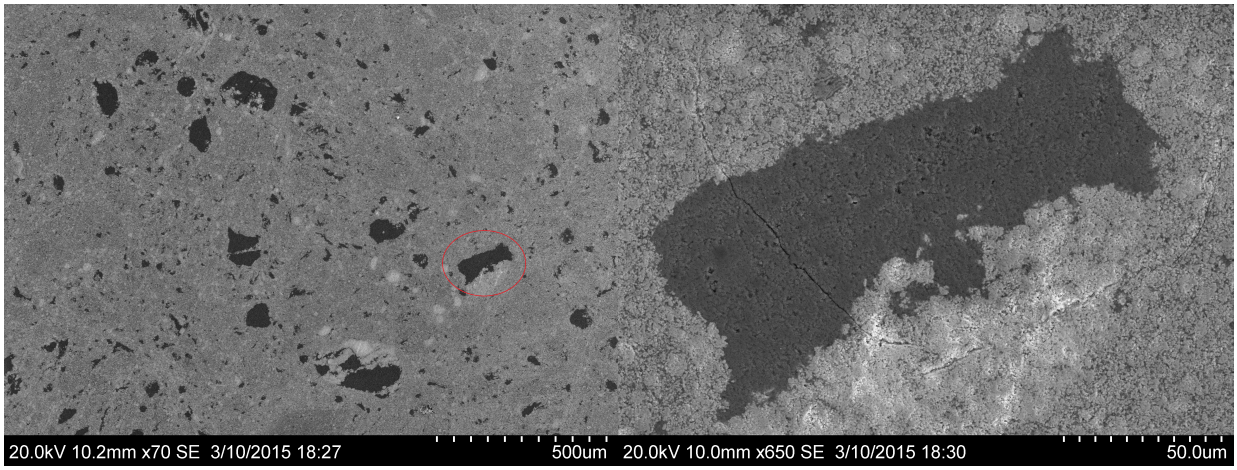
FIGURE 7.4 – Image au MEB d'un composite de Ferrite de Cobalt et PZ24(30% / 70 % volumique). (a) Vue en BSE. (b) Vue par électrons secondaires.

dur que le ferrite de Nickel.

7.2.3.2 Enrobage des grains de PZT

Les images par microscope électronique à balayage ne nous donnent que des images de la surface des échantillons. Le manque d'homogénéité en surface ne suffit pas à expliquer la formation de fuite de courant. On peut cependant imaginer un schéma de répartition en volume permettant d'expliquer cette trop forte conductivité.

La taille de grain des ferrites est nanométrique, alors que celle du PZT est micrométrique. Après le mélange des phases, réalisé au broyeur, il est possible que les grains de PZT se trouvent entièrement recouverts des grains plus petits de ferrite par un effet d'adhérence. Ainsi, au moment du frittage, une continuité de ferrite pourrait se dessiner sur l'ensemble du volume du composite. La figure 7.7 montre un schéma de ce que pourrait être cette répartition en profondeur.



(a) (b)

FIGURE 7.5 – Image au MEB d'un composite de Ferrite de Cobalt et PZ24(30% / 70 % volumique) à grossissement plus faible que sur la figure 7.4.(a) Vue d'inclusions de ferrite de Cobalt au MEB. (b) Grossissement sur une inclusion particulière montrant une fissure.

Conclusion

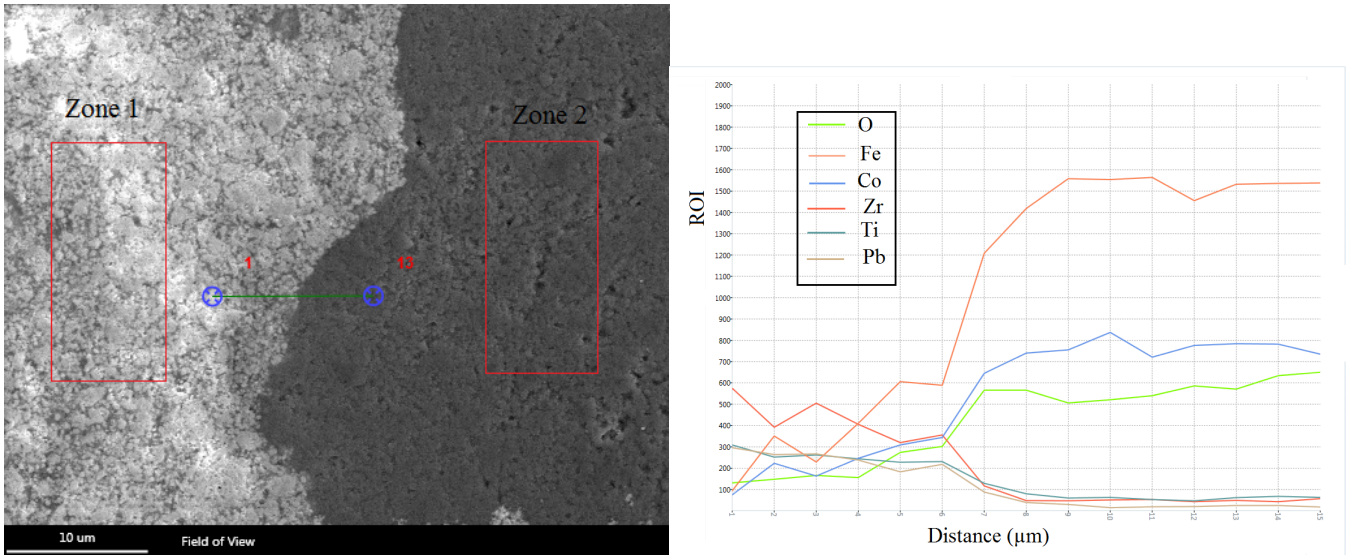
Les composites ME 0-3 produits par SPS ont montré de mauvais résultats à cause de la difficulté à polariser la phase piézoélectrique : soit cette polarisation détruisait l'échantillon par claquage, soit elle était insuffisante, à cause d'une tension de polarisation trop faible limitée par la forte conduction de l'échantillon, pour avoir un bon effet ME.

Les ferrites fabriquées conventionnellement ne sont pas conducteurs. Malheureusement, celles produites par SPS ont tendance à l'être si elles ne subissent pas de traitement thermique ultérieur [51].

Le caractère réducteur du SPS n'est pas la seule cause de la trop forte conductivité des composites 0-3 ; la répartition relative de chaque phase en leur sein a aussi son rôle. Cette mauvaise répartition crée une continuité de la phase magnétique conductrice. Deux raisons possibles peuvent l'expliquer ; le mélange des deux phases peut entraîner une agglomération des grains magnétiques s'ils interagissent entre eux ; un "enrobage" des grains de PZT par les grains de ferrite peut créer une ligne continue de ferrite.

Un moyen de remédier à ces problèmes serait d'utiliser pour chacune des poudres une taille de grain identique, effectuer le mélange sans que la phase ferrite ne soit formée (quitte à allonger le temps de frittage par un palier de réaction supplémentaire), enfin ; prévoir un ferrite ayant un défaut de fer pour anticiper la réduction due au SPS.

A la vue des pauvres résultats obtenus par les composites 0-3, nous avons principalement orienté notre étude sur une structure de composite en couche collées.



(a) (b)

FIGURE 7.6 – Composite de Ferrite de Cobalt et PZ24(30% / 70 % volumique)(a) Zones étudiées par analyse dispersive en énergie (EDX) : la zone 1 est composée majoritairement de PZT, la zone 2 de Cobalt. (b) Profil du taux des éléments chimiques le long d'une ligne perpendiculaire à la transition.

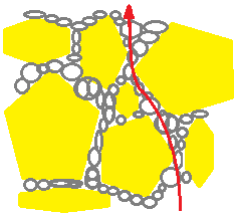


FIGURE 7.7 – Schéma d'une répartition possible des phases. Les gros grains de PZT (en jaune) sont enrobés par les grains de ferrite plus petits (en gris). La ligne rouge montre l'existence d'une continuité de la phase magnétique, responsable de la conduction.

Chapitre 8

Étude de l'influence du champ démagnétisant sur l'effet Magnétoélectrique des composites (2-2)

Le champ démagnétisant[55], qui dépend fortement de la géométrie global du système, influence la réponse ME d'un composite multicouche, et ce aussi bien sur le mode transversal que sur le mode longitudinal. Une structure en multicouche est fortement anisotrope et donc pour un diamètre et une épaisseur donnés, le champ démagnétisant va influencer la réponse du système pour une sollicitation radiale ou axiale.

Peu d'études de l'influence du champ démagnétisant sur l'effet ME ont été réalisées dans le domaine des composites ME laminaires[56, 57, 58]. A chaque fois, seul le mode transversal a été étudié. Nous avons déjà développé dans le chapitre 4, un modèle simple prenant en compte l'effet du champ démagnétisant dans le cas du mode transversal et longitudinal pour un composite laminaire. On montrera maintenant comment on peut déduire des mesures de la réponse en mode transversal, la réponse du mode longitudinal (et vice versa).

Dans une première partie nous rappellerons des résultats importants du chapitre 4, l'expression du couplage, où l'effet démagnétisant est pris en compte en utilisant le facteur démagnétisant N. Nous avons utilisé des tables disponibles dans la littérature afin d'obtenir des valeurs de N [59, 60]. Dans une deuxième partie nous verrons sur quels échantillons notre étude porte. Après avoir vu l'influence du taux de zinc dans les ferrites NiCoZn, nous établirons un lien théorique entre réponses ME axiale et radiale. Puis nous étudierons l'influence de l'épaisseur de la partie magnétique sur l'effet ME, en terme d'effet démagnétisant. Le manque d'homogénéité des déformations ainsi que l'effet du traitement thermique des ferrites sur l'effet ME seront ensuite abordés. Enfin, une comparaison entre ferrites de NiCoZn et Terfenol-D sera faite.

Toutes les figures montrées dans ce chapitre ont été extraite de l'article, publié dans le *Journal of Applied Physics* [61], associé aux recherches effectuées.

8.1 Rappel et précision.

Nous rappelons ici l'expression des coefficients ME dans le cas du couplage transversal et longitudinal. Nous apporterons aussi quelques précisions sur le coefficient de champ démagnétisant N.

8.1.1 Expression des couplages

Le coefficient ME pour le **couplage transversal** a pour expression :

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H_1^A} = -\frac{d_{31}^e(d_{12}^m + d_{11}^m)}{\epsilon_{33}^T[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \times \frac{1}{1 + N_r\chi} \tag{8.1}$$

Le coefficient ME pour le **couplage longitudinal** a pour expression :

$$\alpha_{33} = \frac{E_3}{H_3^A} = -\frac{d_{31}^e(2d_{31}^m)}{\varepsilon_{33}^T[s_{11}^E + s_{12}^E + \gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \times \frac{1}{1 + N_z\chi} \tag{8.2}$$

8.1.2 Coefficient du champ démagnétisant d'un cylindre

Pour un cylindre, les facteurs démagnétisant N_r et N_z dépendent du ratio de l'épaisseur sur le diamètre t/d de l'échantillon magnétique, mais aussi dans une moindre mesure de la susceptibilité χ du matériau. La figure 8.1 montre, à l'aide de données fournies par Chen *et al*[59, 60], l'évolution des facteurs démagnétisant axial et radial en fonction du ratio t/d pour différentes valeurs de susceptibilité.

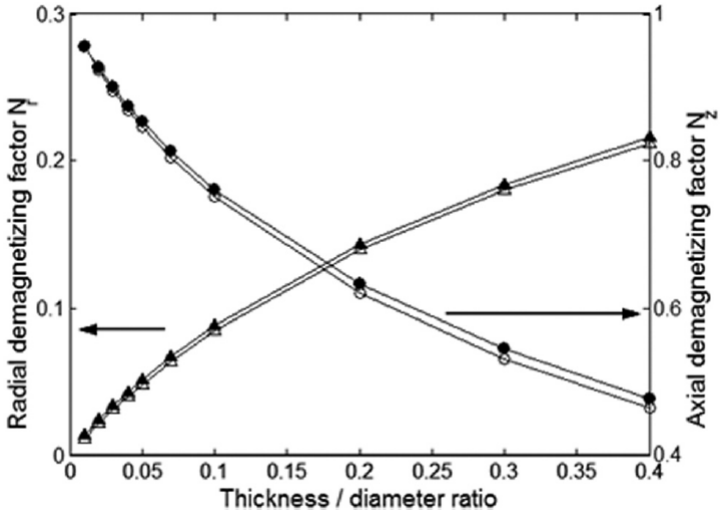


FIGURE 8.1 – Facteur de champ démagnétisant radial (triangles) et axial (cercles) en fonction du ratio épaisseur sur diamètre du matériau magnétique. Pour les cercles vides on a : $\chi = 10000$, pour les cercles pleins : $\chi = 10$. Pour les triangles vides $\chi = \infty$ et pour les triangles pleins $\chi = 9$. Chen *et al*[59, 60].

On peut considérer que le matériau piézoélectrique garde ses propriétés mécaniques, diélectriques et piézoélectriques constantes. Par conséquent, le profil de la courbe ME ne dépend que du coefficient piézomagnétique intrinsèque et des susceptibilités statique et réversible qui dépendent du champ de polarisation H_{DC}. D'après les équations (8.1) et (8.2), le champ démagnétisant aussi influence fortement le comportement ME.

On observe aussi que ces deux équations ont la même forme, et ne diffèrent que par leur coefficients piézomagnétiques et leur coefficient de champ démagnétisant. Par conséquent, on peut attendre un comportement ME similaire dans les cas transversal et longitudinal.

On ajoutera que comme la magnétostriction de Joule se fait à volume constant, alors pour des ferrites polycristallins d'orientations cristallographiques aléatoires, il existe un lien simple entre les coefficients piézomagnétiques : pour un même champ de polarisation interne on a $d_{11}^m \approx -2d_{12}^m \approx -2d_{31}^m$.

8.2 Échantillons étudiés et mesures

8.2.1 Échantillons étudiés

Afin d'étudier les effets du champ démagnétisant sur le comportement ME, nous avons testé différents échantillons que nous allons décrire. Nous avons synthétisé les compositions de ferrites suivantes, $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{1-x}Zn_xFe_2O_3$ avec $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$. Toutes les poudres ont été mixées pendant 30 min à 200 tr/min et broyées pendant 1 h à 600 tr/min.

Le frittage, réalisé par SPS, a consisté en une phase de réaction à 600°C à une pression de 100 MPa pendant 5 min, et une phase de frittage à 850 °C pendant 3 min avec la même

pression. Les échantillons, d'une forme de disque de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, ont été ensuite recuits à 1000 $°C$ pendant 1 h sous air. Pour chacune de ces compositions (sauf la x=0), deux échantillons ont été produits ; un dont la descente en température a été lente (environ 3.5$°C$/min), l'autre a été sorti directement du four et refroidi à l'air ambiant (trempe à l'air).

Une partie des ferrites produites a ensuite été collée, à l'aide de colle d'epoxy chargée à l'argent, sur des disques de même diamètre et d'épaisseur 1 mm de PZT (PZ27 de chez Ferroperm). L'autre partie des ferrites a été découpée de manière à réduire l'épaisseur des disques à 1 mm, puis a été collée sur les mêmes types de disque de PZT (PZ27). Enfin, deux disques de ferrites ont été percés pour obtenir un anneau, puis collés sur des anneaux de PZT (Pic255 de chez Physik Instrumente). Il est très important de noter que chaque composite présente le même ratio volumique de matériau magnétique par rapport au matériau piézoélectrique, afin de pouvoir comparer les résultats. Comme nous l'avons vu dans la partie I, ce ratio est determinant sur le comportement ME.

Tous les disques ou anneaux de PZT sont polarisés dans la direction de leur épaisseur, donc axialement. Cette direction a été noté précédemment (3).

Le tableau 8.1 résume l'ensemble des échantillons produits.

Nom échantillon	x	Configuration couches	Épaisseur couches (mm)	Traitement thermique
0.5T2/1	0.5	Ferrite/PZ27	2/1	Trempe (T)
0.5DL2/1	0.5	Ferrite/PZ27	2/1	Descente Lente (DL)
0.25T2/1	0.25	Ferrite/PZ27	2/1	T
0.25DL2/1	0.25	Ferrite/PZ27	2/1	DL
0.125T2/1	0.125	Ferrite/PZ27	2/1	T
0.125DL2/1	0.125	Ferrite/PZ27	2/1	DL
0DL2/1	0	Ferrite/PZ27	2/1	DL
0.25T2/0.25	0.25	Ferrite/Pic 255	2/0.25	T
0.25DL2/0.25	0.25	Ferrite/Pic 255	2/0.25	DL
0.125DL1/0.5	0.125	Ferrite/PZ27	1/0.5	DL
0.125DL1/1/1	0.125	Ferrite/PZ27/Ferrite	1/1/1	DL
0.125DL0.5/0.5/0.5	0.125	Ferrite/PZ27/Ferrite	0.5/0.5/0.5	DL
0.125DL0.5/2/0.5	0.125	PZ27/Ferrite/PZ27	0.5/2/0.5	DL

TABLE 8.1 – Tableau répertoriant l'ensemble des échantillons fabriqués pour l'étude de l'effet du champ démagnétisant sur le comportement ME. x fait ici référence au taux de zinc dans les ferrites, dont la formule générale est $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{1-x}Zn_xFe_2O_3$.

8.2.2 Mesures ME Réalisées

Lorsque les champs magnétiques extérieurs sont perpendiculaires à la direction de polarisation du PZT, on mesure l'effet transversal ;

$$\alpha_{31} = \frac{E_3}{H_1^A} \tag{8.3}$$

avec E_3 le champ électrique à l'intérieur du PZT, et H_1^A le champ AC externe appliqué dans la direction (1). Lorsque les champs AC et DC sont parallèles à la polarisation électrique, on mesure l'effet ME longitudinal :

$$\alpha_{33} = \frac{E_3}{H_3^A} \tag{8.4}$$

avec H_3^A le champ AC externe appliqué dans la direction (3).

8.3 Influence du taux de Zinc dans les ferrites et du traitement thermique

8.3.1 Résultats ME

Les figures suivantes (Figure 8.2) montrent l'évolution du coefficient ME transversal pour les échantillons, de structure bicouche, contenant $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$ taux de zinc, pour des épaisseurs de 2 mm de ferrite et 1 mm de PZ27, et en forme de disque.

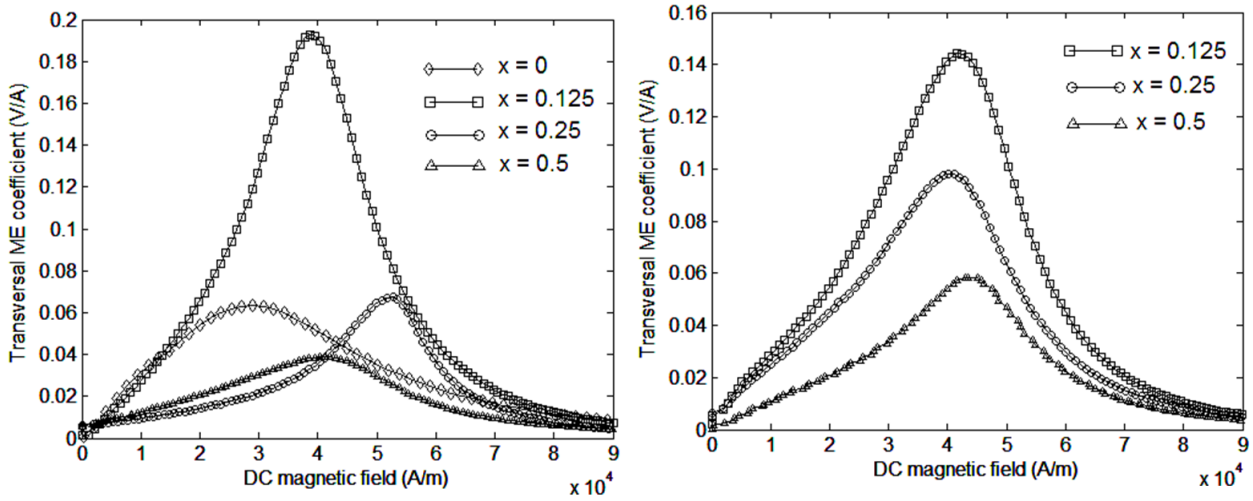


FIGURE 8.2 – Coefficient ME transversal α_{31} pour différents taux de Zinc dans les ferrites de formule $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{1-x}Zn_xFe_2O_3$. (a) Descente en température Lente, (b) trempe.

Le maximum du coefficient ME à lieu pour un champ magnétique DC compris entre 30kA/m et 55kA/m pour toutes les compositions. L'effet maximum est obtenu pour la composition ayant un taux de Zinc $x = 0.125$, puis l'effet diminue lorsque la teneur en Zinc diminue aussi. Pour $x = 0.125$ l'effet ME est plus important pour l'échantillon refroidit lentement. Au contraire, pour les compositions $x = 0.25$ et $x = 0.5$, l'effet est amélioré par la trempe.

8.3.2 Influence du Zinc

Augmenter le taux de Zinc, et donc des ions Zn^{2+}, dans le ferrite de $x = 0.125$ à $x = 0.5$ produit deux effets allant dans le même sens.

— La magnétostriction à saturation diminue par un effet de dilution des cations magnétostrictifs (Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}), et donc une diminution du coefficient piézomagnétique.

— La perméabilité augmente, et donc d'après l'équation (4.21), le champ interne diminue aussi.

8.3.3 Influence de la trempe en fonction du taux de Zinc

L'influence du traitement thermique sur les propriétés magnétostrictives des ferrites peut s'expliquer de la manière suivante. $CoFe_2O_4$ est un ferrite spinelle inverse, mais la distribution des ions en son sein dépend du traitement thermique[62]. A haute température, les interactions magnétiques entre les ions Co^{2+} et Zn^{2+} n'agissent pas, par conséquent, ces ions qui ont le même rayon (82 pm) peuvent se retrouver dans les deux sites disponibles (tétraèdrique ou octaèdrique). Par la trempe, une partie des ions Co^{2+} peuvent rester dans la position dans laquelle ils étaient pour des hautes températures, ce qui correspond à une distribution plus aléatoire [63]. Au contraire, une descente lente en température donne le temps aux cations d'aller dans leur position d'équilibre "normale" à faible température. A l'inverse des ferrites de Cobalt, pour les

ferrites spinelles inverses $NiFe_2O_4$, la distribution des ions semble être indépendante du traitement thermique, ainsi que de la vitesse de refroidissement lors du processus de fabrication[62].

Dans le cas des ferrites de Nickel-Zinc qu'on va substituer par du Cobalt, il est possible d'envisager que la trempe affecte effectivement la distribution des ions Co^{2+} dans les sites tétraèdriques et octaèdriques. Cette distribution des ions est aussi influencée par le taux d'ions Zn^{2+} : ces derniers occupent les sites tétraèdriques et donc peuvent empêcher la migration des cations Co^{2+} dans ces sites.

Pour conclure cette partie, on peut dire que le taux de cation Zn^{2+} et la trempe des ferrites affectent la symétrie électronique et donc par conséquent, les propriétés dépendantes du couplage Spin-Orbite comme l'anisotropie magneto-cristalline ainsi que la magnétostriction.

8.4 Lien entre modes transversal et longitudinal

8.4.1 Comparaison des modes

Afin d'étudier le lien entre les modes transversal et longitudinal, nous nous sommes intéressés à des mesures réalisées sur l'échantillon $\sharp 0.5\mathrm{DL}2/1$ dont les courbes d'évolution des coefficients α_{33} et α_{31} sont montrées figure suivante. Comme prévu, le couplage longitudinal a un maximum moins important et se trouve pour un champ magnétique plus important du fait que les champs démagnétisant AC et DC sont plus importants.

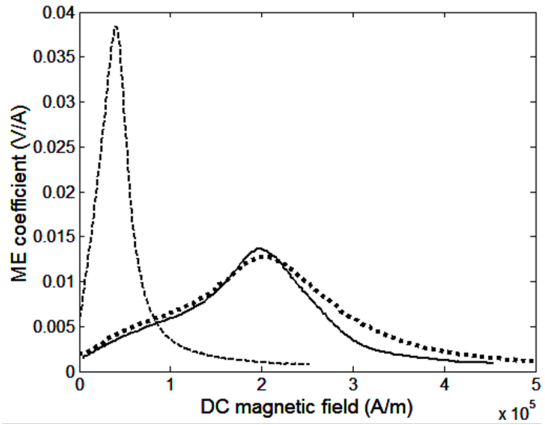


FIGURE 8.3 – Coefficients ME expérimentaux transversal (ligne en tirets), et longitudinal (ligne en pointillés) pour l'échantillon $\sharp 0.5DL2/1$. La ligne pleine correspond au coefficient ME longitudinal calculé à partir de celui transversal expérimental.

Les équations (8.1) et (8.2) montrent que les coefficients ME longitudinal et transversal sont très liés. On peut aussi en déduire l'un à partir de l'autre si la correction de champ démagnétisant a été faite en connaissant les susceptibilités magnétiques statique et réversible du ferrite.

8.4.2 Établissement d'un lien entre modes

Afin d'établir ce lien nous avons effectué une caractérisation magnétique sur cet échantillon. Une sphère de ferrite a été taillée (2 mm de diamètre) et caractérisée en utilisant un Magnétomètre à Échantillon Vibrant (plus connu sous le nom de VSM pour Vibrating Sample Magnetometer). On peut voir la courbe de première aimantation en fonction du champ interne sur la figure 8.4 (la correction de champ démagnétisant pour la sphère a été effectuée).

A partir de cette courbe, il a été déduit et tracé la susceptibilité différentielle dM/dH. Une fois cette susceptibilité différentielle connue, il est possible d'obtenir le couplage longitudinal à partir du couplage transversal en le multipliant par le ratio $(1 + N_r\chi)/(1 + N_z\chi)$.

Cependant il faut s'arrêter sur un point ici, susceptibilité réversible et différentielle sont différentes pour de faibles valeurs du champ de polarisation. Mais dans le cas présent, ces deux dernières sont élevées, par conséquent le ratio est indépendant des susceptibilités et peut être

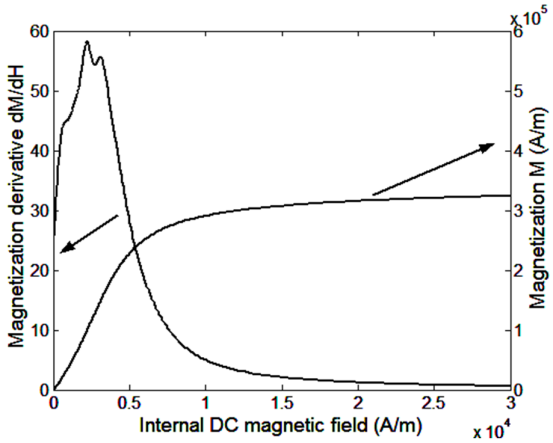


FIGURE 8.4 – Aimantation et dérivé de l'aimantation mesuré sur l'échantillon $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_3$ refroidit lentement.

approximé par le ratio suivant N_r/N_z. La valeur de la susceptibilité n'influence le résultat que si le produit $N \cdot \chi$ est du même ordre de grandeur que 1, ce qui signifie pour le cas présent $\chi \lesssim 20$ (ou bien H supérieur à 50 kA/m). Or pour ces ordres de champs les susceptibilités différentielle et réversible sont proches.

A partir des équations (8.1) et (8.2), de la courbe expérimentale du couplage transversal, et en faisant une correction du champ démagnétisant en AC et en DC, on a pu déduire la courbe pleine de la figure 8.3 qui correspond au couplage longitudinal.

Il est important de noter que pour les ferrites polycristallins, il existe une relation théorique entre les coefficients piézomagnétiques pour un champ interne H_{DC} : $d_{31}^m(H_{DC}) \sim d_{11}^m(H_{DC}) + d_{21}^m(H_{DC})$. Cependant il a fallut ici pour pouvoir faire concorder les courbes, utiliser un ratio entre les coefficients piézomagnétiques différent ; $d_{31}^m/(d_{11}^m + d_{21}^m) \sim 0.63$. Cette différence peut s'expliquer par un comportement piézomagnétique anisotropique des ferrites. Ce point sera abordé dans une autre section.

Enfin, on peut noter que pour le couplage transversal, le pic du coefficient ME est obtenu pour un champ de polarisation externe de 4.10^4A/m. A ce point de polarisation, la susceptibilité réversible est environ de 23. Par conséquent, d'après l'équation (4.21), le champ AC interne est quatre fois moins important que celui externe. A cause du champ démagnétisant, l'effet ME est considérablement diminué.

8.5 Effet de l'épaisseur des couches de ferrite sur la réponse ME

8.5.1 Effet de l'épaisseur sur des bicouches ME

On a vu précédemment que les effets démagnétisant, axial ou bien radial, qui varient fortement d'un échantillon à l'autre, influençaient grandement l'effet ME. On a aussi vu qu'il était possible de modifier cet effet démagnétisant en jouant sur le ratio épaisseur/diamètre, pour le cas d'une géométrie cylindrique. En particulier, le coefficient de champ démagnétisant N_r diminue en même temps que ce ratio.

Afin d'illustrer l'influence de ce point sur le comportement ME, un échantillon en bicouche a été fait avec un disque de ferrite fin d'épaisseur 1 mm, collé sur un disque de PZ27 de 0.5mm (♯0.125DL1/0.5). Sa courbe d'évolution du coefficient ME en fonction du champ continu est représentée en tirets épais sur la figure 8.5.

Son comportement a été comparé avec un autre échantillon composé d'un ferrite collé sur un disque PZ27 ayant respectivement de 2 mm et 1 mm d'épaisseur (♯0.125DL2/1). Cet échantillon sera celui de **référence**, sa courbe est représentée en ligne pleine et épaisse sur la figure 8.5. On rappelle encore une fois que les deux échantillons comparés ont le même ratio volumique PZT/Ferrite ($\gamma = 1/2$).

L'évolution du coefficient ME de ces deux échantillons est donnée sur la figure suivante. On constate qu'ils présentent environ la même amplitude maximum ; l'échantillon le plus fin a un pic un peu plus grand. Cependant ce pic ne correspond pas au même champ de polarisation magnétique. On observe que l'échantillon ayant une couche de ferrite plus fine, et donc un coefficient de champ démagnétisant radiale plus faible, voit son pic d'effet ME pour un champ de polarisation magnétique moins important.

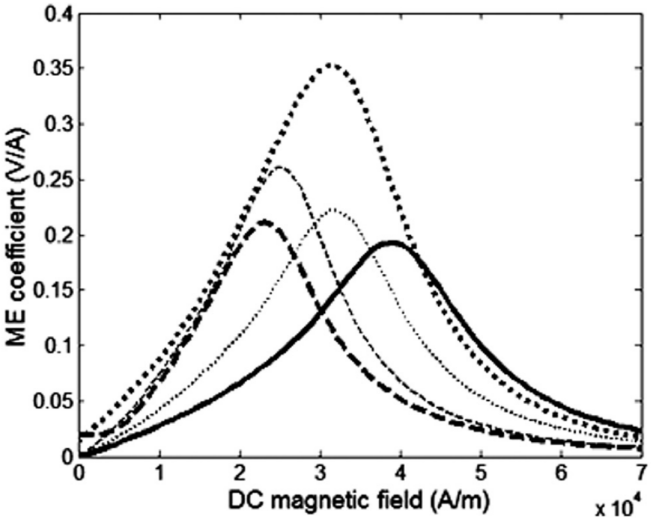


FIGURE 8.5 – Coefficient ME transversal pour des bicouches et tricouches de NiCoZn ($x = 0.125$) et PZ27. Les lignes épaisses correspondent aux mesure ME expérimentales. La ligne épaisse et pleine : bicouche 2mm/1mm ferrite/PZT (échantillon de référence). Ligne épaisse en tirets : bicouche 1mm/0.5mm ferrite/PZT. Ligne épaisse en pointillé : tricouche 1mm/1mm/1mm ferrite/PZT/ferrite. Les lignes minces sont des courbes déduitent de celle expérimentale de l'échantillon de référence en ayant fait des corrections d'effet démagnétisant. Ligne fine en tirets : bicouche 1mm/0.5mm ferrite/PZT. Ligne fine en pointillé : tricouche 1mm/1mm/1mm Ferrite/PZT/ferrite.

8.5.2 Liens entre bicouches d'épaisseurs différentes et au ratio volumique identique

La courbe ME expérimentale de l'échantillon de référence (♯0.125DL2/1) a été corrigée en prenant en compte l'effet démagnétisant, pour obtenir la courbe de l'échantillon dont la ferrite a une épaisseur de 1 mm. La méthode utilisée est la même que celle pour le calcul du coefficient ME longitudinal : une sphère de ferrite a été caractérisée en utilisant un VSM. A partir de la courbe de première aimantation on a pu en déduire la susceptibilité et donc la correction de champ démagnétisant a été effectuée.

Cette courbe théorique (Figure 8.5) montre un décalage en champ magnétique de polarisation correct. Cependant le niveau d'amplitude maximum de l'effet ME est quelque peu surestimé par rapport à celui mesuré (nous verrons plus tard dans ce chapitre pourquoi).

8.5.3 Comparaison avec des échantillons en tricouche

8.5.3.1 Tricouche : un meilleur couplage mécanique

Un tricouche ferrite/PZT/ferrite de la même composition, avec 1 mm d'épaisseur pour chaque couche de ferrite et 1 mm d'épaisseur pour le PZT a été fabriqué (♯$0.125DL1/1/1$). Son coefficient ME, tracé sur la figure 8.6, montre une amplitude maximum assez supérieure au bicouche de référence, pour un champ de polarisation inférieur. Ce comportement ne peut pas être expliqué que par un effet de champ démagnétisant. De fait, une courbe corrigée en effet démagnétisant,

à partir de l'échantillon de référence, a été calculée. Elle montre une amplitude inférieure à celle expérimentale, mais pour un champ magnétique de polarisation correct.

On peut supposer que cet effet ME plus important est dû à un meilleur couplage mécanique entre les couches magnétostrictive et piézoélectrique. En effet cette dernière est contrainte sur ses deux faces. De plus, la symétrie géométrique du tricouche fait qu'il ne peut y avoir de déformation résultant d'une flexion. En bref, les contraintes des couches de ferrites transmises au PZT sont bien plus importantes. Dans ce cas, le comportement ME de ce composite se rapproche du modèle simplifié calculé dans le chapitre précédent.

8.5.3.2 Décalage en champ de polarisation

On notera que pour le tricouche, le décalage horizontale de la courbe ME, dû à l'amoindrissement de l'épaisseur de la couche magnétique, est moitié moins important que pour celui du bicouche. Alors que dans les deux cas la partie magnétique a une épaisseur de 1 mm, dans le tricouche il existe un couplage magnétique entre les couches de ferrites, augmentant ainsi le facteur démagnétisant. Nous avons estimé une augmentation du facteur de 0.0881 pour une couche de ferrite seule, à 0.115 pour deux couches séparées par 1 mm de PZT.

Afin de confirmer le comportement générale des tricouches, un autre échantillon (♯0.125DL0.5/0.5/0.5) a été réalisé : deux couches de ferrite d'épaisseur de 0.5 mm entourant une couche de PZT de 0.5 mm. Son coefficient ME mesuré est représenté figure 8.6. Grâce à un champ démagnétisant plus faible ainsi qu'à un bon couplage mécanique, l'amplitude maximum atteinte est pour cet échantillon de 0.55V/A.

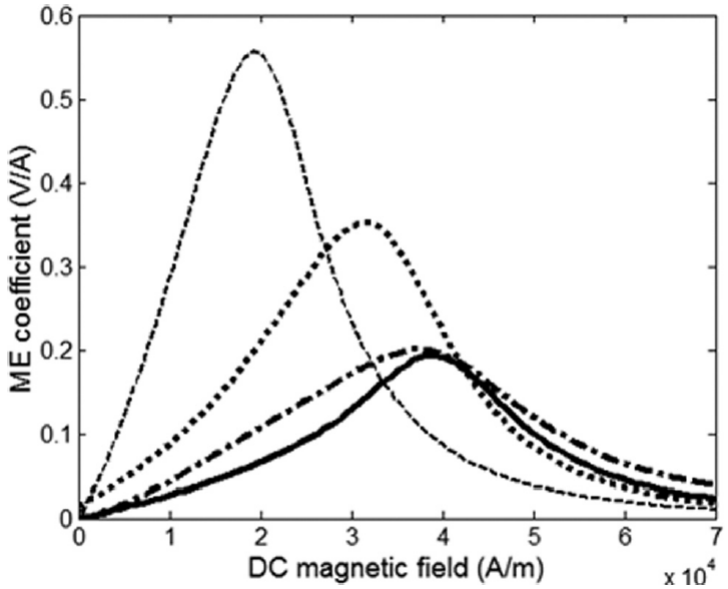


FIGURE 8.6 – Coefficient ME transversal pour des bicouche et tricouche de NiCoZn ($x = 0.125$) et PZ27. La ligne pleine : 2mm/1mm ferrite/PZT bicouche (échantillon de référence). Ligne en tiret et pointillé : 0.5mm/2mm/0.5mm PZT/ferrite/PZT tricouche. Ligne en pointillé : 1mm/1mm/1mm ferrite/PZT/ferrite. Ligne en tirets : 0.5mm/0.5mm/0.5mm ferrite/PZT/ferrite tricouche. Toutes les courbes correspondent à des données expérimentales.

8.6 Effet du manque d'homogénéité des déformations sur la réponse ME

L'échantillon tricouche (♯0.125DL1/1/1) a un coefficient ME bien plus important que l'échantillon bicouche de référence (♯0.125DL2/1), on a vu précédemment que l'on ne pouvait pas

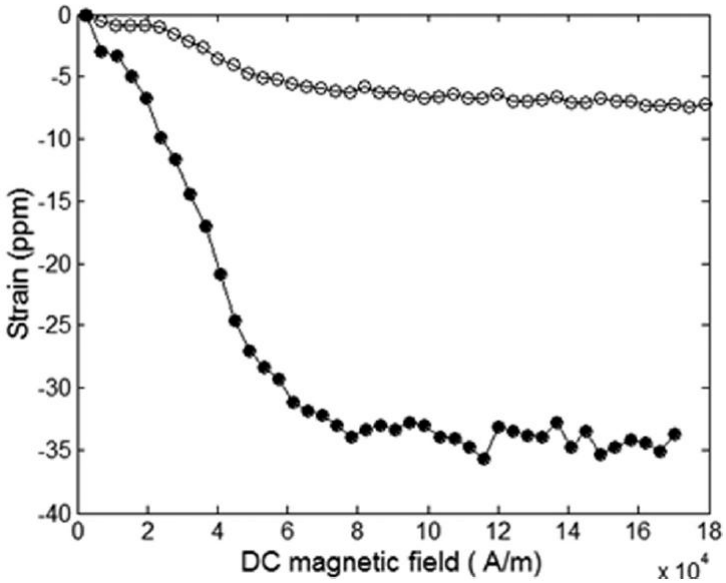


FIGURE 8.7 – Courbes de déformation en fonction du champ magnétique externe appliqué parallèlement à la direction de l'échantillon ♯0.125DL2/1 (l'échantillon de référence). Les cercles pleins correspondent aux mesures de déformation sur la face du ferrite, et les cercles vides à la mesure de déformation sur la face du PZT. Le champ magnétique et la mesure de déformation sont parallèles.

expliquer cette différence de comportement uniquement par des considérations de champ démagnétisant. Nous allons voir ici les origines de cette différence.

8.6.1 Influence de la flexion sur les bicouches

On pourrait supposer dans un premier temps qu'un effet de flexion dans le bicouche, diminue les contraintes dans la couche piézoélectrique par rapport au tricouche. Afin de tenter de répondre à cette question, un autre tricouche a été réalisé : deux couches de PZT ont été collées de part et d'autre d'une couche de ferrite. Cet échantillon (♯0.125DL0.5/2/0.5) a le même champ démagnétisant que l'échantillon de référence ainsi que le même rapport volumique γ. Mais comme il présente une symétrie géométrique, il ne peut y avoir d'effet de flexion.

La réponse ME de cet échantillon est représentée figure 8.6 (ligne en tirets et pointillés). Ce tricouche et l'échantillon de référence ont un comportement ME similaire avec un maximum à 0.2V/A. On peut donc en conclure que l'influence des contraintes de flexion dans le bicouche est négligeable sur le pic du coefficient ME, puisque l'épaisseur globale (3 mm) n'est inférieure au diamètre (10 mm) que de 3.3 fois.

8.6.2 Hétérogénéité des déformations dans un bicouche

Seules les déformations dans le plan doivent être considérées pour pouvoir prédire la réponse ME. La seule manière de connaître avec certitude le champ des contraintes (très peu homogène) dans l'ensemble de l'échantillon, c'est par une méthode numérique, comme la méthode des éléments finis. On peut cependant estimer expérimentalement le niveau de déformation au sein de chaque couche grâce à une mesure de déformation.

8.6.2.1 Mesure des différences de déformations

Deux jauges de contraintes ont été fixées sur les deux faces du bicouche de référence (♯0.125DL2/1). Ces jauges ont été choisies à cause de leur petite zone sensible ($1.8\times1.8mm^2$), permettant ainsi une mesure locale près des bords de chaque face, là où les déformations sont supposées être bien différentes entre elles.

Les déformations longitudinales en fonction du champ de polarisation DC sont représentées sur la figure 8.7. On observe de manière attendue que la déformation à la surface de la ferrite est bien supérieure à la déformation en surface du PZT. On obtient à la saturation une déformation pour le ferrite $S_1^m \approx -34ppm$, et pour le PZT $S_1^e \approx -7ppm$.

Il est à noter que la valeur de la déformation à saturation du ferrite ($S_1^m \approx -34ppm$) du composite ME est supérieure à la magnétostriction à saturation ($\lambda_{11}^s = -26ppm$) mesurée pour un matériaux libre (voir la figure 8.13). Cette différence peut s'expliquer : (i) la jauge de contrainte était collée près du bord du disque de ferrite du composite ME, alors que la mesure de magnétostriction se fait avec une jauge centrée sur un disque, là où les déformations sont théoriquement plus faibles ; (ii) la couche de PZT agit comme une charge (ou encore une précharge) mécanique, par conséquent la magnétostriction est accrut par rapport à un échantillon de ferrite libre.

8.6.2.2 Estimation des déformations moyennes

Bien que les mesures aient été faites en surface du composite, on peut estimer la valeur de déformation moyenne dans chaque couche en supposant un profil d'évolution linéaire selon la direction (3) (figure 8.8). Par des considérations géométriques, la valeur moyenne des déformations au sein du ferrite est $\langle S_1^m \rangle \approx -28.5ppm$ et dans le PZT elle est de $\langle S_1^e \rangle \approx -11.5ppm$. Ce ratio des valeurs moyennes de déformation à la saturation est assez faible, $\eta = \langle S_1^m \rangle / \langle S_1^e \rangle \approx 0.4$. Comme une seule des faces du PZT subit des contraintes, l'autre étant libre, la propagation des contraintes longitudinales se fait principalement par des contraintes de cisaillement.

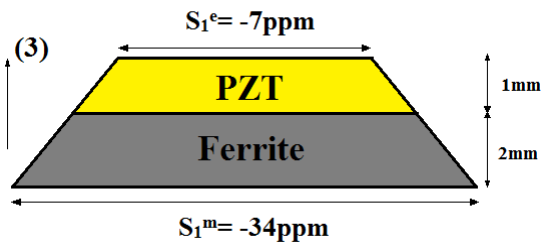


FIGURE 8.8 – Schéma montrant de manière exagérée les déformations hétérogènes du bicouche dans un mode de sollicitation longitudinal, en supposant un modèle linéaire des déformations le long de l'axe (3).

8.6.3 Modification de l'expression du couplage

Les valeurs moyennes de déformations dans les deux couches sont assez différentes : on a calculé précédemment $\langle S_1^m \rangle / \langle S_1^e \rangle = 0.4$. Cet effet amoindri fortement la réponse ME d'un bicouche. L'introduction du ratio des valeurs moyennes de déformation $\eta = \langle S_1^m \rangle / \langle S_1^e \rangle$ pour un couplage mécanique longitudinal, aussi bien que pour un couplage transversal $\eta = \langle S_2^m \rangle / \langle S_2^e \rangle$, avec la même valeur de η, nous permet de modifier les équations (8.1) et (8.2) de la manière suivante. Par exemple pour le couplage transversal on obtient :

$$\alpha_{31} = -\frac{\eta d_{31}^e (d_{12}^m + d_{11}^m)}{\epsilon_{33}^T [s_{11}^E + s_{12}^E + \eta\gamma(s_{11}^H + s_{12}^H)] - 2(d_{31}^e)^2} \tag{8.5}$$

On aura une modification équivalente pour le couplage longitudinale.

8.7 Effet de la trempe sur la réponse ME

Pour les échantillons riches en Zinc ($x = 0.25$ et $x = 0.5$), la trempe a permis d'améliorer le couplage magnétoélectrique. Si on se rappelle l'équation (8.1), cette amélioration peut avoir deux origines principales : une augmentation du coefficient piezomagnétique ou bien une diminution

de la susceptibilité magnétique. Afin de répondre à cette question l'expérience suivante a été menée.

8.7.1 Affranchissement de l'effet démagnétisant

Pour la composition $x = 0.25$ (trempée et refroidie lentement), les disques de ferrite ont été décollés du disque de PZT. Les ferrites ont été percés afin d'obtenir un anneau dont le trou central fait 3 mm de diamètre. Un anneau de PZT fin (PIC255, 10 mm de diamètre extérieur, 5 mm de diamètre intérieur et 0.25 mm d'épaisseur) a été collé sur chaque anneau de ferrite. Les échantillons sont référencés tels que 0.25T2/0.25 et 0.25DL2/0.25. Ces anneaux ME on été bobinés chacun avec 8 tours. En faisant passer du courant dans la bobine, on force le champ magnétique tangentiel H_{AC} dans le plan (1,2). Ce champ à pour valeur : $H_{AC} = nI_{AC}/(\pi D)$, avec $n = 8$ le nombre de tour de la bobine, I_{AC} le courant circulant dans le fil, et $D = 6.5mm$ le diamètre moyen de l'anneau de ferrite. Il est à noter qu'ici le champ démagnétisant est nul.

L'électrode du dessus de la couche de PZT a été séparée en deux parties à l'aide de coups de lime dans la direction (1)(Fig 8.9). A la vue de la sollicitation du matériau magnétostrictif, donc des déformations opposées engendrées au niveau des deux demi-électrodes et donc enfin des tensions opposées générées, cette séparation était bien nécessaire. En effet, les tensions générées se seraient annihilées si les deux électrodes avaient été reliées. Nous avons ensuite récupéré, par le biais d'un amplificateur lock-in, la tension AC aux bornes d'une des deux électrodes. A l'aide d'un électroaimant, nous avons placé l'échantillon ME dans un champ magnétique DC ayant pour direction (1).

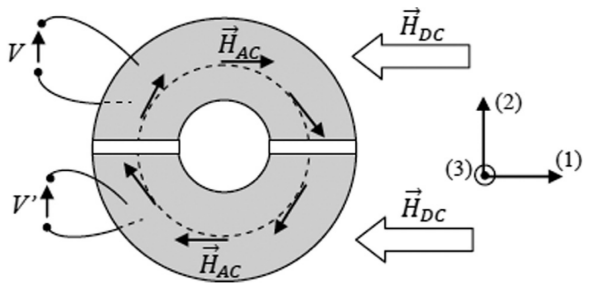


FIGURE 8.9 – Vue de dessus d'un échantillon ME voyant un champ tangentiel forcé. Le dessus du PZT a été séparée en deux parties, chacune produisant une tension opposée à l'autre. Seul la tension alternative produite par une moitié de la couche piézoélectrique est mesurée.

8.7.2 Résultats

L'évolution du coefficient ME en fonction du champ de polarisation DC des deux échantillons est présentée sur la figure suivante 8.10. Les deux courbes sont assez semblables : une même amplitude maximale est obtenue pour un champ continue assez proche (2 et $2.4\times10^4 A/m$). On peut donc en conclure que la trempe ne modifie pas le comportement piézomagnétique intrinsèque des ferrites.

La différence obtenue entre les courbes ME pour les ferrites trempés et refroidis lentement, lorsque le coefficient ME est normalisé en utilisant le champ AC externe est donc supposée être due aux effets démagnétisant. La perméabilité initiale des deux ferrites a été mesurée : $\chi = 100$ pour le ferrite trempé, et $\chi = 409$ pour celui refroidi lentement. Ceci confirme bien que le champ magnétique pénètre moins dans le cas du non trempé, et donc diminue le coefficient ME d'après l'équation 8.1.

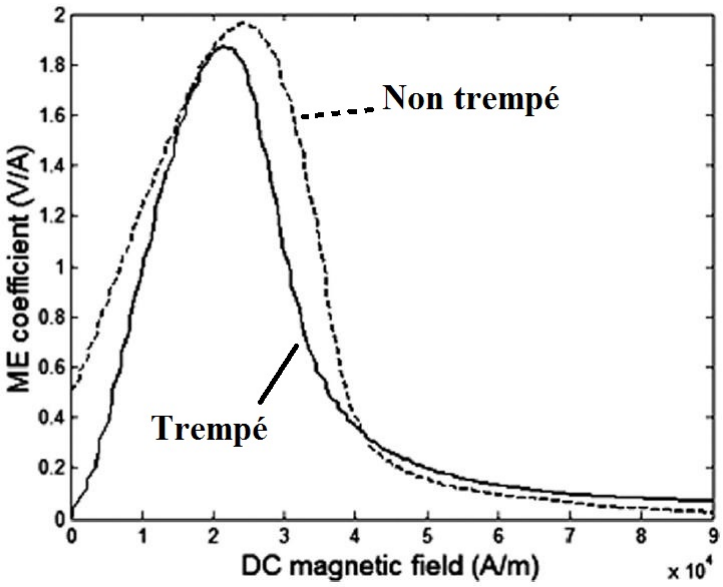


FIGURE 8.10 – Evolution du coefficient magnétoélectrique transversal lorsque le champ magnétique AC est forcé à l'intérieur de la ferrite (champ radial dans un anneau). La ligne pleine est l'échantillon 0.25T2/0.25, l'autre en tirets est l'échantillon 0.25DL2/0.25.

8.8 Comparaison entre les ferrites de Ni-Zn substitué par du Cobalt et le Terfenol-D

8.8.1 Différents comportements ME

Comme vu dans la première partie de ce manuscrit, le Terfenol-D (noté TFD) est souvent utilisé car, compte tenu des ses importantes propriétés magnétostrictives, il permet d'obtenir des coefficients ME très élevés. Afin de comparer les performances de ce type de matériau avec ceux utilisés jusqu'à maintenant, des disques de Terfenol-D de la même taille que ceux produits (10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) ont été achetés à la société Etrema. L'un d'eux a été collé à un disque de PZ27 (10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) avec de la colle epoxy chargée à l'argent. Le coefficient transversal mesuré est tracé sur la figure 8.11, et est comparé avec notre meilleur échantillon ♯0.125DL2/1. Comme attendu le Terfenol-D produit un meilleur effet ME, mais il n'est seulement que 1.8 fois plus important. Cette bonne performance de l'échantillon ferrite/PZT comparée à celle du TFD/PZT peut s'expliquer en estimant les propriétés piézomagnétiques et élastiques des deux matériaux.

8.8.2 Différents comportements magnétostrictifs

Les courbes de magnétostriction parallèle et perpendiculaire (dans le plan (1,2))au champ appliqué ont été mesurées à l'aide d'une jauge de déformation (H06A-AC1-125-700, Micro-Measurements) collée sur le disque de TFD. λ_{11} correspond à la magnétostriction mesurée dans la direction (1) lorsque le champ magnétique externe est appliqué dans la direction (1). λ_{12} correspond à la magnétostriction mesurée dans la direction (1) lorsque le champ magnétique externe est appliqué dans la direction (2). Les résultats sont donnés figure 8.12. On observe une magnétostriction à saturation dans le mode parallèle de $\lambda_{11}^s = 1000ppm$ et dans le mode perpendiculaire de $\lambda_{12}^s = 700ppm$, ce qui correspond aux données du constructeur.

Les coefficients piézomagnétiques prennent des valeurs maximales de $d_{11}^A = (d\lambda_{11}/dH_1^a)_{H_0^A} \approx 11.2 \times 10^{-9} m/A$ et $d_{12}^A = (d\lambda_{12}/dH_2^a)_{H_0^A} \approx -7.3 \times 10^{-9} m/A$ pour un champ optimale de $H_0^A = 10^5 A/m$. On fera attention au fait que ces coefficients sont reliés au champ extérieur H^A, et donc que les effets démagnétisants sont déjà compris dans leur mesure. On parlera de coefficients extrinsèques.

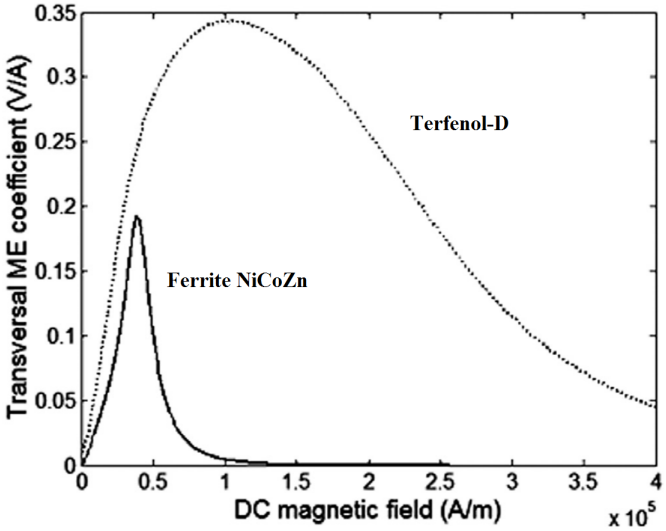


FIGURE 8.11 – Coefficient ME transversal α_{31} pour les échantillons ♯0.125DL2/1 (ligne pleine), dont le ferrite a pour composition $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_3$, et pour un bicouche Terfenol-D/PZ27 2mm/1mm (ligne en pointillés).

De la même manière que précédemment nous avons collé une jauge de déformation sur un ferrite de NiCoZn (avec $x = 0.125$) afin de mesurer les magnétostrictions dans le plan parallèle et perpendiculaire(voir figure 8.13). Il a été mesuré pour la magnétostriction à saturation parallèle $\lambda_{11}^s = -26ppm$, et moitié moins pour celle perpendiculaire $\lambda_{12}^s = +12ppm$. Les coefficients piézomagnétiques maximaux, calculés comme la dérivée de la magnétostriction par rapport au champ magnétique appliqué extérieur, sont $d_{11}^A = (d\lambda_{11}/dH_1^a)_{H_0^A} \approx -0.67 \times 10^{-9} m/A$ et $d_{12}^A = (d\lambda_{12}/dH_2^a)_{H_0^A} \approx 0.32 \times 10^{-9} m/A$ pour un champ optimale de $H_0^A = 3.75 \times 10^4 A/m$.

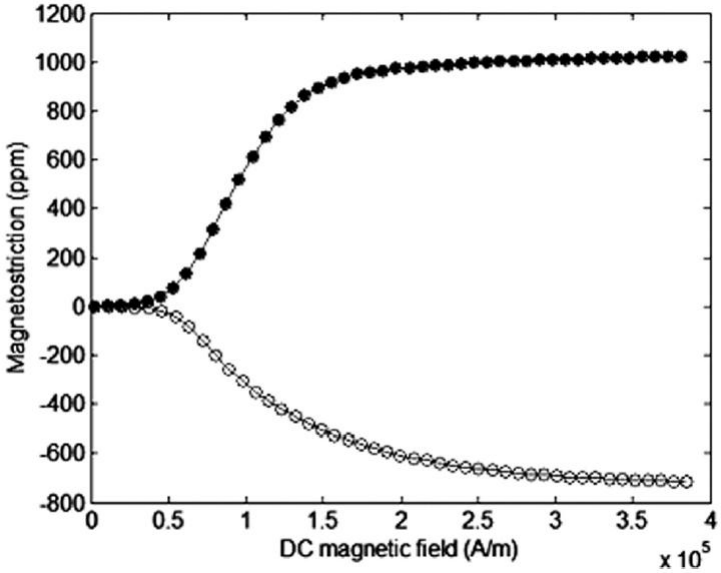


FIGURE 8.12 – Courbe de magnétostricition en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement (cercles pleins), et perpendiculairement (cercles vides) à la direction d'un disque de Terfenol-D. Le champ magnétique et la mesure des déformations sont dans le plan du disque.

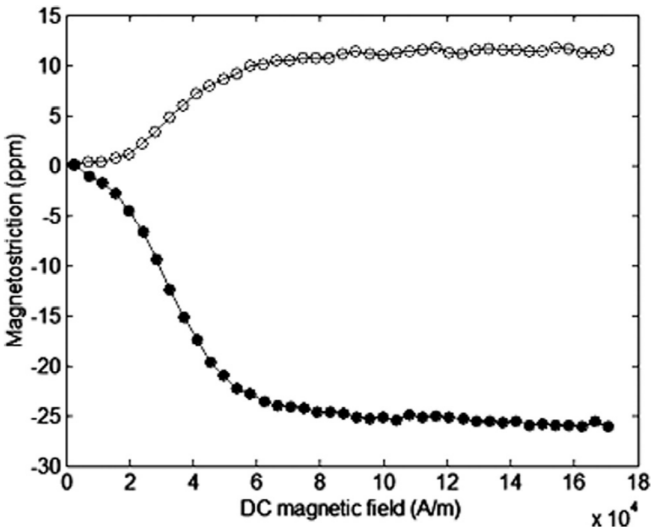


FIGURE 8.13 – Courbes de magnétostriction en fonction du champ externe appliqué dans la direction parallèle (cercles pleins) et perpendiculaire (cercles vides) pour un disque de ferrite ($x = 0.125$). Le champ magnétique et la jauge de contrainte sont dans le même plan.

8.8.3 Différents comportements élastiques

Les souplesses mécaniques à champ magnétique constant s_{33}^H et s_{31}^H ont été déduites par mesure ultrason des vitesses de propagation (ondes de cisaillement et longitudinal) le long de la direction de l'épaisseur du ferrite de NiCoZn en utilisant la technique pulse-écho, à une fréquence centrale des transducteurs de 20 MHz. Les vitesses d'onde longitudinal ($V_l = 6200m/s$) et transversal ($V_t = 3400m/s$)) ont donné comme résultat : $s_{33}^H = 6.47\times10^{-12}m^2/N$ et $s_{31}^H = 1.84\times10^{-12}m^2/N$. Si on suppose que le ferrite polycristallin a une isotropie parfaite, alors on a $s_{11}^H = s_{33}^H$ et $s_{12}^H = s_{13}^H$. Quant à lui, le TFD est à grain orienté dans la direction de l'épaisseur et donc présente une symétrie axiale. Par conséquent, l'élasticité dans la direction transverse est bien plus importante : $s_{11}^H = 125 \times 10^{-12}m^2/N$ et $s_{12}^H = -37.5 \times 10^{-12}m^2/N$ d'après les données constructeur et Dong *et al* [64].

Si on se rappelle le ratio à minimiser, une augmentation de l'élasticité défavorise le couplage mécanique. On peut donc dire que l'avantage du TFD, dû à son coefficient piézomagnétique élevé (17 fois plus important que celui du ferrite de NiCoZn), est contrebalancé par sa très grande élasticité (19 fois plus importante que celle du ferrite de NiCoZn). Ainsi, d'après l'équation (8.1) on peut grossièrement estimer que le Terfenol-D et le ferrite de NiCoZn ici synthétisé, ont tous deux des performances ME dans le même ordre de grandeur lorsqu'ils sont associés à du PZT.

8.8.4 Anisotropie magnétomécanique des ferrites NiCoZn.

Caractériser la magnétostriction d'un échantillon est intéressant lorsqu'on veut estimer son anisotropie magnétomécanique. Pour le ferrite, la magnétostriction parallèle à saturation $\lambda_{11}^s = -26ppm$ est deux fois plus faible en amplitude que celle perpendiculaire. Par conséquent les coefficients piézomagnétiques extrinsèques d_{11}^A et d_{12}^A présentent le même rapport, ainsi que ceux intrinsèques d_{11} et d_{12}. On peut donc conclure à un comportement piézomagnétique isotrope dans le plan (1,2).

La mesure de la magnétostriction à saturation dans la direction (1) pour un champ appliqué dans la direction (3) donne $\lambda_{13}^s = 7ppm$, ce qui est 4 fois inférieur à λ_{11}^s. On peut donc supposer pour les valeurs des coefficients piézomagnétiques que $d_{13} \approx -0.25d_{11}$. Par conséquent la valeur du ratio $d_{31}/(d_{11} + d_{12})$ est de -0.5, ce qui est différent de -1, la valeur normal pour un ferrite parfaitement isotrope. Pour cela, on peut supposer un comportement anisotrope pour le couplage piezomagnétique 3-1.

La raison physique pour laquelle il existe une direction privilégiée n'est pas tout à fait connue.

On peut cependant imaginer que cette anisotropie est créée par la pression uniaxiale appliquée dans la direction (3) lors du processus de fabrication au SPS.

8.8.5 Estimation de l'amplitude ME par le modèle théorique

En utilisant les données piézomagnétique, piézoélectrique et élastique (synthétisées dans le tableau II), nous avons pu calculer théoriquement le coefficient ME dans le cas du couplage transversal.

Bicouche avec ferrite : Pour l'échantillon ♯ 0.125DL2/1, l'équation (8.1) donne théoriquement $\alpha_{31} = 0.41V/A$, ce qui est deux fois plus élevé que le coefficient donné expérimentalement. Mais lorsqu'on inclut le ratio des déformations $\eta = \langle S_1^e \rangle / \langle S_1^m \rangle \approx 0.4$, on trouve alors $\alpha_{31} = 0.196V/A$ ce qui est très proche de celui expérimentale $\alpha_{31} = 0.2V/A$.

Tricouche avec ferrite : Contrairement au cas précédent, le tricouche de ferrite avec la même composition (♯0.125DL1/1/1) donne expérimentalement $\alpha_{31} = 0.36V/A$ et avec l'équation (8.1) $\alpha_{31} = 0.47V/A$. Par contre en utilisant l'équation tenant compte de la différence de déformation d'une couche à l'autre, et en prenant un ratio $\eta = \langle S_1^e \rangle / \langle S_1^m \rangle = 0.71$, expérience et théorie donnent le même résultat. On peut donc en déduire qu'un disque de PZT contraint sur ses deux faces, voit sa déformation moyenne augmentée de 77.5% par rapport à un disque de PZT contraint sur une seule de ses faces.

Bicouche avec Terfenol-D : Concernant l'échantillon bicouche TFD/PZT, la théorie (Eq 3.1) donne $\alpha_{31} = 0.82V/A$, ce qui est un peu plus de deux fois le résultat expérimental. Ici encore la différence peut être attribuée à un faible ratio des déformation moyenn η lorsque la couche piézoélectrique n'est contrainte que par une seule couche magnétostrictive. L'utilisation de la formule (8.1) théorique et le résultat expérimental nous permet d'estimer le ratio $\eta = \langle S_1^e \rangle / \langle S_1^m \rangle = 0.1$. On attribue ce faible rapport entre les déformations par l'importante élasticité du Terfenol-D.

8.8.6 Révision du critère de sélection d'un matériau magnétostrictif

Le facteur de couplage magnétomécanique, qui traduit la propension d'un matériau à convertir son énergie magnétique en énergie mécanique, $k_{11} = d_{11}/\sqrt{s_{11}^H \mu^T}$ est une fonction du coefficient piézomagnétique interne d_{11} qui est lié au champ interne ; $d_{11} = (d\lambda_{11}/dH_1)_{H_0}$. Ce dernier coefficient peut être exprimé en utilisant le coefficient piézomagnétique externe $d_{11} = d_{11}^A(1 + N_r \cdot \chi)$. On peut donc modifier l'expression du facteur de couplage magnétomécanique :

$$k_{11} = d_{11}^A(1 + N_r \cdot \chi)/\sqrt{s_{11}^H \mu^T} \tag{8.6}$$

En utilisant les données du tableau II, on calcule (à l'optimum : point où le coefficient ME est maximum) $k_{11} = 0.35$ pour le ferrite de NiCoZn, alors qu'on trouve $k_{11} = 0.66$ pour le Terfenol-D. Le rapport entre ces deux facteurs de couplage magnétomécanique est à peu près de 2, de la même manière que l'est le rapport entre les coefficients ME de ces deux compositions. Cela nous suggère que le facteur de couplage magnétomécanique est un critère approprié pour pouvoir sélectionner un matériau magnétostrictif utilisable dans un composite multicouche ME.

Conclusion

Dans cette partie nous avons en premier observé l'influence du champ démagnétisant sur l'effet ME. Plus l'effet démagnétisant est important, plus le champ interne est faible, diminuant ainsi la magnétoélectricité extrinsèque du composite. Ce champ démagnétisant dépend à la fois de la géométrie, mais aussi de la perméabilité de la phase magnétique. Nous avons pu étayer cette étude en observant l'effet du taux de zinc dans les ferrites et le traitement thermique de ces dernières. Nous avons montré l'existence d'un lien entre mode transversal et longitudinal, et que l'on pouvait déduire l'un de l'autre par une correction d'effet démagnétisant.

	d_{31}^{e}(pC/N)	d_{11}^{m} (mm/A)	d_{12}^{m} (...)	s_{11}^{E} ou s_{11}^{H} (m^2/N)	s_{12}^{E} ou s_{12}^{H} (...)	μ^T ou ϵ_{33}^{T}
PZ27	-170			12×10^{-12}	-6.6×10^{-12}	1800
Pic255	-180			15×10^{-12}	...	2400
Ferrite NiCoZn		-0.67	0.32	6.47×10^{-12}	-1.84×10^{-12}	95
Terfenol-D		11.2	-7.3	125×10^{-12}	-37.5×10^{-12}	10

TABLE 8.2 – Propriétés du PZ27 (extrait de Ferroperm), Pic255 (Physik instrument), Ferrite de NiCoZn (x=0.125) et Terfenol-D. ε correspond à la permittivité relative, et μ^T à la perméabilité relative à contrainte constante au point optimum.

Au cours de cette étude nous avons aussi pu voir l'importance du couplage mécanique ; une structure en tricouche présente un meilleur effet ME (à ratio volumique identique) qu'une structure bicouche. En effet, la structure en bicouche souffre d'une forte hétérogénéité des déformations entre la phase magnétique et la phase piézoélectrique.

Enfin, nous avons comparé deux structures identiques mais avec différentes compositions pour la phase magnétique : l'une avec un ferrite NiCoZn, et l'autre de Terfenol-D. Comme prévu le TFD donne un meilleur effet ME, mais du même ordre de grandeur que le ferrite. Malgré une magnétostriction plus importante, la trop grande élasticité du TFD nuit à la transmission des contraintes au matériau piézoélectrique.

Nous avons donc établi un critère de sélection d'un matériaux magnétostrictif, prenant à la fois en compte l'effet démagnétisant et les caractéristiques piézomagnétiques, élastiques, et de perméabilité magnétique.

L'étude présentée dans ce chapitre a été publiée dans un article paru dans *Journal of Applied Physics*, sous le titre "*Magnetoelectric effet in layered ferrite/PZT composites. Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior.*" [61].

Quatrième partie

Applications des composites magnétoélectriques et perspectives

Chapitre 9

Composites ME Multicouches appliqués aux capteurs de courant

Dans ce chapitre nous allons voir une application potentielle de l'effet magnétoélectrique direct par des composites ME en couche : un capteur de courant. Dans une première partie nous verrons une étude permettant de dégager les caractéristiques ME d'un composite faisant un bon capteur de courant. Dans une seconde partie nous verrons certaines limites de tels capteurs. Enfin nous présenterons un capteur ME dans le cadre d'une application industrielle potentielle.

9.1 Établissement d'un facteur de qualité

L'étude de la potentielle application d'un composite ME en tant que capteur de courant passe nécessairement par l'observation de l'évolution de son coefficient ME en fonction du champ de polarisation appliqué. Dans cette section nous essayerons d'établir certains critères permettant de distinguer un bon "candidat" d'un moins bon.

9.1.1 Dispositifs étudiés

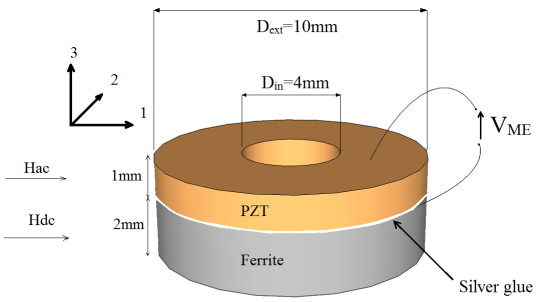


FIGURE 9.1 – Schéma d'un composite en bicouche

Nous introduisons ici trois échantillons dont les comportements ME sont relativement différents les uns des autres, et c'est justement pour cette raison qu'ils ont été sélectionnés.

Les échantillons réalisés furent des bicouches dont la partie magnétique était soit un ferrite de NiCoZn $(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ avec x=0 ou 0.5 produit par SPS, soit un ferrite commerciale à base de Nickel-Zinc : 4A11 (de Ferroxcube). Comme le montre le schéma de la figure 9.1, chaque ferrite a été collé au diélectrique (PIC 255 de chez Physik Instrumente) à l'aide de colle époxy chargée en argent et ce, afin de pouvoir récupérer les contacts électriques aux bornes du PZT. La polarisation du piézoélectrique est dans la direction (3). Les phases magnétique et piézoélectrique ont respectivement une épaisseur de 2 mm et 1 mmm. Le diamètre intérieur est

de 4 mm et celui extérieur est de 10 mm. Nous avons mesuré la réponse ME en imposant un champ DC et un champ AC dans une direction radiale (1)(l'effet ME transversal).

La figure 9.2 montre l'évolution du coefficient ME en fonction du champ magnétique de polarisation. Chaque échantillon à un comportement semblable ; les différences se situent au niveau des amplitudes et des largeurs à mi hauteur.

On observe que le coefficient ME associée à l'échantillon de ferrite de NiCo (x=0, représenté avec des cercles), présente l'amplitude la plus importante, ainsi qu'une décroissance en fonction du champ magnétique relativement lente. Au contraire, l'échantillon riche en Zinc (x=0.5) présente une amplitude plus faible ainsi qu'une décroissance plus rapide. Enfin, le 4A11 présente un pic d'amplitude similaire au ferrite sans Zinc, mais décroit très rapidement.

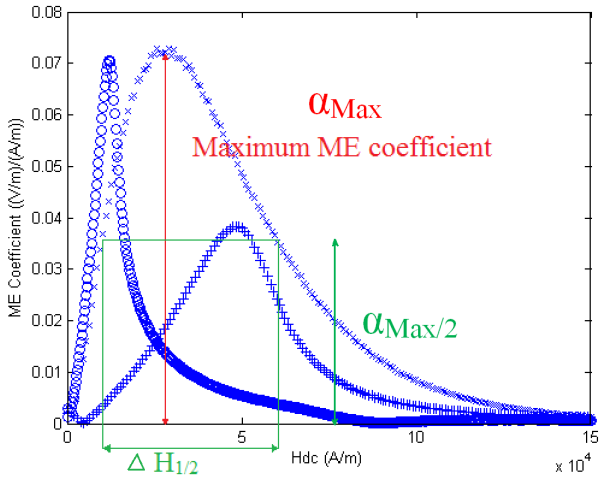


FIGURE 9.2 – Coefficient ME en fonction du champ magnétique pour $(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ avec x=0 (×), x=0.5(+) et le 4A11 (∘)

9.1.2 Recherches de facteurs

Afin de tester l'utilisation potentielle de tels composites dans un capteur de courant, nous les avons placé dans un solénoïde court (2 couches de 10 tours chacune, hauteur=11 mm, longueur=24 mm, largeur=15 mm) les entourant entièrement. Ce solénoïde génère un champ alternatif (voir la figure 1 pour la direction du champ) en étant excité par un courant triangulaire. Le coefficient ME maximum était atteint en imposant un champ continu de polarisation à l'aide d'un électroaimant. La forme du courant triangulaire a été retenue car elle est la plus appropriée pour les mesures de non-linéarité.

La mesure de la tension ME a été réalisée par une sonde de tension passive dont l'impédance d'entrée est de 10 MΩ. Le courant I de la bobine générant le champ alternatif a été mesuré par une sonde de courant active commerciale. La fréquence d'excitation était de 1kHz de manière à être loin de la fréquence de coupure du filtre passe haut (40Hz), formée par la capacité statique du diélectrique (1nF) et l'impédance d'entrée de la sonde de tension (10 MΩ).

De manière à différencier les échantillons en terme de plage de linéarité, nous avons cherché le champ maximum d'excitation AC donnant une déformation de 6% de la tension ME, en prenant le courant d'excitation comme référence. Le taux de déformation a été calculé de la manière suivante :

$$D = \frac{\Sigma_{j=1}^{n}(f_j^{ME} - f_j^{I})^2}{\Sigma_{j=1}^{n}(f_j^{I})^2} \tag{9.1}$$

Les f^{ME} et f^{I} correspondent à des fonctions de forme normalisées du courant d'excitation (indice supérieur I) ou bien de la tension magnétoélectrique (indice supérieur ME), pour lesquels on a retiré la valeur moyenne et qu'on a divisé par leur amplitude maximum. L'indice n correspond au nombre d'échantillon par période.

La figure suivante (Fig 9.3) montre la différence de niveau des tensions ME qu'il y a entre les échantillons, lorsqu'elles présentent une déformation de 6%. On observe que le ferrite de NiCo sans zinc montre la réponse en tension la plus importante avant d'être "trop" déformée (6% par rapport au courant servant de référence). Puis vient le ferrite de NiCoZn, et enfin le 4A11. Malgré le fait que le ferrite commerciale présente un coefficient ME maximum similaire à la composition sans Zn, sa plage de linéarité est la plus petite des trois échantillons. Cela montre que le coefficient ME maximum ne peut à lui seul servir de critère dans les applications de capteur de courant. Le fait que la composition avec $x = 0.5$ donne une plage de linéarité plus grande, malgré son bien plus faible coefficient ME maximum, met en évidence la nécessité de prendre en compte la plage de champ pendant laquelle l'effet ME est élevé.

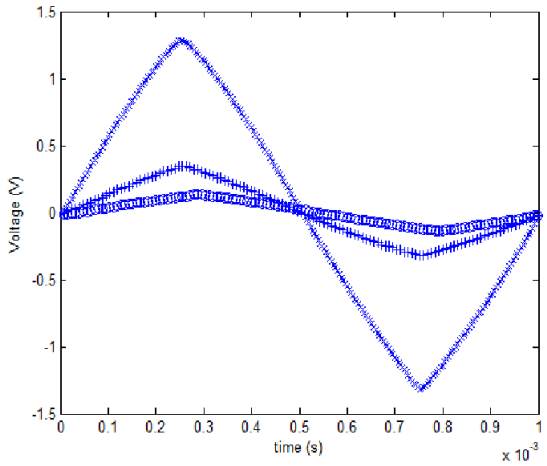


FIGURE 9.3 – Réponse de la tension ME pour un taux de déformation de 6% avec x=0(×), x=0.5 (+) et 4A11 (∘)

9.1.3 Établissement d'un critère de qualité d'un composite ME appliqué aux capteurs de courant

9.1.3.1 Premier critère de qualité

L'efficacité d'un composite ME en tant que capteur dépend à la fois de l'amplitude maximum de son coefficient ME et de la largeur de champ magnétique sur laquelle l'effet ME est élevé. On peut ainsi introduire un critère de qualité C, défini comme étant le produit du coefficient ME max par la largeur à mi-hauteur de la courbe ME ;

$$C = \alpha_{Max}.\Delta H_{1/2} \tag{9.2}$$

Le coefficient ME donne le champ électrique produit par un champ magnétique de 1A/m, le facteur de qualité C a donc pour dimension des V/m. Par conséquent il est proportionnel au champ électrique pour une distorsion fixée, et donc dépend directement des propriétés piézoélectriques. Cependant il est ici possible de supposer, selon toute vraisemblance, une bonne linéarité de comportement du piézoélectrique. Par conséquent, ce critère de qualité devrait être amélioré afin de n'exprimer que la non-linéarité de la partie magnétique.

9.1.3.2 Amélioration du critère de qualité

Comme le piézoélectrique est en circuit ouvert, l'induction électrique dans la direction (3) est nulle ($D_3 = 0$). Ainsi, la relation entre le champ électrique E_3 (dans la direction (3)) et la déformation S_1 (dans la direction (1)) est :

$$E_3 = -h_{31} \cdot S_1 \tag{9.3}$$

avec h_{31} le coefficient piézoélectrique ($h_{31} = -3.8 \times 10^8 V/m$ pour le PIC 255). Nous introduisons ensuite un coefficient α' s'apparentant à un coefficient magnétomécanique :

$$\alpha' = \alpha \cdot \frac{1}{-h_{31}} = \frac{E_3}{H_{AC}} \cdot \frac{S_1}{E_3} = \frac{S_1}{H_{AC}} \tag{9.4}$$

Le ratio α/h_{31} donne la déformation relative de la partie piézoélectrique produite par un champ de 1A/m. Maintenant, si l'on substitue α par α' dans l'expression précédente du facteur de qualité on obtient :

$$C' = \Delta H_{1/2} \cdot \alpha'_{max} = \Delta H_{1/2}.\alpha_{max} \cdot \frac{1}{-h_{31}} \tag{9.5}$$

Si l'on suppose la linéarité de la partie piézoélectrique, C' mesure la linéarité de la réponse de la partie magnétostrictive. C' est ensuite multiplié par 10^6 afin de mettre en forme le résultat, et donne enfin le critère de qualité final C_{ME} :

$$C_{ME} = \Delta H_{1/2}.\alpha_{max} \cdot \frac{1}{-h_{31}} \cdot 10^6 \tag{9.6}$$

La composition $x = 1$ donne le plus haut C_{ME}. Celle à $x = 0.5$ donne une valeur trois fois plus basse (voir le tableau suivant). Alors que le composite ME formé avec le 4A11 a une coefficient ME maximum proche du composite à base de $Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$, son potentiel d'application pour un capteur de courant est faible à cause de sa petite plage de linéarité.

Le tableau suivant récapitule pour chacun des différents échantillons leur coefficient ME maximum, la largeur à mi-hauteur, le coefficient de qualité C_{ME} et le niveau de tension à 6% de déformation.

Echantillons	x=1	x=0.5	4A11
α_{Max} (V/m)/(A/m)	0.0728	0.0383	0.0705
$\triangle H_{1/2}$ (A/m)	$4.9524.10^4$	$3.49.10^4$	$9.707.10^3$
6% déformation (V)	1.28	0.349	0.133
C_{ME}	9.48	3.51	1.80

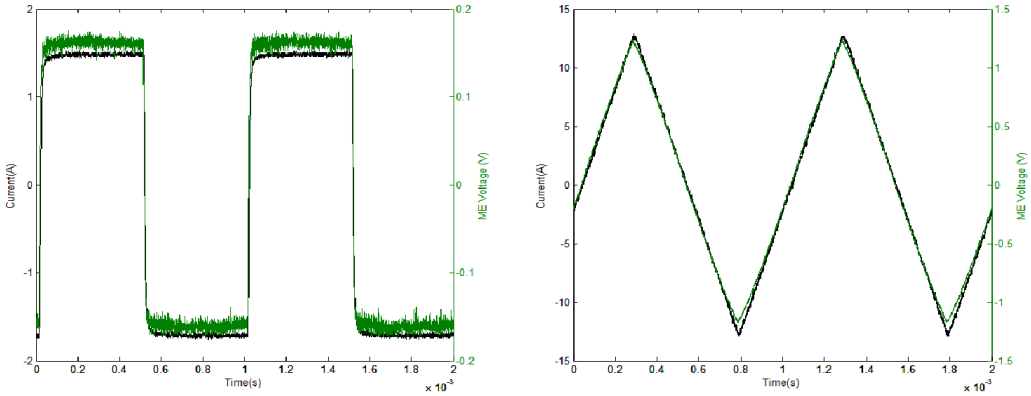
TABLE 9.1 – Tableau récapitulant les informations sur chaque échantillon : coefficient ME maximum, $\triangle H_{1/2}$, C_{ME} et tension à 6% de déformation.

9.2 Limites rencontrées par un tel capteur

La figure 9.4 nous montre des exemples de fronts d'onde mesurés par le meilleur des trois échantillons présentés avant, celui sans zinc avec $x = 0$. On a soumis cette échantillon à un champ magnétique carré d'amplitude 2.3 A/m à 1 kHz pour montrer sa bande passante, puis à un champ magnétique triangulaire d'amplitude 17.8 A/m pour voir sa linéarité. Le champ magnétique continue a été réglé pour obtenir le coefficient ME maximum. L'ensemble composé du composite ME et de la bobine de 20 spires, forme un capteur ayant une sensibilité approximative de 0.1 V/A. Malgré les relativement bonnes performances de cet échantillon il présente des limites que nous allons ici voir.

9.2.1 Limite à basse fréquence

La première limite rencontrée est la coupure à basse fréquence. On peut voir sur la figure 9.5 l'évolution du gain (en mV/mA) de l'échantillon en fonction de la fréquence dans deux configurations : (i) la mesure de la tension de réponse ME a été réalisée à l'aide d'une sonde de tension avec une impédance d'entrée de 10MΩ, (ii) ou bien en connectant directement les électrodes du piézoelectrique à l'oscilloscope dont l'impédance d'entrée est de 1MΩ. Le champ d'excitation était fourni par la bobine entourant l'échantillon, elle même alimentée par un amplificateur SAMSON SX 1800, à un niveau de courant de 1A.



(a) Courant d'excitation carré d'amplitude 1.5A (b) Courant d'excitation triangulaire d'amplitude 12A

FIGURE 9.4 – Courant dans la bobines d'excitation (en noir) et tension ME (en vert) pour différentes formes d'onde, pour un bicouche de PZT et $Ni_{0.927}Co_{0.023}Fe_2O_4$

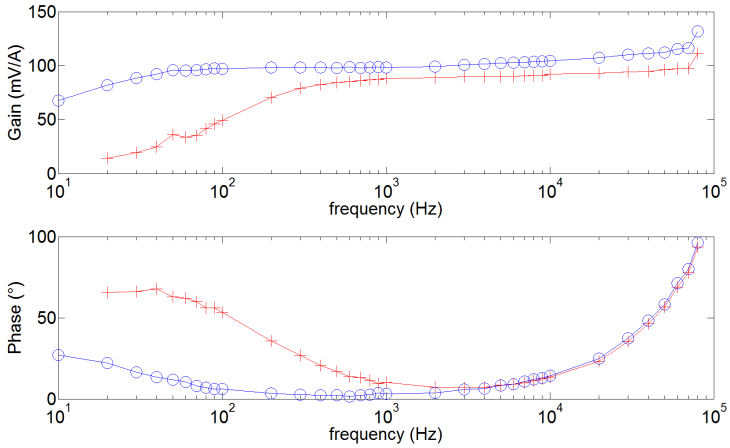


FIGURE 9.5 – Réponse en fréquence de l'échantillon ayant la composition de ferrite $Ni_{0.927}Co_{0.023}Fe_2O_4$, connecté à une sonde de tension de haute impédance d'entrée (10MΩ) (◯) ou bien directement à l'entrée de l'oscilloscope (1MΩ)(×)

On voit ici très clairement l'influence de l'impédance d'entrée connectée au piézoélectrique sur le gain de l'échantillon, en particulier à basse fréquence. On explique cela par la présence de la capacité statique du piézoelectrique (1 nF ici) formant un filtre passe haut avec l'impédance d'entrée du dispositif qui lui est connectée. Plus basse sera l'impédance d'entrée de l'électronique de mesure, plus haute sera la fréquence de coupure. Les fréquences de coupure théoriques sont de 16 Hz (avec 10MΩ) et 159 Hz (avec 1MΩ) et les fréquences de coupures expérimentales sont de 10 Hz et 150 Hz.

9.2.2 Limite à haute fréquence

9.2.2.1 Oscillations de la tension de réponse ME

La deuxième limite de cet échantillon apparaît après une variation rapide du champ magnétique (voir la figure 9.6). Nous avons soumis l'échantillon à un signal d'excitation carré (1 kHz, 1.5 A d'amplitude). Juste après le front montant, on observe une oscillation haute fréquence de la tension ME correspondant à la résonance mécanique de l'échantillon ME. Ces oscillations peuvent être considérées comme du bruit. Le rapport signal sur bruit est alors de 34.77 dB. La FFT (Fast Frourier Transform) du signal nous permit de connaître les fréquences composant ces

oscillations. Trois ressortent principalement : 135.8 kHz, 141.9 kHz et 268.6 kHz.

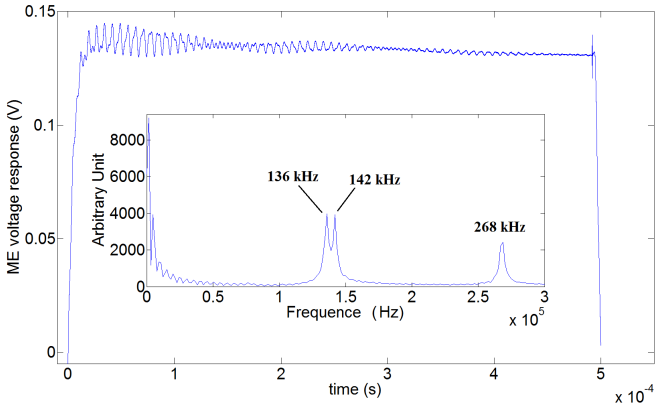


FIGURE 9.6 – Réponse de la tension ME après une variation rapide du champ magnétique (avec un moyennage de 100) et FFT de la tension d'overshoot.

9.2.2.2 Origine des oscillations

Les oscillations de la tension de réponse ME ont déjà été étudiées dans une structure planaire [65]. D'après les auteurs, l'origine de ces oscillations est due à l'excitation d'ondes acoustiques de flexion et planaires dans la structure. Contrairement à leur structure, la notre ne montre pas de résonance à faible fréquence, correspondant à des oscillations de flexion. Cette différence peut être attribuée à la différence en épaisseur de la partie magnétique (le ratio de l'épaisseur sur la largeur est plus important dans notre cas) et à la géométrie de notre structure.

Ces fréquences correspondent aux fréquences de résonance mécanique de la structure. Pour le confirmer nous avons observé l'évolution du gain dans la plage de fréquence de 100 kHz à 540 kHz, en appliquant un courant sinusoïdale dans la bobine entourant l'échantillon avec un amplificateur de puissance large bande NF HAS 4181. Les trois premiers pics de résonance montrés dans la figure suivante, correspondent aux fréquences de résonance déduites de la FFT.

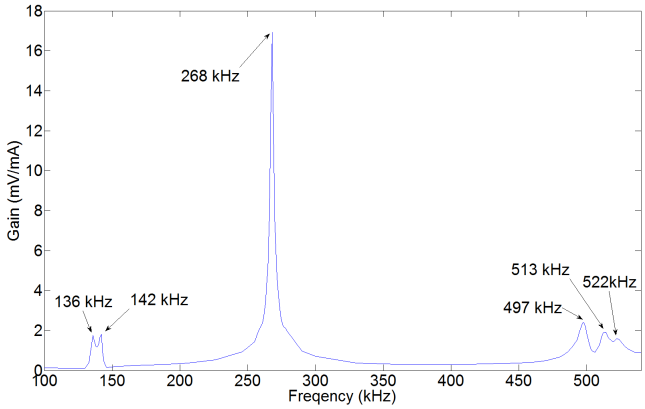


FIGURE 9.7 – Gain (tension relevée sur les électrodes du PZT, sur le courant dans la bobine d'excitation) en fonction de la fréquence pour l'échantillon composite $Ni_{0.927}Co_{0.023}Fe_2O_4$ collé à un anneau de PZT

9.2.2.3 Identification des fréquences de résonance

Les différentes fréquences de résonance peuvent correspondre à une résonance de la couche PZT d'une part et de la couche de ferrite d'autre part. De plus le couplage mécanique entre les

deux couches peut faire apparaitre des fréquences de résonance supplémentaires. La figure 9.8 montre l'évolution de la partie réelle de l'impédance électrique mesurée entre les électrodes de la couche de PZT constituant l'échantillon ME, ceci grâce à un analyseur d'impédance (HP 4195A).

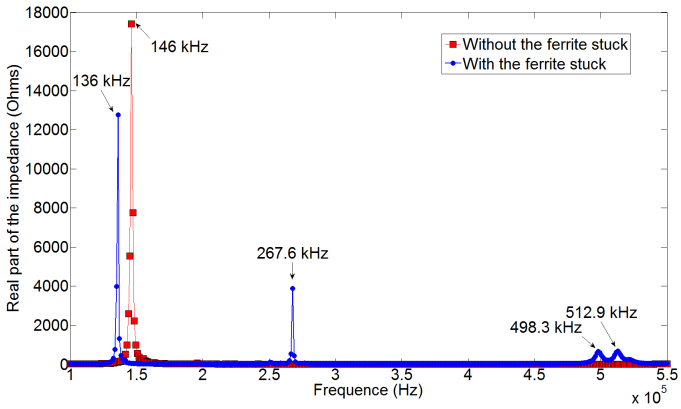


FIGURE 9.8 – Partie réelle de l'impédance du PZT collé au ferrite (rouge et carré) ou mécaniquement libre (bleu et rond), mesuré à l'analyseur d'impédance.

Une courbe correspond à l'impédance du PZT collé au ferrite, et l'autre au PZT seul. Sans le ferrite collé, le PZT montre une seule fréquence de résonance à 146 kHz correspondant à un mode de vibration radiale. Cette fréquence a été confirmée par la formule théorique donnée par S.Lin [66] :

$$f_r = \frac{R}{2\pi a} \frac{1}{\rho s_{11}(1 - \upsilon_{12}^2)} \tag{9.7}$$

où f_r est la fréquence de résonance, R est la racine de l'équation de la fréquence de résonance, a est le rayon de l'anneau, ρ est la densité du matériau, s_{11} est la constante d'élasticité ($s_{11} = 16.1.10^{-12} m^2/N$), et υ_{12} est le coefficient de Poisson ($\upsilon_{12} = 0.4$). Cette formule donne une fréquence de résonance estimée à 131.6 kHz, soit 10% d'erreur avec la valeur expérimentale. Le couplage mécanique avec le ferrite induit une translation vers les basses fréquences de la fréquence de résonance précédente, ainsi que l'ajout d'autres résonances à plus hautes fréquences. Il est déjà possible d'attribuer définitivement la fréquence de résonance ME de 136 kHz à une résonance d'oscillations radiales dans le piézoélectrique.

Lorsqu'on applique la formule précédente au ferrite, elle renvoie une fréquence de $f_{rThoFerrite} = 313.1kHz$. On peut donc attribuer la fréquence de résonance ME de 268 kHz à des vibrations radiales du ferrite. La différence entre les deux peut avoir plusieurs origines. Premièrement les caractéristiques géométriques du ferrite ne remplissent pas les conditions d'applications (i.e épaisseur $\ll$ au diamètre intérieur et extérieur) de la formule théorique. Ensuite, $f_{rThoFerrite}$ est calculée pour un ferrite libre de tout lien, contrairement au ferrite présent dans le composite. On peut supposer que le lien mécanique entre les différentes phases décale la fréquence de résonance du ferrite, de la même manière que l'a été celle du PZT. Filipov *et al* ont montré l'influence de la qualité du couplage mécanique sur les fréquences de résonance ME (voir Partie 1) [34]. Les autres fréquences de résonances autour de 500 kHz peuvent être attribuées à des harmoniques des résonances fondamentales.

Il doit être souligné ici que de telles oscillations à hautes fréquences ne seraient pas un réel problème dans le cadre d'une utilisation pour des mesures de courants élevés (1A< I <10A), qui pourrait être la plage d'utilisation de cet échantillon. En effet, les circuits voyant circuler de pareils courants sont généralement suffisamment inductifs pour avoir des variations de courant douces.

9.2.2.4 Comparaison des oscillations entre un bicouche et un tricouche

Nous avons comparé les oscillations hautes fréquences de deux composites ME aux structures différentes. L'une des structures est un disque en bicouche ferrite/PZ27, d'épaisseur 2mm/1mm. L'autre structure est un disque en tricouche PZ27/ferrite/PZ27, d'épaisseur 0.5mm/2mm/0.5mm. La composition du ferrite est $(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ soit celle ayant donnée les résultats ME optima. On notera que ces deux échantillons sont référencés dans le chapitre III comme suit : 0.125DL2/1 pour le bicouche et 0.125DL0.5/2/0.5 pour le tricouche.

L'expérience fut la suivante. Un champ magnétique carré produit par une bobine de 4 spires, parcourue par un courant de 6A crête à une fréquence de 500Hz excita l'échantillon. Le champ H_{DC} fut réglé, encore une fois, dans l'électroaimant au maximum de l'effet ME. Nous avons alors observé la tension ME mesurée avec un oscilloscope Lecroy et une sonde de tension. Après avoir sélectionné le signal d'overshoot de la tension ME, une analyse fréquentielle par FFT fut réalisée. On peut voir sur les figures en annexe D les oscillations de la tension ME pour les deux structures, ainsi que leur FFT associée (non normalisée en amplitude).

La structure en bicouche montre deux principales fréquences de résonance, l'une à 162 kHz et l'autre à 305 kHz. La structure en tricouche, quant à elle, ne montre qu'une seule résonance à 320 kHz.

On peut interpréter de la manière suivante ce résultat. Ces deux échantillons, qui présentent le même comportement ME quasi-statique (voir Chap III), ne voient certainement pas la même répartition des déformations. On a en effet vu précédemment le manque d'homogénéité des déformations dans un bicouche, le ferrite se déformant plus sur sa face libre que sur celle liée au piézoélectrique. On peut supposer ici, que la répartition du PZ27 de part et d'autre du ferrite, qui symétrise la structure, induit une répartition plus homogène des déformations. Le tricouche tend alors à se comporter plus comme un matériau homogène que le bicouche au comportement hétérogène. Les deux fréquences de résonance du bicouche associées à une phase puis à l'autre, disparaissent en une seule fréquence chez le tricouche se comportant comme une phase unique.

Une structure en tricouche montre alors bien plus d'intérêt quant à une utilisation potentielle en tant que capteur, à la vue de sa plus grande fidélité à haute fréquence. En effet la résonance est renvoyée à plus haute fréquence.

9.3 Utilisation d'un tricouche en tant que capteur

Dans la partie précédente nous avons vu la présentation de plusieurs réalisations de composite multicouche. L'une d'elle a montré un effet ME particulièrement intéressant quant à une utilisation en tant que capteur de courant.

9.3.1 Présentation du capteur

9.3.1.1 La partie effective du capteur

Le tricouche ferrite/PZT/ferrite, avec comme phase pour la ferrite $(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{0.875}Zn_{0.125}$ Fe_2O_4, montre un coefficient ME $\alpha_{31} = 0.36V/A$. Il a été placé dans une petite bobine de quatre tours avec un fil isolé. Un faible champ, polarisant le ferrite, permet d'obtenir l'effet ME maximum. Il est produit par deux petits aimants en ferrite de baryum dont la distance à l'échantillon règle la valeur du champ de polarisation. La sensibilité du capteur est de 0.1V/A.

9.3.1.2 Caractérisation du capteur

De manière à caractériser la sensibilité et la linéarité du capteur nous avons procédé à l'expérience suivante. Nous avons imposé un courant sinusoïdale de fréquence 1 kHz et d'amplitude variant de 0.1 A à 10 A. Nous avons relevé la tension ME à l'aide d'une sonde de tension, puis l'avons visualisé, ainsi que sa FFT, à l'oscilloscope. Nous avons alors relevé pour chaque courant imposé l'amplitude des première, deuxième et troisième harmoniques. On peut observer sur la

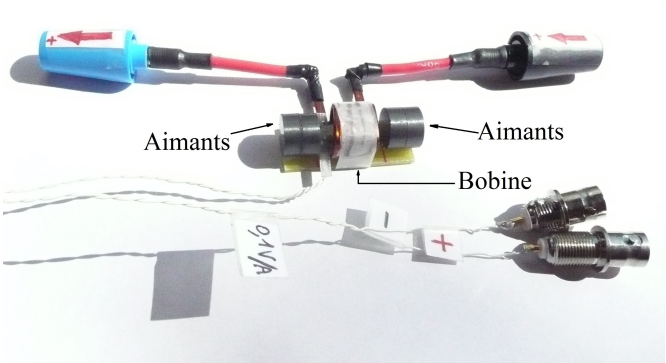


FIGURE 9.9 – Photo du capteur de courant de sensibilité 0.1 V/A. Le tricouche est entouré d'une bobine de quatre spires. Le champ de polarisation est fixé par les aimants latéraux en ferrite de baryum.

figure 10 l'évolution de l'amplitude en dBm de chacune des harmoniques en fonction du courant imposé.

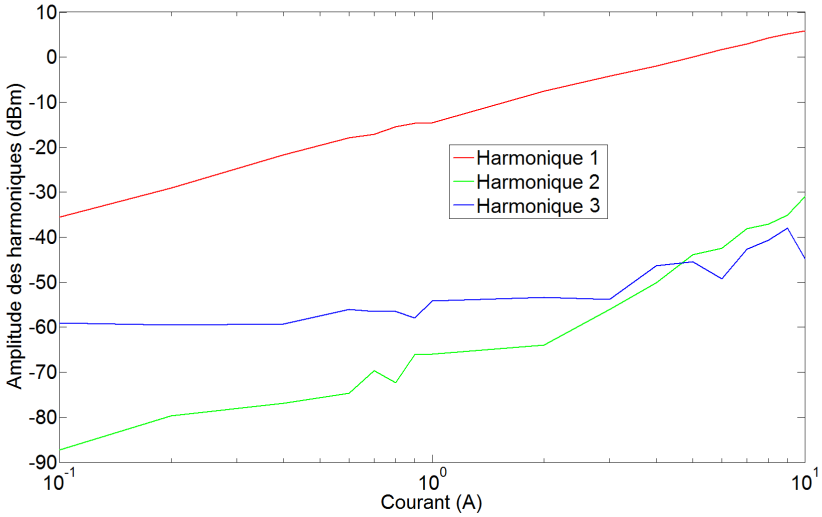


FIGURE 9.10 – Évolution des trois premières harmoniques de la tension ME du capteur tricouche en fonction de l'intensité du courant qu'il détecte.

On observe que l'évolution de l'harmonique 1 est linéaire sur toute la plage de courant testée. Ce n'est pas le cas pour les deux autres. On peut donc conclure que le gain du capteur, et donc sa **sensibilité**, est constante sur cette plage de courant malgré la présence parasite des deux autres harmoniques.

On peut considérer l'harmonique 1 comme étant le signal utile et les deux autres comme étant des déformations. Ainsi, la part relative de ces deux dernières par rapport à la première nous donne une indication sur l'erreur de linéarité. Pour ce faire nous avons d'abord converti les dBm en puissance mesurée :

$$P_{Hi} = 10^{(H_i - 30)/10} \tag{9.8}$$

Avec P_{Hi} la puissance de l'harmonique i, H_i l'harmonique i en dBm. Puis nous avons calculé le ratio de l'amplitude des tensions de "déformations" par rapport à l'amplitude de la tension du signal utile.

$$Erreur = \frac{\sqrt{P_{H2}} + \sqrt{P_{H3}}}{\sqrt{P_{H1}}} \tag{9.9}$$

Par le calcul précédent on obtient en pourcentage, la part relative de la déformation de la tension ME par rapport au signal utile. On nommera ce ratio l'erreur dont on observe sur la figure 9.11 l'évolution. Elle nous montre que la **linéarité** du capteur est bonne (une erreur <2%) sauf pour de faible valeur du courant (I <0.4A).

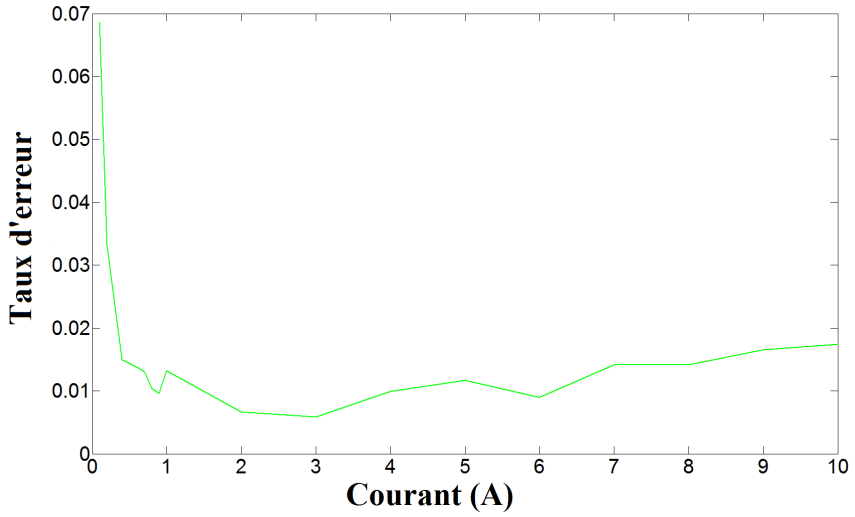


FIGURE 9.11 – Évolution du pourcentage de l'erreur en fonction de l'intensité du courant détecté par le capteur.

9.3.1.3 Amélioration de la bande passante du capteur

Comme nous l'avons vu précédemment, on peut diminuer la fréquence de coupure basse du capteur en récupérant la tension magnétoélectrique à l'aide d'un dispositif ayant une forte impédance d'entrée. Pour cela nous avons utilisé le système présenté figure 9.12.

Le principe de ce montage repose sur l'utilisation d'un bootstrap et de la très grande impédance dynamique des diodes. Le principe du Bootstrap est d'imposer une tension quasiment nulle aux bornes des diodes. La présence des résistances R2 et R3 ne rend pas cette tension tout à fait nulle, mais elle ne diffère que du ratio R2/R3, donc 1%. Comme aucun courant ne passe à travers l'ensemble des deux diodes et que leur tension de polarisation est quasiment nulle, elles fonctionnent sur un point de leur caractéristique où $\Delta V/\Delta I$ est très grand (voir Fig 9.13). On simule alors une impédance d'entrée très grande.

Les résistances R2 et R3 servent à éviter une instabilité du montage. La résistance R1 sert de sécurité d'entrée au montage et R4 sert aussi à la stabilité du montage si celui-ci débite dans une charge capacitive. On règle l'offset de l'amplificateur opérationnel par la résistance R5. La partie basse de la figure 9.12 montre le découplage de l'alimentation du montage.

Nous avons mesuré l'impédance d'entrée de ce dispositif en le branchant sur une capacité dont on a observé la décharge. Une résistance équivalente $R_{Eq} = 9.86 \times 10^{10}\Omega$ a été ainsi mesurée.

9.3.2 Système d'utilisation du capteur

Le capteur présenté ici, s'est avéré être performant dans une gamme de fréquence allant environ de 100 Hz à 10 kHz. Nous avons donc choisi une application industrielle adaptée à cette gamme de fréquence : un redresseur à absorption sinusoïdale (ou PFC : Power Factor Corrector).

Les redresseurs à diodes à capacité en tête génèrent sur le réseau une pollution harmonique importante à cause du courant absorbé par la capacité. Ce dernier peut montrer des pics d'amplitude de quelques dizaines d'ampères aux moments de charge de la capacité.

Afin de diminuer la pollution harmonique engendrée par le redresseur, il est possible d'insérer entre ce dernier et la charge, un hacheur élévateur ou dévolteur (voir Fig 9.14). On commande alors l'interrupteur de manière à asservir le courant passant dans la bobine du hacheur, pour

qu'il soit sinusoïdal et en phase avec la tension réseau. Il faut donc effectuer une boucle d'asservissement sur le courant, et donc le mesurer.

Nous nous sommes fixés pour l'application choisie, une commande en courant en 0-I_{Max} à fréquence fixe. On commande l'interrupteur par une commande MLI (Modulation à Largeur d'Impulsion). Ainsi la bobine se charge et se décharge de manière à ce que le courant dans le hacheur augmente et diminue de 0 A à la valeur maximum d'une enveloppe de courant définie par la commande. Cette enveloppe est construite par la multiplication d'un courant maximum de consigne $Il_{max-cons}$ et la tension réseau redressée.

Le courant moyenné sur les périodes de hachages $<i_L>$ a la même forme que la tension redressée, à savoir, une sinusoïde redressée. La consommation de courant par le redresseur est donc beaucoup plus régulière et a beaucoup moins d'à coup qu'avec le redresseur à capacité en tête. Les harmoniques sont renvoyées à plus haute fréquence et sont donc plus faciles à filtrer. Pour plus de précision sur le sujet, consulter l'ouvrage de J-P. Ferrieux et F.Forest, *Alimentation à découpage et convertisseur à résonance.*

9.3.3 Utilisation du capteur ME en tricouche

Nous avons tenté de substituer la sonde de courant active commerciale par le capteur ME en tricouche pour la mesure du courant de la bobine. Cependant, la mesure bien trop bruitée par l'environnement (hacheur, pont redresseur...) et la pollution du 50 Hz ne nous permettait pas d'effectuer correctement l'asservissement du courant. On peut voir sur la figure 9.15 les principaux signaux du système et en particulier la mesure du courant de la bobine par une sonde commerciale et par notre capteur.

9.3.4 Brève comparaison des performances avec des technologies existantes

Le tableau suivant compare les performances de notre prototype de capteur de courant avec d'autres technologies. La limite en plage de mesure (appelé calibre dans le tableau) du capteur de courant est donnée par les limites de linéarité et donc l'apparition d'harmoniques. Un article faisant état d'une méthode pouvant diminuer leur importance a été publié [67]. Ces harmoniques limitent aussi la limite haute de la bande passante. La limite basse est elle due à la capacité statique du piézoélectrique. Enfin la sensibilité dépend essentiellement du coefficient magnéto-électrique maximum.

Technologie	Calibre	Sensibilité	Bande passante
Effet hall	1 A à 100 kA	40-100 mV/A	40 kHz
Flux nul	qq kA		100kHz
Transformateur de courant	100A	0.1V/A	1 à 100 kHz
Rogowski	100kA	0.01 à 100mV/A	1 à 1.5 MHz
Magnétoélectrique	0.4 à 10 A	0.1V/A	100 Hz à 10 kHz

TABLE 9.2 – Comparaison de performances entre différentes technologies et le prototype produit

Conclusion

Nous avons vu à travers ce chapitre le potentiel d'utilisation des composites ME en tant que capteur de courant. Cependant un choix pertinent du composite en terme d'amplitude maximale du coefficient ME, ainsi que de largeur de bande de champ magnétique pendant laquelle ce coefficient est constant, sont nécessaires quant à la qualité du capteur en découlant. Afin de discriminer les composites entre eux, nous avons établi un critère de qualité.

Les capteurs de courant à base de composite ME montrent des défauts identifiables. A basses fréquences la capacité statique du piézoélectrique limite la bande passante et coupe le continu. On peut cependant élargir la bande passante vers les basses fréquences en détectant la tension ME

via un dispositif ayant une forte impédance d'entrée. A haute fréquence, l'excitation des modes de résonance de chacune des phases entraîne des oscillations de la tension ME. Néanmoins, une structure symétrique en tricouche permet de limiter le nombre de fréquence de résonance.

C'est justement à partir d'une structure tricouche que nous avons produit un prototype de capteur de courant. Il présente une bonne linéarité pour des courants d'intensité supérieure à 0.4 A, et une sensibilité constante jusqu'à 10 A au moins.

Nous avons tenté d'inclure ce capteur au sein d'un dispositif industriel. Cependant les perturbations environnantes n'ont pas permis de le substituer à une sonde commerciale active.

L'étude montrée dans ce chapitre a été présenté sur poster à la conférence Intermag 2014 à Dresden. Elle est aussi soumise à publication.

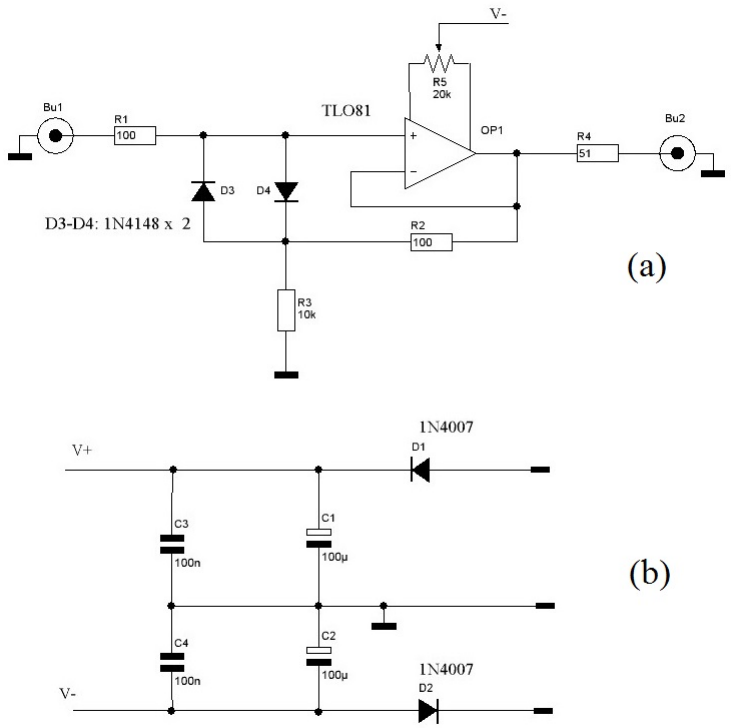


FIGURE 9.12 – (a) Schéma électrique du buffer (gain unitaire) haute impédance d'entrée connecté sur les bornes du piézoélectrique, (b) schéma du découplage de l'alimentation.

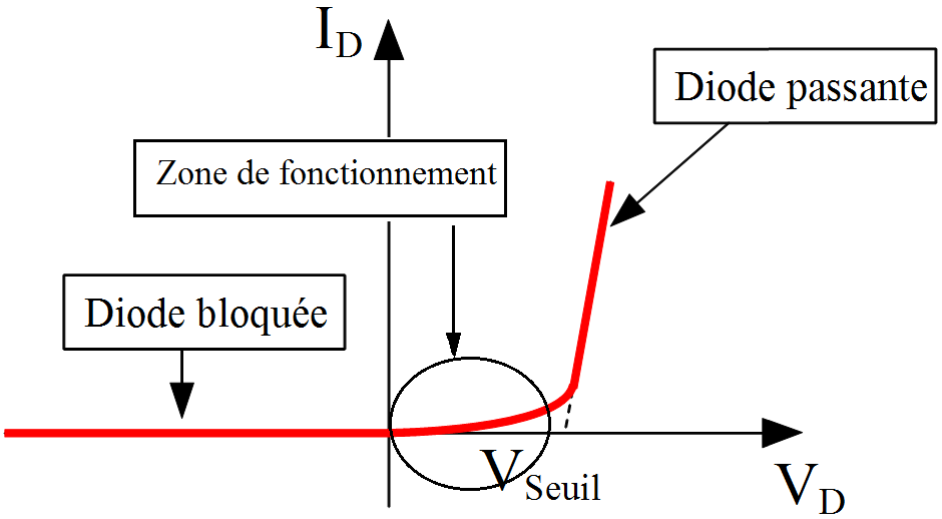


FIGURE 9.13 – Caractéristique d'une diode et sa zone de fonctionnement dans le cas du montage présenté.

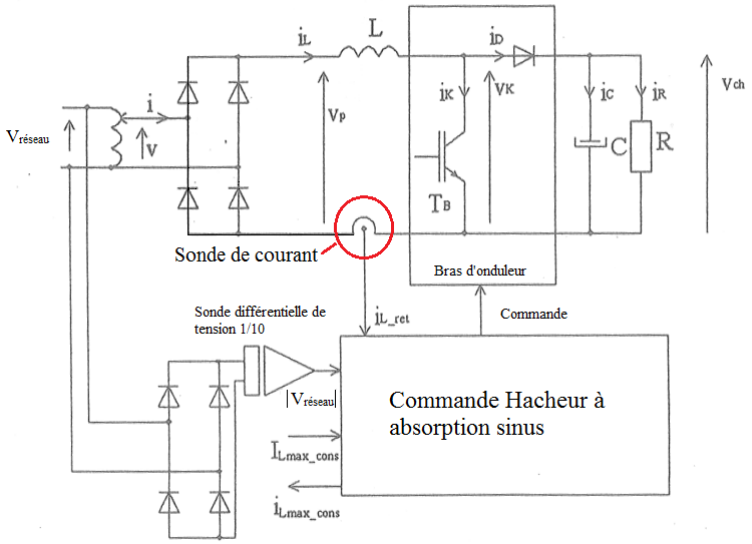


FIGURE 9.14 – Schéma de la commande en courant du hacheur à absorption sinusoïdale.

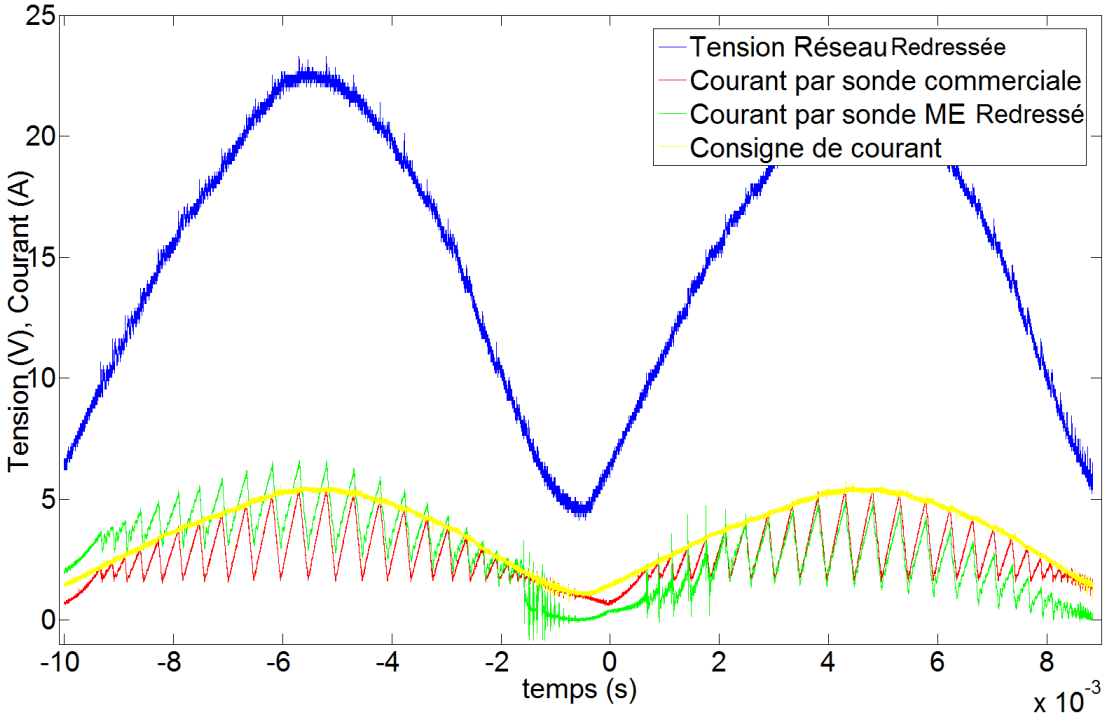


FIGURE 9.15 – Visualisation de la tension réseau redressée (bleu), enveloppe du courant de consigne (jaune), mesure du courant par la sonde commerciale (rouge) et par le capteur ME (vert).

Chapitre 10

Perspectives sur les composites ME multicouches appliqués aux inductances variables

Dans ce chapitre nous parlerons d'une utilisation potentielle de l'effet magnétoélectrique inverse via des composites multiferroïques : l'inductance variable. Elle peut facilement trouver son intérêt au sein de dispositifs tels des filtres adaptatifs ou bien des convertisseurs statiques de puissance. Dans ce chapitre nous allons voir l'ébauche d'une inductance variable fabriquée à partir de stack piézoélectrique et de ferrite commerciale à haute perméabilité ($\mu_r = 12000$) de chez Ferroxcube (3E6). Il s'agit plus de perspectives potentielles que d'une véritable étude.

10.1 Fabrication d'une inductance variable

10.1.1 Inductance variable en bicouche

Un dispositif composé d'un stack torique piézoélectrique (type du piézoélectrique PIC 252, diamètre externe : 8mm, interne : 4.5 mm, épaisseur : 2.5 mm, éapaisseur d'une couche : 50 μm), collé sur un ferrite torique (3E6, diamètre externe : 9.5 mm, interne : 4.8, épaisseur : 1.56 mm), a été réalisé (voir Fig 10.2). Les principales propriétés physiques du 3E6 et du PIC 252 sont résumées en annexe E. L'avantage des stacks est de fonctionner sous des champs électriques élevés, produits par de faibles tensions électriques. Le matériau 3E6 a été sélectionné pour sa forte propension à voir ses caractéristiques magnétiques (perméabilité,...) évoluer en fonction de la contrainte mécanique qui lui est appliquée. Bobiné, l'ensemble stack/ferrite forme une inductance dont la valeur est proche de celle calculée en utilisant le théorème d'Ampère sur un cercle compris entre les rayons intérieur r_i et extérieur r_e :

$$L = \frac{2\pi\mu N^2}{ln(r_e/r_i)e} \tag{10.1}$$

Avec μ la perméabilité du matériau magnétique, N le nombre de tour de la bobine (N=8 pour chacune des inductances réalisées), et e l'épaisseur du matériau magnétique.

L'application d'une tension électrique sur le stack piézo entraînera des contraintes dans le ferrite et donc une modification de ses propriétés magnétiques, en particulier de sa perméabilité, et donc une variation de l'inductance. L'application d'une tension de 100 V a permis d'obtenir une variation relative de l'inductance de 36 %. La figure 10.1 montre la variation de l'inductance à une fréquence de 4 kHz en fonction de la tension appliquée. On y observe que cette variation n'est pas significative pour une tension inférieure à 30 V. On observe ensuite une décroissance linéaire de l'inductance pour des tensions plus élevées.

Les rapports de variations pour cette configuration (un seul stack piézoélectrique), restent relativement faibles. D'où la nécessité de coller un autre stack sur la face restée libre du ferrite.

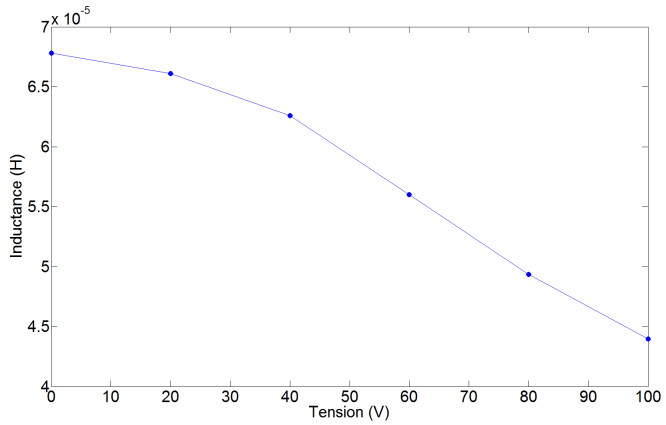


FIGURE 10.1 – Variation de l'inductance formée par un composite en bicouche bobiné (PIC 252/3E6)(à 4kHz, N=8) en fonction de la tension appliquée sur le matériau piézoélectrique.

10.1.2 Inductance variable en tricouche

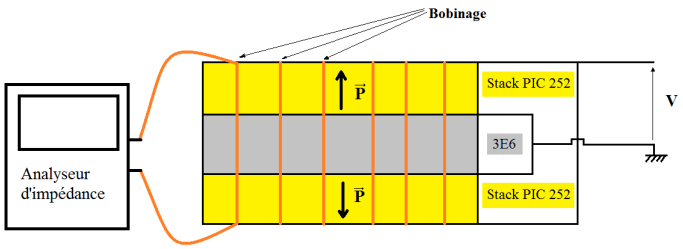


FIGURE 10.2 – Schéma d'une inductance variable à structure en tricouche, composée de deux stacks de matériau piézoélectrique (PIC 252) et d'une couche de ferrite (3E6).

Le dispositif est maintenant le résultat de deux stacks piézoélectriques collés sur un seul ferrite. Nous avons procédé au même test que précédemment en appliquant une tension sur les deux stacks piézoélectriques. On notera que le sens d'application de la tension permet d'obtenir une même déformation sur chaque stack, et donc une déformation homogène sur le ferrite de manière à optimiser l'effet.

La figure 10.3 montre la variation relative de la valeur réelle de l'impédance de l'inductance pour une tension comprise entre 0 et 100 V. L'application d'une tension de 100 V a permis d'obtenir une variation relative de l'inductance de 54%. Nous observons ensuite (Fig 4) la variation de l'inductance à une fréquence de 4 kHz, pour une tension croissante puis décroissante.

On observe un comportement non linéaire pour des faibles tensions (0 à 50 V), et un comportement général hystérétique. Ce dernier peut avoir plusieurs origines : un comportement hystérétique du matériau piézoélectrique tension/contrainte, de la colle contraintes/déformations, ou encore du matériau magnétique contrainte/perméabilité.

10.2 Exemple d'intégration : un filtre passe bande

Une utilisation potentielle d'une inductance variable peut se faire au sein d'un filtre RLC dont on veut faire évoluer la fréquence caractéristique de coupure. Les filtres passifs sont composés de composants électroniques (inductances, capacités, résistances...) dont les valeurs fixes, induisent une certaine bande passante. L'inclusion d'une inductance variable permet de faire évoluer cette bande passante. Nous avons réalisé un simple filtre RLC série à l'aide de l'inductance variable que nous avons fabriquée.

L'expression théorique de la fonction de transfert du filtre est :

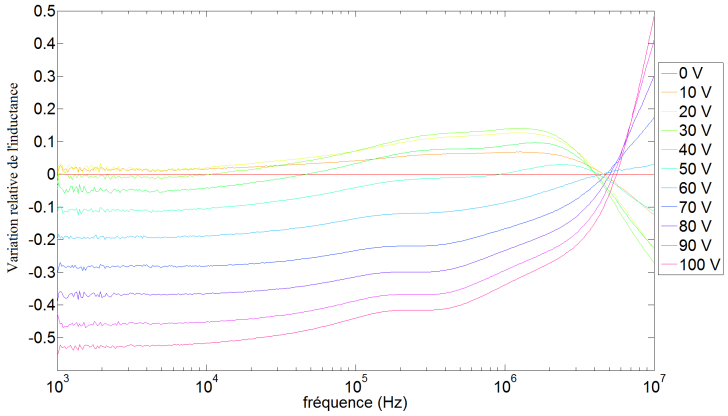


FIGURE 10.3 – Variation relative de l'inductance formée par un composite en tricouche (PIC252/3E6/PIC252) bobiné($\frac{L_{0V} - L_i}{L_{0V}}$ avec L_{0V} l'inductance pour une tension nulle et L_i l'inductance pour une tension i), en fonction de la fréquence pour différentes tensions appliquées sur les stacks.

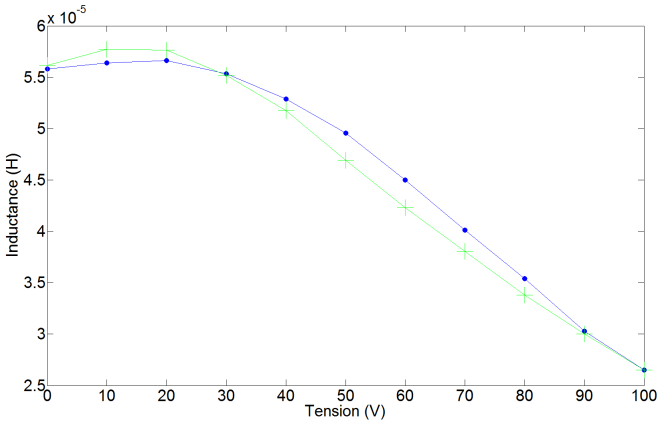


FIGURE 10.4 – Variation de l'inductance d'un composite à structure en tricouche bobiné, à une fréquence de 4 kHz pour une tension croissante (de 0 à 100 V) (avec les •) puis décroissante (de 100 à 0 V)(avec les +).

$$\frac{V_s}{V_e} = \frac{1}{1 + j1/R\sqrt{\frac{L}{C}}\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)} \tag{10.2}$$

Les valeurs des composants sont C=0.15 μF, R=1 Ohm, et L=25$\mu H \leq L \leq 58\mu H$. On obtient le graphe en phase et en gain figures 10.6 et 10.7, pour différentes tensions appliquées sur les piézoélectriques.

On observe un déphasage cohérent de 90° avant la fréquence de résonance du filtre. Cependant, on observe un déphasage minimum de -60° pour des fréquences supérieures à 200 kHz. Ce déphasage devrait tendre vers -90° s'il n'y avait pas de pertes magnétiques à haute fréquence.

De manière évidente on retrouve un caractère hystérétique de la valeur de la fréquence de résonance et du gain à la résonance du filtre, en fonction de la tension appliquée. Les figures suivantes en montre l'évolution en fonction de la tension de commande.

10.2.1 Évolution des pertes dans l'inductance

On devrait avoir théoriquement un gain à la résonance unitaire. On constate non seulement que ce n'est pas le cas, mais qu'en plus ce gain évolue en fonction de la tension de commande.

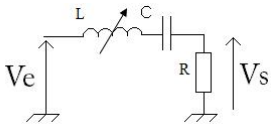


FIGURE 10.5 – Schéma d'un filtre RLC passe bande passif.

Cela s'explique par les pertes dissipées par l'inductance variable. On peut modéliser ces pertes par une résistance en série R_p sur le schéma du filtre RLC.

La fonction de transfert s'écrit alors :

$$\frac{V_s}{V_e} = \frac{1}{1 + j\frac{1}{R+R_p}\sqrt{\frac{L}{C}}\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)} \tag{10.3}$$

Par conséquent on a à la résonance :

$$G_R = \frac{V_s}{V_e} = \frac{R}{R+R_p} \tag{10.4}$$

Donc l'expression de la résistance assimilée aux pertes est :

$$R_p = R(1/G_R - 1) \tag{10.5}$$

La figure 10.11 montre l'évolution de cette résistance de perte en fonction de la tension de commande. On observe que les pertes diminuent avec la tension, et donc avec les contraintes.

Conclusion

Nous avons réalisé une inductance variable présentant de multiple défauts. La variation relative maximale de l'inductance (54%) est finalement assez faible compte tenue du niveau de tension nécessaire (100 V). Cela peut être handicapant car il faut pouvoir disposer, au sein du dispositif utilisant l'inductance variable, d'une alimentation capable de délivrer 100 V. Niveau de tension qui se trouve en plus être contraignant d'un point de vue sécurité. D'autre part, la variation de l'inductance a montré de forte non-linéarité et même un comportement hystérétique, compliquant sa mise en œuvre. Enfin, nous avons clairement vu, via l'étude du filtre, une variation des pertes magnétiques en fonction de la tension.

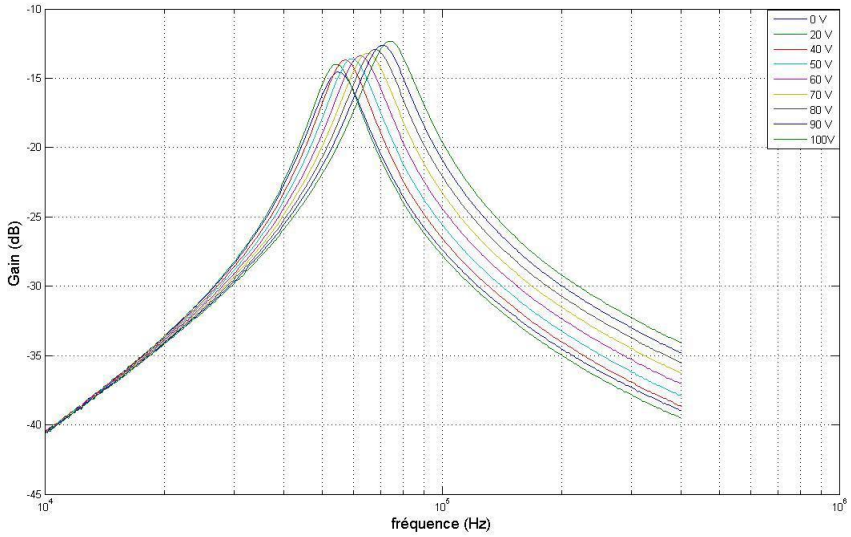


FIGURE 10.6 – Évolution du gain du filtre passe bande comprenant l'inductance variable, en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la tension appliquée sur les stacks piézoélectriques.

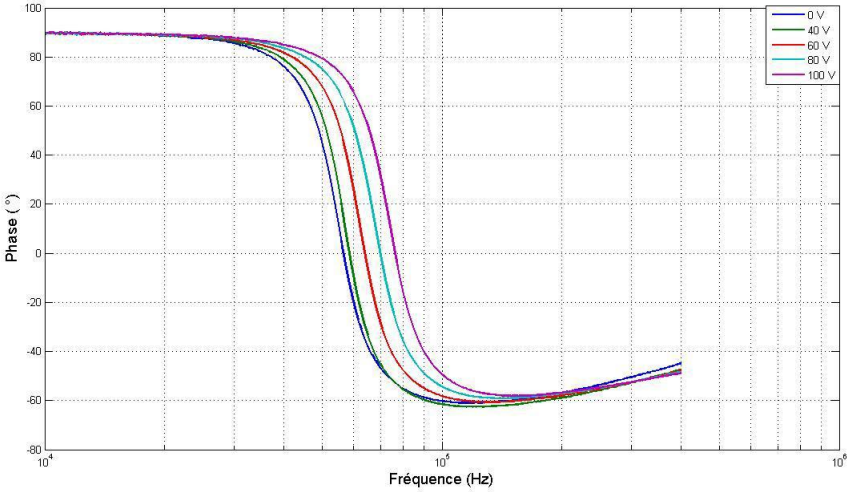


FIGURE 10.7 – Évolution de la phase du filtre passe bande comprenant l'inductance variable, en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la tension appliquée sur les stacks piézoélectriques.

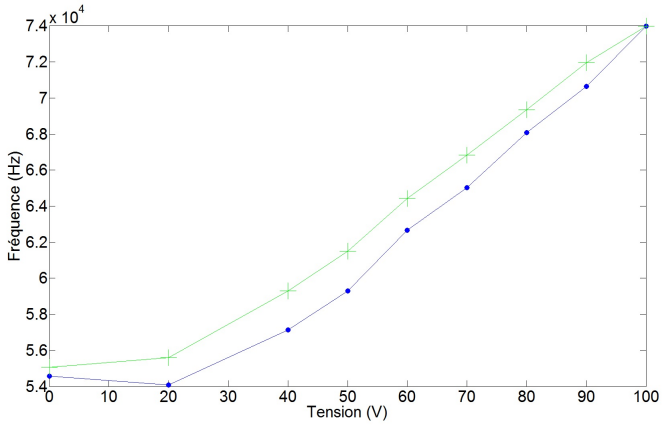


FIGURE 10.8 – Variation de la fréquence de résonance du filtre passe bande, en fonction de la tension de commande. • pour la tension croissante et + pour la tension décroissante.

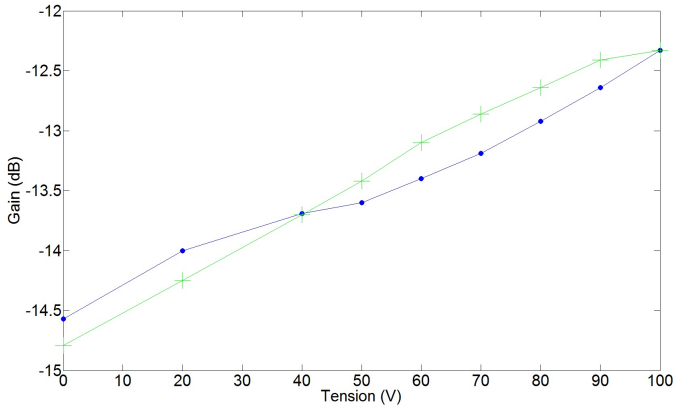


FIGURE 10.9 – Évolution du gain à la résonance(en dB) du filtre passe bande, en fonction de la tension de commande. • pour la tension croissante et + pour la tension décroissante.

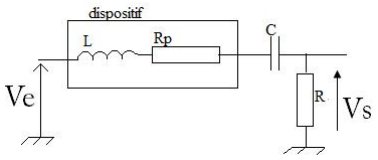


FIGURE 10.10 – Schéma du RLC avec la prise en compte des pertes magnétiques dues à l'inductance.

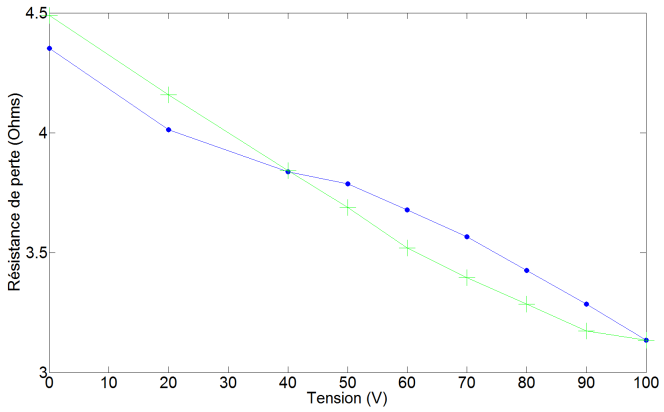


FIGURE 10.11 – Évolution de la résistance de pertes de l'inductance variable, en fonction de la tension appliquée. • pour la tension croissante et + pour la tension décroissante.

Conclusion générale

L'utilisation de matériaux composites permet de reproduire extrinsèquement l'effet magnétoélectrique. Il est possible d'améliorer les effets obtenus par les composites en travaillant sur plusieurs points.

Il est par exemple possible de faire varier la composition des phases. Les matériaux magnétostricitfs géants à base de terres rares permettent d'obtenir des effets ME très importants. Cependant d'autres matériaux tels que les rubans amorphes ou bien les ferrites donnent aussi des résultats importants.

La géométrie du composite impacte la qualité de l'effet ME. Différentes géométries sont possibles ; des empilements de couches (2-2), ou bien des particules d'un phase incluses dans un substrat d'une autre phase (0-3) sont des exemples fortement étudiés à l'heure actuelle. D'autres facteurs géométriques tels que la forme de l'échantillon (carrée, circulaire...), ou bien la présence d'une symétrie de la répartition des phases, sont aussi à prendre en compte.

Un autre point d'amélioration qui suscite beaucoup d'intérêt est la nature du couplage mécanique. Meilleur est ce couplage, meilleur sera l'effet ME. Le couplage peut se faire par exemple par cofrittage ou encore par collage des phases. La qualité du couplage mécanique par cofrittage pourrait être bien supérieure à celle par collage. Cependant, les longs temps de frittage par une méthode classique induisent des détériorations locales des phases au niveau de l'interface, et donc une dégradation de l'effet ME.

Au cours de cette thèse nous avons tenté d'aborder plusieurs de ces éléments, avec pour finalité, le développement d'un dispositif utilisable en génie électrique.

Bilan des travaux réalisés

Dans la **deuxième partie** de cette thèse nous nous sommes intéressés aux matériaux permettant d'optimiser l'effet ME direct et inverse. Nous avons établi un modèle 2D quasi statique du comportement d'un composite possédant une structure en bicouche. Cela nous a permis de dégager les paramètres importants à l'obtention d'un effet ME **direct élevé**. Pour le matériau magnétique, une faible susceptibilité réversible permettant un champ interne important, un fort coefficient piézomagnétique et des coefficients de souplesse mécanique faibles sont nécessaires. Pour le matériau piézoélectrique ; un fort coefficient piézoélectrique, une forte souplesse mécanique et une faible permittivité. Les ferrites à base de Nickel-Cobalt disposent d'un fort coefficient magnétomécanique. Nous avons donc, en nous référant à la littérature, choisi un ratio entre le Nickel et le Cobalt permettant de le maximiser : $Ni_{0.973}Co_{0.027}$. Nous avons synthétisé des ferrites dont la composition gardait toujours ce même ratio, mais dont la teneur en Zinc évoluait afin d'améliorer le coefficient ME. Ces ferrites ont été obtenus par broyages d'oxydes précurseurs et frittage non conventionnel au SPS (Spark Plasma Sintering). Différents traitements thermiques ont été réalisés sur ces ferrites afin d'oxyder les ions ferriques résultant du frittage par SPS, et d'observer l'effet de la trempe sur le coefficient magnétomécanique.

Dans le cas de l'**effet inverse**, nous avons calculé théoriquement le niveau de contraintes générées par la phase piézoélectrique sur l'autre phase, dans le cadre d'une structure tricouche. Nous avons alors déterminé en fonction des données constructeur le matériau piézoélectrique commerciale permettant de disposer d'un niveau de contrainte important. Ensuite nous avons effectué une recherche empirique de matériaux magnétiques fortement sensibles à la contrainte

mécanique. Par l'intermédiaire d'une presse, nous avons observé la propension qu'ont certains ferrites à haute perméabilité, à base de Manganèse et de Zinc, à voir leurs propriétés magnétiques évoluer en fonction d'une contrainte mécanique axiale. Nous avons démontré et vérifié expérimentalement, que les résultats sont transposables aux contraintes radiales développées par des disques piézoélectriques. Nous avons constaté que les ferrites que nous avions produits au SPS ne montraient que de très faibles variations de leur susceptibilité magnétique en fonction de la contrainte mécanique. Au contraire, des ferrites commerciales à base de Mn-Zn ont montré des résultats satisfaisants.

Nous avons observé dans le **chapitre 6** que l'utilisation du SPS pour le cofrittage de composite laminaire avait été infructueuse. En sortie de frittage, la partie magnétique était toujours fissurée ; la différence de déformation pendant le refroidissement, et/ou la transition de phase du PZT pourrait entraîner une concentration de contraintes à l'interface. Devant l'échec du cofrittage, nous avons adopté un procédé simple et robuste d'assemblage des phases par collage.

Dans le **chapitre 7** nous avons constaté la mauvaise qualité du coefficient ME des composites 0-3. Elle est due à la difficulté à polariser ces échantillons à cause de leur trop forte conductivité électrique. Cette conductivité est causée par le caractère réducteur des ferrites fabriqués au SPS et par une répartition hétérogène des grains de ferrite au sein du composite. Nous avons constaté que le mélange des phases peut entraîner une agglomération des grains magnétiques interagissant entre eux. De plus, un "enrobage" des grains de matériau piézoélectrique par les grains de ferrite peut créer une ligne continue conductrice.

Dans le **chapitre 8** nous avons en premier observé l'influence du champ démagnétisant sur l'effet ME. Plus l'effet démagnétisant est important, plus le champ interne est faible, diminuant ainsi la magnétoélectricité extrinsèque du composite. Ce champ démagnétisant dépend à la fois de la géométrie, mais aussi plus faiblement de la perméabilité de la phase magnétique. Nous avons pu étayé cette étude en observant l'effet du taux de zinc dans les ferrites et le traitement thermique de ces dernières. Nous avons montré l'existence d'un lien entre mode transversal et longitudinal, et que l'on pouvait déduire l'un de l'autre par une correction d'effet démagnétisant.

Au cours de cette étude nous avons aussi pu voir l'importance du couplage mécanique ; une structure en tricouche présente un meilleur effet ME (à ratio volumique identique) qu'une structure bicouche. En effet, la structure en bicouche souffre d'une forte hétérogénéité des déformations entre la phase magnétique et la phase piézoélectrique.

Enfin, nous avons comparé deux structures identiques mais avec différentes compositions pour la phase magnétique : l'une avec un ferrite NiCoZn, et l'autre de Terfenol-D. Comme prévu le TFD donne un meilleur effet ME, mais du même ordre de grandeur que celui produit par le ferrite. Malgré une magnétostriction plus importante, la trop grande élasticité du TFD nuit à la transmission des contraintes au matériau piézoélectrique. Nous avons donc établi un critère de sélection d'un matériaux magnétostrictif, prenant à la fois en compte l'effet démagnétisant et les caractéristiques piézomagnétiques, élastiques, et de perméabilité magnétique.

Nous nous sommes intéressé dans la **partie 4** aux applications en génie électrique potentielles. Dans un premier temps nous avons vu l'utilisation potentielle des composites ME en tant que capteur de courant. Nous avons établi un critère de qualité, prenant en compte le coefficient ME maximum et la largeur de bande de champ magnétique pendant laquelle cet effet est élevé. Cela nous permet de sélectionner les composites ME susceptibles de fournir un bon capteur de courant en terme de linéarité.

Nous avons constaté deux défauts majeurs à ce type de capteurs. La capacité statique du matériau piézoélectrique fait que le capteur de courant a un comportement de type filtre passe haut. On peut diminuer la fréquence de coupure basse en choisissant un matériau piézoélectrique avec une forte capacité. Nous avons aussi pu l'améliorer en relevant la tension ME à l'aide d'un dispositif ayant une forte impédance d'entrée. A haute fréquence, l'excitation des modes de résonances de chacune des phases entraîne des oscillations de la tension ME. Cependant nous avons pu constater qu'en symétrisant la structure du composite ME, nous limitions le nombre de fréquence de résonance et donc l'importance des oscillations. Nous avons produit un prototype de capteur de courant présentant une bonne linéarité pour des courants d'intensité supérieure à

0.4A, et une sensibilité constante jusqu'à au moins 10 A. Nous avons tenté d'inclure ce capteur au sein d'un dispositif industriel. Cependant les perturbations environnantes (50 Hz) n'ont pas permis de le substituer à une sonde commerciale active. Notre capteur a en effet une forte sensibilité aux perturbations électromagnétiques rayonnées.

Enfin, nous avons réalisé une inductance variable montrant des résultats peu satisfaisants. La variation relative maximale de l'inductance était de 54% pour une tension bien trop élevée de 100 V. En outre, nous avons observé une forte non linéarité de la variation de l'inductance en fonction de la tension et même un comportement hystérétique.

Critiques des travaux réalisés et perspectives

Concernant la fabrication des composites

L'utilisation du SPS pour le cofrittage de composites ME n'a pas apporté de résultats satisfaisants. Des problèmes identiques à ceux constatés lors d'un cofrittage par une méthode classique sont apparus. Des concentrations de contraintes au niveau de l'interface ont fissuré systématiquement la phase magnétique dans le cas de la géométrie (2-2). Dans le cas de la géométrie (0-3) cela a pu générer des microfissures. Une solution possible pourrait être d'utiliser des matériaux magnétiques ayant des constantes de souplesse élastique plus élevées que celles du PZT.

L'usage du SPS pourrait même être contre-indiqué dans le cas de la géométrie (0-3) à cause de sa nature réductrice. La phase magnétique se trouvant alors conductrice empêche une polarisation de l'échantillon permettant d'obtenir un effet ME important. Un moyen de remédier à ce problème serait de prévoir un défaut de fer dans la composition de la phase magnétique, afin d'anticiper cette réduction. Dans cette même optique, nous réalisions un chamotage des poudres afin de les oxyder.

Une autre idée encore serait de cofritter un bicouche dont l'une des couches serait le mélange PZT/Ferrite, et l'autre, bien plus fine, uniquement de PZT. Cela créerait alors une couche isolante permettant une meilleure polarisation. Les problèmes de concentrations de contraintes à l'interface des deux couches pourraient être amoindris par des coefficients de dilatations quasiment similaires en raison des compositions proches. Nous prenions des ratios volumique de 70% de PZT et 30% de ferrite. On pourrait, dans ce cas là, augmenter la teneur en ferrite et observer le pourcentage maximum avant d'avoir des problèmes de contraintes à l'interface.

Toujours dans le cadre des composites 0-3, en plus du problème de conductivité de la phase magnétique il y avait un problème d'homogénéité. Il pourrait être résolu en utilisant des poudres à même granulométrie. Il faudrait aussi prévoir le mélange des matériaux sans que la phase magnétique ne soit formée pour éviter l'agrégation des grains magnétiques. Il ne faudrait former la phase magnétique qu'au moment du cofrittage, et donc prévoir un palier de température supplémentaire (dit palier réactif). Cependant cela allongerait le temps de frittage et donc pourrait faire perdre son intérêt au frittage flash.

Il manque sans doute à cette thèse des mesures de résistivité et de perméabilité des échantillons à la structure (0-3). Elles pourraient permettre, à l'avenir, de quantifier les améliorations réalisées pour obtenir une meilleure polarisation de la phase piézoélectrique, et donc un meilleur effet ME.

Il serait intéressant de comparer les caractéristiques de ferrites produites au SPS ou bien classiquement (pour une même composition). Les susceptibilités magnétiques, les coefficients de couplage magnétomécanique et les constantes élastiques devraient être comparées pour savoir lequel des deux procédés produit les meilleurs ferrites pour l'effet ME.

Concernant la modélisation de l'effet ME

La formule décrivant l'effet ME que nous avons développée ne permet pas de prendre en compte plusieurs effets. On peut penser en particulier à l'effet démagnétisant, ou encore à la distance entre les couches magnétiques qui joue sur l'importance de ce dernier. De même il faudrait

dégager l'effet de l'épaisseur des couches sur le couplage mécanique. Un travail de modélisation de l'effet ME est prévu dans la suite de cette thèse.

Nous avons utilisé dans cette thèse des ferrites fabriqués au SPS, en choisissant une composition nous permettant d'obtenir un coefficient de couplage magnétomécanique important. Il faudrait chercher une composition permettant à la fois d'obtenir ce même fort couplage, mais aussi de minimiser la perméabilité. Il reste à savoir s'il est possible d'obtenir ces deux caractéristiques en même temps. Pour cela il serait pertinent de modéliser les effets de magnétostrictions et de variation de la perméabilité en fonction de la contrainte mécanique.

Concernant les applications potentielles

Pour éviter les problèmes de perturbations sur le capteur de courant, il serait envisageable de créer une structure permettant de faire une mesure différentielle de la tension magnétoélectrique.

Concernant les inductances variables, il reste beaucoup de travail à faire pour optimiser le niveau de contraintes appliquées au matériau magnétique.

Publications associées aux travaux de thèses

L'étude présentée dans le chapitre 8 a été publiée dans un article paru dans *Journal of Applied Physics*, sous le titre "*Magnetoelectric effet in layered ferrite/PZT composites. Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior.*" [61]. Celle présentée dans le chapitre 9 est présentée dans un article en cours de reviewing.

Annexe A

Spectres obtenus par diffraction aux rayons X des ferrites frittés au SPS

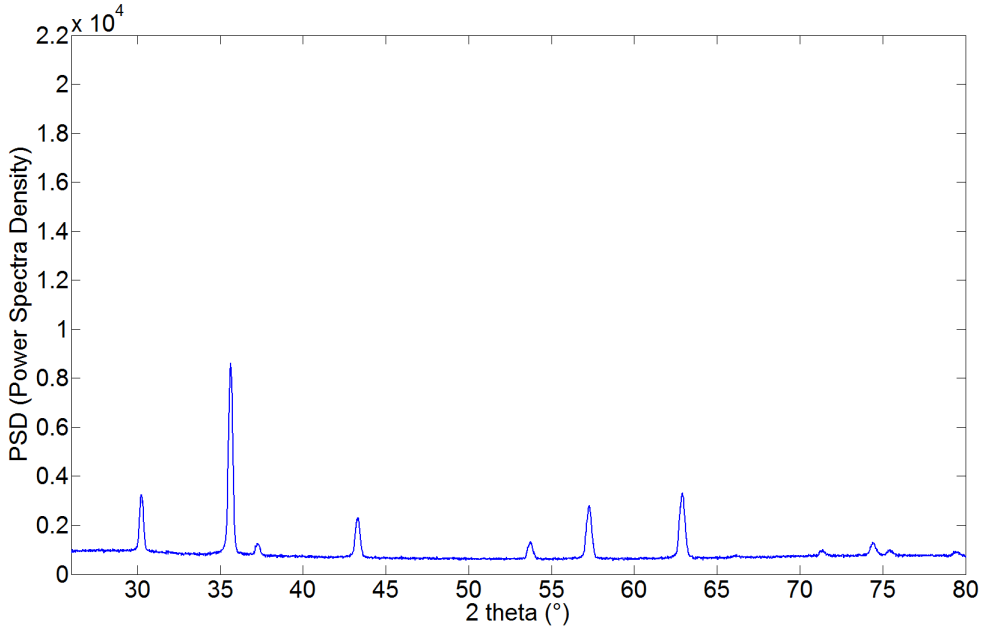


FIGURE A.1 – Spectre du ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.825}Zn_{0.125}Fe_2O_3$ trempé.

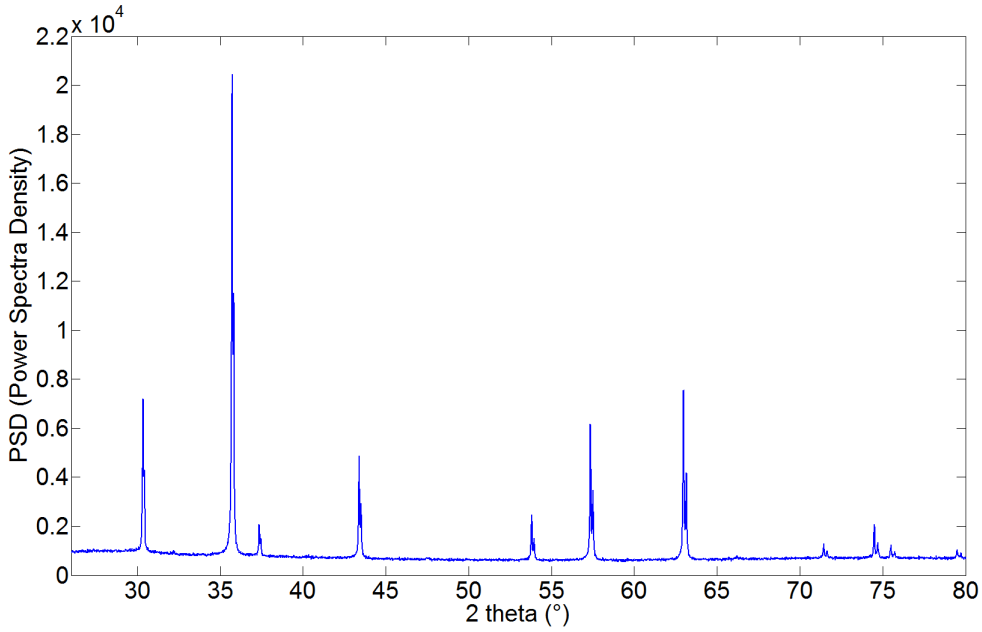


FIGURE A.2 – Spectre du ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.825}Zn_{0.125}Fe_2O_3$ Descente en température lente.

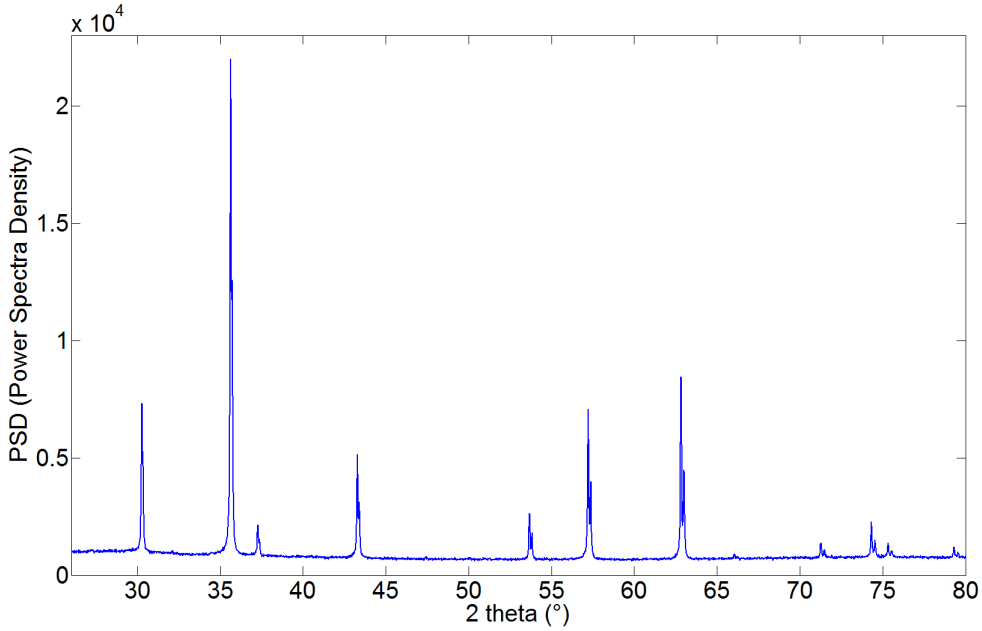


FIGURE A.3 – Spectre du ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_3$ trempé.

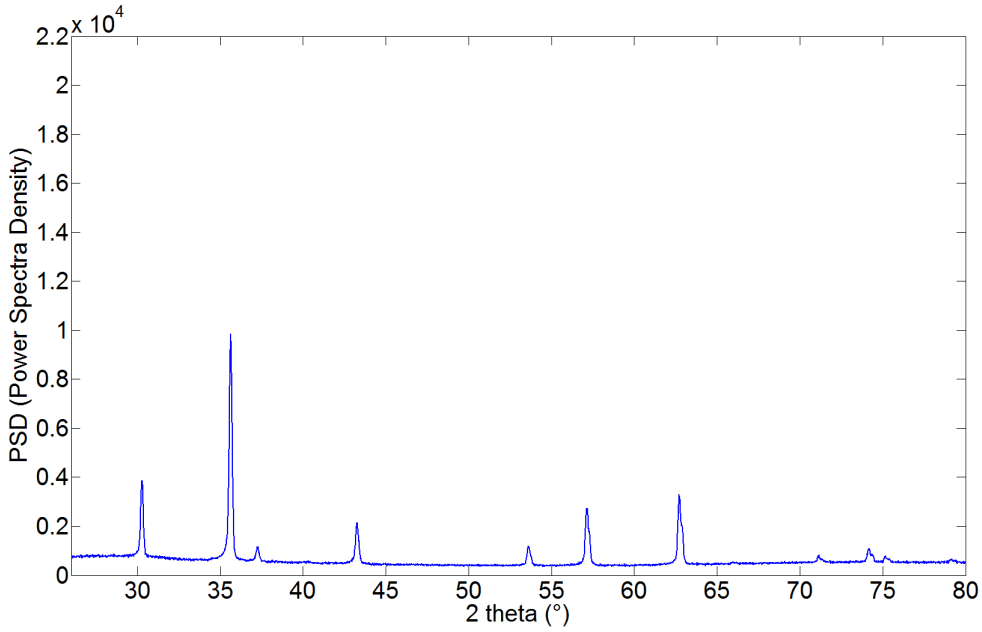


FIGURE A.4 – Spectre du ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_3$ Descente en température lente.

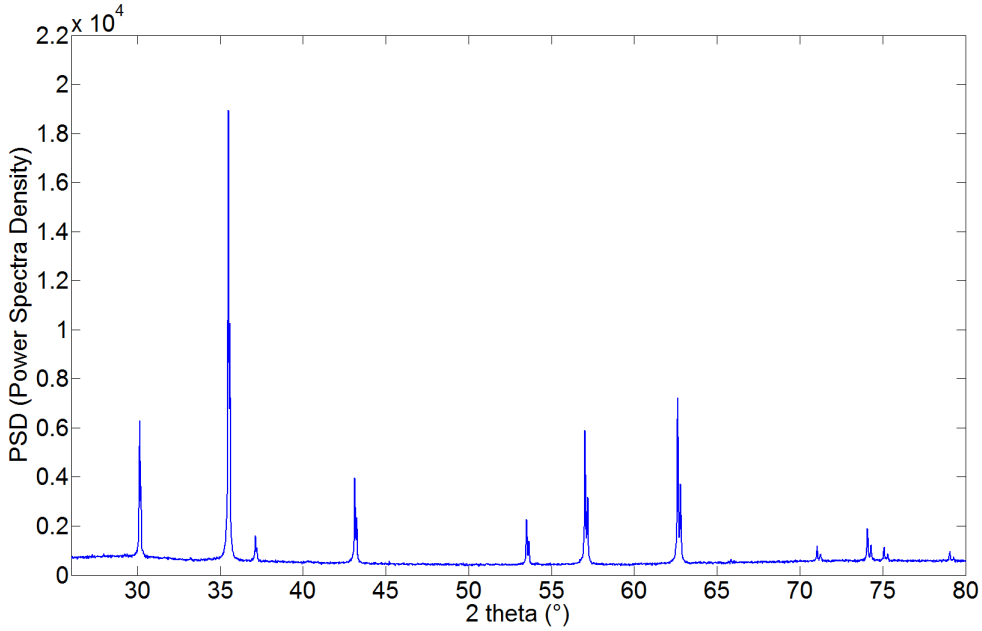


FIGURE A.5 – Spectre du ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_3$ trempé.

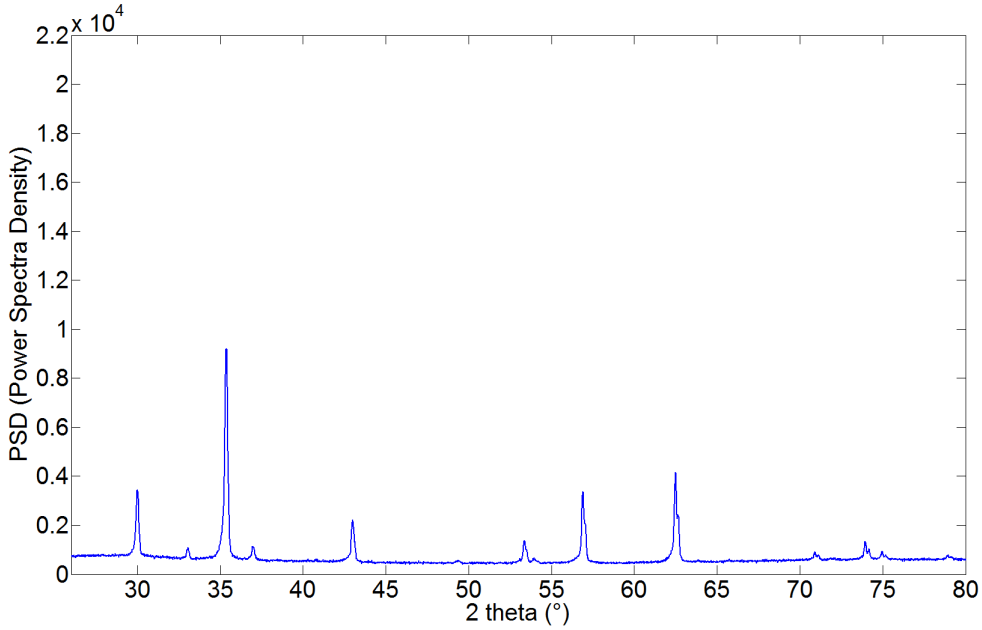


FIGURE A.6 – Spectre du ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_3$ Descente en température lente.

Annexe B

Dimensionnement de la Presse

L'utilisation d'une presse, avec un effet bras de levier, permet d'atteindre des niveaux de contraintes importants. Il a fallut cependant déterminer la relation entre les dimensions de la presse et les contraintes exercées sur l'échantillon afin de pouvoir la dimensionner. Pour cela nous commençons par un bilan des forces en jeu. Un schéma du système étudié est représenté ci-dessous.

Les efforts en jeux ici sont ; le poids de la tige et celui de la masse rajoutée en son bout ($\overrightarrow{P}$) et la force de pression au niveau de l'échantillon ($\overrightarrow{Fp}$). On peut effectuer un bilan des moments au point O.

$$\overrightarrow{M_{BO}} + \overrightarrow{M_{CO}} + \overrightarrow{P} \wedge \overrightarrow{BO} + \overrightarrow{Fp} \wedge \overrightarrow{AO} = \overrightarrow{0} \tag{B.1}$$

Les couples liés au poids de la barre rapportés en O $\overrightarrow{M_{BO}}$ et $\overrightarrow{M_{CO}}$ peuvent se calculer de la manière suivante.

La force dû au poids $\overrightarrow{dF}$ sur un élément de barre dx est ;

$$\overrightarrow{dF} = -\rho g dx \overrightarrow{u_y} \tag{B.2}$$

avec ρ la densité linéique de poids de la barre, g l'accélération gravitationnelle, dx un élément infinitésimal de la tige. Le couple au point O est alors

$$\overrightarrow{dM_O} = -\rho g x dx \overrightarrow{u_z} \tag{B.3}$$

Donc le moment rapporté en O de la masse de la portion OB de la tige est alors ;

$$M_{BO} = -\rho g \frac{b^2}{2} \tag{B.4}$$

avec b la longueur BO. Si on projette l'équation (3.1) sur l'axe $\overrightarrow{u_x}$ on obtient l'expression de la force en bout de la barre :

$$Fp = \frac{1}{a}(\frac{\rho g}{2}(a^2 - b^2) - mgb) \tag{B.5}$$

avec a la longueur AO et m le poids mis en bout de la tige.

Afin de pouvoir atteindre des effort maximaux de 5.59 MPa, il faut donc :

$$\frac{F_p}{S} \geq 5.59 \tag{B.6}$$

Avec S, la surface de l'échantillon. Il a été choisi une longueur de barre de 72 cm avec a=12 cm et b= 60 cm.

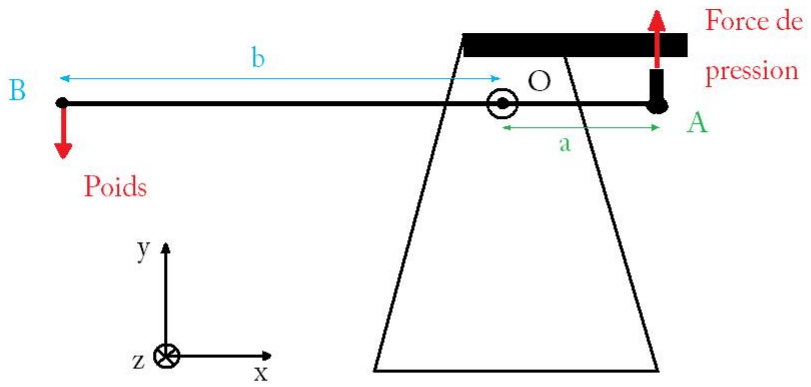


FIGURE B.1 – Schéma des forces en jeu.

Annexe C

Spectre par analyse dispersive en énergie EDX

Nous montrons ici les spectres d'analyse par EDX réalisés sur les composites particulaires 0-3.

Ferrite de Cobalt et PZ24 (30% / 70 %)

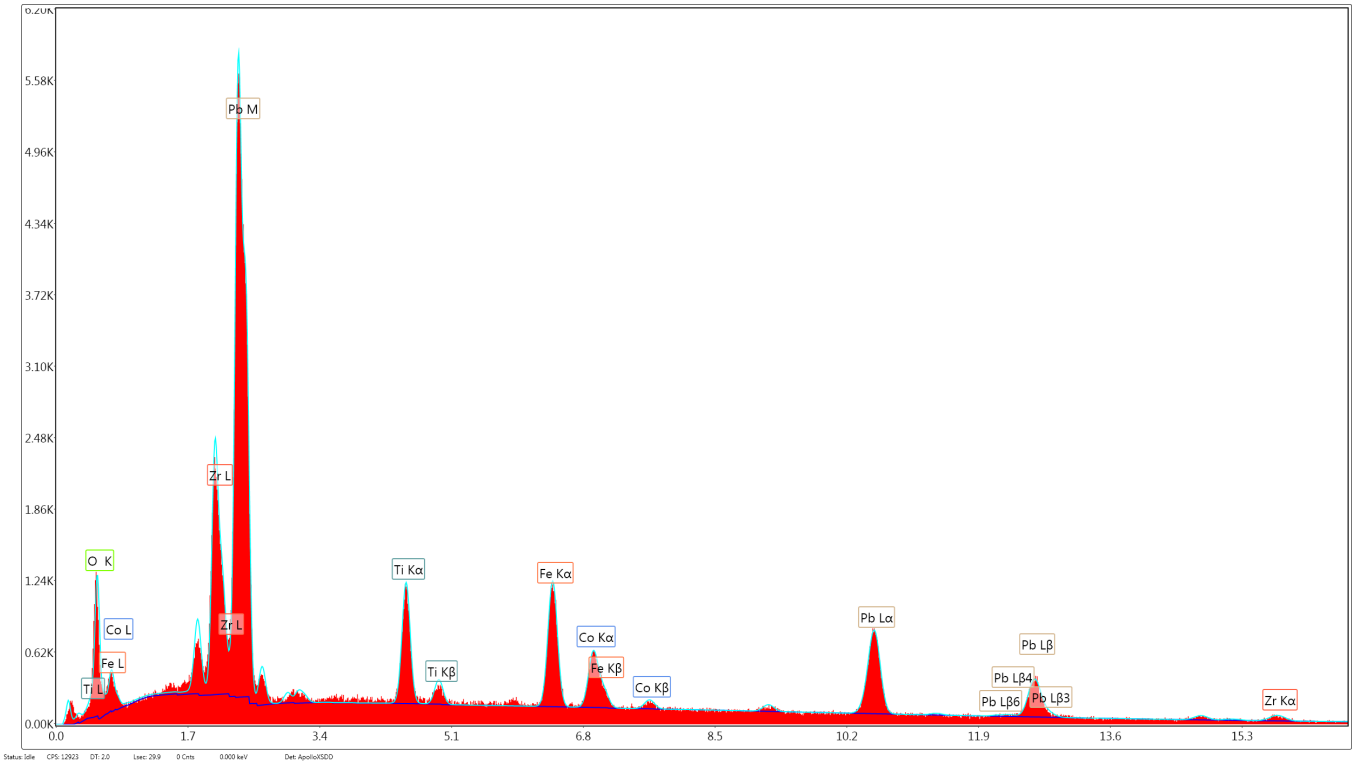


FIGURE C.1 – Spectre de la zone 1, correspondant à une zone composée majoritairement de PZT.

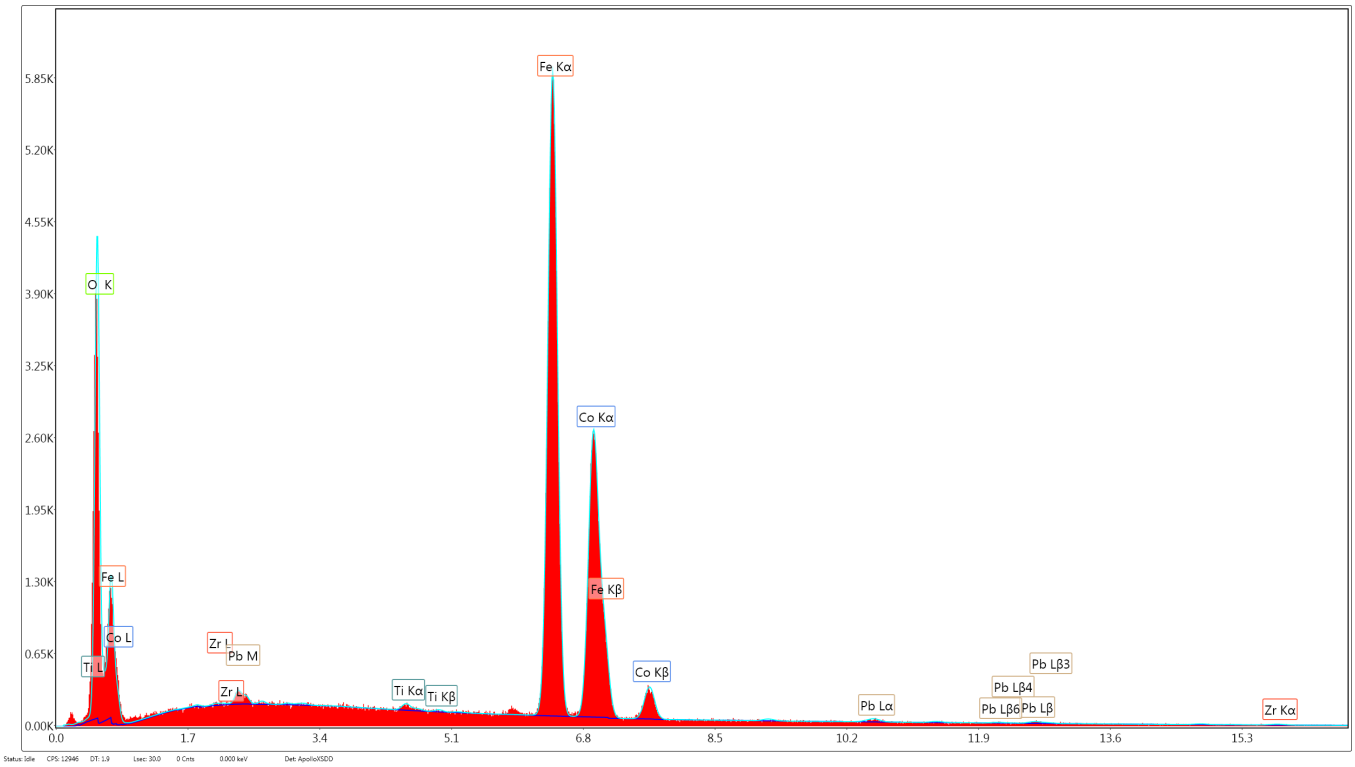


FIGURE C.2 – Spectre de la zone 2, correspondant à une zone composée majoritairement de ferrite.

Annexe D

Comparaison des oscillations à hautes fréquences entre un bicouche et un tricouche

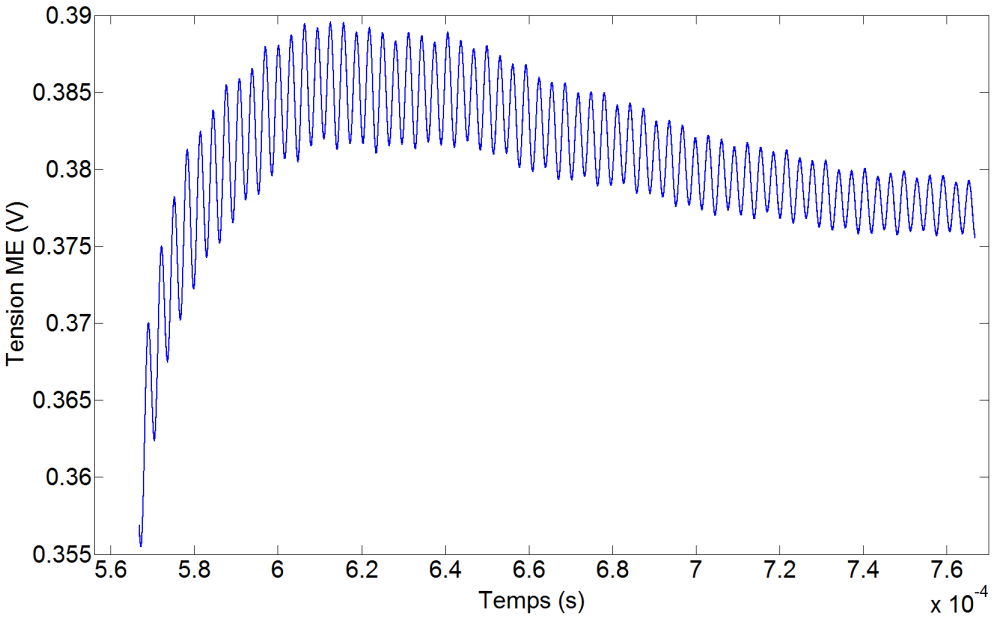


FIGURE D.1 – Oscillations de la tension ME pour un tricouche PZ27/$(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$/PZ27 (Ref 0.125DL0.5/2/0.5) après une forte variation du courant

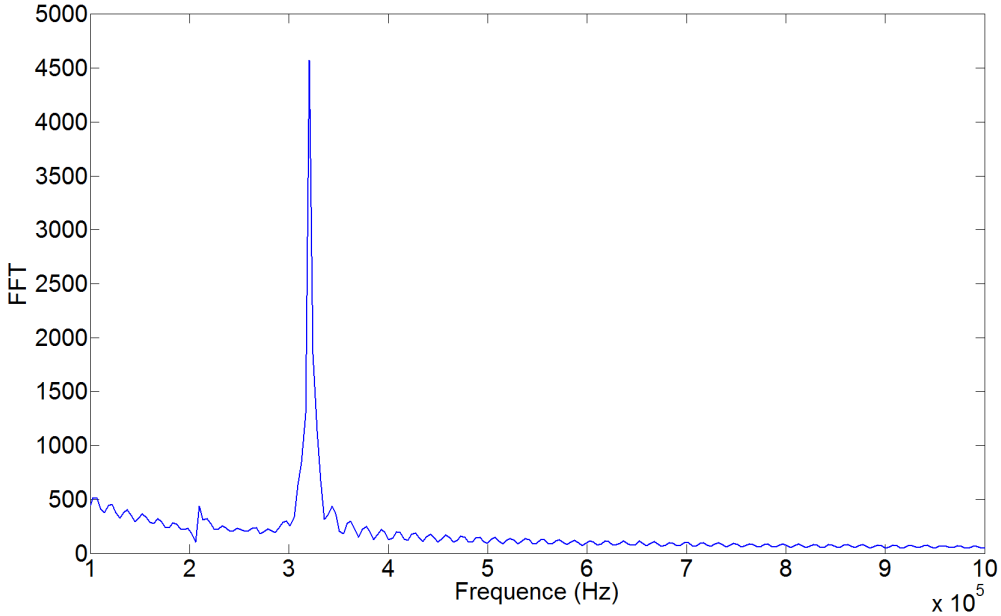


FIGURE D.2 – FFT de la tension ME de rebond pour un tricouche PZ27/$(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$/PZ27. On observe la présence d'une seule fréquence de résonance à 320 kHz.

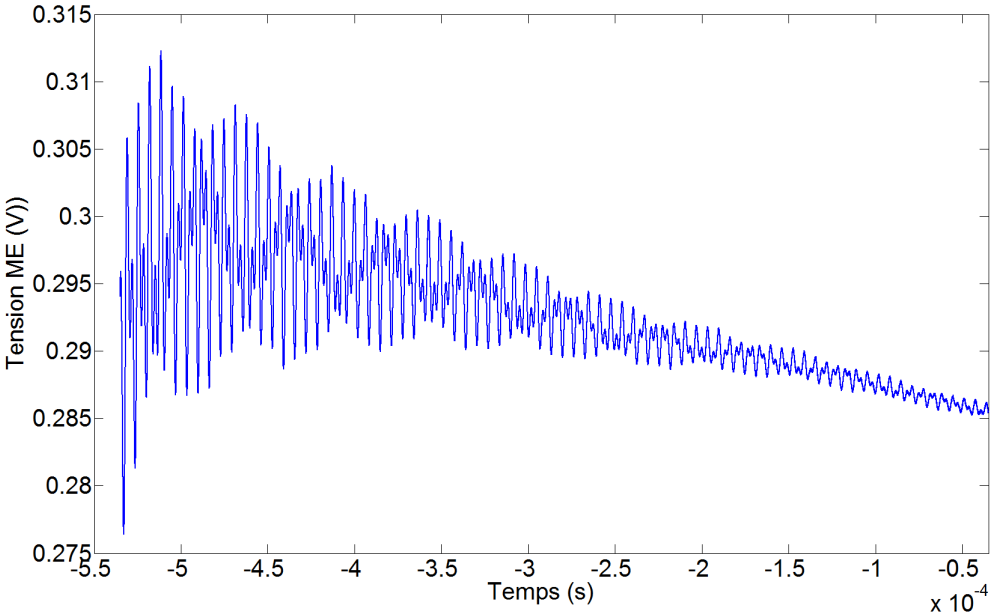


FIGURE D.3 – Oscillations de la tension ME pour un bicouche $(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$/PZ27 (Ref 0.125DL2/1) après une forte variation du courant

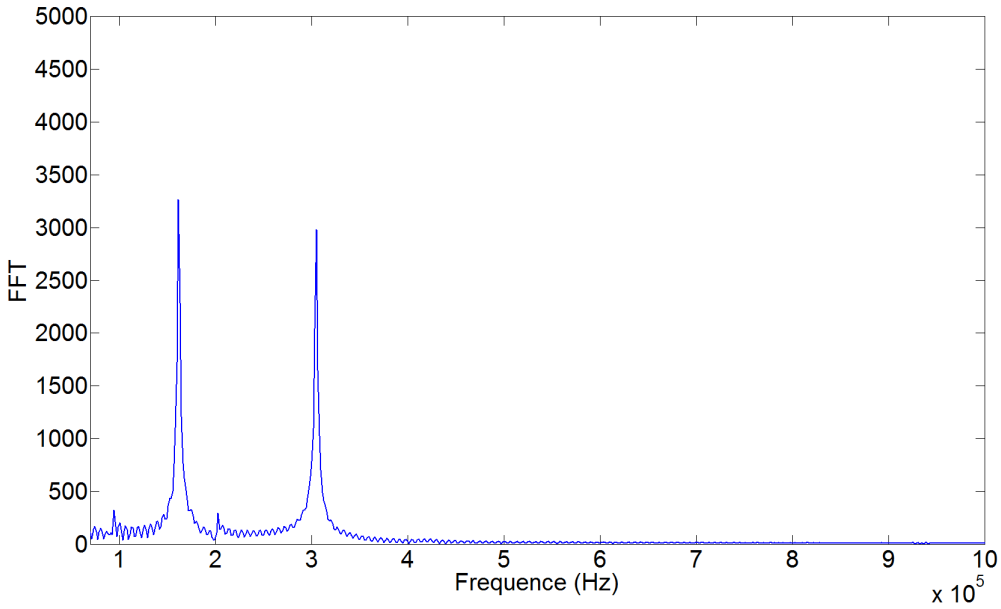


FIGURE D.4 – FFT de la tension ME de rebond pour un bicouche $(Ni_{0.927}Co_{0.023})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$/PZ27. On observe la présence de deux fréquences de résonance à 162 kHz et 305 kHz.

Annexe E

Informations sur les matériaux utilisés dans l'application de l'effet ME inverse

3E6 de chez Ferroxcube

$\mu_i \pm 20\%$	12000
$\tan\delta/\mu_i$ (10 kHz)	≤ 10
H_c (A/m)	≈ 4
Densité (kg/m^3)	≈ 4900

PIC 252 de chez Physik Instrumente

Permittivité relative dans la direction de polarisation ϵ_{33}/ϵ_0 perpendiculaire à la polarisation ϵ_{11}/ϵ_0	1750 1650
Coefficient piézoélectrique d_{31} (pm/V) d_{33} (pm/V)	-180 400
Coefficients d'élasticité mécanique $s_{11}^E(10^{-12}m^2/N$ $s_{33}^E(10^{-12}m^2/N$	16.1 20.7
Densité (kg/m^3)	7800

Bibliographie

[1] W. Heisenberg, "Zur theorie des ferromagnetismus," *Zeitschrift für Physik*, vol. 49, no. 9-10, pp. 619–636, 1928.

[2] L. Neel, "Théorie du ferrimagnétisme," *Ann. de Phys.*, vol. 12, p. 138, 1948.

[3] J. Joule, "Sturgeon s annals of electricity," 1842.

[4] P. HARTEMANN, "Effets et materiaux magnetostrictifs," *Techniques de l ingénieur Matériaux et dispositifs magnétiques et supraconducteurs*, vol. base documentaire : TIB282DUO., no. ref. article : e1880, 2015, fre.

[5] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials.* John Wiley & Sons, 2011.

[6] D. Astrov, "Magnetoelectric effect in chromium oxide," *Sov. Phys. JETP*, vol. 13, no. 4, pp. 729–733, 1961.

[7] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel, "Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, ni3b7o13i," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 1404–1405, 1966.

[8] N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The renaissance of magnetoelectric multiferroics," *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.

[9] R. Ramesh and N. A. Spaldin, "Multiferroics : progress and prospects in thin films," *Nature materials*, vol. 6, no. 1, pp. 21–29, 2007.

[10] M. Kumari, C. Prakash, and R. Chatterjee, "Room-temperature magnetoelectric properties of fe doped bazr0. 05ti0. 95o3," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 17, p. 17D918, 2013.

[11] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, "Tunnel junctions with multiferroic barriers," *Nature materials*, vol. 6, no. 4, pp. 296–302, 2007.

[12] N. A. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics ?" *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, 2000.

[13] J. Van den Boomgaard, D. Terrell, R. Born, and H. Giller, "An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material," *Journal of Materials Science*, vol. 9, no. 10, pp. 1705–1709, 1974.

[14] S. Chougule and B. Chougule, "Studies on electrical properties and the magnetoelectric effect on ferroelectric-rich (x) *Ni* 0.8 *Zn* 0.2 *Fe* 2 *O* 4+ (1- x) *PZT* me composites," *Smart Materials and Structures*, vol. 16, no. 2, p. 493, 2007.

[15] V. Jungho Ryu, S. Priya, A. V. Carazo, K. UchinoVV, and H.-E. KimV, "Effect of the magnetostrictive layer on magnetoelectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-d laminate composites," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 84, no. 12, pp. 2905–908, 2001.

[16] N. Cai, C.-W. Nan, J. Zhai, and Y. Lin, "Large high-frequency magnetoelectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys and polymer," *Applied physics letters*, vol. 84, no. 18, pp. 3516–3518, 2004.

[17] H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai *et al.*, "Multiferroic batio3-cofe2o4 nanostructures," *Science*, vol. 303, no. 5658, pp. 661–663, 2004.

[18] R. Newnham, D. Skinner, and L. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, no. 5, pp. 525–536, 1978.

[19] S. Lopatin, I. Lopatina, and I. Lisnevskaya, "Magnetoelectric pzt/ferrite composite material," *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 63–68, 1994.

[20] G. Harshe, J. Dougherty, R. Newnham *et al.*, "Theoretical modeling of multilayer magnetoelectric composites," *Int. J. Appl. Electromagn. Mater*, vol. 4, no. 2, pp. 145–159, 1993.

[21] L. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, "Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films," *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 68, no. 4, pp. 89–133, 2010.

[22] J. Ma, J. Hu, Z. Li, and C.-W. Nan, "Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites : from bulk to thin films," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 1062–1087, 2011.

[23] J. Van den Boomgaard and R. Born, "A sintered magnetoelectric composite material batio3-ni (co, mn) fe2o4," *Journal of Materials Science*, vol. 13, no. 7, pp. 1538–1548, 1978.

[24] K. Patankar, V. Mathe, A. Patil, S. Patil, S. Lotke, Y. Kolekar, and P. Joshi, "Electrical conduction and magnetoelectric effect in cufe1. 8cr0. 2o4–ba0. 8pb0. 2tio3 composites," *Journal of electroceramics*, vol. 6, no. 2, pp. 115–122, 2001.

[25] J. RYU, S. PRIYA, K. UCHINO, and H.-E. KIM, "Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials," *Journal of Electroceramics*, vol. 8, pp. 107–119, 2002.

[26] A. Khamkongkaeo, P. Jantaratana, C. Sirisathitkul, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Frequency-dependent magnetoelectricity of cofe 2 o 4-batio 3 particulate composites," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, no. 11, pp. 2438–2442, 2011.

[27] V. Petrov, G. Srinivasan, U. Laletsin, M. Bichurin, D. Tuskov, and N. Paddubnaya, "Magnetoelectric effects in porous ferromagnetic-piezoelectric bulk composites : experiment and theory," *Physical Review B*, vol. 75, no. 17, p. 174422, 2007.

[28] V. Laletin and G. Srinivasan, "Magnetoelectric effects in composites of nickel ferrite and barium lead zirconate titanate," *Ferroelectrics*, vol. 280, no. 1, pp. 177–185, 2002.

[29] Q. Jiang, Z. Shen, J. Zhou, Z. Shi, and C.-W. Nan, "Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconnate titanate prepared by spark plasma sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 1, pp. 279–284, 2007.

[30] M. Avellaneda and G. Harshé, "Magnetoelectric effect in piezoelectric/magnetostrictive multilayer (2-2) composites," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 5, no. 4, pp. 501–513, 1994.

[31] M. Bichurin, D. Filippov, V. Petrov, V. Laletsin, N. Paddubnaya, and G. Srinivasan, "Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites," *Physical Review B*, vol. 68, no. 13, p. 132408, 2003.

[32] J. Van den Boomgaard, A. Van Run, and J. V. Suchtelen, "Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites," *Ferroelectrics*, vol. 10, no. 1, pp. 295–298, 1976.

[33] M. Bichurin, V. Petrov, O. Ryabkov, S. Averkin, and G. Srinivasan, "Theory of magnetoelectric effects at magnetoacoustic resonance in single-crystal ferromagnetic-ferroelectric heterostructures," *Physical Review B*, vol. 72, no. 6, p. 060408, 2005.

[34] D. Filippov, U. Laletsin, and G. Srinivasan, "Resonance magnetoelectric effects in magnetostrictive-piezoelectric three-layer structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 9, pp. 093 901–093 901, 2007.

[35] G. Srinivasan, E. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Y. I. Bokhan, and V. Laletin, "Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides," *Physical Review B*, vol. 64, no. 21, p. 214408, 2001.

[36] G. Srinivasan, C. DeVreugd, C. Flattery, V. Laletsin, and N. Paddubnaya, "Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconante titanate composites," *Applied physics letters*, vol. 85, no. 13, pp. 2550–2552, 2004.

[37] G. Srinivasan, I. Zavislyak, and A. Tatarenko, "Millimeter-wave magnetoelectric effects in bilayers of barium hexaferrite and lead zirconate titanate," *Applied physics letters*, vol. 89, no. 15, pp. 152 508–152 508, 2006.

[38] G. Srinivasan, E. Rasmussen, and R. Hayes, "Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites : The influence of zinc substitution in ferrites," *Physical Review B*, vol. 67, no. 1, p. 014418, 2003.

[39] S. Ferebee and C. Davis Jr, "Effect of divalent ion substitutions on the magnetomechanical properties of nickel ferrite," *The journal of the Acoustical Society of America*, vol. 30, no. 8, pp. 747–750, 1958.

[40] S. Dong, J. Zhai, F. Bai, J.-F. Li, and D. Viehland, "Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 6, pp. 062 502–062 502, 2005.

[41] S. Dong, J. Zhai, Z. Xing, J.-F. Li, and D. Viehland, "Extremely low frequency response of magnetoelectric multilayer composites," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 10, pp. 102 901–102 901, 2005.

[42] J. Gao, Y. Wang, M. Li, Y. Shen, J. Li, and D. Viehland, "Quasi-static (f< 10- 2 hz) frequency response of magnetoelectric composites based magnetic sensor," *Materials Letters*, vol. 85, pp. 84–87, 2012.

[43] S. Dong, J. Zhai, J. Li, and D. Viehland, "Small dc magnetic field response of magnetoelectric laminate composites," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, pp. 082 907–082 907, 2006.

[44] S. Dong, J. G. Bai, J. Zhai, J.-F. Li, G. Lu, D. Viehland, S. Zhang, and T. Shrout, "Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite, a highly sensitive electric current and/or vortex magnetic field sensor," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 18, pp. 182 506–182 506, 2005.

[45] J. Lou, D. Reed, M. Liu, and N. Sun, "Electrostatically tunable magnetoelectric inductors with large inductance tunability," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 11, pp. 112 508–112 508, 2009.

[46] R. Grössinger, G. V. Duong, and R. Sato-Turtelli, "The physics of magnetoelectric composites," *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 320, no. 14, pp. 1972–1977, 2008.

[47] Z. Kaczkowski, "Stress sensitivity in *Ni-Mn*, *Ni-Mn- Co* and *Ni-Mn-Co-Cu* ferrites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 41, no. 1, pp. 338–340, 1984.

[48] R. German, *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, 1994. [Online]. Available : https ://books.google.fr/books ?id=eSZvQgAACAAJ

[49] M. Tokita, "Mechanism of spark plasma sintering," in *Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*, vol. 21. Japan, 1999, p. 22.

[50] H. Guo, K. A. Khor, Y. C. Boey, and X. Miao, "Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering," *Biomaterials*, vol. 24, no. 4, pp. 667–675, 2003.

[51] K. Zehani, F. Mazaleyrat, V. Loyau, and E. Labouré, "Effect of temperature and time on properties of spark plasma sintered ni cu zn : Co ferrite," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07A504, 2011.

[52] T. Byun, K. Hong, C. Yoon, and C. Kim, "Impedance spectroscopic study on the magnetization of polycrystalline *MnZn* ferrite with very low magnetic anisotropy," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 253, no. 1, pp. 72–76, 2002.

[53] A. Bieńkowski, "Magnetoelastic villari effect in *Mn–Zn* ferrites," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 215, pp. 231–233, 2000.

[54] J.-p. Zhou, H.-c. He, Z. Shi, G. Liu, and C.-W. Nan, "Dielectric, magnetic, and magnetoelectric properties of laminated pbzr0. 52ti0. 48o3/ cofe2o4 composite ceramics," *Journal of applied physics*, vol. 100, no. 9, p. 094106, 2006.

[55] S. Chikazumi, *Physics of magnetism.* JohnWiley & sons, 1964.

[56] E. Liverts, A. Grosz, B. Zadov, M. Bichurin, Y. Pukinskiy, S. Priya, D. Viehland, and E. Paperno, "Demagnetizing factors for two parallel ferromagnetic plates and their applications to magnetoelectric laminated sensors," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07D703, 2011.

[57] D. Pan, J. Lu, Y. Bai, W. Chu, and L. Qiao, "Shape demagnetization effect on layered magnetoelectric composites," *Chinese Science Bulletin*, vol. 53, no. 14, pp. 2124–2128, 2008.

[58] J. Yang, Y. Wen, P. Li, and X. Dai, "Magnetoelectric response of magnetostrictive/piezoelectric laminate composite in consideration of demagnetization effect and magnetic loss," *PowerMEMS, Washington*, pp. 352–355, 2009.

[59] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez, "Radial magnetometric demagnetizing factor of thin disks," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 37, no. 6, pp. 3877–3880, 2001.

[60] D.-X. Chen, J. A. Brug, and R. B. Goldfarb, "Demagnetizing factors for cylinders," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 27, no. 4, pp. 3601–3619, 1991.

[61] V. Loyau, V. Morin, G. Chaplier, M. LoBue, and F. Mazaleyrat, "Magnetoelectric effect in layered ferrite/pzt composites. study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 18, p. 184102, 2015.

[62] G. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. Morrish, "Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels," *Physical Review*, vol. 187, no. 2, p. 747, 1969.

[63] I. Nlebedim, N. Ranvah, P. Williams, Y. Melikhov, J. Snyder, A. Moses, and D. Jiles, "Effect of heat treatment on the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 14, pp. 1929–1933, 2010.

[64] S. Dong, J. Cheng, J. Li, and D. Viehland, "Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of terfenol-d/Pb (Zr, Ti) o-3 under resonant drive," 2003.

[65] F. Kreitmeier, D. V. Chashin, Y. K. Fetisov, L. Y. Fetisov, I. Schulz, G. J. Monkman, and M. Shamonin, "Nonlinear magnetoelectric response of planar ferromagnetic-piezoelectric structures to sub-millisecond magnetic pulses," *Sensors*, vol. 12, no. 11, pp. 14 821–14 837, 2012.

[66] S. Lin, "Electro-mechanical equivalent circuit of a piezoelectric ceramic thin circular ring in radial vibration," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 134, no. 2, pp. 505–512, 2007.

[67] V. Loyau, V. Morin, J. Fortineau, M. LoBue, and F. Mazaleyrat, "A method to decrease the harmonic distortion in mn-zn ferrite/pzt and ni-zn ferrite/pzt layered composite rings exhibiting high magnetoelectric effects," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 15, p. 154101, 2015.

ÉCOLE DOCTORALE
Physique et ingénierie : électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)

Titre : Élaboration de composites multiferroïques et caractérisation de l'effet magnétoélectrique

Mots clés : Effet magnétoélectrique, Composite, Ferrite, Capteur de courant

Résumé : L'effet magnétoélectrique (ME) est la modification de la polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique (effet ME direct), ou bien la modification de l'aimantation magnétique par l'action d'un champ électrique (effet ME inverse). L'utilisation de matériaux composites permet de reproduire de manière extrinsèque cet effet. Le couplage mécanique entre des matériaux magnétostrictifs et piézoélectriques fournit un effet ME extrinsèque plus important à température ambiante que celui fournit intrinsèquement.

Nous avons dégagé (théoriquement et expérimentalement) différentes caractéristiques de matériaux nécessaires à l'obtention d'un effet ME important et justifié l'utilisation de ferrite et de PZT dans les composites ME.

Nous expliquons dans cette thèse, les méthodes de fabrications des différentes géométries de composites étudiées (empilement de couches ou bien inclusions d'une phase dans l'autre). En particulier, l'utilisation du frittage non conventionnel par Spark Plasma Sintering, pour améliorer le couplage mécanique y est abordée. En nous focalisant sur la géométrie en multicouche, nous avons montré l'importance de facteurs tels que le champ démagnétisant ou encore la symétrie de la structure.

Nous présentons un prototype de capteur de courant utilisable en génie électrique. Nous en avons montré sa bonne linéarité et sensibilité, mais aussi ses défauts en terme de bande passante.

Title : Multiferroical composite elaboration and magnetoelectric characterization

Keywords : Magnetoelectric effect, Composite, Ferrite, Current sensor

Abstract : The magnetoelctric (ME) response consists in the modification of the electric polarization by an applied magnetic field (direct effect) or the modification of the magnetic polarization by an applied electric field (inverse effect). Intrinsic multiferroics are rather uncommon and the effect is often weak at room temperature. An alternative route to achieve ME effect, consists in using magnetostrictive and piezoelectric materials and coupling the two phases by mechanical stress.

We draw (theoretically and experimentally) some material characteristics to achieve an important ME effect, which justify the use of ferrite and PZT.

We describe the production process of the two studied connectivity schemes (stack of layers or inclusion of a phase in another). We focus on the sintering by Spark Plasma Sintering as a potential improvement of the mecanical bonding. We devoted a part of our work on multilayer composite and showed the importance of some factors such as the demagnetizing effect or the symmetry of the structure.

We introduce a current sensor prototype suitable for electrical engineering application. We showed its good linearity and sensitivity but also some deffects of its bandwidth.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France