



**HAL**  
open science

# Synthèses, mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites (NiZnCuCo)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fréquence

Gaëlla Frajer

► **To cite this version:**

Gaëlla Frajer. Synthèses, mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites (NiZnCuCo)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fréquence. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY002 . tel-01824459

**HAL Id: tel-01824459**

**<https://theses.hal.science/tel-01824459v1>**

Submitted on 27 Jun 2018

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ  
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Gaëlla FRAJER**

Thèse dirigée par **Olivier ISNARD, Professeur, Université  
Grenoble Alpes / Institut Néel du CNRS**

préparée au sein du **LMA du CEA/LITEN et de l'Institut Néel du  
CNRS**  
dans **l'École Doctorale de Physique**

# **Synthèses, mise en forme et étude des propriétés magnétiques de ferrites (Ni,Zn,Cu,Co)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fréquence**

Thèse soutenue publiquement le « **25 janvier 2018** »,  
devant le jury composé de :

**M. Philippe TAILHADES**

Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT Toulouse, Rapporteur

**M. Ionel CHICINAS**

Professeur, Université Technique de Cluj-Napoca, Rapporteur

**M. Richard LEBOURGEOIS**

Ingénieur de Recherche, THALES R&T, Examineur

**M. Yannick CHAMPION**

Directeur de Recherche CNRS, SIMaP, Président du jury

**M. Olivier ISNARD**

Professeur, Université Grenoble Alpes - Institut Néel, Directeur de thèse

**M. Gérard DELETTE**

Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble - LITEN, Co-encadrant de thèse

**M. Hervé CHAZAL**

Maître de Conférences à Grenoble INP, G2Elab, Invité





## REMERCIEMENTS

---

*J'ai rêvé tant de fois, au cours de ma thèse, de rédiger ces remerciements en me disant que ce serait enfin terminé, et puis là, maintenant que j'y suis, finalement ce n'est pas si simple que ça à écrire et je réalise que c'est vraiment la fin d'une aventure. Merci à vous tous d'y avoir contribué, de m'avoir encouragée et soutenue, en un mot de m'avoir permis d'aller jusqu'au bout. Je vais essayer de n'oublier personne...*

*Je commencerai en remerciant M. Philippe Tailhades, M. Ionel Chicinas, M. Richard Lebourgeois et M. Yannick Champion d'avoir accepté de composer mon jury de soutenance, d'avoir évalué et discuté de mon travail. Vos commentaires ont été très enrichissants pour moi.*

*Je continuerai en remerciant mes encadrants pour leur soutien et pour leur patience avec moi (combien de fois m'avez-vous expliqué et ré-expliqué ces notions de magnétisme ... !). Merci à vous, Olivier Isnard, pour toute l'aide, la disponibilité et les échanges que nous avons eus pour la thèse mais aussi pour tous ces moments où nous parlions d'autres choses que de la thèse. Merci à toi, Gérard Delette, j'ai pu apprécier ta gentillesse, ton calme face à toute épreuve et le partage scientifique dont tu m'as savamment fait bénéficier. Merci à vous aussi, Hervé Chazal car, même si vous ne faisiez pas partie de mes encadrants « officiels », pour moi c'était tout comme : vos connaissances m'ont été utiles et vous avez été vraiment présent pour moi tout au long de cette thèse.*

*J'ai eu l'opportunité de réaliser ma thèse en collaboration avec différents laboratoires (LMA – CEA Liten, Institut Néel et G2Elab) et de pouvoir rencontrer de nombreuses personnes. Aussi, je vous remercie toutes et tous de m'avoir si bien accueillie et d'avoir contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse, d'une part, et à mon évolution, d'autre part.*

*Merci à tout le bâtiment E du CEA pour ce que vous avez pu m'apporter pour la thèse mais surtout pour tous ces bons moments partagés ensemble.*

*Merci à toute l'équipe du LMA. Elle s'est modifiée au cours de ces 3 ans et je suis heureuse d'avoir tous pu vous connaître. Je vous remercie pour vos conseils, votre soutien et surtout vos blagues ! Un merci tout particulier à Michel qui sait oh combien les débuts ont été durs et qui m'a bien aidée à m'accrocher... et à Florence avec qui les entretiens ont toujours été précieux.*

*Un merci tout spécial à Manu, Sandrine et Pierre. Merci Manu pour tes conseils et pour tous tes encouragements montrant la confiance que tu avais en moi pour faire cette thèse. Vous avez été plus que là tout au long de ma thèse chacun à votre façon et je ne vous remercierai jamais assez. Vous m'avez apporté un énorme soutien aussi bien au niveau personnel que professionnel.*

*Comment ne pas faire une mention spéciale au bureau des thésards : Marion, Brice, Alexy, Sophie, Mathias, Jérôme. Ce bureau est un lieu à part ... Merci de m'avoir supportée ! et merci pour tout ce très bon temps passé ensemble au CEA et en dehors.*

*Je remercie aussi, au CEA, Mme Stéphanie Pouget qui m'a permis de réaliser les mesures de DRX en température et M. Pierre Périchon qui m'a permis de mieux cerner les enjeux de mon sujet.*



*Je voudrais remercier les personnes de l'Institut Néel, notamment M. Mathieu Salaün et Mme Isabelle Gautier-Luneau qui ont pris du temps pour discuter avec moi de la réalisation de manipis sol-gel et des résultats.*

*Je vous remercie, Marlon, Fabiano, Samuel, Cristina et Roxana pour le partage des cultures, ces très belles discussions et ces beaux moments de convivialité. Vous m'avez beaucoup manqué durant cette dernière année !*

*Je voudrais remercier les personnes du G2Elab, notamment Oualid pour tes prêts de clé et portage du poster 😊 et Nicolas pour tes précieux conseils et ta disponibilité pour m'aider dans des manipis qui me paraissaient parfois incompréhensibles.*

*Merci à mes amis, particulièrement Sylvia, Fabien, Marion, François, Carine, Sophie, Guillaume, les « chaussettes de Grenoble », les « bougons », les marseillais et les volleyeurs, que vous soyez près ou loin, d'avoir été là tout simplement ...*

*Enfin, je voudrais remercier ma famille et ma belle-famille, particulièrement mes parents, mon frère et Franck. Cela n'a pas été trois années faciles, vous avez vécu avec moi les hauts et les bas et vous m'avez aidée à les traverser. Merci pour votre amour et votre soutien inconditionnel ! Bon courage Franck pour cette prochaine et dernière année, j'essaierai de te soutenir aussi bien que tu l'as fait pour moi.*

*Ga est là*

# TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE 1 - Contexte, Propriétés magnétiques et Etat de l'art des ferrites Ni-Zn-Cu .....	9
1.1 Contexte .....	11
1.2 Propriétés structurales et magnétiques des ferrites.....	17
1.3 Processus d'aimantation et pertes dans les ferrites.....	22
1.4 Etat de l'art des ferrites NiZn et NiZnCu.....	30
1.5 Conclusions.....	51
CHAPITRE 2 - Elaboration des ferrites par voie céramique et étude de la densification .....	53
2.1 Le procédé céramique.....	55
2.2 Effets de la composition chimique du ferrite sur la densification et la microstructure.....	59
2.3 Effets des durées de broyage .....	68
2.4 Densification .....	80
2.5 Stabilité de la phase spinelle .....	81
2.6 Conclusions.....	83
CHAPITRE 3 - Etude des propriétés magnétiques des ferrites synthétisés par voie céramique... ..	85
3.1 Effets de la teneur en cuivre .....	87
3.2 Effets de la teneur en fer .....	100
3.3 Etude des durées de broyages .....	108
3.4 Conclusions.....	120
CHAPITRE 4 - Elaboration des ferrites par voie sol-gel.....	121
4.1 Principe de la méthode Pechini.....	123
4.2 Etude du protocole de synthèse.....	125
4.3 Etude des paramètres du procédé de synthèse.....	134
4.4 Etude in-situ de la calcination.....	150
4.5 Effet de la température de calcination.....	153
4.6 Etude préliminaire de la densification des poudres.....	155
4.7 Conclusions sur la synthèse Pechini .....	158
CHAPITRE 5 - Discussions.....	161
5.1 Mécanisme de dissipation dans les ferrites Ni-Zn.....	163
5.2 Etudes expérimentales des pertes hautes fréquences sur les ferrites NiZnCu contenant ou non du cobalt .....	169
5.3 Rôle de la microstructure .....	174
5.4 Effet de procédé.....	181
5.5 Liens perméabilité statique, champ coercitif, pertes magnétiques avec taille de grains et densité : validité sur l'ensemble des échantillons .....	190
5.6 De la poudre au composant : vers l'application.....	193
CONCLUSIONS et PERSPECTIVES .....	197
BIBLIOGRAPHIE .....	201

NOMENCLATURE.....	210
ANNEXES .....	211
A. Caractérisations et Méthodes expérimentales .....	212
A.1 Caractérisations physico-chimiques et structurales .....	212
A.2 Caractérisations Magnétiques .....	218
B. Paramètres des procédés de broyage en bol de broyage en acier ou en zircone pour comparer les effets de compositions.....	225
C. Etudes expérimentales de certains paramètres de procédé de la méthode pechini.....	227
C.1 Quantité d'eau .....	227
C.2 Temps de reflux.....	228
C.3 Volume calciné .....	230
D. Modèle mathématique de pertes [27], [29], [178] .....	234
D.1 Modèle de Rayleigh .....	234
D.2 Equation Landau Lifshitz Gilbert (LLG).....	236
D.3 Modèle de déplacement balistique des parois en régime dynamique .....	238
E. Liste des publications .....	240
Résumé .....	242
Abstract.....	242

# INTRODUCTION

Les matériaux magnétiques doux sont des éléments clés de la conversion d'énergie électrique et sont omniprésents dans les convertisseurs d'électronique de puissance dont ils conditionnent l'encombrement et le rendement. Ces convertisseurs de puissance sont de plus en plus présents dans les systèmes électroniques nomades, les véhicules électriques et la distribution d'électricité et couvrent une très large gamme de puissances (de quelques W à plusieurs centaines de kW). Les contraintes de compacité et d'efficacité qui pèsent sur leur conception induisent alors des densités de puissance et des températures de fonctionnement très importantes. Ces contraintes concourent à l'augmentation de la fréquence de découpage des grandeurs électriques atteintes par les composants semi-conducteurs dits actifs qui permet *in fine* de réduire la taille des éléments de stockage que sont les composants magnétiques. L'arrivée de nouveaux composants actifs de type nitrure de gallium (GaN) sur silicium, offre la possibilité de faire fonctionner ces convertisseurs à des fréquences de découpage supérieures à 1 MHz. La quantité d'énergie qu'il faut stocker transitoirement dans les composants passifs est alors réduite et ceux-ci se doivent d'être redimensionnés pour suivre cette augmentation des fréquences. Les matériaux magnétiques qui sont au cœur des inductances sont alors fortement sollicités et constituent le point d'achoppement pour la conception de convertisseurs qui fonctionnent à hautes fréquences. Un des points clés concerne alors les pertes magnétiques induites par les processus d'aimantation à hautes fréquences. Les densités de puissance importantes et les températures de fonctionnement mettent également l'accent sur les procédés de mise en forme des matériaux pour répondre aux contraintes thermiques et d'encombrement.

C'est sur cette thématique scientifique que trois laboratoires (CEA Grenoble, Institut Néel et G2Elab) ont souhaité s'associer et collaborer au travers d'une thèse pluridisciplinaire qui s'inscrit dans le cadre du Carnot-Energies du futur.

Pour répondre à cette problématique, les matériaux ferrimagnétiques de type ferrites ( $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ou  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), sont alors étudiés pour répondre, à court terme, aux contraintes apportées par la montée en fréquence. Les points importants de cette étude concernent donc l'influence de la composition et de la microstructure sur les caractéristiques magnétiques et plus spécifiquement les pertes magnétiques. En effet, même si les mécanismes ne semblent pas quantifiés pour des matériaux frittés, plusieurs publications s'accordent à définir qu' :

- une microstructure fine (grains de l'ordre de 1-2  $\mu\text{m}$  – taille du domaine magnétique)
- une distribution de tailles de grains resserrée,
- une densification supérieure à 96% de la densité théorique,

sont des éléments qui concourent à des pertes magnétiques réduites. Ces points requièrent un contrôle strict de la composition : une sous-stœchiométrie en fer et l'ajout de cuivre, et des différentes étapes du procédé. Il faut également noter que certaines conditions sont antagonistes dans les procédés conventionnels : une forte densification s'obtient souvent au détriment d'une faible taille de grains par croissance des cristallites. Dans ce contexte, des compromis doivent être recherchés et les compositions soigneusement adaptées. Certains travaux montrent également la nécessité d'ajout d'ions cobalt pour diminuer les pertes à hautes fréquences. Le cobalt permettrait

en effet de piéger les parois dans des puits de potentiel ce qui limiterait le processus d'aimantation par déplacements des parois et les pertes associées à ce mécanisme.

L'objectif de cette thèse est en conséquence de synthétiser des ferrites dont les caractéristiques répondent aux contraintes d'utilisation en hautes fréquences introduites par les composants actifs de type GaN, pour pouvoir ensuite réaliser des composants magnétiques. Le choix des ferrites de structure spinelle Ni-Zn-(Cu) s'inscrit dans ce projet. La bibliographie sur les ferrites Ni-Zn-(Cu) se focalise alors sur les liens entre microstructure et propriétés magnétiques de ferrites NiZnCu stabilisés par le cobalt. Ces matériaux sont depuis 10-15ans les plus étudiés et répondent à la fois aux exigences de disponibilité des procédés, aux applications visées et au positionnement scientifique des différents laboratoires du CEA impliqués.

Pour mieux comprendre les liens entre microstructures et caractéristiques magnétiques, il a fallu préalablement à toute autre action mettre en œuvre et fiabiliser les procédés qui permettent *in fine* d'explorer différentes microstructures. Ensuite, l'ensemble des échantillons produits a pu être caractérisé dans le but d'identifier les éléments (dé)favorables à la réduction des pertes magnétiques en fréquence et d'établir des recommandations quant aux procédés à suivre.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres qui suivent cette méthodologie.

Dans le premier chapitre, nous faisons un rappel du contexte et une description des propriétés structurales et magnétiques des ferrites qui sera suivie par une présentation de l'état de l'art.

Le deuxième chapitre s'attache à l'élaboration de ferrites NiZnCu par la voie céramique : de la synthèse de la poudre à la réalisation de tores avec différentes microstructures. Nous y étudions l'effet des teneurs en cuivre et en fer et du procédé de synthèse des ferrites par broyage mécanique sur les caractéristiques structurales et la densification.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés magnétiques statiques et dynamiques de ces ferrites et permet d'identifier certains liens entre microstructures et propriétés magnétiques.

Pour compléter cette étude sur la microstructure, il nous a semblé intéressant de confronter la synthèse par voie céramique haute température à une méthode de synthèse par chimie douce, à plus basse température, et d'en comparer les résultats. Le chapitre 4 traite donc de la synthèse de ferrites par une voie sol-gel alternative : la méthode Pechini. Il présente l'étude de la mise au point du procédé de synthèse, l'élaboration de tores à partir de la poudre et les caractérisations structurales.

Le chapitre 5 permet de dresser le bilan des résultats obtenus et de montrer leur cohérence. Il est consacré à l'analyse des résultats obtenus sur les pertes magnétiques à la lumière des mécanismes de pertes proposés dans la littérature. Nous comparons les propriétés magnétiques obtenues par les deux voies de synthèse et nous concluons sur les liens entre microstructures et propriétés magnétiques (statiques et dynamiques) en considérant l'ensemble des résultats obtenus dans la thèse.

# **CHAPITRE 1**

## **CONTEXTE, PROPRIETES MAGNETIQUES ET ETAT DE L'ART DES FERRITES NI-ZN- CU**

---

**TABLE DES MATIERES**

---

1	Contexte, Propriétés magnétiques et Etat de l'art des ferrites Ni-Zn-Cu .....	11
1.1	Contexte .....	11
1.1.1	Evolution des besoins pour les convertisseurs de puissance .....	11
1.1.2	Spécifications pour les matériaux étudiés.....	12
1.1.3	Les matériaux magnétiques doux .....	14
1.2	Propriétés structurales et magnétiques des ferrites.....	17
1.2.1	Structures cristallographique et magnétique .....	17
1.2.2	Aimantation à saturation et température de Curie .....	19
1.2.3	Anisotropie magnétique .....	20
1.3	Processus d'aimantation et pertes dans les ferrites.....	22
1.3.1	Rappel sur les processus d'aimantation à basses fréquences .....	22
1.3.2	Rappel sur les processus dynamiques .....	23
1.3.3	Bilan sur les pertes.....	28
1.4	Etat de l'art des ferrites NiZn et NiZnCu.....	30
1.4.1	Effet de composition sur les propriétés magnétiques et électriques .....	30
1.4.2	Liens faits entre microstructure et propriétés magnétiques.....	35
1.4.3	Description de l'impact de certains facteurs sur la microstructure .....	40
1.5	Conclusions.....	51

# 1 CONTEXTE, PROPRIETES MAGNETIQUES ET ETAT DE L'ART DES FERRITES NI-ZN-CU

*Ce chapitre s'attache dans un premier temps à décrire le contexte de l'étude et à justifier le choix des ferrites NiZn et/ou NiZnCu comme matériaux pour réaliser les composants passifs. Ensuite, il décrit les propriétés structurales et magnétiques des ferrites. L'objectif est de montrer le lien entre les pertes magnétiques et la mesure de certaines propriétés magnétiques. Enfin, ce chapitre présente un état de l'art des ferrites pour l'utilisation en fréquence.*

## 1.1 CONTEXTE

### 1.1.1 Evolution des besoins pour les convertisseurs de puissance

Les travaux de recherche entrepris dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte d'une utilisation massive de convertisseurs de puissance dans le domaine de l'énergie. Ces convertisseurs nécessitent des matériaux adaptés pour les composants passifs afin de répondre à des contraintes de volume et de coût.

Les convertisseurs de puissance par découpage sont de plus en plus présents dans les systèmes électroniques nomades, les véhicules électriques et la distribution d'électricité, couvrant ainsi une large gamme de puissance (quelques W à plusieurs centaines de kW). Le Tableau 1.1 regroupe différentes applications marquantes dans ces domaines en prenant en compte les contraintes de fréquence, puissance, température et rendement. La température de fonctionnement fait partie des paramètres importants dans une utilisation en électronique de puissance car les fortes densités de puissance transmises élèvent les températures de fonctionnement, souvent au-dessus de 100°C.

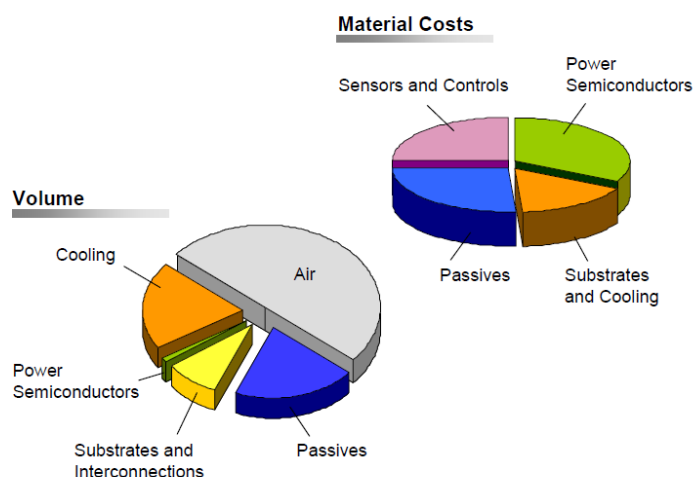
**Tableau 1.1 – Panorama des besoins actuels en termes de convertisseurs identifiés au CEA - Liten - Leti**

		<b>Eclairage domestique par LED</b>	<b>Photovoltaïque</b>	<b>Aéronautique</b>	<b>Automobile</b>
<b>Paramètres d'utilisation actuels</b>	Puissance	10 W	1-3 kW	10 kW	100 kW
	Fréquence	50 Hz	100 kHz	300-500 kHz	100 kHz
	T° max	60-70°C		60-80°C	90-110°C
<b>Objectif</b>	Fréquence	10-50 MHz	500 kHz	1-10 MHz	1 MHz
<b>Contrainte</b>			Rendement proche de 100%	Limitation de masse	Limitation du volume

Les gains sur la vitesse de découpage des composants actifs actuels (transistors à base de semi-conducteurs à grand gap SiC et GaN) offrent la possibilité de faire fonctionner les convertisseurs à des fréquences de découpage supérieures à 1 MHz. Cette montée en fréquence aura un effet



bénéfique sur le volume des composants passifs, notamment celui des inductances de stockage et transformateurs, qui représente typiquement 40% du volume et du coût des convertisseurs. Pour illustrer ce point, la Figure 1.1 représente la répartition des principaux constituants d'un convertisseur. Ces diagrammes montrent l'intérêt de travailler sur la réduction du volume des éléments passifs. En plus d'avoir des composants moins encombrants, la quantité de matière sera réduite ce qui peut permettre de diminuer les coûts.



*Figure 1.1 – Répartition des éléments d'un convertisseur en fonction de leur coût et de leur volume (figure issue de [1])*

Le principal verrou à la montée en fréquence des convertisseurs provient des matériaux magnétiques constituant le cœur des inductances qui sont le siège de dissipations thermiques. Ces pertes trouvent leurs origines dans les processus dynamiques d'aimantation (déplacement de parois et rotation de spins) et augmentent toujours avec la fréquence. Malgré les optimisations apportées aux matériaux magnétiques, il devient primordial de pouvoir évacuer la chaleur produite au sein des composants passifs dont le volume et la surface d'échange thermique se réduisent.

L'objectif est donc de synthétiser des matériaux magnétiques optimisés en prenant en compte les contraintes précédemment citées.

### 1.1.2 Spécifications pour les matériaux étudiés

Les composants magnétiques sont dans la grande majorité des cas des noyaux ferromagnétiques bobinés utilisés comme inductances de stockage ou de filtrage, inductances de circuit résonant ou encore comme transformateurs. La valeur de l'inductance du composant ( $L$  en Henrys) qui est spécifiée dans le cahier des charges du convertisseur dépend de la perméabilité magnétique du matériau utilisé. Le choix du matériau nécessite de considérer également le niveau d'induction maximale admissible ainsi que les pertes magnétiques. Le Tableau 1.2 présente les cibles de fonctionnement des composants magnétiques passifs considérées dans cette étude.

**Tableau 1.2 – Paramètres de fonctionnement visés pour les composants passifs**

Fréquence	Température maximale	Puissance	Amplitude d'induction	Pertes maximales
1 - 5 MHz	80-100°C	1-10 kW	15 - 50 mT	300 mW.cm <sup>-3</sup>

Afin de fixer les idées, le dimensionnement d'une inductance est réalisé pour un convertisseur de type hacheur élévateur dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 1.2. Ce convertisseur DC/DC permet de transformer une tension continue (200 V) en une tension continue plus élevée (400 V).

L'étage de commande du transistor (non représenté) permet de commuter le composant actif du mode passant au mode bloqué. L'interrupteur est ainsi fermé sur une fraction du cycle (0,5 ici) dont la période correspond à la fréquence de découpage.

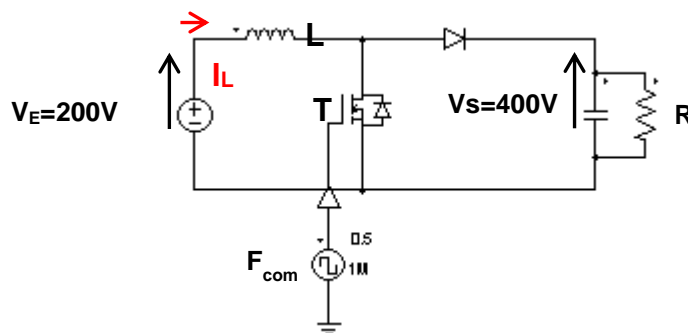
Lorsque l'interrupteur T est passant, l'énergie est stockée dans l'inductance L. Puis lorsque l'interrupteur T est ouvert, l'énergie stockée est envoyée dans la charge R. Le courant traversant l'inductance augmente dans le mode passant puis diminue dans la phase suivante. Ces variations de courant ont lieu autour d'une valeur moyenne  $I_{DC}$  (composante continue) déterminée par la puissance et la tension d'entrée ( $I \propto P_{VA}/V_E$ ) avec un écart maximal  $\Delta I$ . En règle générale les ondulations de courant sont fixées à une fraction du courant moyen ( $\Delta I = 0,4 I$ ). Cette règle permet de spécifier la valeur de l'inductance en vertu de la loi de Lenz (1.1).

$$V_e = \frac{d\Phi}{dt} = L \frac{dI}{dt} = L * \frac{2\Delta I}{T} = 4Lf\Delta I \quad (1.1)$$

Le niveau d'induction dans le noyau est fixé par le bilan de puissance (1.2) :

$$P_{VA} = V_C * \frac{f B_m^2}{2\mu} \rightarrow B_m = \sqrt{\frac{2\mu P_{VA}}{f V_C}} \text{ avec } E = \frac{P_{VA}}{f} \quad (1.2)$$

Le niveau d'induction doit être ajusté afin de garantir un fonctionnement dans le domaine linéaire du matériau (en dessous de la saturation) et de limiter les pertes magnétiques qui augmentent rapidement avec la valeur de l'induction et de la fréquence. Cet ajustement est réalisé par la valeur de la perméabilité, la géométrie du noyau et le nombre de spires.

**Figure 1.2 – Schéma d'un convertisseur de type hacheur élévateur**

L'énergie emmagasinée dans une inductance est proportionnelle à l'inductance et au carré du courant. Elle est aussi inversement proportionnelle à la perméabilité.

$$E = \frac{1}{2} L * I^2 = \frac{1}{2} * \frac{N * B * S}{l} * I^2 = \frac{1}{2} * N * B * S * I \propto \frac{1}{2} * \frac{B^2 * S}{\mu} \quad (1.3)$$

Cette relation permet de montrer qu'une perméabilité effective faible permet de stocker plus d'énergie pour un niveau d'induction donné. Le moyen le plus simple pour diminuer la perméabilité effective est d'ajouter un entrefer dans le noyau magnétique. Cependant, l'entrefer va générer des flux de fuite ce qui peut entraîner plus de pertes dans le bobinage. Le but est donc d'avoir un matériau présentant également une perméabilité initiale relativement faible pour diminuer l'épaisseur voire supprimer l'entrefer.

Pour répondre à ces contraintes applicatives, les matériaux devront présenter une perméabilité faible, une bonne tenue en puissance, en température et en fréquence. Ces points imposent notamment une résistivité électrique importante (pour limiter les courants de Foucault induits) ainsi qu'une fréquence de résonance (notion développée page 24) et une température de Curie élevées.

### 1.1.3 Les matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux à l'inverse des durs se caractérisent par un champ coercitif faible. Le champ coercitif est le champ qu'il faut appliquer en inverse pour annuler l'aimantation du matériau à partir d'un état saturé. Cette notion est développée dans la partie 1.3.1 page 22. Les matériaux magnétiques doux sont généralement utilisés dans la fabrication d'inductances et de transformateurs pour la conversion de l'énergie, de capteurs dans le traitement du signal, de filtres pour la compatibilité électromagnétique (CEM) et l'antiparasitage.

Les matériaux ferromagnétiques doux sont utilisés pour canaliser et concentrer les flux magnétiques. Il existe trois grandes familles de matériaux doux :

- Les alliages métalliques polycristallins (FeSi, FeNi, FeCo, poudre Fe)
- Les alliages métalliques amorphes et nanocristallins
- Les ferrites doux (grenats et spinelles MnZn, NiZn)

La fréquence d'utilisation est un critère déterminant pour choisir le matériau. D'autres critères, comme l'induction maximale, les pertes acceptables, la température de travail (limitée par  $T_{Curie}$ ), sont pris en compte pour ajuster les compositions et la mise en forme. La répartition de l'utilisation des matériaux existants en fonction de la fréquence est présentée sur la Figure 1.3.

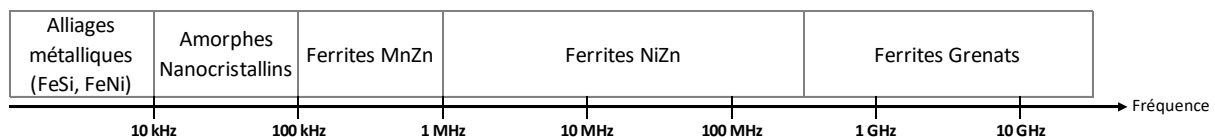


Figure 1.3 - Fréquences typiques d'utilisations des matériaux magnétiques doux

La Figure 1.4 montre les pertes magnétiques en fréquence des matériaux existants et des matériaux émergents. Les technologies émergentes, films fins type CoNiFe ou films granulaires (particules magnétiques dans une phase d'oxydes isolants) type CoZrO, présentent des pertes faibles à hautes fréquences. Mais elles ne sont pas économiquement viables (du moins à ce jour) pour des applications à haute puissance.

Le principal problème des alliages métalliques est leur faible résistivité. Les pertes par courants de Foucault sont inversement proportionnelles à la résistivité. A hautes fréquences, les pertes deviendraient trop importantes ce qui ne permet pas de les utiliser. La solution pour travailler à plus hautes fréquences est de réduire l'épaisseur de l'alliage métallique pour limiter les effets des courants induits. Cela a conduit au développement des composants amorphes et nanocristallins. Ils ont été optimisés pour les fréquences allant de 10kHz à 100kHz environ. Le recuit sous champ transverse ou sous contraintes qui crée une anisotropie induite est une solution pour améliorer la tenue en fréquence [2]. Cependant, ces matériaux sont difficiles à mettre en forme. Les rubans sont fins et fragiles (ce qui n'autorise pas de formes complexes et assemblage limité aux basses températures). Leur utilisation est privilégiée pour les applications à moyennes fréquences. Il peut être envisageable de les utiliser à hautes fréquences si l'application requiert une perméabilité élevée sans que les pertes soient contraignantes [3].

Dans les applications mentionnées en 1.1, les contraintes de rendement sont importantes et le choix du matériau magnétique se porte sur les ferrites de type Ni-Zn ou Mn-Zn. Ces matériaux à faible coût, faciles à mettre en forme et présentant de multiples nuances pour s'adapter aux propriétés souhaitées, sont couramment utilisés en électronique de puissance.

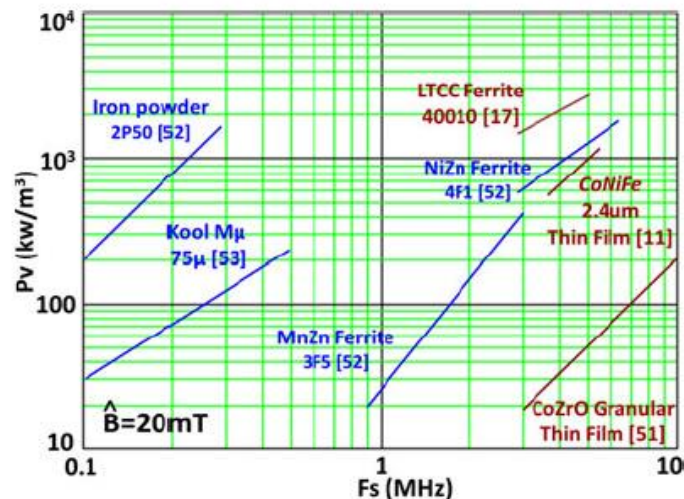


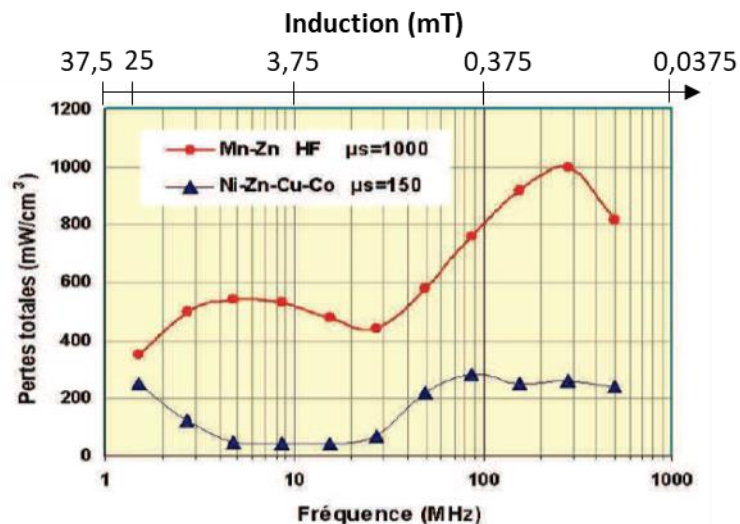
Figure 1.4 – Pertes totales de différents matériaux magnétiques doux existants en bleu et émergents en rouge (figure et références issues de [4])

Les ferrites Mn-Zn sont les plus couramment utilisés. Ils présentent une perméabilité relative élevée qui peut s'étendre jusqu'à 30000. Les performances des ferrites Mn-Zn ont été largement étudiées et ils sont privilégiés pour des applications allant du kilohertz à 1-2 mégahertz. En effet, au-delà de ces fréquences, la perméabilité complexe des ferrites MnZn varie. La partie imaginaire de la perméabilité  $\mu''$ , image des pertes, augmente et la partie réelle de la perméabilité  $\mu'$  diminue [5]. En 2008, Liu et al.[6] ont montré que la fréquence de résonance de ces ferrites vaut 4 MHz ce

qui empêche de les utiliser au-delà de 3 MHz. Les ferrites MnZn présentent une résistivité plus faible que les Ni-Zn ce qui induit plus de pertes par courants de Foucault.

De plus, ces ferrites présentent des problèmes de compatibilité avec le procédé LTCC (Low-Temperature Co-fired Ceramic) multicouche : il est difficile d'abaisser la température de frittage sans dégrader les propriétés magnétiques. Les travaux de R. Matz [7] montrent qu'il est possible d'arriver à fritter un ferrite Mn-Zn à 900°C sous azote (niveau d'oxygène contrôlé) avec l'ajout d'oxydes fondants  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . Il obtient des pertes raisonnables de  $350 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  à 1 MHz, 30 mT, 100°C mais qui restent plus élevées que les nuances commerciales. Les pertes du ferrite référencé 3F4 de Ferroxcube sont de  $130 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  à 1 MHz, 30 mT, 100°C [8].

Dans sa thèse, E. Brun [9] reprend les travaux de R. Lebourgeois et al. datant de 2000 présentés lors de la huitième conférence internationale sur les ferrites se déroulant à Kyoto [10]. Ces travaux étudient l'effet du dopage de ces ferrites par le cobalt sur des matériaux de formulation  $(\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$  et ils en concluent qu'un taux de cobalt entre 0,02 mol et 0,04 mol permet de diminuer sensiblement les pertes à hautes fréquences. Ces matériaux optimisés sont ensuite comparés aux ferrites Mn-Zn commerciaux. Les mesures sont réalisées de 1,5 MHz à 500 MHz à produit « induction x fréquence » constant égal à 37,5 MHz.mT. Les résultats sont présentés sur la Figure 1.5.



**Figure 1.5 – Comparaison de mesures de pertes totales entre 1,5 MHz et 500 MHz à produit  $Bf$  constant égal à 37,5MHz.mT entre les ferrites Mn-Zn et Ni-Zn-Cu-Co (courbe issue de [10])**

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt d'utiliser les ferrites Ni-Zn-Cu dopés au Co plutôt que Mn-Zn pour des inductances travaillant à hautes fréquences et puissance élevée. Notre projet se focalisera donc sur l'optimisation des ferrites Ni-Zn-Cu pour les applications visées.

Les parties 1.2 et 1.3 s'attachent à décrire les principales propriétés structurales et magnétiques de ces ferrites. Ces parties, volontairement non exhaustives, s'appuient sur les ouvrages très complets de J. Smit et H.P.J. Wijn [11] et H. Pascard [12] sur les matériaux ferrimagnétiques et plus particulièrement les ferrites, ouvrages auxquels le lecteur pourra se reporter pour plus de détails.

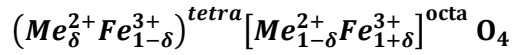
## 1.2 PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES FERRITES

### 1.2.1 Structures cristallographique et magnétique

La formule des ferrites de structure spinelle s'écrit  $MeFe_2O_4$  où Me représente un ou des cations appartenant la plupart du temps à des métaux de transition. Nous retrouvons  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  par exemple. Le Tableau 1.3 donne quelques exemples de rayons ioniques des éléments les plus rencontrés dans cette structure en fonction de leur coordinence.

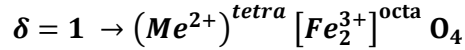
Le réseau a été observé par Nishikawa et Bragg [13], [14] et la structure cristallographique est représentée sur la Figure 1.6. Ils ont montré que le réseau était cubique. Les ions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique face centrée. Les ions métalliques viennent se placer sur les sites tétraédriques ou octaédriques. Sur les 64 sites tétraédriques (site A), seulement 8 sont occupés et sur les 32 sites octaédriques (site B), 16 sont occupés.

La formule générique pour des ferrites de structures spinelles est :

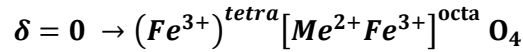


Il existe deux types de structure spinelle :

La structure normale pour  $\delta=1$ . Les ions divalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents les sites octaédriques. C'est le cas du ferrite de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ).



La structure inverse pour  $\delta=0$ . Cette structure est plus répandue puisqu'elle semble plus stable. Les ions divalents (plus gros que les ions trivalents) vont sur des sites octaédriques (plus grands que les sites tétraédriques). C'est le cas des ferrites  $NiFe_2O_4$ .



Il existe des structures intermédiaires ou mixtes dans lesquelles  $\delta$  peut varier entre 0 et 1 en fonction des ions présents et des conditions de préparation du ferrite. La nature et la répartition des cations métalliques sont déterminantes sur les propriétés, surtout magnétiques, du ferrite.

La répartition cationique dans les ferrites peut être déterminée grâce à la diffraction des neutrons ou la diffusion anormale des rayons X [15], [16]. J. Ageron [17] a montré que les ions nickel restaient en sites octaédriques tandis que les ions zinc étaient très majoritairement en sites tétraédriques dans les ferrites Ni-Zn. Cependant, dans les ferrites Ni-Zn-Cu, les résultats obtenus ne permettent pas d'identifier clairement le site de substitution du Cuivre. D'après A. Lucas [18], l'hypothèse la plus probable, pour obtenir les valeurs d'aimantation correctes, est une configuration dans laquelle tous les ions cuivre sont sur des sites octaédriques.

La masse volumique théorique peut être calculée à partir de la masse molaire et du paramètre de maille (diffraction des rayons X) selon la formule (1.4). Le Tableau 1.4 reprend les différentes propriétés cristallographiques des ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu.

$$\rho_{théorique} = \frac{8M}{N_a * a^3} [g.cm^{-3}] \quad (1.4)$$

Avec :  $M$  la masse molaire ( $g.mol^{-1}$ ) ;  $N_a$  le nombre d'Avogadro ( $6,022.10^{23} mol^{-1}$ ) ;  $a$  le paramètre de maille ( $cm^3$ )

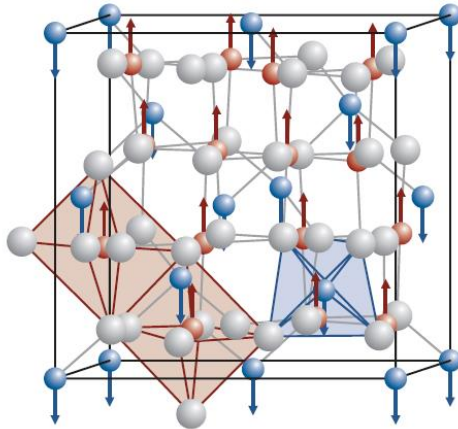


Figure 1.6 – Structure spinelle (figure d'après [5])

Tableau 1.3 – Exemples de rayons ioniques des éléments d'une structure spinelle en fonction de leur coordinence

Ion	Coordinence	Rayon ionique (nm)	Ion	Coordinence	Rayon ionique (nm)
Co <sup>2+</sup>	IV	0,058	Mn <sup>2+</sup>	IV	0,066
Cu <sup>2+</sup>	IV	0,057	Ni <sup>2+</sup>	IV	0,055
	VI	0,073		VI	0,069
Fe <sup>2+</sup>	IV	0,063	Mg <sup>2+</sup>	IV	0,057
	VI	0,078		VI	0,072
Fe <sup>3+</sup>	IV	0,049	Zn <sup>2+</sup>	IV	0,060
	VI	0,065		VI	0,074

Tableau 1.4 – Propriétés cristallographiques des ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu [1]

Ferrite	a (Å)	M (g.mol <sup>-1</sup> )	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )
Ni <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,40	238	5,34
Ni <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.4</sub> Cu <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,39	238,48	5,35

Les ferrites sont des matériaux ferrimagnétiques dont la théorie a été établie par Louis Néel [2]. Les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) forment deux sous-réseaux composés d'ions magnétiques en nombres différents. Les moments magnétiques des sites A et B s'alignent antiparallèlement selon deux sous-réseaux de signes opposés dont les moments ne se compensent pas forcément. Il existe un moment macroscopique non nul.

L'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux est appelée super-échange (ou échange indirect). En effet, les échanges entre les deux sous-réseaux ont lieu par l'intermédiaire des électrons des ions O<sup>2-</sup> qui sont paramagnétiques. Cette notion a été introduite par Kramers [19] et développée par divers auteurs dont J.B. Goodenough et J. Kanamori [20]. Le phénomène de super-échange et les différents types de couplage sont présentés sur la Figure 1.7. L'amplitude de couplage dépend de la distance entre les ions et de l'angle formé par le couplage M1-O-M2 (interaction la plus forte pour un angle de 180°). L'interaction prépondérante dans les ferrites spinelles est A-O-B.



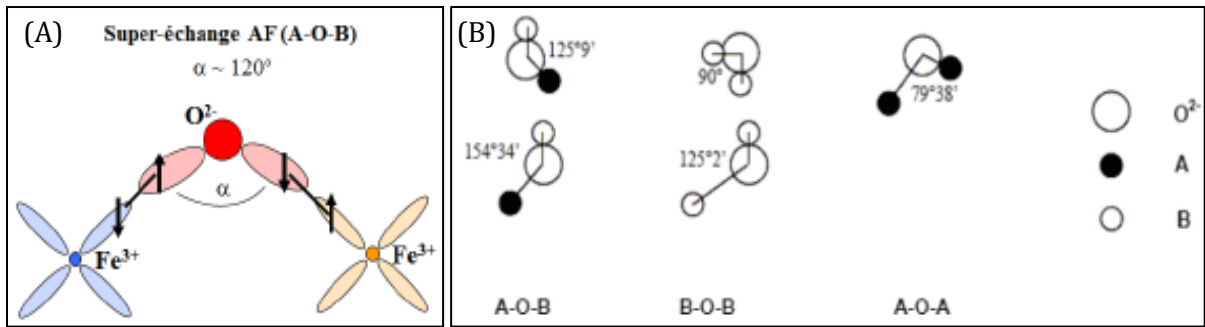


Figure 1.7 – (A) Schéma illustrant la notion de super-échange [3] (B) Angles entre les différentes paires d'ions dans la structure spinelle. Les atomes A sont en sites tétraédriques. Les atomes B en sites octaédriques.

### 1.2.2 Aimantation à saturation et température de Curie

L'aimantation à saturation à 0K est définie comme la différence entre les valeurs d'aimantation respectives des deux sous-réseaux (octaédrique et tétraédrique). L'aimantation dépend de la composition et des moments magnétiques de chaque élément.

Rappelons que le moment magnétique d'un atome est lié à la fois au moment cinétique orbital (rotation des électrons autour du noyau) et du moment cinétique de spin (assimilable à la rotation des électrons sur eux-mêmes) comme le décrit la Figure 1.8.

Le moment magnétique d'un ion est égal à  $m_{ion} = n_B \cdot \mu_B$  avec  $n_B$  : le nombre de magnétons de Bohr et  $\mu_B$  : le magnéton de Bohr =  $0,927 \cdot 10^{-23} \text{ A.m}^2$ .

Le Tableau 1.5 regroupe les configurations électroniques et le nombre de magnétons de Bohr de quelques cations souvent présents dans les ferrites de structure spinelle.

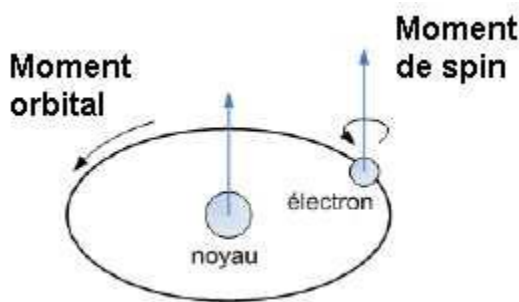


Tableau 1.5 – Nombre de magnétons de Bohr ( $n_B$ ) des ions des métaux de transition rencontrés dans les ferrites de structure spinelle [18]

	<b>Mn<sup>3+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>
<b>Config. Elec.</b>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>
<b>n<sub>B</sub></b>	4	5	5	4
	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>
<b>Config. Elec.</b>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>
<b>n<sub>B</sub></b>	3	2	1	0

Figure 1.8 – Moment dipolaire atomique

Le moment magnétique à 0K pour les ferrites simples de structure inverse est défini comme (1.5) :

$$m_{ferrite} = [(5 + n_B) \cdot \mu_B]^{octa} - (5 \cdot \mu_B)^{tétra} \tag{1.5}$$

Les ions Fe<sup>3+</sup> étant également répartis dans les deux sous-réseaux A et B, leurs moments magnétiques s'annulent. Le moment magnétique est donc directement lié à celui de l'ion divalent (1.6).

$$m_{ferrite} = n_B \cdot \mu_B \tag{1.6}$$



L'aimantation à saturation à 0K s'écrit alors selon (1.7) :

$$M_S = \frac{8 \cdot n_B \cdot \mu_B}{a^3} = \frac{n_B \cdot \mu_B \cdot \rho \cdot N_a}{M} [T] \quad (1.7)$$

Avec :  $n_B$  : le nombre de magnétons de Bohr ;  $\mu_B$  : le magnéton de Bohr =  $0,927 \cdot 10^{-23} \text{ A.m}^2$  ;  $\rho$  : la masse volumique ( $\text{g.m}^3$ ) ;  $N_a$  : le nombre d'Avogadro ( $3,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ;  $a$  : le paramètre de maille ( $\text{m}^3$ ) ;  $M$  : la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Les ferrites à base de zinc sont très intéressants car le dopage des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , même s'ils ne sont pas magnétiques, permet d'augmenter l'aimantation à saturation. Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  se placent préférentiellement sur les sites tétraédriques (A). Cela a pour effet de diminuer l'aimantation du réseau A et donc d'augmenter la différence des aimantations des réseaux B-A. Cet effet n'est valable que jusqu'à un certain taux de zinc (limite dépendant des autres ions, maximum d'aimantation en général pour  $x_{\text{Zn}}$  proche de 0,5). Au-delà de cette proportion limite, l'aimantation chute. Cet effet est interprété comme l'apparition d'une configuration triangulaire dite de Yafet-Kittel. Le réseau octaédrique se divise en deux sous-réseaux de même aimantation mais de direction différente. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  présents sur les sites tétraédriques ne sont plus assez nombreux pour assurer le couplage antiparallèle avec le réseau octaédrique. L'interaction B-B, qui n'est pas modifiée, devient alors prépondérante [11].

L'aimantation est maximale à 0K puis diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à s'annuler pour une température appelée température de Curie (cf. Figure 1.15). Au-delà de cette température, le matériau devient paramagnétique. La température de Curie varie en fonction de la composition et de la valeur d'interaction d'échange des réseaux A et B. L'interaction d'échange diminue quand le taux de zinc augmente, donc la température de Curie diminue quand la quantité de Zn augmente. L'ajout de cuivre va quant à lui diminuer légèrement l'aimantation à saturation et la température de Curie [18].

### 1.2.3 Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique effective d'un matériau est le paramètre clé qui régit ses propriétés magnétiques (aimantation à saturation, perméabilité). L'anisotropie, énergie interne du cristal, peut se décomposer suivant l'anisotropie magnéto-cristalline, l'anisotropie magnéto-élastique et l'anisotropie induite.

#### 1.2.3.1 L'anisotropie magnéto-cristalline

L'aimantation s'oriente suivant des axes préférentiels (appelés axes de facile aimantation) pour minimiser l'énergie interne du cristal. L'anisotropie magnéto-cristalline correspond à l'énergie qu'il faut apporter pour écarter l'aimantation de la direction des axes de facile aimantation. Elle s'écrit dans une structure cubique (1.8) :

$$E_K = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (1.8)$$

Avec :  $K_1$  et  $K_2$  : constantes d'anisotropie magnéto-cristalline du premier et second ordre ;  $\alpha_i$  ( $i=1,2,3$ ) : cosinus directeurs par rapport aux trois axes cristallographiques ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ )

Pour les ferrites spinelles, le terme  $K_2$  peut être négligé par rapport à  $K_1$ . Le signe de  $K_1$  indique la direction de l'axe de facile aimantation. Ainsi, pour  $K_1 > 0$ , l'aimantation se fera suivant l'axe  $\langle 100 \rangle$  ; pour  $K_1 < 0$ , l'aimantation sera dirigée selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Le Tableau 1.6 reprend quelques valeurs de  $K_1$  pour différents ferrites. La plupart des ferrites spinelles ont des valeurs de  $K_1$  négatives. Le ferrite de cobalt est une exception,  $K_1$  est de deux ordres de grandeur supérieur aux autres ferrites. Dans les ferrites  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ,  $K_1$  diminue avec l'augmentation de la température et tend vers 0 à la température de Curie. La diminution est plus ou moins rapide suivant la teneur en zinc.

**Tableau 1.6 – Constantes d'anisotropie magnéto-cristalline de premier ordre pour quelques ferrites spinelles [11], [21]–[23]**

Ferrite	T(°C)	$K_1$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	Ferrite mixte	T(°C)	$K_1$ (kJ.m <sup>-3</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	-11	Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	-5.1
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	-6.2	Ni <sub>0.67</sub> Zn <sub>0.33</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	-3.9
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	-6.3	Ni <sub>0.35</sub> Zn <sub>0.65</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	-0.8
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	2.8	Mn <sub>0.42</sub> Zn <sub>0.44</sub> Fe <sub>2.145</sub> O <sub>4</sub>	25	0.25
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	300	Mn <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.55</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	-0.38

### 1.2.3.2 L'anisotropie magnéto-élastique

L'anisotropie magnéto-élastique d'un matériau est liée à son caractère magnétostrictif. Sous l'application d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme entraînant une modification de l'aimantation.  $\lambda_s$  est le coefficient de magnétostriction à saturation, négatif (contraction) ou positif (allongement), correspondant à la déformation relative maximale du matériau.

Les ferrites Ni-Zn présentent des valeurs de  $\lambda_s$  comprises entre  $-26 \cdot 10^{-6}$  (ferrite de nickel) et  $-10^{-6}$  pour les compositions riches en zinc.  $\lambda_s$  vaut entre  $-10^{-6}$  et 0 pour Mn-Zn.

Ce paramètre est important car l'action mécanique du bobinage peut provoquer des contraintes dans le matériau et dégrader ses propriétés initiales (augmentation des pertes magnétiques) [5]. L'énergie magnéto-élastique vaut (1.9):

$$E_{me} = -\frac{3}{2} \sigma \lambda_s \cos^2 \theta \quad (1.9)$$

Avec :  $\sigma$  : la contrainte ;  $\theta$  : angle entre  $M_s$  et la direction suivant laquelle la déformation est mesurée ;  $\lambda_s$  : coefficient de magnétostriction à saturation

### 1.2.3.3 L'anisotropie induite

Le terme anisotropie induite peut être employé dans plusieurs cas. Il est en effet possible d'induire une anisotropie à un matériau en y introduisant des éléments chimiques, en appliquant un champ magnétique ou encore à cause d'une anisotropie de forme donnée volontairement (ex : cas particulier des couches minces). Néanmoins, dans le contexte des ferrites, il est utilisé le plus souvent pour désigner l'anisotropie induite par la diffusion d'ions dans une structure magnétique.

## 1.3 PROCESSUS D'AIMANTATION ET PERTES DANS LES FERRITES

### 1.3.1 Rappel sur les processus d'aimantation à basses fréquences

À l'état initial, le matériau présente différents domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, orientés aléatoirement et séparés par des parois de Bloch. Lorsque le ferrite est soumis à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ , il suit une courbe de première aimantation. Les domaines, orientés dans la même direction que  $\vec{H}$ , se développent progressivement par des mouvements réversibles de parois puis par des mouvements irréversibles des parois. À l'approche de la saturation, le seul mécanisme opérant est la rotation des moments magnétiques. Lorsque l'induction à saturation ( $B_{sat}$ ) est atteinte, il n'y a plus qu'un seul domaine de Weiss orienté dans la même direction que le champ magnétique. Lorsque le champ magnétique diminue, le matériau tend à retrouver sa structure magnétique initiale (déplacement des parois de Bloch et apparition de plusieurs domaines de Weiss). Lorsque  $\vec{H}$  est nul, il reste une induction rémanente ( $B_r$ ) au matériau puisqu'une partie des mouvements des parois est irréversible. Pour revenir à l'état initial  $B=0$ , il faut appliquer un champ magnétique externe de sens inverse à l'initial, appelé champ coercitif ( $H_c$ ). La courbe décrivant l'évolution de l'induction magnétique de matériau en fonction du champ magnétique est appelée le cycle d'hystérésis (cf. Figure 1.9). L'aire de ce cycle représente l'énergie perdue lors des processus irréversibles.

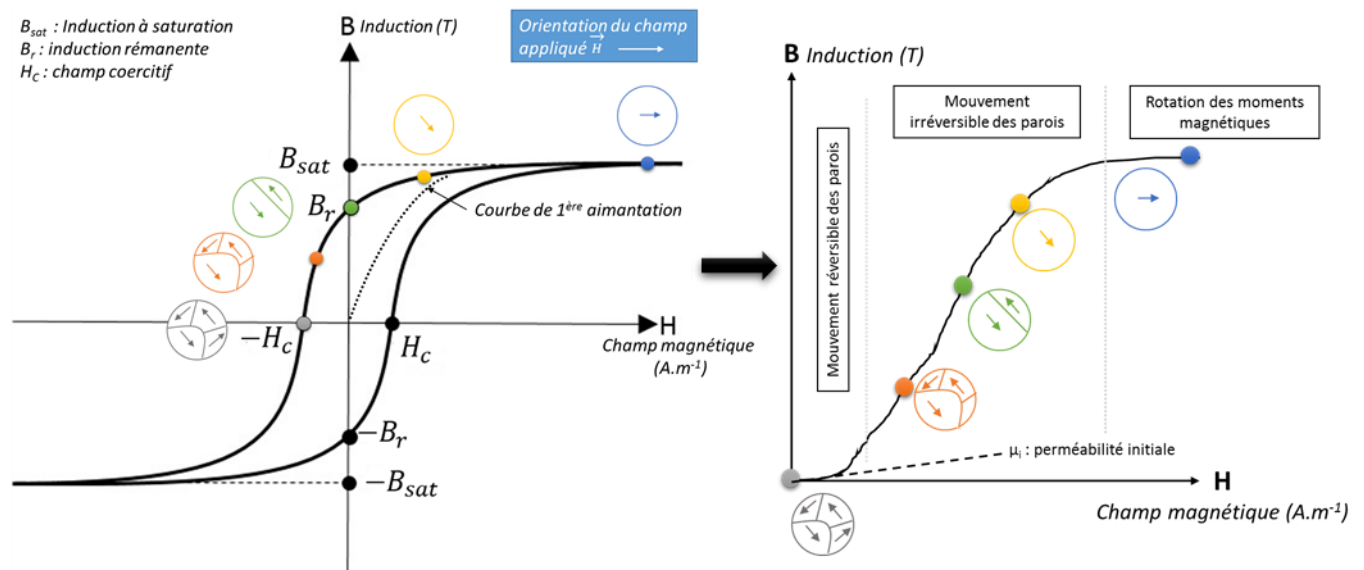


Figure 1.9 - Cycle d'hystérésis et courbe de première aimantation avec évolution des mécanismes d'aimantation et des domaines de Weiss

Il est possible de tracer ces courbes en fonction de l'aimantation. Rappelons que la relation entre l'aimantation  $\vec{M}$  et l'induction  $\vec{B}$  est (1.10) :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.10)$$

La perméabilité initiale  $\mu_i$  est définie comme  $\mu_i = \frac{\partial B}{\partial H}$  dans la partie mettant en jeu les mécanismes réversibles d'aimantation ( $B < 1\text{mT}$ ). Elle représente la facilité avec laquelle l'aimantation peut être modifiée par un champ extérieur. La perméabilité initiale est inversement proportionnelle aux coefficients d'anisotropie par la formule suivante (1.11) [24].

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2}{aK_1 + b\lambda_s\sigma} \quad (1.11)$$

Avec :  $\mu_i$  : perméabilité initiale ;  $M_s$  : aimantation à saturation ;  $\lambda_s$  : coefficient de magnétostriction à saturation ;  $K_1$  : constante d'anisotropie magnéto-cristalline ;  $\sigma$  : contrainte interne ;  $a$  ;  $b$  : des constantes

La perméabilité augmente quand la température augmente jusqu'à une température légèrement inférieure à  $T_C$  à partir de laquelle elle chute, le matériau devenant paramagnétique.

### 1.3.2 Rappel sur les processus dynamiques

#### 1.3.2.1 Aimantation dynamique par rotation des spins

Le mécanisme d'aimantation par rotation des spins a été décrit par Snoek en 1948 [25]. L'aimantation par rotation de spin correspond aux mouvements angulaires des moments magnétiques sous l'effet d'un champ extérieur. Le vecteur aimantation tend naturellement à s'aligner avec le champ d'anisotropie en suivant un mouvement de précession (mouvement gyroscopique). La fréquence propre de la précession dépend du champ d'anisotropie du matériau. Un phénomène de résonance se produit lorsque la fréquence du champ d'excitation appliqué atteint la fréquence propre du gyroscope (résonance magnétique). Dans un cristal ferromagnétique, le mouvement de précession est en fait amorti dans le réseau cristallin ce qui est à l'origine des pertes (cf. Figure 1.10).

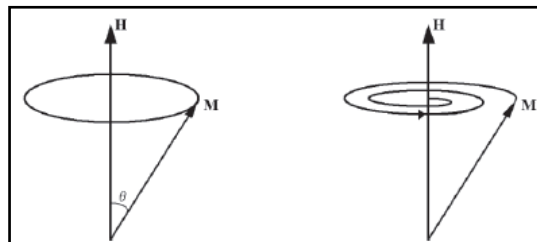
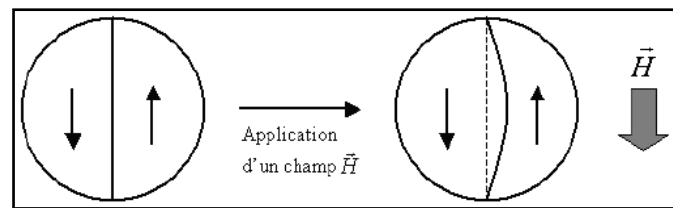


Figure 1.10 - Schéma de principe de la précession gyromagnétique (cas idéal (à gauche) ; cas réel amorti (à droite)).

#### 1.3.2.2 Aimantation dynamique par déplacement des parois

Le mécanisme d'aimantation par déplacement des parois a été établi par Anatol Globus dans les années 60 [26], [27]. Dans un matériau polycristallin, lorsque la taille des grains dépasse celle du domaine magnétique, il se crée des configurations plus stables constituées par des domaines magnétiques (où l'aimantation est uniforme) séparés par des parois. Dans la largeur d'une paroi, l'aimantation se retourne pour permettre la continuité de l'aimantation entre deux domaines adjacents d'aimantation opposée. L'aimantation macroscopique se développe sous l'effet d'un champ extérieur par des mouvements de parois qui tendent à agrandir les domaines

favorablement orientés (cf. Figure 1.11). La susceptibilité magnétique est donc liée à la facilité de déplacement des parois au sein du réseau. Les parois peuvent être ancrées sur les défauts (inclusions, joints de grains) qui exercent une force de rappel s'opposant à l'effet du champ extérieur. Il en résulte en régime cyclique un mouvement oscillant des parois selon la fréquence du champ extérieur. La résonance est atteinte lorsque cette fréquence est égale à la fréquence propre de la paroi oscillant sur son point d'ancrage. L'oscillation de la paroi est un processus dissipatif qui a la même origine que celui impliqué dans l'amortissement des rotations de spin. En effet, le déplacement de la paroi se produit par la propagation dans le réseau de la configuration des moments pris dans la paroi et donc par des rotations des moments magnétiques. Il en résulte donc un mouvement oscillant amorti des parois qui se traduit par une susceptibilité magnétique complexe.



**Figure 1.11 – Modèle de Globus-Guyot sur le gonflement des parois appliqué à un grain de céramique**

Dans les ferrites spinelles, il est établi que l'aimantation par déplacement des parois domine jusqu'à 10-20 MHz ; au-delà, la rotation des spins est le mécanisme principal [5].

### 1.3.2.3 Perméabilités complexes : définition

Lorsque le matériau est soumis à un champ extérieur oscillant, la perméabilité initiale s'écrit sous forme complexe (1.12) pour prendre en compte le déphasage entre la réponse magnétique du matériau et l'excitation :

$$\mu^*(f) = \mu'(f) - j \mu''(f) \quad (1.12)$$

La Figure 1.12 indique l'allure d'un spectre de perméabilité initiale complexe. La partie réelle  $\mu'(f)$  représente la partie active de la perméabilité et  $\mu''(f)$  la partie dissipative c'est-à-dire une image des pertes magnétiques. Ces pertes apparaissent quand  $\mu'(f)$  décroît et elles sont maximales à la fréquence de résonance  $f_r$ . A très basses fréquences, la perméabilité complexe est réelle et cette valeur est nommée perméabilité statique  $\mu_s$ . La perméabilité initiale complexe dépend de la taille de grains, de la densité du ferrite, de l'aimantation à saturation et de l'anisotropie. De nombreuses publications se sont attachées à relier les variations de perméabilité complexe à des paramètres microstructuraux et macrostructuraux. Les conclusions sont présentées dans la partie 1.4.2.3 page 35.

A partir des courbes de perméabilité complexe, l'angle de pertes magnétiques  $\delta_m$  (1.13), le facteur de pertes magnétiques (1.14), le facteur de qualité Q (1.15) et le facteur de mérite  $M_e$  (1.16) sont définis tels que :

$$\tan \delta_m = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (1.13)$$

$$\frac{\tan \delta_m}{\mu'} = \frac{\mu''}{\mu'} = \frac{\mu''}{\mu'^2} \quad (1.14)$$

$$Q = \frac{1}{\tan \delta_m} = \frac{1}{\frac{\mu''}{\mu'}} \quad (1.15)$$

$$M_e = \mu' Q = \frac{\mu'}{\tan \delta_m} = \frac{\mu'^2}{\mu''} \quad (1.16)$$

Plus  $Q$  et  $M_e$  sont grands, moins le ferrite présente de pertes magnétiques.

La Figure 1.13 résume la variation, en fonction de la température, des principales propriétés magnétiques ( $M_s$ ,  $\mu_s$  et  $K_1$ ) traitées dans cette partie, dans les ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu. Les ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu ont des  $\mu_s$  plus basses que d'autres matériaux doux et ils sont beaucoup plus stables en fréquence. Ces éléments sont positifs vis-à-vis des applications visées.

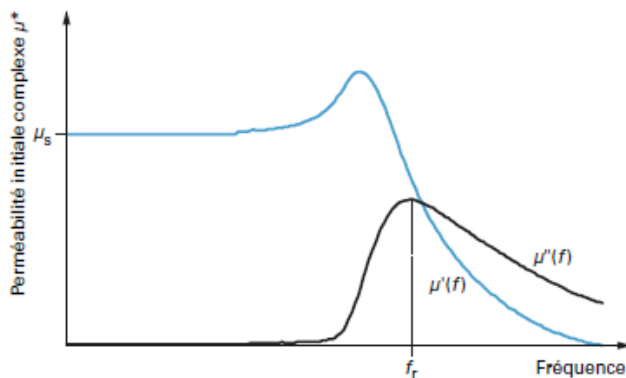


Figure 1.12 - Spectre de la perméabilité initiale complexe d'un ferrite en fonction de la fréquence [5]

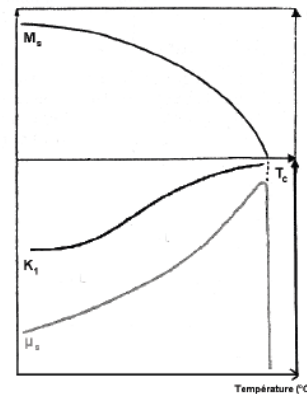


Figure 1.13 - Variation de  $M_s$ ,  $\mu_s$  et  $K_1$  en fonction de la température [12]

### 1.3.2.4 Décomposition des courbes de perméabilité complexe en fonction des mécanismes d'aimantation

#### 1.3.2.4.1 Modèles utilisés pour décrire les mécanismes d'aimantation

Il est possible d'ajuster les courbes de perméabilité complexe par des fonctions qui correspondent aux mécanismes d'aimantation. La perméabilité complexe totale est décrite comme (1.17) :

$$\mu = \mu_{SP} + \mu_{DW} = 1 + \chi_{SP} + \chi_{DW} \quad (1.17)$$

Avec :  $\mu$  la perméabilité magnétique et  $\chi$  la susceptibilité magnétique. Rappelons que  $\mu = 1 + \chi$

La première contribution, notée  $sp$ , est due aux rotations de spins avec amortissement. Elle est décrite par les relations (1.18a) et (1.18b) qui décrivent le mouvement gyroscopique amorti.

$$\chi'_{SP} = \chi'_{s,SP} \frac{\left[ \left( 1 - \frac{\omega^2}{\omega_H^2} (1 - \alpha^2) \right) \right]}{\left[ \left( 1 - \frac{\omega^2}{\omega_H^2} (1 + \alpha^2) \right) \right]^2 + 4\alpha^2 \frac{\omega^2}{\omega_H^2}} \quad (1.18a)$$

$$\chi''_{SP} = \chi'_{s,SP} \frac{\omega}{\omega_H} \alpha \frac{\left[ \left( 1 + \frac{\omega^2}{\omega_H^2} (1 + \alpha^2) \right) \right]}{\left[ \left( 1 - \frac{\omega^2}{\omega_H^2} (1 + \alpha^2) \right) \right]^2 + 4\alpha^2 \frac{\omega^2}{\omega_H^2}} \quad (1.18b)$$

Ces expressions font intervenir 3 paramètres :  $\alpha$ ,  $\omega_H$  et  $\chi'_{s,SP}$  avec  $\alpha$  le coefficient d'amortissement,  $\omega_H$  la pulsation propre et  $\chi'_{s,SP}$  la susceptibilité statique de spin. Il est possible de relier certains paramètres ce qui est utile pour effectuer des ajustements.

La pulsation propre  $\omega_H$  est définie comme (1.19)

$$\omega_H = \gamma \mu_0 H_A \quad (1.19)$$

La perméabilité statique  $\chi'_{s,SP}$  est définie selon (1.20a) et (1.20b) en fonction de l'anisotropie magnéto cristalline  $K_1$ . En considérant un cristal cubique avec  $K_1 > 0$  (cas des ferrites de Co),  $H_A = 2K_1/\mu_0 M_s$  et la relation devient :

$$\chi'_{s,SP} = \frac{3 \mu_0 M_s^2}{4 K_1} \quad (1.20a)$$

Et pour  $K_1 < 0$  (cas des ferrites NiZn)

$$\chi'_{s,SP} = \frac{9 \mu_0 M_s^2}{16 K_1} \quad (1.20b)$$

La perméabilité statique  $\chi'_{s,SP}$  est inversement proportionnelle à la pulsation de résonance  $\omega_H$  et est donnée par la relation de Snoek (1.21) [25]:

$$\chi'_{s,SP} = \frac{3 \gamma \mu_0 M_s}{2 \omega_H} \quad (1.21)$$

Il est donc possible de calculer l'une à partir de l'autre si  $M_s$  est connue.

La pulsation du champ appliqué pour laquelle la valeur de la partie imaginaire  $\chi''_{SP}$  de la perméabilité est maximale (déphasage maximal entre  $M$  et  $H$ ) est donnée par (1.22) :

$$\omega_{max} = \frac{\omega_H}{\sqrt{1 + \alpha^2}} \quad (1.22)$$

Pour cette pulsation le rapport  $\chi''_{SP} / \chi'_{SP}$  vaut :

$$\left( \frac{\chi''_{SP}}{\chi'_{SP}} \right)_{\omega=\omega_{max}} = \sqrt{\frac{1 + \alpha^2}{\alpha^2}} \quad (1.23)$$

Les relations (1.21), (1.22) et (1.23) sont utiles pour ajuster les paramètres sur des spectres expérimentaux.

Les deux autres contributions qui ont été considérées sont associées à des mécanismes de vibration de parois, notées  $DW$ . Elles sont décrites par les relations (1.24a) et (1.24b) par analogie à l'oscillateur harmonique.

$$\chi'_{DW} = \chi'_{s,DW} \frac{1 - \omega^2/\omega_p^2}{[1 - \omega^2/\omega_p^2]^2 + \beta^2 \omega^2/\omega_p^2} \quad (1.24a)$$

$$\chi''_{DW} = \chi'_{s,DW} \frac{\beta \cdot \omega/\omega_p}{[1 - \omega^2/\omega_p^2]^2 + \beta^2 \omega^2/\omega_p^2} \quad (1.24b)$$

Les relations (1.25) et (1.26) sont utilisées pour faciliter l'ajustement de chaque contribution de paroi. La pulsation pour laquelle la perméabilité  $\chi''_{DW}$  est maximale est donnée par (1.25) [28] :

$$\omega_{max} = \omega_p \sqrt{\frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{\beta^2}{2} + \sqrt{\left(1 - \frac{\beta^2}{2}\right)^2 + 3} \right]} \quad (1.25)$$

Pour cette pulsation, le rapport  $\chi''_{DW}/\chi'_{DW}$  est donné par (1.26) :

$$\left( \frac{\chi''_{DW}}{\chi'_{DW}} \right)_{\omega=\omega_{max}} = \beta \frac{\omega_{max}/\omega_p}{1 - \omega_{max}/\omega_p} \quad (1.26)$$

#### 1.3.2.4.2 Méthode utilisée pour l'ajustement des courbes

Pour ajuster les courbes, nous distinguerons dans certains cas une composante de paroi à basses fréquences et une composante à hautes fréquences. Ce choix est justifié par la forme de certains spectres expérimentaux montrant des mécanismes actifs à basses et à hautes fréquences. La perméabilité complexe totale sera alors décrite comme (1.27) :

$$\mu = \mu_{SP} + \mu_{DW1} + \mu_{DW2} = 1 + \chi_{SP} + \chi_{DW1} + \chi_{DW2} \quad (1.27)$$

L'ajustement est effectué en minimisant la somme des carrés des écarts relatifs entre la courbe modélisée et les points expérimentaux (sur la partie réelle). Il est nécessaire d'intervenir sur les valeurs initiales des paramètres à ajuster pour obtenir des solutions optimales. Les paramètres ajustés dans ces relations sont d'une part,  $\chi'_{s,SP}$  la susceptibilité statique,  $\alpha$  le coefficient d'amortissement,  $\omega_H$  la pulsation propre pour la partie associée à la rotation des spins, et d'autre part,  $\chi'_{s,DW}$  la susceptibilité statique,  $\beta$  le coefficient d'amortissement et  $\omega_p$  la pulsation propre pour chaque contribution des parois.



### 1.3.3 Bilan sur les pertes

Les pertes totales peuvent être séparées en trois contributions : les pertes par hystérésis notées  $P_h$ , les pertes par courants de Foucault  $P_{CF}$  et les pertes dites résiduelles  $P_r$  reliées à des processus de résonance-relaxation de domaines. Leur origine et les moyens d'action pour diminuer les pertes sont détaillés dans le Tableau 1.7.

Les pertes par hystérésis sont directement reliées aux évolutions de la polarisation magnétique dans le matériau lors de cycles d'aimantation-désaimantation. Elles sont matérialisées par l'aire délimitée par les courbes B-H réalisées à basses fréquences. En règle générale, une faible valeur du champ coercitif se traduit par une réduction de cette surface et donc une diminution des pertes par hystérésis.

Ce type de pertes est décrit pour des champs faibles par un modèle phénoménologique de Rayleigh [29]. Ce modèle permet de décrire l'évolution de l'aimantation  $M$  (relation  $M$  et  $B$  rappelée dans la partie 1.3.1), appliquée lentement à partir de l'état désaimanté, selon une forme polynomiale d'ordre 2 :

$$M = M_{rev} + M_{irr} = \chi_a H + \frac{1}{2} \eta H^2 \quad (1.28)$$

*Avec :  $M_{rev}$  qui décrit une aimantation réversible par déformation des parois autour de leur point d'ancrage par exemple et  $M_{irr}$  qui décrit un processus d'aimantation irréversible comme le décrochage et déplacement des parois.*

Les pertes par courants de Foucault correspondent à la puissance dissipée par effet Joule liée à la circulation de courants induits dans les matériaux. Les courants induits sont la conséquence des variations d'induction magnétique. Ils augmentent avec la fréquence et la conductivité électrique. Les ferrites Ni-Zn ont une résistivité électrique très élevée ( $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Les pertes par courants de Foucault sont donc classiquement considérées négligeables.

Enfin, les pertes résiduelles sont liées à des phénomènes de résonance et d'amortissement par le réseau des vibrations des moments magnétiques. A partir de 500kHz – 1MHz, (dépendant de la composition du ferrite), les pertes résiduelles  $P_r$  deviennent plus importantes que les pertes par hystérésis  $P_h$  [30], [31].

Les pertes magnétiques sont dues aux mouvements de l'aimantation (déplacement des parois et/ou rotation des spins), décrits dans les deux parties précédentes, qui sont contrariés par la présence d'un milieu imparfait. Trois types d'imperfections peuvent être distingués :

- Les imperfections d'origine extérieure : champ magnétique, contraintes mécaniques, déformation élastique ... Ces imperfections écartent l'aimantation de la direction de facile aimantation et l'énergie requise pour revenir dans un état d'équilibre stable entraîne des pertes.
- Les imperfections d'origine intrinsèque : composition du ferrite.

- Les imperfections d'origine extrinsèque au matériau : défauts cristallins (pores intragranulaires, défauts ponctuels, dislocations) et structure granulaire (pores intergranulaires, joints de grains, secondes phases).

**Tableau 1.7 – Décomposition des pertes magnétiques totales et leviers d'action**

Pertes	Définition/origine	Formule	Leviers
<b>Pertes par hystérésis</b>	Partie de l'énergie emmagasinée qui n'est pas restituée	$P_h = H_c * B^\alpha$ Pour Ni-Zn $1.6 \leq \alpha \leq 2.2$ Pour Mn-Zn $2.5 \leq \alpha \leq 3$ [32]	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Augmenter l'aimantation à saturation</li> <li>▪ Diminuer l'anisotropie magnéto-cristalline et magnéto-élastique</li> <li>▪ Augmenter la taille de grains en évitant l'apparition de tout type de porosité</li> </ul>
<b>Pertes par courants de Foucault</b>	Echauffement du matériau induit par la circulation des courants.	$P_{CF} = K * \frac{B^2 * f^2}{\rho}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Matériaux très résistifs</li> <li>▪ Grains plus petits → augmentation de la densité de joints de grains (souvent plus isolants)</li> <li>▪ Ajouter des oxydes isolants qui ségrègent aux joints de grains</li> </ul>
<b>Pertes résiduelles</b>	Relaxation et résonance de parois ou résonances gyromagnétiques	$P_r$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Travailler loin de la fréquence de résonance</li> <li>▪ Avoir une meilleure stabilité en fréquence (ex : substitution Co)</li> </ul>

Il existe aussi les pertes diélectriques. Elles sont reliées, à hautes fréquences, à la conductivité et la permittivité telles que (1.29)

$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (1.29)$$

La conductivité dans les ferrites est liée à la répartition cationique et aux états de valence. Des ions d'un même élément présents à deux états de valence différents sur des sites cristallographiques proches entraînent une conduction par paire électron-trou. Pour limiter la conduction, il faut donc éviter la présence de  $Fe^{2+}$  ce qui implique de synthétiser les ferrites en sous-stœchiométrie de fer. Compte-tenu des faibles conductivités et permittivités ( $\approx 15$ ) des ferrites  $(Ni,Zn,Cu)Fe_{2-\delta}O_4$  à hautes fréquences, les pertes diélectriques sont faibles et considérées comme négligeables.

Les propriétés des ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu sont sensibles aux conditions d'utilisation (fréquence, température, puissance, champ d'induction...). Ces premiers éléments montrent la complexité de définir un matériau répondant à toutes les conditions en même temps. Pour chaque application, les limitations pourront être de différentes natures et les paramètres à optimiser ne seront pas nécessairement les mêmes.

## 1.4 ETAT DE L'ART DES FERRITES NiZn ET NiZnCu

Les ferrites sont étudiés depuis de nombreuses années. Ils présentent un intérêt vis-à-vis des applications hautes fréquences (>1MHz). Même si de nombreuses voies de synthèse sont explorées (sol-gel, hydrothermale, autoclave, précipitations...), les ferrites sont élaborés conventionnellement par des procédés de métallurgie des poudres se déroulant en plusieurs étapes et à haute température. Les formulations ont été affinées et sont devenues de plus en plus précises pour correspondre aux propriétés magnétiques souhaitées.

L'objectif est donc de comprendre ce qui impacte (et dans quelle mesure) les propriétés magnétiques. La Figure 1.14 s'attache à décrire les différents facteurs ayant une influence sur les propriétés magnétiques. La microstructure et la composition jouent un rôle très important et sont étudiées depuis de nombreuses années. Lorsque nous nous attachons à comprendre les facteurs impactant la microstructure et la composition, nous pouvons voir qu'ils sont nombreux et parfois couplés ce qui rend l'optimum difficile à trouver. Il est compliqué dans ces conditions d'être sûr de ne voir l'effet que d'un paramètre à l'exclusion des autres.

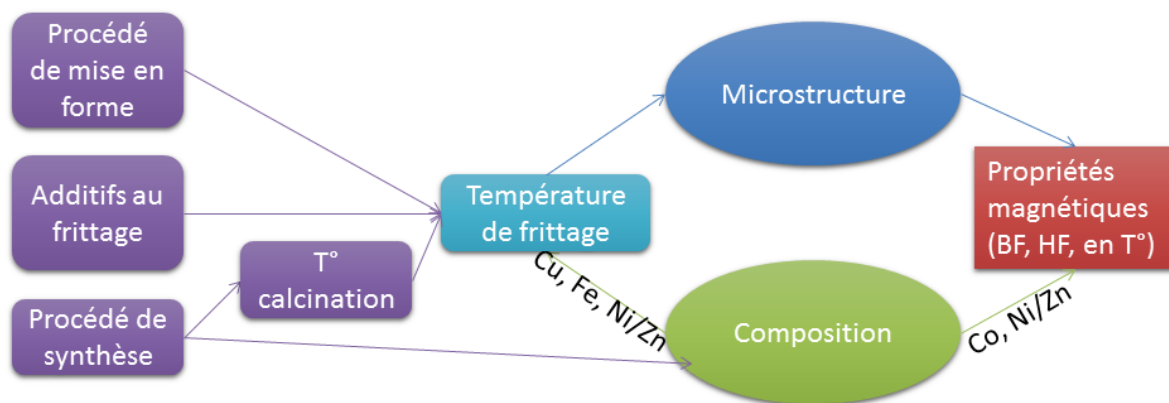


Figure 1.14 – Schéma simplifié traduisant les facteurs influençant les propriétés magnétiques

Dans la partie qui suit, nous allons essayer de faire un état de l'art de l'influence des différents facteurs sur les propriétés structurales (microstructure et composition) et de traduire cette influence sur les propriétés magnétiques. Nous présenterons d'abord les effets directs de composition et de microstructure sur les propriétés magnétiques, puis nous regarderons comment certains facteurs influencent la microstructure et/ou la composition.

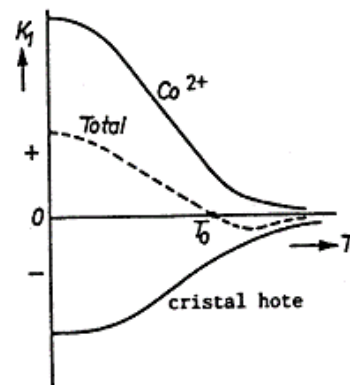
### 1.4.1 Effet de la composition sur les propriétés magnétiques et électriques

De nombreuses substitutions ont été étudiées en rapport avec les propriétés magnétiques. Nous nous focaliserons ici sur l'effet des éléments étudiés dans la thèse (Ni, Zn, Cu, Co, Fe).

#### 1.4.1.1 Rôles du rapport Ni/Zn et du cobalt sur l'anisotropie magnéto-cristalline et les pertes

Le rapport Ni/Zn et l'ajout de Co vont permettre de modifier l'anisotropie magnéto-cristalline  $K_1$  qui est un paramètre déterminant pour les pertes magnétiques. Selon le modèle à un ion [33]–

[35], la constante d'anisotropie magnéto-cristalline  $K_1$  eff est égale à la somme des  $K_1$  de chaque élément pondérées de leur coefficient stœchiométrique. Le cobalt a une anisotropie très grande et positive tandis que le cristal de départ a un  $K_1$  négatif. La Figure 1.15 présente la variation de  $K_1$  en fonction de la température, en présence de cobalt. L'ajout de Co, faiblement concentré, fait apparaître une température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline et un maximum local de perméabilité. Les pertes sont minimales autour de la température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline ( $T_0$ ) [18].

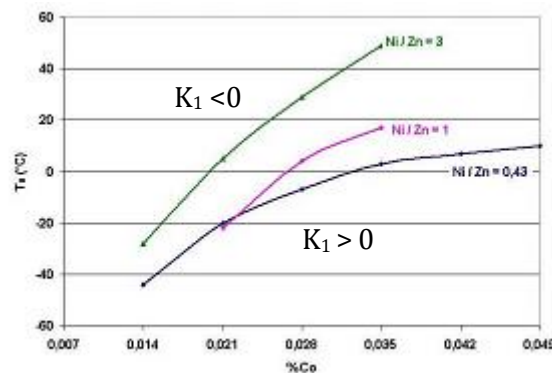


**Figure 1.15 – Représentation schématique de la variation de l'évolution de  $K_1$  en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu-Co**

Cette observation est intéressante et a été exploitée puisqu'une température de fonctionnement de l'ordre de 80°C-100°C est envisagée dans les convertisseurs. Le but est d'obtenir une température  $T_0$  de cet ordre-là. Les deux moyens principaux pour augmenter  $T_0$  sont :

- Augmenter le taux de cobalt.
- Augmenter l'anisotropie du cristal hôte pour compenser l'anisotropie à plus haute température. Cela revient à augmenter le rapport Ni/Zn pour agir sur la  $T_{\text{Curie}}$ .

A. Lucas [18] s'est intéressé à l'effet de la concentration en cobalt sur la température de compensation  $T_0$  pour différents rapports Ni/Zn en fonction de la température (résultats présentés à la Figure 1.16 et dans le Tableau 1.8).



**Figure 1.16 – Température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline en fonction des taux de cobalt pour trois rapports Ni/Zn (figure issue de [18])**

**Tableau 1.8 – Mesures des pertes totales à  $T_0$  et  $80^\circ\text{C}$  à 1,5 MHz et 25 mT (résultats issus de [18])**

Ferrite	Ni/Zn	Pertes totales ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ )						
		T / $x_{\text{Co}}$	0	0,007	0,014	0,021	0,028	0,035
$(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56})_{1-x}\text{Co}_x$ $\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	0,43	$T_0$	-	190		180		200
		$80^\circ\text{C}$	700	590		600		700
$(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4})_{1-x}\text{Co}_x$ $\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	1	$T_0$	-	700	200	250	210	300
		$80^\circ\text{C}$	1300	900	600	420	400	420
$(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x$ $\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	3	$T_0$	-		450	450	500	700
		$80^\circ\text{C}$	2900		2000	1400	1000	900

Ses résultats montrent que  $T_0$  augmente quand le taux de cobalt augmente à Ni/Zn fixé. A. Lucas vérifie aussi que  $T_0$  augmente quand Ni/Zn augmente à  $x_{\text{Co}}$  fixé. En revanche, il a aussi mis en évidence que, pour de forts taux de cobalt (supérieurs à  $x_{\text{Co}} = 0.03\text{mol}$ ),  $T_0$  varie très peu. Les pertes totales sont effectivement les plus faibles à  $T_0$ . A chaque ratio Ni/Zn, il existe une teneur en cobalt permettant d'avoir les pertes minimales (anisotropie induite à contrôler). Le mécanisme, proposé par la littérature, lié à l'effet du cobalt est décrit dans la partie suivante. Ces résultats montrent aussi la limite de la démarche qui consiste à augmenter le rapport Ni/Zn (c'est-à-dire l'anisotropie du cristal). En effet, même si cela décale  $T_0$ , l'anisotropie du cristal est trop importante et ne peut pas être compensée.

Enfin, Lucas a montré que les pertes augmentent quand la température augmente. Suivant la composition, l'augmentation est plus au moins brutale.

A  $80^\circ\text{C}$ , les pertes sont les plus faibles pour la composition  $(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ . Il existe donc un compromis entre taux de cobalt et rapport Ni/Zn pour minimiser les pertes autour de  $80^\circ\text{C}$ .

#### 1.4.1.2 Mécanisme d'action du cobalt

L'utilisation du cobalt comme substituant dans les ferrites pour diminuer les pertes à hautes fréquences est connue depuis de nombreuses années. Les premières études ont été menées sur les ferrites Ni-Zn. En 1958, Schnettler et Monfort montrent que la substitution par le cobalt permet d'augmenter la fréquence de résonance au détriment de la perméabilité [36]. Le cobalt présente à la fois un effet global et un effet local. En 1977, Lau et al. [37] expliquent que le cobalt induit une anisotropie positive qui va compenser les autres anisotropies (magnétocristalline et magnétoélastique) qui sont négatives. En utilisant des concentrations adaptées, l'anisotropie du cristal va diminuer. A cet effet s'ajoute une anisotropie induite localement qui va permettre de stabiliser le mouvement des parois. Paulus et Simonet [38] expliquent que les parois vont se retrouver piégées dans des puits de potentiel : elles resteront immobiles jusqu'à l'application d'un champ critique  $H_{\text{cr}}$  qui leur permettra de se déplacer à nouveau.

En 1996, la société Thomson CSF SA a déposé un brevet montrant que la présence de cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu permet de réduire les pertes à hautes fréquences [39]. En 1999, J. Ageron et Byun et al. [17], [40] ont montré que les mécanismes d'actions du cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu sont les mêmes que dans les ferrites Ni-Zn. C'est l'anisotropie induite localement par l'arrangement du cobalt dans le cristal qui stabilise les parois. Les mécanismes d'aimantation par

déplacement des parois sont réduits ce qui diminue les pertes liées à leur déplacement. Les pertes sont principalement dues à la rotation des spins et apparaissent à de plus hautes fréquences. Ces éléments expliquent la diminution des pertes à hautes fréquences et de la perméabilité initiale. Comme précédemment, les parois de domaine sont piégées jusqu'à l'application d'un champ d'induction critique à partir duquel les parois se décrochent. Plus le taux de cobalt est important, plus le champ critique augmente. Pour un même taux de cobalt, le champ de décrochage diminue quand la température augmente ce qui traduit l'effet thermique. Les pertes restent tout de même moins élevées que sans cobalt. Ces éléments montrent aussi l'intérêt de maîtriser le niveau d'induction du matériau [41]. L'ajout de cobalt permet de travailler à plus hautes fréquences en ayant moins de pertes.

#### **1.4.1.3 Fer et cuivre**

La teneur en fer est importante sur les propriétés électriques du matériau, notamment sa résistivité. Une sur-stœchiométrie de fer entraîne la présence de fer divalent  $Fe^{2+}$ . Les  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  vont pouvoir former des paires électron-trous augmentant la conductivité du composé. Il est intéressant d'avoir une résistivité la plus importante possible pour limiter la présence des pertes par courants de Foucault [18].

Le cuivre semble être un élément incontournable pour diminuer la température de frittage (cf. 1.4.3.1.2 page 42). Cependant, il a tendance à dégrader les propriétés magnétiques. Il a un moment magnétique plus faible que celui du nickel donc globalement l'aimantation du réseau octaédrique va diminuer (sans que celle du réseau tétraédrique soit modifiée) ce qui va entraîner la diminution de l'aimantation à saturation du composé [42]. La température de Curie diminue aussi avec le taux de cuivre [43]. Un taux de cuivre supérieur à 0,3 molaire modifie les propriétés physiques et dégrade les propriétés magnétiques et diélectriques du ferrite. La formation d'une deuxième phase ( $CuO / CuFe_2O_4$ ) agrandissant la taille des sites octaédriques [43] et la présence de défauts générés lors de la réduction du cuivre  $CuO$  en  $Cu_2O$  (qui a lieu pour des températures de frittage supérieures à  $1000^\circ C$ ) pourraient expliquer les dégradations des propriétés [17].

#### **1.4.1.4 Brevets**

Il existe de nombreux brevets sur les ferrites déposés par des entreprises comme : Philips, TDK, Hitachi Metals LTD, Ferroxcube, Thalès. Pour illustrer le dynamisme de recherche dans ce domaine, sans être exhaustif, nous présentons les brevets déposés par Thalès ces dernières années sur les ferrites pour des applications à hautes fréquences [39], [44]–[47] dans le Tableau 1.9. Les ferrites synthétisés présentent des pertes faibles à hautes fréquences. A bas niveau d'induction, l'ensemble des ferrites proposés en exemple présente généralement des pertes inférieures à  $50 mW.cm^{-3}$  pour des champs d'induction inférieurs à 10 mT à 1,5 MHz. La différence entre les pertes magnétiques des ferrites substitués est plus marquée au-dessus de 10 mT. Les meilleures performances à 1,5 MHz et 25 mT sont atteintes pour les ferrites Ni-Zn-Cu substitués nécessairement avec du cobalt.

Tableau 1.9 – Brevets déposés par Thalès R&amp;T et performances obtenues

Réf	Année	Formule	Proportions	Performances et exemples		
				Cond. Exp.	Formulation	Pertes
[39]	1996-1998	$Ni_xZn_yCu_zCo_\varepsilon Fe_{2+\delta}O_4$	$x+y+z+\varepsilon=1 \pm \delta$ $\delta \leq 0,05$ $0,02 \leq \varepsilon \leq 0,04$ $0,1 \leq z \leq 0,35$ $0,05 \leq y \leq 0,40$	$T_f=930^\circ C - 2h$ De 1 à 10MHz	$Ni_{0.35}Zn_{0.35}Cu_{0.28}Co_{0.02}Fe_{2-\delta}O_4$	$\mu'' < 0,1$
[44]	1999-2001	$Ni_xZn_yCu_zCo_\varepsilon Fe_{2+\delta}O_4$	$x+y+z+\varepsilon=1 \pm \delta$ $\delta \leq 0,05$ $0,04 \leq \varepsilon \leq 0,1$ $0,05 \leq z \leq 0,35$ $0 \leq y \leq 0,65$	$B^*f = 37,5MHz.mT$ $T_{chamottage} = 800^\circ C$ $T_f = 950^\circ C$ De 2 à 30MHz $0,015 < \delta < 0,045$	$Ni_{0.39}Zn_{0.39}Cu_{0.2}Co_{0.021}Fe_{2-\delta}O_4$	$< 50mW.cm^{-3}$
[45]	2002-2004	$Ni_xMg_yZn_zCu_wCo_\varepsilon Fe_{2+\delta}O_4$	$2*(x+y+z+w+\varepsilon) + 3*(2 \pm \delta)=8$ $\delta \leq 0,05$ $0,005 \leq \varepsilon \leq 0,1$ $0,05 \leq z \leq 0,6$ $0,005 \leq y \leq 0,1$ $0,1 \leq w \leq 0,25$	1,5 MHz 25 mT	$Ni_{0.288}Mg_{0.2}Zn_{0.288}Cu_{0.2}Co_{0.024}Fe_{2-\delta}O_4$ $Ni_{0.188}Mg_{0.4}Zn_{0.188}Cu_{0.2}Co_{0.024}Fe_{2-\delta}O_4$	170 mW.cm <sup>-3</sup>
[46]	2006-2008	$Ni_xMn_yZn_zMg_mCu_wCo_\varepsilon Fe_{2-\delta}O_4$	$2*(x+y+z+m+w+\varepsilon) + 3*(2 - \delta)=8$ $0 < x < 0,8$ $0 < \delta \leq 0,06$ $0,005 \leq \varepsilon \leq 0,1$ $0,05 \leq z \leq 0,6$ $0,005 < y < 0,1$ $0,005 < m < 0,1$ $0,1 < w < 0,25$ + 0.2% à 0.45% de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 MHz 25mT $T_{chamottage} = 800^\circ C$ Formulations 1 à 3 : $T_f = 810^\circ C - 2h$ Formulations 4 à 6 : $T_f = 840 ; 850 ; 860^\circ C$	Formulation 1 à 3 (+0.6pds de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) $Ni_{0.234}Zn_{0.545}Cu_{0.2}Co_{0.02}Fe_{1.965}O_4(Mg+Mn)_{0.05}$ $Ni_{0.234}Zn_{0.545}Cu_{0.2}Co_{0.02}Fe_{1.96}O_4(Mg+Mn)_{0.06}$ $Ni_{0.234}Zn_{0.545}Cu_{0.2}Co_{0.02}Fe_{1.955}O_4(Mg+Mn)_{0.0685}$ Formulation 4 à 6. $Ni_{0.234}Zn_{0.545}Cu_{0.2}Co_{0.02}Fe_{1.9875}O_4(Mg+Mn)_{0.0285}$ + 0.4pds de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1. 280 mW.cm <sup>-3</sup> 2. 350 mW.cm <sup>-3</sup> 3. 360 mW.cm <sup>-3</sup> 4. 410 mW.cm <sup>-3</sup> 5. 450 mW.cm <sup>-3</sup> 6. 540 mW.cm <sup>-3</sup>
[47]	2009-2011	$Ni_xMg_yZn_tCu_wCo_\varepsilon Zr_z Fe_{2-\delta}O_4$	$2*(x+y+t+w+\varepsilon) + 3*(2 - \delta)=8$ $0 < \delta \leq 0,05$ $0,005 \leq \varepsilon \leq 0,05$ $0,001 \leq z \leq 0,01$ $0,005 \leq y \leq 0,1$ $0,02 \leq w \leq 0,2$ + 0.2% à 1% de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 MHz 25 mT 20°C Formulations 1 à 4 : frittage à 935°C Formulations 5 : frittage à 880°C	$Ni_{0.334}Zn_{0.545}Cu_{0.1}Co_{0.007}Fe_{2-\delta}O_4$ $Ni_{0.334}Zn_{0.545}Cu_{0.1}Co_{0.007}Zr_{0.001}Fe_{2-\delta}O_4$ $Ni_{0.284}Zn_{0.545}Cu_{0.15}Co_{0.007}Zr_{0.003}Fe_{2-\delta}O_4$ $Ni_{0.274}Mg_{0.02}Zn_{0.535}Cu_{0.15}Co_{0.007}Fe_{2-\delta}O_4$ $Ni_{0.334}Zn_{0.545}Cu_{0.1}Co_{0.007}Zr_{0.001}Fe_{2-\delta}O_4 + 0.002$ de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 mW.cm <sup>-3</sup> 180 mW.cm <sup>-3</sup> 190 mW.cm <sup>-3</sup> 185 mW.cm <sup>-3</sup> 175 mW.cm <sup>-3</sup>

## **1.4.2 Liens établis entre microstructure et propriétés magnétiques**

L'importance de la microstructure (densité, taille de grains, répartition granulométrique) sur les propriétés magnétiques est reconnue dans la littérature. Elle est aussi importante sur les propriétés statiques que dynamiques. Les prochains paragraphes s'attachent à décrire les travaux réalisés et les premières conclusions établies.

### **1.4.2.1 Microstructure et champ coercitif**

En 2011, Tang et al. [48] se sont focalisés sur l'impact qu'avait la microstructure des échantillons sur le champ coercitif et l'induction à saturation du matériau  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.55}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Ils ont constaté que le champ coercitif diminuait lorsque la taille des grains augmentait, et que l'induction à saturation dépendait plus de la densité du matériau que de la taille des grains. Ces mesures, conjuguées à des mesures de « facteur de qualité », ont permis de confirmer que pour de meilleures propriétés magnétiques en termes de pertes, il était nécessaire d'avoir un matériau le plus dense possible, mais dont la croissance des grains devait rester la plus limitée possible.

### **1.4.2.2 Microstructure et perméabilité initiale**

L'influence de la microstructure sur la perméabilité a été largement étudiée. Il est reconnu qu'elle est directement reliée à la densité, la taille de grains et la porosité. Pour avoir une perméabilité initiale élevée, il faut privilégier les deux phénomènes : une densité supérieure à 96% de la valeur théorique et de gros grains. Cependant, il existe une taille limite de grains car une surcroissance et la présence de beaucoup de pores fermés diminuent la perméabilité. Les mouvements de parois sont gênés par la présence de pores. Ils augmentent les champs démagnétisants locaux et agissent comme des entrefers [49]–[51].

Dans les applications envisagées, il n'est pas recherché une forte perméabilité. Bien qu'une forte densité soit souhaitable, les gros grains ne seront pas privilégiés surtout qu'ils ont tendance à induire une mauvaise stabilité en fréquence de la perméabilité. Cela peut être attribué à la diminution de la fréquence de résonance quand la taille de grains augmente [31] ou encore à une diminution de la résistivité des joints de grains [52]. En effet, les joints de grains sont potentiellement moins efficaces pour limiter les courants induits dans une microstructure à gros grains.

### **1.4.2.3 Microstructure et perméabilités complexes et pertes**

Plusieurs publications s'intéressent au lien entre la microstructure et la perméabilité complexe et la contribution des mécanismes d'aimantation. En revanche, seulement quelques publications intègrent dans cette démarche des mesures des pertes en fréquence. Les démarches de recherches utilisées sont similaires à celles présentées Figure 1.17.



Etapes	Analyses et conclusions
<b>Elaboration des échantillons</b>	Différentes températures de frittage ou durées de palier ...
<b>Définition des paramètres structuraux</b>	- Observations de la microstructure (éventuellement détermination de la taille de grains) - Mesure de la densité
<b>Mesures de la perméabilité complexe</b>	Détermination de la contribution des mécanismes d'aimantation
<b>Mesures des pertes magnétiques (optionnelles)</b>	Evolution en fréquence ou induction
	→ <b>Faire le parallèle entre les différentes caractérisations</b>
	→ <b>Définir le mécanisme prédominant sur les pertes ou <math>\mu''</math></b>
	→ <b>Définir la microstructure préférentielle</b>

*Figure 1.17 – Démarche pour discriminer l'origine des pertes*

En 1996, Van Der Zaag et al. tentent de discriminer les facteurs influençant les pertes à hautes fréquences [53]. Ils montrent que les pertes globales mesurées autour du MHz diminuent d'un facteur 10 en dessous d'une certaine taille de grains. Cette taille limite correspondrait au passage de grains contenant au moins deux domaines, c'est-à-dire autorisant le mouvement de parois, à des grains monodomains où le mouvement de parois n'est plus prépondérant. Ils supposent donc que les pertes importantes à 1 MHz sont plutôt liées au mouvement des parois intragranulaires qu'à la coercivité. A hautes fréquences avec un bas niveau d'induction, il est donc préférable d'avoir des grains fins monodomains.

A la suite des travaux précédents, US Philips Corporation dépose, en 1999, un brevet sur les ferrites Ni-Zn de formule  $\text{Ni}_{0.49}\text{Zn}_{0.49}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_{3.85}$  [54]. Il est spécifié la nécessité d'avoir au moins 90% des grains qui possèdent une structure monodomaine pour avoir de faibles pertes. L'optimum est d'avoir des tailles de grains comprises entre 1,3 $\mu\text{m}$  et 2,6 $\mu\text{m}$ . Les pertes sont inférieures à 100 mW.cm<sup>-3</sup> à 3 MHz, 10 mT et 100°C.

En 1997, Nakamura propose des modèles pour discriminer les contributions de chaque mécanisme d'aimantation [55]. Plusieurs publications dont [56]–[58] utilisent cette démarche pour comprendre comment les mécanismes évoluent en fonction de la taille de grains et de la densité.

#### 1.4.2.3.1 Effet de taille de grains

Dans les ferrites frittés, les courbes de perméabilité évoluent sensiblement avec la taille de grains. De manière générale, la perméabilité initiale augmente et la fréquence de résonance diminue. En décomposant les courbes en fonction des mécanismes d'aimantation, il est proposé la présence de trois mécanismes : la rotation des spins, le gonflement des parois et le déplacement des parois. Les grains fins monodomains seraient principalement dominés par un mécanisme de rotation des spins. Le passage de grains monodomains à multidomains entraîne la création de parois au sein des grains avec des points d'ancrage au niveau des joints de grains et/ou des porosités intragranulaires. Plus la taille de grains augmente plus la contribution du mécanisme lié au gonflement/vibration des parois augmente. Enfin, dans le cas de grossissement exagéré des grains avec des défauts importants et une densité élevée, les parois de domaine sont contraintes par les pores intragranulaires, les défauts, les micro-contraintes. Ainsi, une coopération des déplacements de parois introduite par Globus se crée et un déplacement cohérent des parois entre/à travers les grains a lieu. La contribution du déplacement des parois est visible dès 100kHz.

Elle augmente quand la taille de grains augmente. Elle devient prépondérante en dessous de 1MHz au détriment de la contribution du gonflement des parois qui diminue. Cela se traduit par une valeur de perméabilité à 1MHz qui diminue avec ce grossissement exagéré de grains. L'apparition de ce mécanisme entraîne des valeurs de perméabilité  $\mu''$  (partie dissipative de la perméabilité) différentes de zéro, synonymes de pertes.

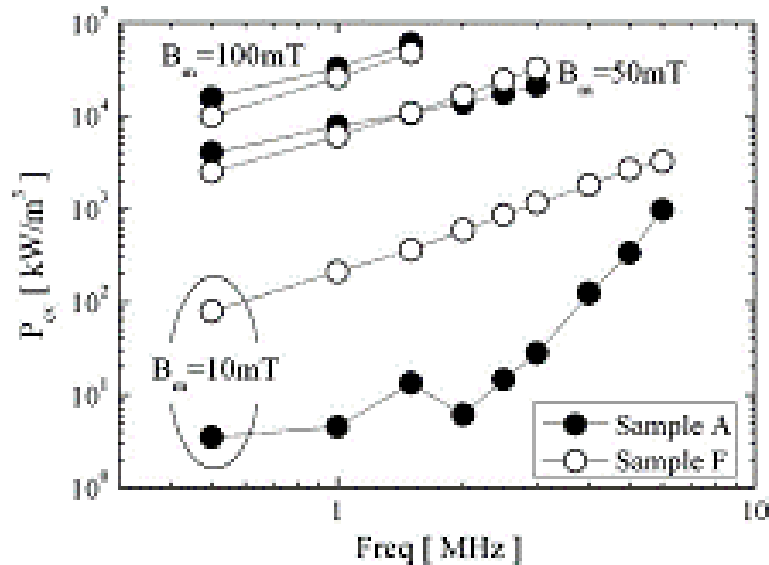
Des auteurs ont proposé un modèle permettant de relier le facteur magnétique de pertes en fonction des paramètres microstructuraux [59], [60]. Cette équation confirme bien la nécessité d'avoir une distribution de grains resserrée avec des grains fins pour avoir un facteur magnétique de pertes faible.

Récemment, K. Sun et al. [58] se sont intéressés à l'évolution des mécanismes d'aimantation en température sur les courbes de perméabilité complexe. Ils montrent que sur un échantillon multidomaines ( $d_{\text{moy}}=10,6\mu\text{m}$ ), la température augmente la contribution des parois de domaine jusqu'à 80°C. En revanche, le rapport de la susceptibilité des parois de domaine sur la susceptibilité de rotation des spins se stabilise à partir de 60°C. Il corrèle cette variation à la diminution de l'anisotropie  $K_1$  dans le cristal, qui devient très faible à partir de 60°C. Ces résultats indiqueraient que le mécanisme lié au gonflement/vibration des parois est thermiquement activé et entraîne des pertes à plus basses fréquences.

Ces éléments montrent la nécessité de rester le plus possible monodomaine afin d'avoir un mécanisme d'aimantation par rotation des spins qui domine et d'avoir une fréquence de résonance la plus grande possible. Ces publications raisonnent sur la perméabilité complexe pour définir des microstructures idéales mais ces mesures ont lieu à très bas niveau d'induction. Il est donc important de regarder aussi le comportement à haut niveau d'induction et hautes fréquences, et de mettre en parallèle les différents résultats.

#### 1.4.2.3.2 Influence du niveau d'induction

Les publications [31], [50], [51], [57], [61], [62] font le lien entre ces différentes propriétés à bas et hauts niveaux d'induction pour différentes fréquences. Les travaux ont été réalisés sur des phases NiZnCu et NiZnCo et les tendances sont relativement similaires. Les enseignements issus de ces travaux nécessitent de détailler les mécanismes de pertes qui sont proposés dans les publications. La Figure 1.18 montre les effets combinés de la fréquence, du niveau d'induction et de la taille de grains sur les pertes globales d'un ferrite NiZnCo. L'augmentation de la taille de grains (passage de l'échantillon A à l'échantillon F sur la Figure 1.18) a une influence qui est différente (favorable ou non) sur les pertes globales selon le niveau d'induction et la fréquence. Rappelons que les pertes globales comprennent les pertes par hystérésis, les pertes par courants de Foucault et les pertes résiduelles.



**Figure 1.18** – Evolution des pertes sur  $Ni_{0.49}Zn_{0.49}Co_{0.02}Fe_{1.90}O_x$  en fonction de la fréquence pour différents niveaux d'induction et deux échantillons avec des tailles moyennes de grains différentes : sample A :  $D=2,2\mu m$  et sample F :  $D=10,5\mu m$  (figure issue de [61]).

#### 1.4.2.3.2.1 Pertes à basses fréquences

Les pertes à basses fréquences nous intéressent peu donc nous décrirons rapidement les mécanismes mis en jeu. Les principales pertes mises en jeu à BF sont les pertes par hystérésis. Nous pouvons remarquer qu'à bas niveau d'induction il est préférable d'avoir des petits grains et qu'à haut niveau d'induction, il est préférable d'avoir des gros grains. En effet, les joints de grains et les pores fermés sont des défauts toujours présents dans les structures polycristallines frittées. Ils agissent comme des sites de blocage des parois de domaine et sont donc impliqués dans les pertes par hystérésis. Les densités de pores fermés et de joints de grains évoluent en sens inverse lorsque la taille de grains augmente : moins de joints de grains et davantage de pores fermés pour les tailles de grains élevées. L'efficacité sur le blocage n'est pas la même pour ces deux défauts, les pores seraient plus efficaces que les joints de grains à bas niveau d'induction. Ce dernier point explique donc la nécessité de favoriser une densité de joints de grains importante et une densité de pores fermés faible donc des petits grains à bas niveau d'induction. A haut niveau d'induction, les joints de grains deviennent des points d'ancrage des parois plus efficaces que les pores fermés, il faut donc les limiter par des tailles de grains élevées.[50], [61]

#### 1.4.2.3.2.2 Pertes à hautes fréquences

A hautes fréquences ( $f > 1\text{MHz}$ ), nous constatons que plus l'induction augmente plus l'écart entre les deux tailles de grains est faible. Les effets de la microstructure semblent donc moins marqués dans ce régime. Lorsque l'induction dépasse une valeur critique, les parois éventuellement bloquées par des pores ou joints de grains redeviennent mobiles. Le champ critique de dépiégeage des parois a dû être atteint. Les mécanismes d'aimantation par déplacement des parois sont à nouveau « actifs ». Il semble quand même préférable de maintenir une microstructure fine. Les grains fins permettent de limiter la contribution du mécanisme d'aimantation par déplacement des parois et les pertes associées [27], [63]. De plus, une forte densité de joints de grains limite les pertes par courants de Foucault même si ces ferrites sont considérés très résistifs.

Pour  $B=10\text{mT}$ , nous attribuons le rapprochement des 2 courbes, quand la fréquence augmente, à la contribution du terme lié aux rotations des spins qui augmente.

Pour l'application hautes fréquences visée dans cette thèse, il est donc préférable d'avoir des grains monodomains (environ  $3\ \mu\text{m}$ ) avec une densité élevée ( $>96\%$ ).

En 2012, Ahmadi et al. [64] ont comparé les pertes en fréquence et en température de ferrites NiZnCu ayant des grains nanométriques (frittés par SPS) de  $300\ \text{nm}$  environ ou des grains micrométriques de  $5\ \mu\text{m}$  environ. Les pertes augmentent avec l'augmentation de la température et de la fréquence sur les grains nanométriques. Ils comparent ces résultats avec ceux de Fiorillo et al. [65] et Lucas et al.[66]. Leurs résultats indiquent que, quand la température augmente, les pertes ont tendance à diminuer à basses fréquences et à augmenter à hautes fréquences. A basses fréquences, en augmentant la température, l'anisotropie magnétocristalline diminue ce qui réduit les dissipations d'énergie dues aux mouvements des parois de domaine et diminue donc les pertes. A hautes fréquences, la dissipation ayant lieu par rotation des spins, les pertes augmentent quand la température augmente. Pour des compositions similaires à hautes fréquences, les pertes sur les éléments nanométriques sont de l'ordre de  $2,5\ \text{J}\cdot\text{m}^{-3}$  contre  $0,54\ \text{J}\cdot\text{m}^{-3}$  pour des grains micrométriques (énergie dissipée par cycle).

A. Lucas est un des seuls à avoir fait des mesures de pertes en température pour différentes compositions [18]. Cependant, il n'a généré que des échantillons avec microstructures fines donc dominés par un mécanisme d'aimantation par rotation des spins. Ainsi, nous n'avons pas vraiment d'informations sur les effets de microstructure et les pertes en température. Nous pouvons facilement penser que puisque les mécanismes d'aimantation liés aux parois de domaine sont activés, il faut éviter au maximum les microstructures multidomaines. En revanche, il est difficile de savoir dans quelle mesure cela va exactement affecter les mécanismes de rotation des spins lorsqu'ils sont dominants.

L'ensemble de ces données nous permet de définir une cartographie des mécanismes opérants suivant les microstructures et l'évolution des pertes en conséquence (Figure 1.19)

Ces résultats montrent qu'il existe une microstructure optimale à viser suivant le point de fonctionnement du convertisseur. Sans polarisation et à  $80^\circ\text{C}$ , l'optimum se situe avec une microstructure monodomaine la plus dense possible pour favoriser le mécanisme d'aimantation par rotation des spins qui semble moins dissipatif que ceux liés aux parois. Cependant, les études existantes, à ce jour, ne permettent pas de confirmer ou infirmer cette microstructure pour des conditions de fonctionnement au-delà de  $25\text{mT}$ , en température et avec polarisation.

La partie suivante s'intéresse aux leviers agissant sur la microstructure et essaye de quantifier, dans la mesure du possible, leur influence. En parallèle, nous regarderons les données existantes sur la densification des poudres micrométriques et poudres nanométriques de ferrite. L'ensemble de ces éléments devrait nous permettre d'avoir des éléments et/ou paramètres clés pour obtenir la microstructure visée.

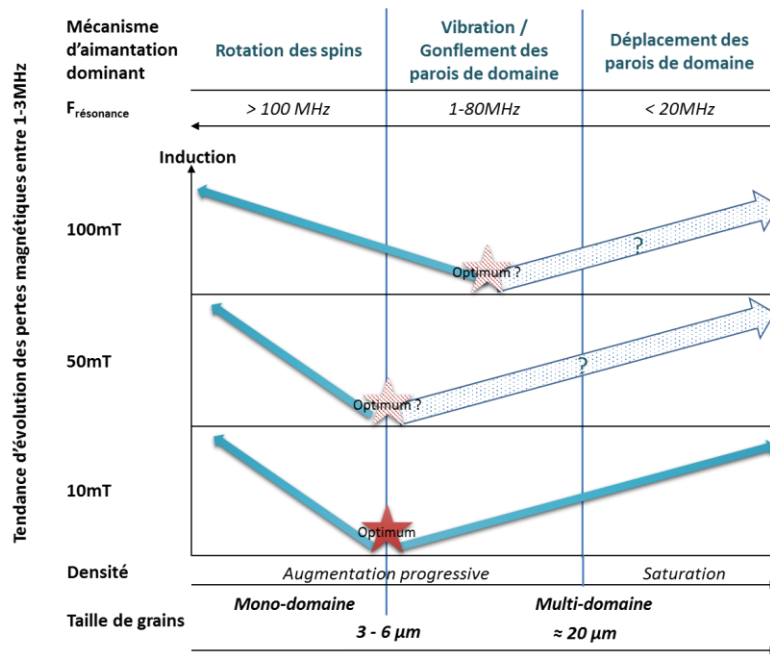


Figure 1.19 – Mécanismes opérants suivant les microstructures et évolution des pertes correspondante pour différents niveaux d'induction

### 1.4.3 Description de l'impact de certains facteurs sur la microstructure

Les parties précédentes nous ont permis de définir la nécessité d'ajout du cobalt pour diminuer les pertes à hautes fréquences et de déterminer une microstructure qui semble optimale. Le paramètre clé pour obtenir une microstructure visée est le cycle de frittage (rampe, température, durée de palier, refroidissement). Le cycle de frittage est défini suivant les caractéristiques de la poudre en entrée aussi bien en termes de composition que de propriétés structurales (granulométrie, surface spécifique ...). Cette partie va s'attacher à décrire l'influence de la structure et de la composition de la poudre sur la microstructure et de montrer (et quantifier si possible) les leviers.

#### 1.4.3.1 Effet de composition de la poudre

Un ferrite bien densifié (densité supérieure à 96% de la densité théorique) est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés magnétiques. Les ferrites Ni-Zn sont généralement densifiés par frittage naturel à une température d'environ 1200°C sous air. Pour avoir un meilleur contrôle sur la microstructure ou viser l'intégration de composants en électronique de puissance par cofrittage, il est nécessaire de diminuer la température de frittage. Au vu de la littérature, plusieurs éléments permettent de répondre aux objectifs de densification et de diminution de la température de frittage :

- Synthétiser un ferrite en sous-stœchiométrie de fer.
- Introduire un élément chimique qui permet d'amorcer plus rapidement les réactions. Le cuivre est bien connu pour avoir cet effet-là.
- Ajouter un oxyde fondant qui a un point de fusion bas. La diffusion (ou le transport) de la matière est alors facilitée, ce qui diminue la température de frittage (frittage en phase liquide). Il faut tenir compte de sa température de fusion et de sa compatibilité chimique, mécanique et électrique avec le ferrite.

Pour faire varier la densification, il est possible d'ajouter des fondants permettant un frittage en phase liquide. Le frittage en phase liquide permet généralement d'améliorer la densité finale du composé mais il peut aussi détériorer les propriétés visées. Il est donc important de bien maîtriser la concentration ajoutée. Pour simplifier notre étude et n'ayant de contraintes de température (ne visant pas une technologie LTCC), nous n'avons pas utilisé de fondant. Ce point ne sera donc pas traité ici. Nous allons décrire les effets connus des concentrations en fer et en cuivre.

#### 1.4.3.1.1 Teneur en Fer

En 1999, J. Ageron [17] a mis en évidence la nécessité de se placer en sous-stœchiométrie de fer sur les ferrites Ni-Zn-Cu-Co pour obtenir de meilleures propriétés structurales et magnétiques. Les défauts de fer créent des lacunes d'oxygène permettant de faciliter la densification du ferrite. Le frittage est normalement limité par les mécanismes de diffusion des espèces chimiques en volume ou aux joints de grains. Plus la quantité de défauts de fer augmente, plus la densité augmente. Le défaut de fer entraînant, selon lui, la formation de lacunes d'oxygène, il émet l'hypothèse d'un frittage limité par la diffusion anionique.

N.B. : Nombreux sont les auteurs qui mentionnent des défauts d'oxygène et parlent même de lacunes d'oxygène. La structure spinelle étant connue pour pouvoir présenter des lacunes cationiques, il semblerait préférable de considérer qu'un « défaut d'oxygène » correspond en fait à un rapport cations métalliques/oxygène supérieur à  $\frac{3}{4}$ . Celui-ci pourrait être indicatif de la formation de monoxyde de type wustite. Démontrer la présence ou non de lacunes anioniques dans la structure spinelle n'est pas la motivation de la présente étude. Les publications antérieures utilisent souvent les termes de lacunes d'oxygène. Nous utiliserons ici parfois cette description tout en gardant à l'esprit la remarque ci-dessus.

Cependant, il est important de ne pas trop s'éloigner de la stœchiométrie auquel cas les propriétés magnétiques se dégradent. Dans cet objectif, en 2014, E. Brun [9] a fait des études afin d'affiner le taux de défauts de fer idéal. Il s'intéresse à deux ferrites ayant des perméabilités statiques valant respectivement 60 :  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$  et 500 :  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,55}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,014}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_4$ . Il regarde l'évolution des pertes en fonction du champ d'induction et de l'écart à la stœchiométrie du fer  $\delta$ . Les résultats, présentés sur la Figure 1.20, montrent que les meilleures performances à 2MHz et 25mT sont obtenues pour  $\delta$  compris entre -1,25% et -0,25% (Idéalement :  $\delta = -0,75\%$ ) sur les deux types de ferrites.

En dessous de -1,25% de défauts de fer, la teneur en lacunes d'oxygène serait trop importante pour garantir la structure spinelle. Des oxydes précurseurs n'ayant pas réagi sont encore présents. Plus nous nous rapprochons de la stœchiométrie en fer, plus des zones de surcroissance cristalline, pouvant détériorer les performances du ferrite, apparaissent. Ces zones sont principalement dues à un taux de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (utilisé comme fondant) trop important par rapport aux défauts en fer et à la température de frittage utilisée.

La sur-stœchiométrie de fer dégrade énormément les pertes à hautes fréquences. Cet effet serait dû à la modification de la composition chimique du ferrite. La coexistence des ions ferreux et ferriques sur les mêmes sites cristallographiques va induire une conduction par les électrons qui va diminuer la résistivité des ferrites. Les pertes par courants de Foucault ne seront plus



négligeables. De plus, l'oxyde de fer qui n'a pas réagi génère des impuretés qui gênent la densification.

Etre en sous-stœchiométrie de fer est donc une nécessité pour avoir de bonnes performances. Il faut noter que la gestion du défaut de fer est difficile et dépend du procédé de fabrication. Il faut tenir compte de différentes incertitudes comme la reprise en fer lors de broyage ayant lieu en présence d'acier et des pertes au feu qui peuvent être différentes d'une espèce à une autre et induire un changement de stœchiométrie.

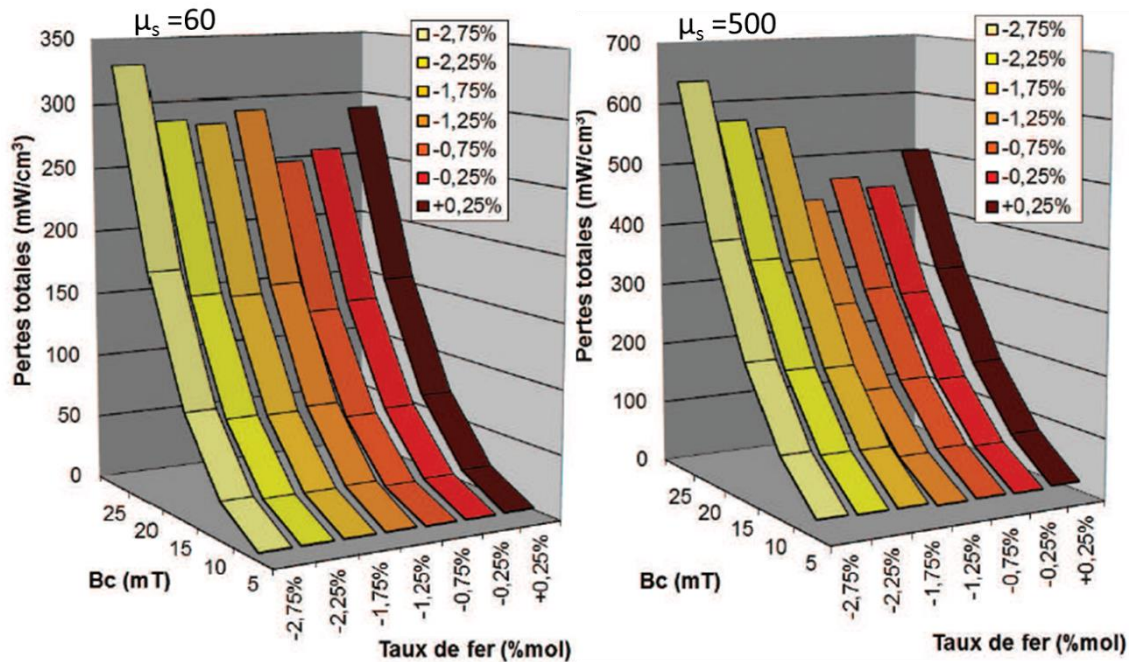


Figure 1.20 - Evolution des pertes totales en fonction de l'induction et du taux de fer à 2MHz et température ambiante pour  $Ni_{0.6}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Co_{0.014}Fe_{2+\delta}O_4$  ( $\mu_s=60$ ) et  $Ni_{0.35}Zn_{0.55}Cu_{0.1}Co_{0.014}Fe_{2+\delta}O_4$  ( $\mu_s=500$ ) (figures issues de [9])

#### 1.4.3.1.2 Teneur en Cuivre

Dès les années 50, l'intérêt du cuivre sur la densification des ferrites Ni-Zn a été identifié [67]. L'ajout de cuivre permet d'obtenir les mêmes densités de ferrites pour des températures de frittage beaucoup moins élevées (autour de 900°C au lieu de 1200°C). Les chercheurs notent aussi que le taux de cuivre ne devra pas être trop important afin d'éviter les dégradations des propriétés magnétiques [68].

En 1999, J. Ageron [17] s'est intéressé à la compréhension des mécanismes mis en jeu par la présence de cuivre pour définir un taux optimal. Il a étudié les températures (regroupées dans le Tableau 1.10) de formation des différents ferrites  $MeFe_2O_4$  avec  $Me=Ni, Cu, Zn, (Zn,Cu), (Ni,Cu), (Ni,Zn), (Ni,Zn,Cu)$ . La réaction entre l'oxyde de nickel et l'oxyde de fer est très lente par rapport à celle de ZnO avec  $Fe_2O_3$  qui est elle-même plus lente que CuO avec  $Fe_2O_3$ . Le cuivre permet d'obtenir la phase spinelle Ni-Zn-Cu à plus basse température en facilitant la réaction de l'oxyde de nickel avec l'oxyde de fer à plus basse température. Le cuivre permet donc de réduire la température de calcination de la poudre (traitement thermique sur les poudres de précurseurs broyées destiné à former la phase spinelle).

La température de frittage permet de gérer la croissance des grains. Plus elle augmente, plus la taille de grains est importante. Il est essentiel de contrôler la température de frittage pour avoir des grains fins et une porosité minimale. Cette température est aussi liée au taux de cuivre présent dans le ferrite. Caltun et al. ont noté que l'ajout de cuivre permet de réduire la taille de grains et d'avoir une structure plus uniforme avec moins de pores ce qui améliore la perméabilité initiale et diminue les pertes [49], [69]. En 2008, Sakellari et al. [70] font le lien entre la température de frittage et le taux de cuivre sur les pertes. Ils notent qu'il existe un couple de paramètres (température de frittage,  $z_{Cu}$ ) qui correspond à des pertes minimales. Pour une concentration en cuivre fixée, si la température de frittage est trop basse, le ferrite est mal densifié ce qui augmente le facteur de pertes ( $\tan \delta_m / \mu'$ ). Si la température est trop élevée, les contraintes dans le matériau augmentent et des défauts, comme la phase riche en cuivre (distribuée aléatoirement dans les grains si le champ de contraintes est homogène), des changements de compositions, des dislocations (champ de contraintes orienté) ou des surcroissances au niveau des joints de grains, apparaissent. Ces défauts entraînent l'augmentation du facteur de pertes.

**Tableau 1.10 – Température de formation des ferrites  $MeFe_2O_4$  (d'après les données de J. Ageron [17])**

Ferrites	Cu	Ni	Zn	$Cu_{0.33}Zn_{0.66}$	$Cu_{0.33}Ni_{0.66}$	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}$	$Ni_{0.35}Zn_{0.35}Cu_{0.3}$
<b>T° de formation (°C)</b>	750-850	750-1000	650-850	730-850	700-800	650-720 → ferrite Zn >720 → ferrite mixte 850 → $M_s = 37\% M_{Sattendue}$	A 850°C phase spinelle et encore un peu de $Fe_2O_3$ et de NiO $M_s = 80\% M_{Sattendue}$

D'autres études se sont intéressées à l'optimisation du taux de cuivre. Ceci dépend essentiellement du rapport Ni/Zn. En effet, si la quantité de nickel est importante, il faudra un taux de cuivre important pour faciliter la réaction entre l'oxyde de fer et l'oxyde de nickel et inversement. J. Ageron établit qu'un taux de cuivre de 0,2 molaire semble suffisant. Il permet d'avoir une température de frittage de 950°C au lieu de 1250°C, un temps de frittage de 2h au lieu de 4h et une température de chamottage de 730°C à 800°C.

Low et Sale présentent des travaux où ils étudient l'effet de la composition en cuivre sur un ferrite NiZnCu synthétisé par voie sol-gel [71], [72]. Ils montrent que les propriétés magnétiques s'améliorent jusqu'à une certaine concentration en cuivre à ne pas dépasser. Au-delà d'une certaine teneur, la dissociation du ferrite se produit : du CuO libre et du dioxygène se forment entraînant la formation de précipités riches en cuivre et de porosités. La création de la phase riche en cuivre augmente la vitesse de densification mais la présence de porosité peut entraîner un retrait final moins important. La dissociation de la phase dépend de la température et de l'atmosphère de frittage et de la composition. Les propriétés magnétiques telles que la perméabilité initiale, le facteur Q et la résistivité, diminuent provoquant l'augmentation des pertes magnétiques (mesurées ici à quelques kHz).

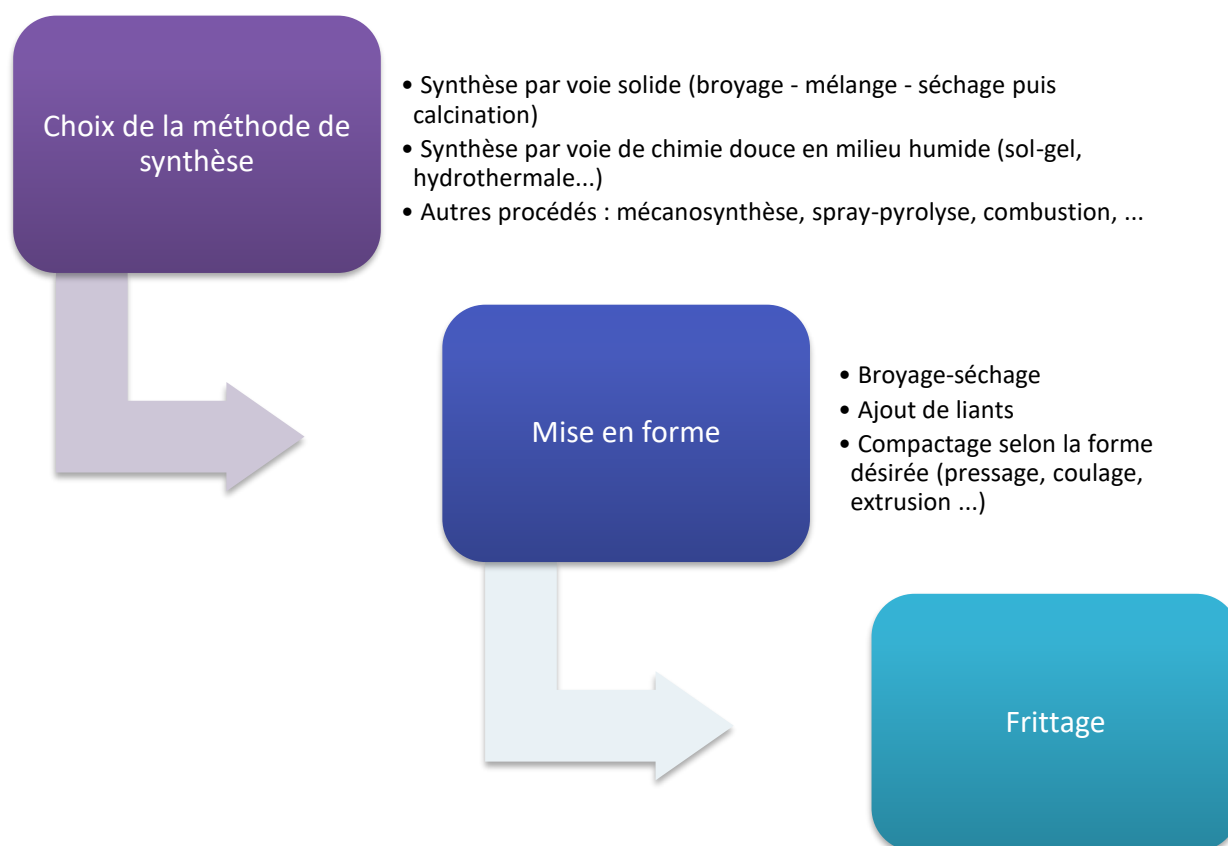
En 2010, A. Lucas essaye de diminuer les quantités de cuivre à ajouter pour éviter de dégrader les propriétés magnétiques. Il obtient des ferrites bien densifiés présentant des propriétés similaires voire meilleures en n'utilisant que 0,1 mole de cuivre avec une température de densification à



935°C. Ces progrès sont essentiellement dus à une meilleure maîtrise du procédé de fabrication et à des oxydes de départ plus fins [18].

### 1.4.3.2 Effet sur la structure de la poudre avant frittage de la méthode de synthèse et des choix sur le protocole de synthèse

Le procédé de fabrication des ferrites, détaillé sur la Figure 1.21, est appelé procédé céramique. Le mode de synthèse peut modifier la microstructure (micrométrique, nanométrique) et la composition finale du ferrite [73]. Les synthèses par voie solide ou par voie de chimie douce en milieu humide sont les plus connues. Ces différences peuvent être à l'origine de variations de propriétés magnétiques. Il est important de connaître les modifications que peut entraîner l'utilisation d'un procédé, pour mieux cibler la voie de synthèse adaptée aux applications visées.



**Figure 1.21 - Procédé général de fabrication des ferrites [74]**

Le procédé effectué en phase solide, dit méthode céramique, est le plus répandu pour élaborer des ferrites. Il présente l'avantage d'être facile à réaliser. Les précurseurs sont disponibles et peu chers. Cependant, il est plus difficile de gérer la microstructure et la composition finale, surtout pour le fer, par cette méthode. Ce procédé implique d'être très rigoureux pour obtenir des propriétés magnétiques reproductibles d'une expérience à une autre. Les problèmes sont, entre autres, dus à un broyage long qui peut amener des impuretés et entraîner un mélange inhomogène ; des oxydes de départ peu réactifs ce qui entraîne des températures de chamottage et de frittage élevées et des durées longues (La réaction solide-solide entre les oxydes de fer et de nickel est relativement longue et se produit au-delà de 800°C. Cela a un coût énergétique et peut

entraîner l'apparition d'irrégularités dans la microstructure) ; et enfin la possibilité de retrouver des oxydes précurseurs n'ayant pas réagi [75].

Pour pallier les inconvénients de la méthode céramique, d'autres méthodes de synthèse, par voie de chimie douce en milieu humide, ont donc été étudiées. Cette voie présente l'avantage d'utiliser des précurseurs finement divisés ce qui permet d'avoir des poudres plus réactives. Ces poudres peuvent réagir à des températures inférieures à celles de la méthode céramique. Les poudres sont généralement plus homogènes en termes de composition et de microstructure. Les grains sont fins et la distribution granulométrique est étroite. En contrepartie, la toxicité de certains alcools et le coût de composés chimiques de base sont des inconvénients de ces méthodes de synthèse [76].

D'autres procédés de synthèse sont aussi utilisés pour générer des ferrites avec des grains nanométriques. Comme vu précédemment, l'utilisation de grains nanométriques pourrait permettre de travailler à plus hautes fréquences que quelques mégahertz. Vis-à-vis de nos applications, il n'est pour l'instant pas nécessaire de pouvoir travailler au-delà de 5-10MHz. Hajalilou et Mazlan ont publié une revue des différents procédés de synthèse existants [77]. Ils comparent les résultats obtenus avec l'utilisation des différentes techniques. Le Tableau 1.11 reprend les avantages et inconvénients des procédés de synthèse de ferrites nanocristallins décrits dans la publication. Les conclusions sont les mêmes que pour les ferrites micrométriques.

**Tableau 1.11 - Avantages et inconvénients des procédés de synthèse de ferrites (données issues de l'article [77])**

	<b>Conventionnel (voie solide)</b>	<b>Non-conventionnel (voie chimie douce)</b>
<b>Exemple de procédés de synthèse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction à l'état solide (micro) + broyage (nano)</li> <li>• Mécanosynthèse (Nano)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sol-gel</li> <li>• Co-précipitation</li> <li>• Combustion flash</li> <li>• Hydrothermale</li> </ul>
<b>Homogénéité chimique</b>	-	+
<b>Formation phase unique</b>	-	+
<b>Stœchiométrie du composé</b>	-	+
<b>Frittage</b>	HT et longues durées	BT et durées courtes
<b>Pollution</b>	Possible par les précurseurs et le procédé	Possible par les précurseurs
<b>Disponibilités/coûts des précurseurs</b>	+	-
<b>Réactivité des précurseurs</b>	-	+

Dans une revue récente, Qin et al. ont montré que les propriétés, la microstructure et la morphologie de ferrites  $ZnFe_2O_4$  obtenus varient suivant le mode de synthèse utilisé [73]. Durant la thèse, nous avons choisi de comparer les propriétés obtenues avec la synthèse par voie sol-gel (plus précisément la méthode Pechini) à celles obtenues avec le procédé industriel de référence : réactions à l'état solide. Si la co-précipitation et la synthèse hydrothermale apparaissent aussi comme des voies intéressantes, nous avons choisi d'explorer la méthode Pechini. Cette méthode reste une méthode peu pratiquée pour les ferrites et adéquate pour faire des matériaux massifs. Les particules sont fines, le principal inconvénient est le risque important d'agglomération. Nous ne détaillerons dans les parties suivantes que certains résultats de la synthèse sol-gel.

#### 1.4.3.2.1 Effet du protocole de synthèse par voie solide

Nous avons montré dans la partie précédente, l'importance de la microstructure de la pièce frittée sur les pertes. Cette microstructure dépend évidemment des propriétés structurales de la poudre initiale. De nombreux paramètres peuvent modifier ces propriétés (matériau du bol de broyage, volume du bol, taux de charge, matériau et taille des billes de broyages, durée de broyage, vitesse de broyage, milieu de broyage, broyeur, nature des précurseurs, ...). Les paramètres des procédés relèvent souvent du savoir-faire et sont donc peu publiés. Seuls quelques paramètres testés spécifiquement sur les ferrites NiZn ou NiZnCu seront présentés ici.

En 1997, Nakamura [55] étudie l'influence de la granulométrie des matières premières et de la température de chamottage sur la densification et la perméabilité. Il montre que pour une température de frittage fixée, la densité et la perméabilité sont améliorées en utilisant des poudres ayant des granulométries fines. L'amélioration est particulièrement visible lorsque la granulométrie de l'oxyde de fer est plus faible. Avoir de fines particules d'oxydes de fer permet d'avoir de fines particules de ferrite après chamottage. Ces particules ayant une surface spécifique plus importante, elles seront plus réactives au frittage, donc la densité augmentera. Cela signifie aussi qu'avec des granulométries de départ plus fines, les mêmes densités qu'avec des granulométries plus grandes sont obtenues pour des températures de frittage inférieures. A. Lucas [18] a confirmé pendant sa thèse l'importance de la qualité du produit initial (granulométrie et impuretés).

Wu et al. étudient l'influence de la taille des particules sur la densité frittée et la perméabilité complexe [78]. Pour cela, ils font varier la durée du broyage post-calcination. Ils montrent qu'un broyage de 4h permet d'avoir une diminution des particules de  $0,8\mu\text{m}$  à  $0,55\mu\text{m}$  induisant une augmentation de densité de  $5,05\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $5,27\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $890^\circ\text{C}$ . Pour des temps de broyage plus longs, l'effet taille de grains devient négligeable. A  $920^\circ\text{C}$ , l'effet de la taille de grains aussi est négligeable. Avec de longs temps de broyage, la microstructure ne semble pas se modifier et la taille de grains tendrait à être plus homogène. La perméabilité complexe est sensible à la taille de grains et à la densité. Ces paramètres restant constants, cela se traduit par des courbes de perméabilités complexes semblables.

L'objectif, lors du frittage, est d'avoir une poudre réactive. Le broyage post-calcination peut donc aider à réduire la taille des particules (étape faisable aussi dans le cas de la synthèse chimique). Les broyages longs doivent être évités car ils sont souvent synonymes de pollution. Ainsi, la température de calcination est choisie de manière à avoir quasiment formé toute la phase sans avoir trop fait grossir les particules. J. Ageron et A. Lucas ont analysé cet effet de compétition sur de ferrites NiZn et Ni-Zn-Cu [17], [18].

#### 1.4.3.2.2 Effets du protocole de synthèse sur la poudre issue de la synthèse par voie sol-gel

Les publications sur la synthèse de ferrites Ni-Zn ou Ni-Zn-Cu par la voie sol-gel ne sont pas rares. Signalons cependant que ces modes de synthèse sont bien plus récents que les réactions à l'état solide. Cette partie ne se veut pas exhaustive mais présentera des points intéressants d'effets de protocole et des comparaisons entre les voies de synthèse par voies sol-gel et solide.

Verma et al. s'intéressent aux propriétés magnétiques de ferrites Ni-Zn synthétisés par la méthode des citrates [75], [79], [80]. Ils arrivent à retrouver des propriétés similaires (température de Curie, aimantation à saturation) aux ferrites synthétisés par la voie solide à des températures de synthèses inférieures grâce à une meilleure réactivité de la poudre. Par rapport aux données existantes en 2000, le facteur de pertes présenté est comparable à d'autres études et présente l'avantage d'être plus stable en fréquence. Les matériaux frittés présentent des tailles de grains comprises entre 1 et 8 $\mu\text{m}$  suivant la température de frittage et la concentration en zinc. La densité des frittés obtenus n'est pas indiquée et la comparaison du facteur de pertes n'est pas précisée.

En 2006, Zahi et al. étudient la synthèse de ferrite Ni-Zn-Cu par voie sol-gel [81]. Ils montrent que la phase est formée dès 700°C. L'évaporation du zinc est minimisée et le produit obtenu est pur. Ils obtiennent des plus petits grains que par synthèse solide et attendent des propriétés magnétiques meilleures pour les hautes fréquences.

En 2007, Zahi et al. réalisent une étude comparative d'un ferrite NiZn synthétisé par voie sol-gel et par voie solide et d'un ferrite NiZnCu par voie solide [82]. Le ferrite synthétisé par voie sol-gel présente une meilleure tenue en fréquence et une résistivité plus élevée mais une perméabilité initiale plus faible. Il présente un facteur de pertes relativement similaire à celui du ferrite NiZnCu et inférieur à celui de NiZn tous deux synthétisés par voie solide.

En 2008, Roy et Bera s'intéressent à la synthèse de  $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,5 ; 0,55 ; 0,6$ ) par la méthode sol-gel avec auto-combustion [83]. Le but est de synthétiser des ferrites avec de bonnes propriétés en fréquence et qui soient frittées à basse température (900°C) pour être compatibles avec des applications multicouches avec co-frittage. La synthèse fonctionne très bien et ils obtiennent une phase unique pour toutes les teneurs en zinc avec des cristallites sur frittés (900°C-4h) variant de 80 à 145nm. La phase avec  $x=0,6$  présente la densité, l'aimantation à saturation et la perméabilité les plus élevées avec un  $\tan \delta$  le plus faible, mais requiert une fréquence de travail inférieure à 4MHz.

En 2008, Mahesh Kumar et al. synthétisent un ferrite  $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  par quatre méthodes différentes : sol-gel, co-précipitation, citrate gel et oxalate comme précurseurs [84]. La synthèse par voie sol-gel est celle conduisant aux cristallites les plus petits. Ils montrent que pour un frittage à 1100°C, l'aimantation à saturation et la résistivité sont supérieures à celles issues de la synthèse par voie solide.

En 2015, Oumezzine et al. s'intéressent à la synthèse par la méthode Pechini d'un ferrite  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{0.6-x}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.6$ ) pour des applications magnétocaloriques [85]. Ils obtiennent, après 12h à 400°C, uniquement le ferrite avec des tailles de particules variant de 0,46 à 0,81 $\mu\text{m}$ .

En 2015, Gangaswamy et al. comparent des ferrites Ni-Zn-Mg synthétisés par voie sol-gel et par voie solide [86]. Les densités (frittage à 1250°C-2h pour voie solide et 1000°C-2h pour voie sol-gel) et aimantations à saturation des ferrites Ni-Zn semblent assez similaires. Le grossissement des grains semble plus uniforme et la taille de grains moins importante dans le cas de la synthèse par voie sol-gel ce qui explique des  $H_c$  plus faibles.

En 2017, Sun et al. synthétisent des ferrites  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  par voie sol-gel avec auto-combustion [87]. Après frittage à  $1300^\circ\text{C}$ , la densité est seulement de  $4,3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  avec une taille moyenne de grains de  $2,19\mu\text{m}$ . Ils regardent les propriétés diélectriques mais aussi magnétiques  $M_s$  et  $H_c$  mais n'indiquent pas si les variations sont intéressantes pour des applications.

Les publications présentant la synthèse de ferrites par voie sol-gel (toutes méthodes sol-gel connues) sont donc nombreuses et elles datent pour l'essentiel d'une dizaine d'années seulement. Par ailleurs, les paramètres de synthèse à optimiser sont multiples. L'obtention d'une phase spinelle unique ne semble pas problématique mais les effets du protocole de synthèse sont peu décrits. Les méthodes chimiques semblent présenter des avantages indéniables sur la réalisation d'une microstructure fine. Cependant, les mesures magnétiques présentées ne permettent pas vraiment d'établir s'il existe un vrai gain à la réalisation des ferrites par voie de chimie douce en milieu humide au lieu de la voie solide pour les applications hautes fréquences.

#### ***1.4.3.3 Procédés de mise en forme par métallurgie des poudres des ferrites***

Après avoir synthétisé la poudre, il faut la mettre en forme. Classiquement, le pressage uniaxial ou la compression isostatique à froid (CIF) sont utilisés. D'autres procédés de mise en forme par métallurgie des poudres comme le coulage en bande et le PIM (Powder Injection Moulding) peuvent être envisagés.

S. Duguey a montré dans sa thèse que l'utilisation de pressage uniaxial ou de la CIF ne modifie pas les propriétés magnétiques [88]. TT Le a récemment étudié la CIF de ferrite pour former des formes complexes [89], [90].

Le coulage en bandes est principalement utilisé dans l'objectif de réaliser des objets multicouches [9], [18], [91]. Les propriétés magnétiques du ferrite par coulage en bandes ont été comparées au matériau massif et elles sont similaires (voire meilleures car le matériau est mieux dispersé).

L'utilisation du PIM sur les ferrites a été très peu regardée. Pourtant cette méthode de mise en forme par métallurgie des poudres est très intéressante pour réaliser des formes complexes dès lors que les étapes d'injection, déliantage et frittage sont maîtrisées. En 2014, Guttiérrez-López présente dans sa thèse la réalisation de ferrites Ni-Zn par PIM [92], [93]. Il a regardé l'effet de la température de frittage sur la microstructure et les pertes magnétiques des ferrites préparés par PIM. En comparant aux mêmes échantillons mis en forme par pressage uniaxial, il a pu noter que la densité est légèrement plus élevée par PIM et que le grossissement de grains se fait plus uniformément. Les propriétés magnétiques sont relativement similaires (petite amélioration avec le PIM). Il s'est aussi intéressé aux taux de charge et il semble assez important de ne pas avoir un taux de charge trop important pour avoir une microstructure homogène, des densités élevées ainsi qu'une bonne résistance mécanique (meilleur compromis à 55% en vol).

Les procédés de mise en forme par métallurgie des poudres ne semblent pas modifier les propriétés magnétiques et permettent donc la réalisation des pièces de formes complexes.

### 1.4.3.4 Le frittage

Le cycle de frittage programmé est le dernier paramètre clé pour obtenir une microstructure avec des grains de petites tailles tout en ayant une densité élevée. Nous allons d'abord regarder les études menées sur la densification des ferrites par frittage conventionnel en four puis nous ferons un rapide bilan des études concernant le frittage par SPS.

#### 1.4.3.4.1 Densification des poudres

Barba, Clausell et al. ont étudié la densification de la composition  $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.50})\text{Fe}_2\text{O}_4$  [94]. Ils observent la variation de la densité, de la taille moyenne de grains et de la distribution de tailles de grains pour différentes températures et différents temps de palier de frittage. Ils montrent que la densification est rapide et sans grossissement de grains jusqu'à 90% de densité relative. Au-delà, la taille de grains augmente rapidement avec un ralentissement de la densification. Ils mettent en évidence la difficulté de produire des ferrites denses avec des petits grains et une distribution de taille de grains resserrée. Ils ont défini l'équation de densification et ont déterminé que, pour cette phase, le mécanisme limitant semblait être la diffusion aux joints de grains. Ils ont aussi défini l'équation de grossissement des grains et ont déterminé que le grossissement de grains est gouverné par la « surface diffusion controlled pore drag ». En regardant les deux phénomènes (densification et grossissement de grains) vis-à-vis de la température de frittage, ils concluent que le taux de grossissement de grains augmente plus rapidement que le taux de densification et qu'une fois une certaine taille de grains obtenue la densification peut être complètement stoppée. Ils se sont aussi intéressés à une composition un peu moins riche en cuivre  $(\text{Cu}_{0.12}\text{Ni}_{0.23}\text{Zn}_{0.65})\text{Fe}_2\text{O}_4$  [59], [60], [95], [96]. Ils ont regardé de la même manière que précédemment l'influence des paramètres microstructuraux (densité, taille de grains et distribution de la taille de grains) sur la densification et le grossissement de grains. Cette étude leur a permis de proposer un cycle thermique adapté à leur ferrite pour avoir la microstructure visée (température et durée des paliers). La comparaison des microstructures entre leur pièce frittée et la pièce industrielle montre effectivement une taille moyenne de grains moins importante mais supérieure à celle du monodomaine ( $\approx 3\mu\text{m}$ ) ce qui, nous le savons, sera problématique vis-à-vis des applications hautes fréquences.

Pour pouvoir maintenir des petits grains, certains auteurs se sont donc intéressés à la densification des ferrites Ni-Zn ou Ni-Zn-Cu avec un frittage en deux étapes sur des poudres de départ aussi bien micrométriques (issues de la synthèse par voie solide) [95], [97] que de poudres nanométriques (issues de synthèses par chimie douce pas nécessairement sol-gel) [98], [99]. Ces études permettent de mettre en évidence les paramètres importants dans le choix du cycle à appliquer.

En 2000, Chen et Wang présentent un cycle de frittage en deux étapes qui leur permet d'obtenir une pastille d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  (phase cubique, taille de grains initiale = 60nm) dense avec des grains ne dépassant pas 200nm [100]. Le principe du cycle de frittage proposé est de jouer sur les différences de cinétique entre la diffusion aux joints de grains et la migration des joints de grains. La diffusion aux joints de grains est responsable de la densification tandis que la migration des joints de grains est responsable du grossissement des grains. L'objectif de la première étape est

donc d'atteindre d'abord une densité permettant d'avoir des pores instables vis-à-vis du retrait (qui seront supprimés ensuite). Cela requiert une montée rapide en température. Généralement, la densité à la fin de cette première étape doit être comprise entre 75 et 90% de la densité théorique. Au-delà de 90%, les pores sont installés. L'objectif de la deuxième étape est d'augmenter la densité sans avoir de grossissement des grains. Il faut donc réduire rapidement la température et faire un palier relativement long. La température choisie doit favoriser la diffusion aux joints de grains mais cette cinétique est assez lente.

En 2006, Wang et al. ont regardé le frittage en deux étapes de la poudre de  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  issue de la méthode des citrates [98]. Après combustion, la taille moyenne des particules est de l'ordre de 10nm. Ils ont réalisé différents essais de frittage en deux étapes sur des tores. Ils ont pu remarquer la nécessité d'obtenir, après la première étape, au moins 76% de la densité théorique pour réussir à densifier après la deuxième étape. Le choix de la deuxième température et de la durée du palier est aussi important pour éviter le grossissement des grains ou une densité finale faible. Ils ont aussi montré qu'ils arrivaient à obtenir une aimantation à saturation comparable à un fritté dont la poudre est issue de la voie solide.

En 2011, Su et al. ont comparé des frittages à 1100°C et 1200°C à un frittage en deux étapes : montée rapide à 1200°C puis descente rapide à 1100°C et palier de 3h sur un ferrite NiZnCu issu de synthèse céramique [97]. Ils ont montré qu'avec le frittage en deux étapes, ils obtenaient un ferrite densifié à 96% avec des grains qui semblent inférieurs à 5µm, contre 97% de densité et des énormes grains à 1200°C, et 92% de densité et des grains plus petits que 5µm à 1100°C. Cette meilleure densité permet d'avoir une perméabilité initiale plus élevée mais la fréquence de coupure est plus petite que celle à 1100°C. Le facteur de qualité est lui aussi inférieur à celui à 1100°C laissant présager des pertes plus élevées mais les résultats présentés dans la publication ne permettent pas de conclure sur le facteur imposant le plus de pertes (taille de grains ou densité).

En 2016, Yang et Wang ont utilisé des poudres  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.25$ ) issues d'une synthèse sol-gel avec auto-combustion ayant des cristallites compris entre 18 et 26nm. Ils ont comparé la densification et les propriétés magnétiques après un frittage en une ou deux étapes [99]. Ils ont montré qu'avec un frittage en deux étapes, ils arrivent à avoir une augmentation de la densité finale et des tailles moyennes de grains inférieures à 1µm (~0,7µm). Par ailleurs, ils ont aussi trouvé un optimum pour  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.55}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pour lequel la densité et la perméabilité sont maximales. Il n'y a cependant pas eu de caractérisations en fréquence pour connaître l'impact de ces nouvelles microstructures.

#### 1.4.3.4.2 Frittage par SPS ou frittage flash

Le frittage SPS permet d'élaborer des pièces denses avec des cycles très courts. Il est utilisé dans l'objectif de réaliser des composants monolithiques. Ce procédé fait l'objet de beaucoup d'études ces dernières années [76], [101]–[103]. Les principaux inconvénients de cette méthode sont la présence de carbone résiduel provenant des matrices ou pistons et la réduction du ferrite lors du frittage dans une atmosphère réductrice (argon ou vide). La réduction du ferrite entraîne une

forte diminution de la résistivité ce qui augmente les pertes par courants de Foucault. Ce procédé est donc toujours étudié mais ne permet pas encore d'obtenir les mêmes pertes faibles que par frittage conventionnel. Il n'est donc pas encore mis en œuvre industriellement pour l'élaboration des ferrites.

## 1.5 CONCLUSIONS

Ce chapitre a présenté le contexte qui a motivé les recherches menées dans cette thèse. Les travaux sur les ferrites sont nombreux et ils ont permis d'identifier certains pré-requis pour réaliser des composants magnétiques ayant de faibles pertes magnétiques en fréquence. La composition et les paramètres microstructuraux sont deux points essentiels à cet objectif.

Les ferrites présentant les meilleures performances, dans la gamme 1-10MHz, sont de formules  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{Co}_a)_1\text{Fe}_{2-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  avec  $x+y+z+a=1$ .

Les études réalisées permettent d'affirmer que le dopage des ferrites Ni-Zn par le cobalt est primordial pour diminuer les pertes à hautes fréquences. Il stabilise les parois de domaine par anisotropie induite ce qui augmente la fréquence de résonance et diminue la perméabilité statique. Le cobalt permet en outre d'augmenter la fréquence et la température de travail, et le champ d'induction. Les taux de cobalt permettant d'obtenir des bonnes performances se situent entre 0,014 et 0,028.

Le deuxième paramètre de composition important est la teneur en fer. Elle doit être en légère sous-stœchiométrie ( $-1,25\% < \delta < -0,25\%$ ) pour plusieurs raisons : obtenir une bonne densification du ferrite à de plus basses températures, éviter la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pouvant générer des pertes par courants induits et, enfin, permettre au cobalt de stabiliser les parois (cobalt sous forme  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ).

L'augmentation du rapport Ni/Zn tend à diminuer la perméabilité statique mais permet d'augmenter la température de Curie ce qui peut être un impératif pour certaines applications. En contrepartie, l'anisotropie est plus importante et les pertes magnétiques augmentent. Ce rapport est choisi en fonction des contraintes thermiques de l'application.

L'ajout de cuivre permet d'avoir une meilleure densification du ferrite avec des températures de traitement thermique beaucoup plus basses. La quantité de cuivre à apporter dépend de l'existence ou non d'une contrainte sur la température de frittage souhaitée (par exemple en vue d'un éventuel co-frittage). Sa teneur est aussi ajustée en fonction de la surface spécifique de la poudre, d'une part, et de la teneur en nickel, d'autre part. Elle est d'autant plus importante que la quantité de nickel est importante. En revanche, le cuivre a tendance à détériorer les propriétés magnétiques ; donc le taux de cuivre ne peut raisonnablement pas être supérieur à  $z=0,2$ .

Les compositions ont été largement étudiées et les gammes de variations des éléments substitutifs ont été affinées pour diminuer les pertes en fréquence et à la température de travail de l'application. En revanche, les liens entre la microstructure et les pertes en fréquence et en polarisation restent à approfondir. Il semble établi que pour limiter les pertes en fréquence pour des inductions inférieures à 50mT, la taille des grains doit être homogène et proche du monodomaine (établie à 3 $\mu\text{m}$ ). Les travaux de recherche associent cette diminution des pertes à



la réduction de la contribution des mécanismes d'aimantation par déplacement des parois. Les mécanismes d'aimantation sont alors dominés par la rotation des spins. Ce mécanisme dissipe à plus hautes fréquences ce qui limite les pertes aux fréquences de fonctionnement.

Suite aux différents travaux de recherche menés, nous avons choisi de faire notre étude sur les liens entre la microstructure et les propriétés magnétiques statiques et dynamiques. L'objectif est d'apporter une compréhension supplémentaire sur les mécanismes de dissipation dans les ferrites en fonction de la fréquence et de l'induction. Dans ce but, nous avons privilégié l'étude de deux procédés de synthèse des poudres de ferrite jusqu'à leur frittage : voie classique céramique et voie sol-gel (méthode Pechini). Les procédés de synthèse des poudres de ferrites ont une influence sur la morphologie des poudres. La microstructure finale des échantillons frittés dépend du cycle de frittage qui est directement relié à la morphologie de ces poudres (granulométrie, surface spécifique ...). Les travaux réalisés dans cette thèse sont détaillés dans quatre chapitres.

Le procédé céramique est le procédé classiquement utilisé dans la synthèse de poudre de ferrite. Le chapitre 2 est consacré à la synthèse de ferrites par le procédé classique céramique. Les études ont été menées sur l'influence des paramètres procédés et des teneurs en fer et en cuivre pour la réalisation de tores de ferrite avec des microstructures différentes (adaptées ou non vis-à-vis de l'état de l'art). Les objectifs sont de produire un large panel de microstructure et de définir les paramètres procédés permettant d'obtenir les microstructures adaptées. Le chapitre 3 présente les caractérisations magnétiques des différents tores élaborés. Ce chapitre a pour objectifs ; d'une part, de confronter nos résultats à ceux de la littérature et, d'autre part, d'essayer de mieux définir les liens entre les microstructures et les propriétés magnétiques.

Les travaux menés sur la réalisation de poudre de ferrites par la méthode Pechini montrent que la synthèse du ferrite est possible. Il manque, souvent, à ces travaux, la réalisation de pièces massives et les caractérisations magnétiques en fréquence. Nous avons donc choisi de consacrer le chapitre 4 à l'élaboration de ferrite par cette méthode Pechini et d'aller jusqu'à la réalisation de pièces massives. Nous étudierons l'effet des divers paramètres sur la formation de ferrites substitués par voie Pechini pour développer une bonne maîtrise de ce procédé.

Enfin, dans le chapitre 5, nous présentons une analyse des mesures de pertes et étudions les différentes contributions à celles-ci. Puis, nous discutons des résultats de pertes vis-à-vis des mécanismes dissipatifs proposés dans la littérature.

Nous réaliserons les caractérisations des performances en fréquence et en induction des tores élaborés à partir de poudres issues de la voie sol-gel et les comparerons à celles des tores élaborés avec la poudre issue de la synthèse céramique. Fort de cette connaissance, nous évaluerons le potentiel de ce type de voie en comparaison de la voie céramique.

Nous procéderons à une discussion générale des résultats et performances des matériaux élaborés.

Enfin, les conclusions et perspectives issues de ces travaux font l'objet de la dernière partie de ce manuscrit.

# **CHAPITRE 2**

## **ELABORATION DES FERRITES PAR VOIE CERAMIQUE ET ETUDE DE LA DENSIFICATION**

---

**TABLE DES MATIERES**

---

2	Elaboration des ferrites par voie céramique et étude de la densification .....	55
2.1	Le procédé céramique.....	55
2.1.1	Mélange des oxydes précurseurs.....	56
2.1.2	Chamottage de la poudre.....	57
2.1.3	Broyage post-calcination.....	57
2.1.4	Mise en forme.....	57
2.1.5	Frittage.....	57
2.1.6	Méthodes de caractérisations.....	58
2.2	Effets de la composition chimique du ferrite sur la densification et la microstructure.....	59
2.2.1	Echantillons.....	59
2.2.2	Caractérisations de la poudre et des frittés.....	60
2.2.3	Densification.....	62
2.2.4	Densités et microstructures.....	64
2.2.5	Conclusion sur l'effet de la composition.....	65
2.3	Effets des durées de broyage.....	68
2.3.1	Echantillons.....	68
2.3.2	Caractérisations de la poudre.....	70
2.3.3	Etude de la densification de la poudre.....	72
2.3.4	Densités et microstructures.....	75
2.3.5	Conclusions sur l'effet du broyage.....	79
2.4	Densification.....	80
2.5	Stabilité de la phase spinelle.....	81
2.6	Conclusions.....	83

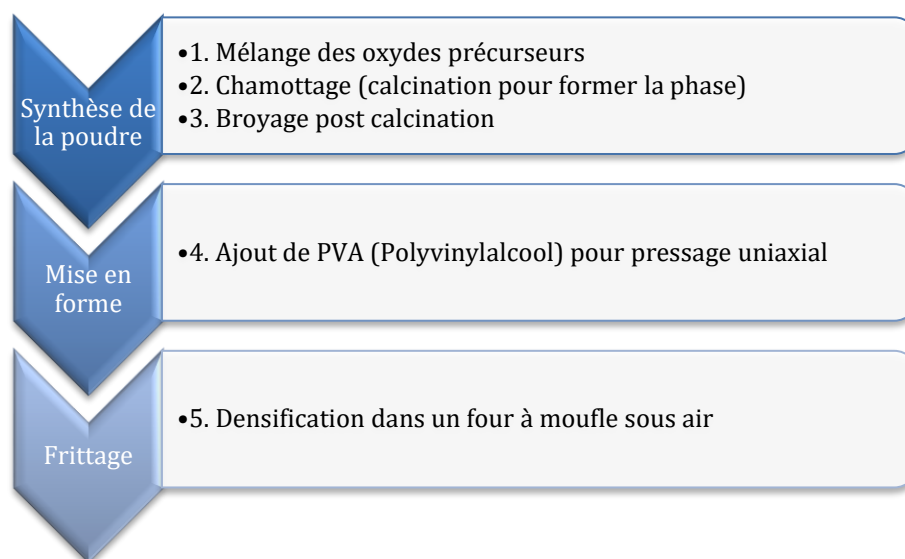
## 2 ELABORATION DES FERRITES PAR VOIE CERAMIQUE ET ETUDE DE LA DENSIFICATION

*L'état de l'art montre l'importance d'une bonne densification pour éviter la porosité ouverte qui agit comme un entrefer et la porosité fermée qui gêne les mécanismes d'aimantation et induit des pertes. Par ailleurs, une microstructure fine, avec des grains de quelques micromètres ( $3\mu\text{m}$  pour Ni-Zn), et homogène permet de limiter l'apparition de parois de domaine et donc les pertes qu'elles induisent. Ces éléments sont déduits des observations mais les liens entre les pertes à hautes fréquences et la microstructure ne sont pas bien établis. L'objectif est donc de maîtriser la synthèse des ferrites pour produire une large gamme de microstructures et établir les liens microstructures/pertes.*

*Dans ce but, l'élaboration des poudres a été étudiée par la voie classique : synthèse par voie solide à haute température. Cette méthode est facile à mettre en œuvre mais le contrôle de la microstructure et la production d'une poudre fine et réactive nécessite une maîtrise des paramètres des procédés. Ce chapitre décrit d'abord le procédé céramique utilisé. Puis, les résultats obtenus sur les effets des variations en teneur de cuivre et de fer sur les caractéristiques structurales et la densification de la poudre (deux éléments qui modifient la densification) sont présentés. Enfin, sur une composition adaptée, les effets des temps de broyage sur la densification et la microstructure des pièces massives sont étudiés.*

### 2.1 LE PROCEDE CERAMIQUE

Le procédé céramique est le procédé de métallurgie des poudres utilisé traditionnellement/industriellement pour produire des ferrites. Ce procédé est séparé en cinq étapes pour aller de la synthèse de la poudre à la réalisation de pièces massives, Figure 2.1.



**Figure 2.1 – Description des étapes de synthèse par voie solide des ferrites NiZnCu**

### 2.1.1 Mélange des oxydes précurseurs

Le mélange des oxydes précurseurs permet de créer un mélange intime entre les poudres pour améliorer la formation de la phase lors de la calcination. Les précurseurs et les conditions de broyage utilisés sont des paramètres clés sur la réussite de cette étape. Les précurseurs utilisés dans cette thèse sont présentés dans le Tableau 2.1. Les images MEB des précurseurs sont présentées à la Figure 2.2. Ce mélange/broyage est réalisé dans un broyeur planétaire Pulverisette 6 de Fritsch. Les conditions à utiliser pour ce broyage ont été déterminées dans la partie 2.3 de ce chapitre.

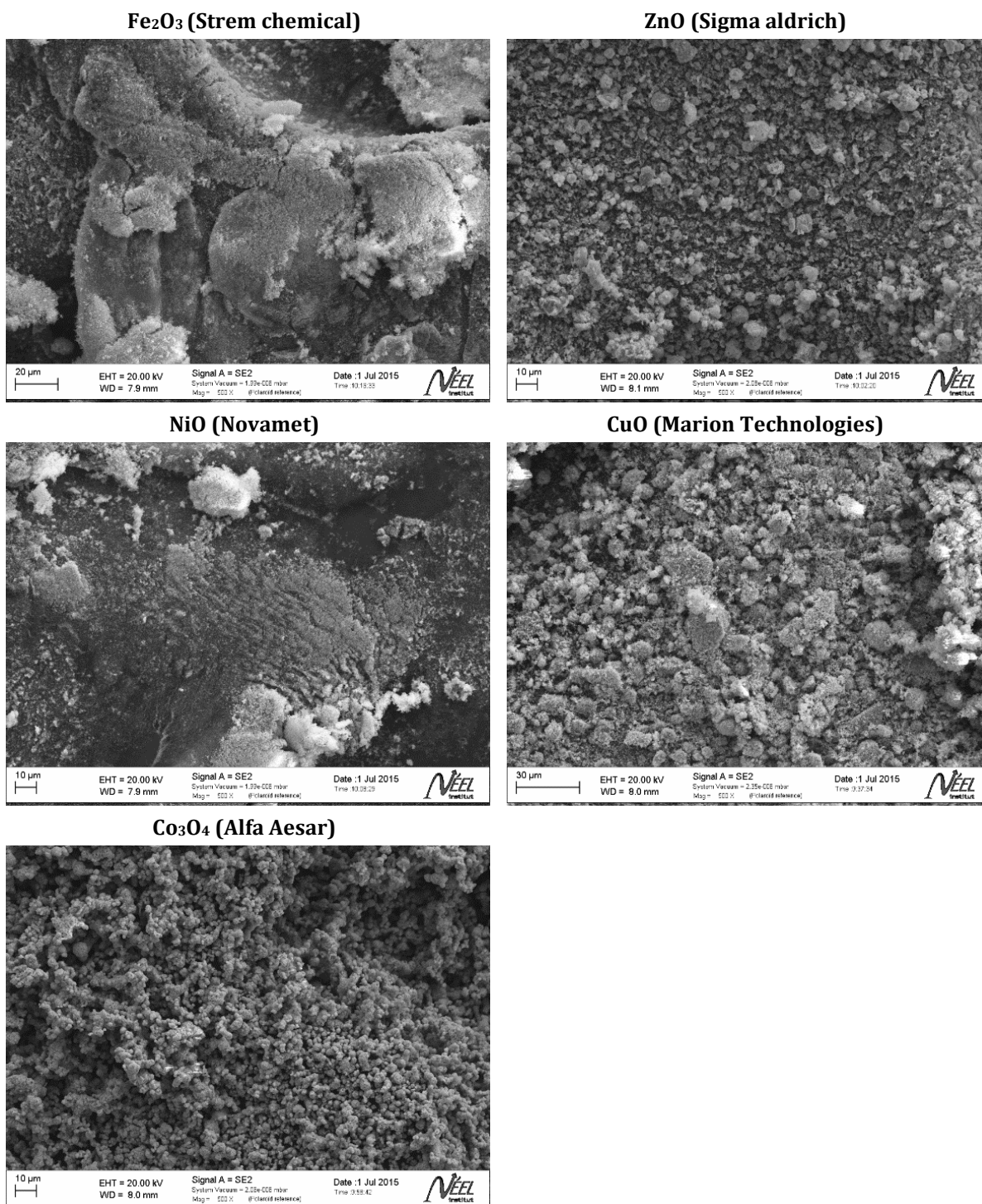


Figure 2.2 – Images MEB par électrons secondaires des oxydes précurseurs utilisés

**Tableau 2.1 – Caractéristiques des oxydes précurseurs utilisés pour la synthèse par voie solide**

Produits	Fournisseur	Pureté fournisseur	Granulométrie fournisseur	Surface spécifique mesurée (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strem chemicals	99,80%		9,90
NiO	Novamet	99%	1-2µm	3,64
ZnO	Sigma aldrich	99,90%	d<5µm	4,11
CuO	Marion technologies	99,00%		8,07
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Alfa aesar	99,70%	37µm	3,56

### 2.1.2 Chamottage de la poudre

Le chamottage (ou calcination) permet de former la phase spinelle. La poudre contenant les précurseurs préalablement mélangés est mise dans un creuset et elle est traitée thermiquement dans un four à moufle programmable. Pour les poudres sans cuivre, le traitement thermique était de 950°C-4h (rampe 200°C.h<sup>-1</sup>) et pour les poudres contenant du cuivre : 800°C-2h (rampe 200°C.h<sup>-1</sup>).

### 2.1.3 Broyage post-calcination

Le broyage post-calcination est réalisé dans le but de supprimer les éventuels agglomérats formés lors du chamottage. Cette étape permet d'homogénéiser la répartition granulométrique et d'augmenter la surface spécifique de la poudre pour avoir une poudre plus réactive au frittage. Le broyage est réalisé dans une pulverisette 6 de Fritsch

### 2.1.4 Mise en forme

L'étape de mise en forme peut être différente suivant le procédé de mise en forme choisi. Dans notre cas, les tores ou les pastilles sont réalisés par pressage uniaxial avec des moules adaptés aux dimensions souhaitées. Pour avoir une meilleure cohésion de la poudre et une bonne tenue de la pièce lors de la compression et du démoulage, nous ajoutons, dans certains cas, 2% (en masse) de PVA (Polyvinylalcohol) à la poudre synthétisée. Cette poudre était ensuite séchée et tamisée à 1mm. La poudre était compressée à 150 MPa.

### 2.1.5 Frittage

Le frittage permet d'obtenir des pièces massives après densification à haute température de la poudre. Il s'effectue dans un four à moufle. Sans ajout de PVA, la rampe est de 200°C.h<sup>-1</sup> jusqu'à la température souhaitée avec un palier de 2h et une rampe de descente à 200°C.h<sup>-1</sup>. Avec ajout de PVA, il y a d'abord un déliantage de la pièce pour enlever toutes traces de PVA. Pour cela, nous faisons une rampe à 60°C.h<sup>-1</sup> jusqu'à 300°C avec un palier de 2h puis nous enchaînons sur un cycle de frittage classique avec une rampe à 200°C.h<sup>-1</sup>. Pour étudier le frittage et définir les températures de palier, nous avons effectué des essais au dilatomètre au préalable.

### 2.1.6 Méthodes de caractérisations

Le Tableau 2.2 décrit les différentes étapes du procédé et les caractérisations pouvant être réalisées à chaque étape. La description plus précise des différentes méthodes de caractérisation est présentée dans l'Annexe A.

**Tableau 2.2 – Différentes étapes du procédé de synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques associées**

	Etapes	Caractérisations structurales	Caractérisations magnétiques
<b>Mélange des précurseurs</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Choix des précurseurs</li> <li>2. Mélange en broyeur planétaire</li> <li>3. Séchage en étuve</li> <li>4. Tamisage à 400<math>\mu</math>m</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulométrie</li> <li>• Mesure de surface spécifique</li> <li>• Analyse thermomagnétique</li> <li>• DRX</li> <li>• ATG</li> <li>• MEB/EDX</li> </ul>	
<b>Chamottage ou calcination</b>	Dans un four à moufle sous air	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulométrie</li> <li>• Mesure de surface spécifique</li> <li>• DRX</li> <li>• MEB/EDX</li> <li>• Analyse thermomagnétique</li> </ul>	Mesure d'aimantation
<b>Broyage post-calcination</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Broyage en broyeur planétaire</li> <li>2. Etuve</li> <li>3. Tamisage à 400<math>\mu</math>m</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulométrie</li> <li>• Mesure de surface spécifique</li> <li>• DRX</li> <li>• MEB/EDX</li> <li>• Analyse thermomagnétique</li> </ul>	Mesure d'aimantation
<b>Mise en forme par pressage uniaxial</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ajout éventuel de PVA</li> <li>2. Séchage</li> <li>3. Tamisage</li> <li>4. Pressage uniaxial</li> </ol>		
<b>Frittage</b>	Dans un four à moufle sous air ou dans un dilatomètre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• DRX</li> <li>• Dilatométrie</li> <li>• Mesure de densité</li> <li>• MEB/EDX</li> <li>• ICP</li> </ul>	Mesures magnétiques statiques et dynamiques ( $M_s$ , $\mu$ , $H_c$ , pertes)

Pour l'étude des microstructures, nous avons utilisé plusieurs méthodes :

- (i) Fractographie : faire une entaille dans l'échantillon et le casser pour voir l'aspect des grains. Cette technique est très utile dans le cas d'échantillons mal densifiés
- (ii) Observation au MEB par électrons rétrodiffusés des échantillons sortis du four ou du dilatomètre
- (iii) Observation au MEB par électrons rétrodiffusés des échantillons polis
- (iv) Observation au microscope optique des échantillons polis

La Figure 2.3 présente la comparaison pour un même échantillon des techniques (ii), (iii) et (iv). Les images montrent que la microstructure sur échantillons non polis est similaire à l'échantillon poli. Dans le mémoire lorsque nous parlerons de microstructure et de calcul de diamètre moyen de grains ils auront pu être obtenus par une mesure sur un des trois types d'images.



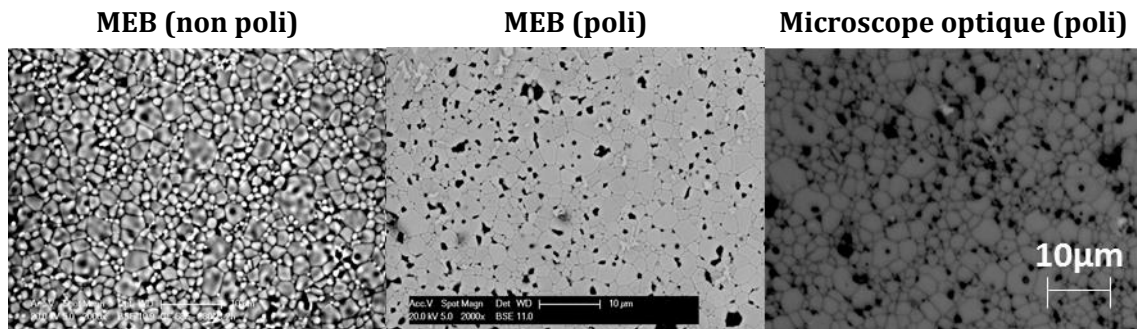


Figure 2.3 – Images de la microstructure d'un même échantillon obtenues par MEB électrons rétrodiffusés sur coupe non polie (gauche) et polie (centre), et par microscope optique sur coupe polie (droite)

## 2.2 EFFETS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU FERRITE SUR LA DENSIFICATION ET LA MICROSTRUCTURE

Nous avons commencé notre étude par la réalisation d'une composition complexe contenant l'élément d'addition nécessaire à l'élaboration de ferrite compatible avec l'utilisation à hautes fréquences (ajout de cobalt). Nous nous sommes intéressés aux variations des teneurs en fer et en cuivre sur cette composition pour regarder les évolutions de densification. En effet, ces deux éléments sont connus pour leurs effets sur la densification. La diminution de la température de frittage peut passer par une légère sous-stœchiométrie en fer et la présence de cuivre (cf. Chapitre 1 partie 1.4.3.1). Cette partie va donc s'attacher à déterminer l'impact que peuvent avoir ces éléments et établir la composition qui permet d'obtenir une microstructure idéale c'est-à-dire dense et composée de petits grains.

### 2.2.1 Echantillons

Pour des raisons de matériel, les premiers essais sur l'effet de la teneur en cuivre ont été effectués dans un bol en zircone et les essais pour la teneur en fer dans le bol en acier. Une calibration des deux procédés a été effectuée pour définir des conditions de synthèse similaires et essayer de ne tenir compte que des effets de compositions. Cette calibration et les temps de broyage choisis sont décrits dans l'annexe B.

En s'appuyant sur l'étude réalisée par Nakamura en 2000 (Figure 2.4) et celle de Lucas, nous avons choisi de réaliser des échantillons avec un rapport Ni/Zn=0,64 [18], [104]. Ce ratio permet d'avoir une aimantation à saturation élevée ce qui veut dire que le produit de Snoek est grand, augmentant la fréquence de résonance des spins. Les compositions réalisées sont les suivantes :

- $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  avec  $x+y+z=1$  ;  $x/y=0,64$  et  $z=0$  ; 0,075 ; 0,14 ; 0,20.
- $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  avec  $x/y=0,64$  et  $p=1,75$  ; 1,88 ; 1,985 ; 2.

Les échantillons seront nommés par leur teneur respective de l'élément qui est modifié (*ie* :  $z$  Cu et  $p$  Fe).



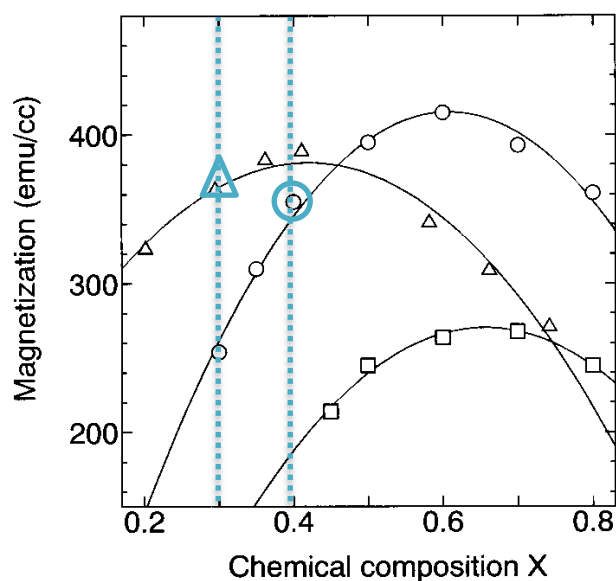


Figure 2.4 – Variation de l'aimantation en fonction de la composition chimique de ferrite polycristallin:  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $\circ$ ),  $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $\square$ ) and  $Ni_xZn_{0.8-x}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  ( $\Delta$ ). (en bleu clair: des points expérimentaux réalisés) (figure issue de [104])

Afin de s'affranchir de variations éventuelles du comportement liées à des dérives dans la composition chimique au cours du procédé, celle-ci a été déterminée avec précision par dissolution des échantillons et analyse ICP (Inductive Coupled Plasma). Le Tableau 2.3 permet de comparer les compositions réalisées et les analyses chimiques.

Tableau 2.3 – Comparaison des compositions visées et des compositions analysées par ICP.

Réf.	Bol de broyage	Coefficients stœchiométriques visés					Coefficients stœchiométriques d'après analyse ICP					Ni/Zn -	Défaut de fer %
		Ni	Zn	Fe	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Cu	Co		
GF-53	Zircone	0,38	0,60	1,99	0	0,021	0,42	0,62	1,93	0	0,017	0,68	-4%
GF-42		0,36	0,55		0,08	0,021	0,36	0,56	1,97	0,08	0,017	0,64	-1%
GF-47		0,33	0,51		0,14	0,021	0,34	0,51	1,97	0,14	0,016	0,66	-2%
GF-48		0,30	0,48		0,20	0,021	0,32	0,48	1,95	0,21	0,016	0,67	-2%
GF-56	Acier	0,30	0,48	1,75	0,20	0,021	0,31	0,47	1,75	0,21	0,016	0,66	-13%
GF-46				1,94			0,32	0,49	1,92	0,19	0,015	0,64	-4%
GF-57				1,99			0,31	0,47	1,98	0,21	0,015	0,66	-1%
GF-58				2,10			0,31	0,47	2,10	0,20	0,016	0,67	5%

Les compositions trouvées par analyses ICP sont proches de celles visées ce qui va nous permettre d'étudier les variations liées au cuivre et au fer.

La surface spécifique sur les échantillons « cuivre » est en moyenne de  $3,4m^2.g^{-1}$  contre  $3,8m^2.g^{-1}$  pour les échantillons « fer ». Une différence de  $0,4m^2.g^{-1}$  ne devrait pas être au cœur des modifications pouvant être visibles lors de la densification.

## 2.2.2 Caractérisations de la poudre et des frittés

Les diffractogrammes réalisés sur la poudre post-calcination sont présentés à la Figure 2.5. L'augmentation de la teneur en cuivre et la diminution de la teneur en fer conduisent chacune à la formation d'une phase de ferrite de plus en plus unique après calcination. Ces résultats sont conformes aux données de la littérature exposées dans le chapitre 1 partie 1.4.3.1.

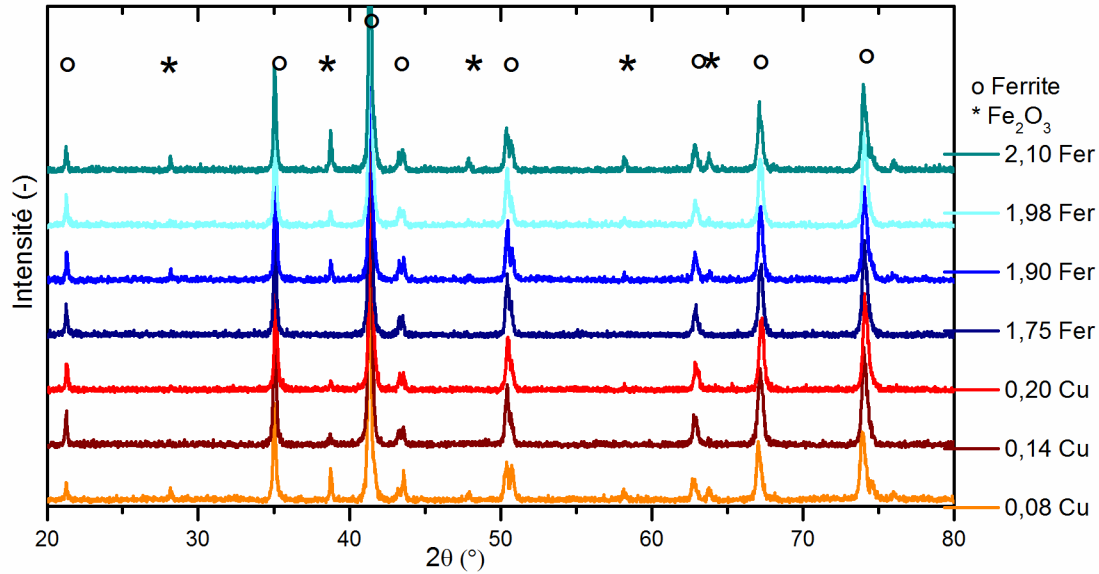


Figure 2.5 - Diffractogrammes des différentes poudres post-calcination pour les compositions avec variations des teneurs en cuivre  $(Ni_xZn_yCu_z)_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-\delta}O_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) et en fer  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_pO_{4-\gamma}$  ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ )

A partir des diffractogrammes réalisés sur les échantillons frittés et grâce à l'utilisation du logiciel CelRef [105], nous avons estimé le paramètre de maille de chaque composition. L'évolution du paramètre de maille en fonction des teneurs en cuivre et en fer est présentée dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 - Evolution du paramètre de maille pour les différentes compositions avec variations des teneurs en cuivre  $(Ni_xZn_yCu_z)_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-\delta}O_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) et en fer  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_pO_{4-\gamma}$  sur échantillons frittés

	Température de frittage (°C)	a (Å)	Sigma (Å)
Compositions en cuivre			
0 Cu	1300	8,3808	0,0089
0,08 Cu	1120	8,4022	0,0132
0,14 Cu	1100	8,4039	0,0021
0,20 Cu	1100	8,4107	0,0087
Compositions en fer			
1,75 Fer	1100	8,4203	0,0151
1,90 Fer	1100	8,4115	0,0050
1,98 Fer	1100	8,4020	0,0072
2,10 Fer	1100	8,4013	0,0057

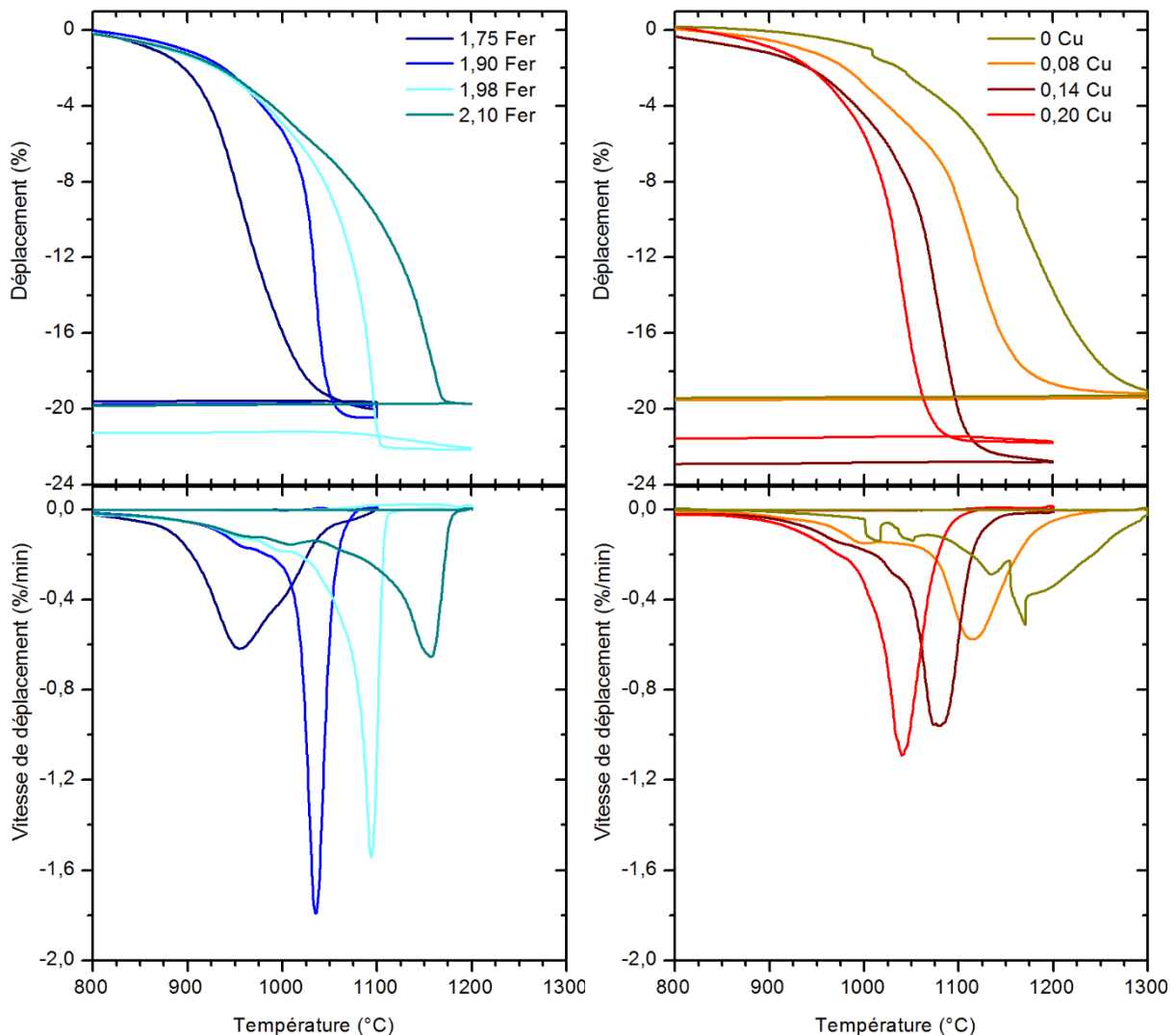
Il ressort de notre étude que plus la teneur en cuivre est importante, plus le paramètre de maille augmente. Le cuivre se place généralement sur les sites du réseau octaédrique (sites B) tout comme le nickel. Le  $Cu^{2+}$  possède un rayon ionique plus important que  $Ni^{2+}$  [42] ce qui est cohérent avec l'augmentation du paramètre de maille.

Nos résultats montrent que plus la teneur en fer augmente, plus le paramètre de maille diminue et semble rester constant à partir de 1,98 en Fer et au-dessus. D'après les résultats sur échantillons frittés, le cuivre n'est pas intégré à la maille dans le cas d'ajout de fer. Comme le rayon ionique de  $Cu^{2+}$  est plus grand que celui de  $Fe^{3+}$  (et équivalent à  $Fe^{2+}$ ) [106], il est donc possible que l'ajout de fer diminue le paramètre de maille.

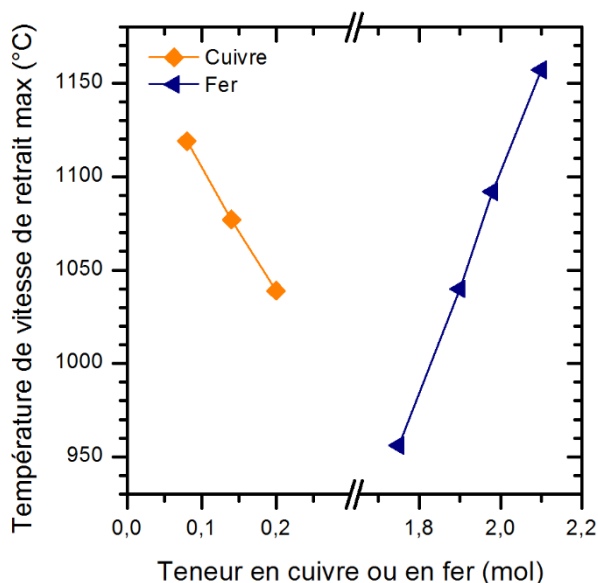
Notons que nous retrouvons bien un paramètre de maille équivalent pour les compositions 0,2 Cu et 1,90 Fer élaborées par deux procédés différents (bol de broyage) mais ayant les compositions ICP très proches.

### 2.2.3 Densification

La Figure 2.6 représente les résultats de dilatométrie donnant l'évolution du retrait longitudinal au cours de la rampe de température et, après dérivation, celle de la vitesse de densification en fonction de la température, pour les différentes compositions avec variation du fer et du cuivre. La vitesse de densification présente un maximum pour une température qui est fonction de la poudre analysée. Cette température est appelée « température de vitesse de retrait maximale » dans la suite et elle caractérise les conditions de frittage de la poudre. Les évolutions des températures de vitesse de retrait max en fonction des teneurs en fer et en cuivre sont présentées Figure 2.7.



**Figure 2.6 - Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour différents teneurs en fer  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  (gauche) et en cuivre  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) (droite) - (rampe de température  $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ )**



**Figure 2.7 – Evolution de la température de vitesse de retrait maximale en fonction de la stœchiométrie en fer ( $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$ ) et en cuivre ( $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ))**

L'augmentation de la teneur en cuivre et/ou la diminution de la teneur en fer permettent de diminuer la température de vitesse de retrait max. Cela corrobore les résultats de la littérature (cf. Chapitre 1 partie 1.4.3.1). La température de densification est très sensible à ces deux paramètres qui sont les leviers sur lesquels nous pouvons jouer pour ajuster les températures de traitement. Voyons quel est l'effet de ces teneurs en fer et en cuivre et les mécanismes pouvant être mis en jeu.

### 2.2.3.1 Effet du fer

Plus la teneur en fer est importante plus le pic de densification apparaît à haute température. L'évolution de la température de retrait maximale semble linéaire. La température de retrait maximale semble proportionnelle au défaut de fer ce qui paraîtrait logique puisque la cinétique de densification, fonction des coefficients de diffusion des cations, est reliée au nombre de « lacunes d'oxygène » ou plutôt du rapport nombre de cations métalliques/nombre d'oxygène (voir remarque p41). Avec moins de fer, le nombre de défauts d'atome d'oxygène augmente facilitant la diffusion des espèces et la densification.

Un écart de stœchiométrie important génère un pic très large avec pour conséquence une vitesse de retrait assez lente. Ce phénomène peut traduire l'inhomogénéité de l'échantillon pour chaque extrême. A des teneurs faibles en fer, il peut rester une proportion de particules dont la phase n'est pas encore formée ou qui sont grosses et pas très réactives. Pour les teneurs en fer élevées, une proportion de particules où la phase est formée, peut réagir dès 950°C.

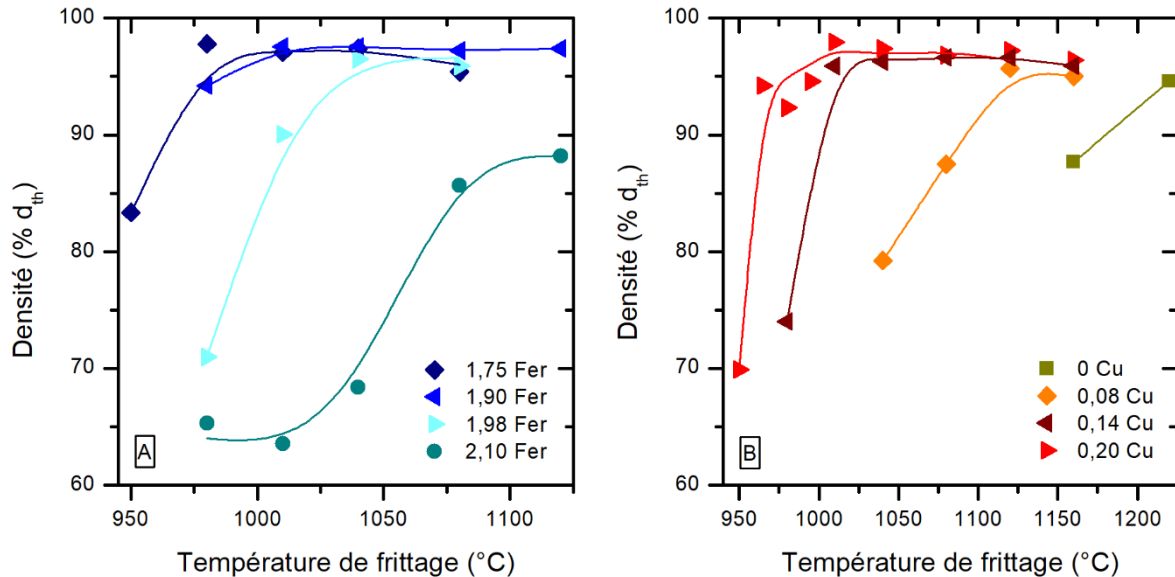
### 2.2.3.2 Effet du cuivre

Plus la teneur en cuivre augmente plus le pic de densification apparaît à basse température. Le pic devient aussi moins large et la vitesse augmente légèrement. Le cuivre permet d'accélérer la réaction entre l'oxyde de fer et l'oxyde de nickel. Plus il y a de cuivre, plus la réaction est avancée dès le chamottage. Le fait de tendre vers une phase plus homogène chimiquement semble

permettre de réduire la température de frittage. La substitution diminue le taux de nickel et concourt certainement à favoriser aussi la densification à basse température.

## 2.2.4 Densités et microstructures

Les densités obtenues pour les différentes compositions et pour différentes températures de frittage sont indiquées dans Figure 2.8.



**Figure 2.8 - Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage pour les différents teneurs (A) en fer ( $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  et (B) en cuivre ( $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ))**

Les compositions en sous-stœchiométrie de fer ( $p \leq 1,90$ ) dépassent les 90% de densité théorique dès 980°C. La composition en légère sous-stœchiométrie ( $p=1,98$ ) est densifiée à partir de 1025°C. La composition très sur-stœchiométrique n'atteint pas 90% de la densité théorique. Il est donc important de maîtriser la quantité de fer susceptible d'être ajoutée par le broyage dans des bols en acier pour ne pas dépasser la stœchiométrie.

Les compositions avec des teneurs en cuivre  $> 0,14$  mol sont densifiées à partir de 1010°C alors que la composition avec 0,08 Cu dépasse les 90% de la densité pour des températures supérieures à 1080°C.

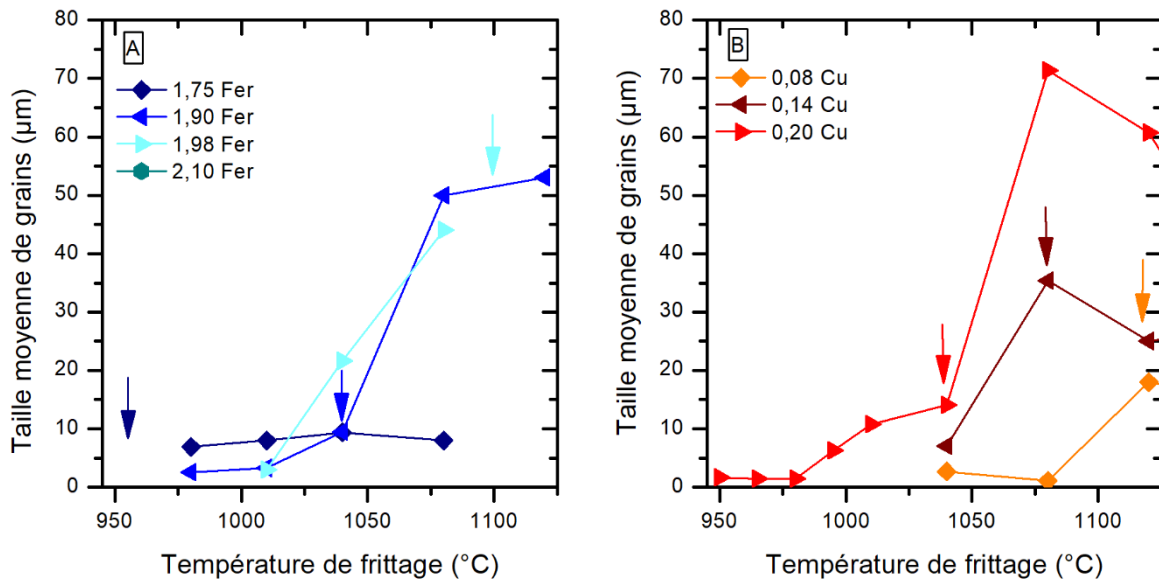
### Les Figure 2.10 et

Figure 2.11 présentent les microstructures observées pour différentes températures de frittage et pour les variations respectives de teneurs en cuivre et en fer. Nous avons tracé l'évolution de la taille moyenne de grains en fonction de la température de frittage pour les différentes compositions sur la Figure 2.9. Nous avons fait apparaître la température de vitesse de retrait max par des flèches.

Les microstructures évoluent d'une microstructure relativement fine à un grossissement des grains et enfin un grossissement anormal avec diffusion du cuivre aux joints des grains. La taille moyenne des grains mesurée à des températures proches de la température de densification correspond à une zone de grossissement important des grains, zone à éviter par rapport aux

microstructures visées. Une diminution d'au moins 40°C de cette température semble être préférable pour éviter le grossissement des grains tout en maintenant une densité d'au moins 90% de la densité théorique. Nous notons que la taille moyenne de grains des échantillons 1,75 en Fer stagne autour de 10µm. Les conditions de frittage testées sur les compositions riches en fer (1,98 et 2,10) ne permettent pas de se situer dans la zone ayant le compromis microstructure/densité souhaité. Toutes les compositions contenant du cuivre semblent permettre d'atteindre cette zone de compromis.

Les échantillons utilisés pour l'étude sur la teneur en cuivre présentent des zones avec des inclusions plus claires visibles par contraste chimique (détecteur d'électrons rétrodiffusés). L'analyse EDX a permis de confirmer qu'il s'agissait de morceaux de zircone. La présence de zircone s'explique par l'abrasion du bol de broyage. Cette contamination bien que limitée est indésirable.



**Figure 2.9 – Evolution de la taille moyenne de grains en fonction de la température de frittage pour les différentes teneurs (A) en fer  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  et (B) en cuivre  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ). Les flèches représentent les températures de vitesse de retrait max trouvées par dilatométrie respectives de chaque composition.**

### 2.2.5 Conclusion sur l'effet de la composition

En conclusion, le cuivre et le fer sont deux éléments dont la concentration est étroitement liée au comportement du ferrite lors de sa densification. La concentration de ces éléments va directement déterminer les températures de frittage nécessaires à la microstructure souhaitée. Il est important de bien rester en sous-stœchiométrie de fer pour obtenir la densification du ferrite avec conservation de petits grains. Comme le montrent les résultats, la présence de cuivre est elle aussi primordiale. La valeur optimale du taux de cuivre sur la seule base des analyses structurales est difficile à déterminer. Il semble cependant que nous arrivions à générer des échantillons ayant des microstructures et des densités compatibles avec les objectifs visés d'après l'étude bibliographique. L'étude des propriétés magnétiques des différents échantillons dans le chapitre 3 nous permettra de voir les effets de microstructure et de fixer les teneurs optimales.



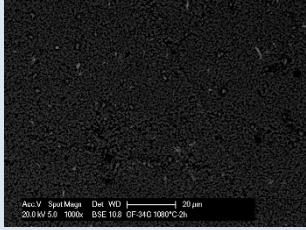
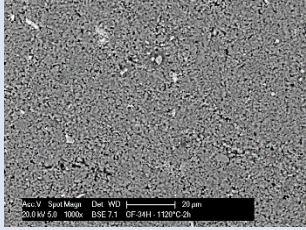
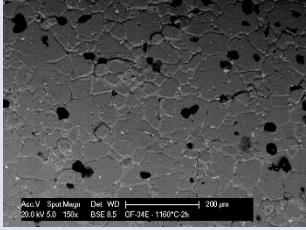
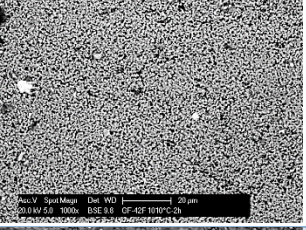
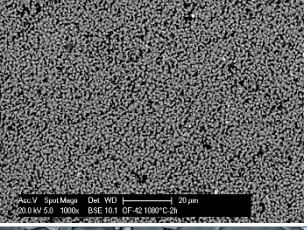
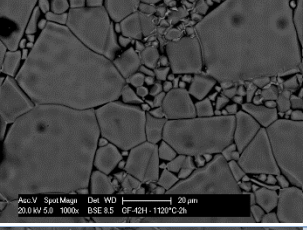
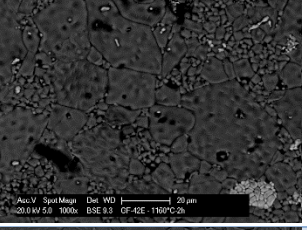
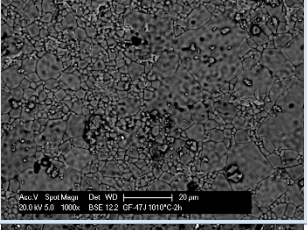
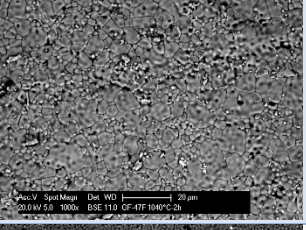
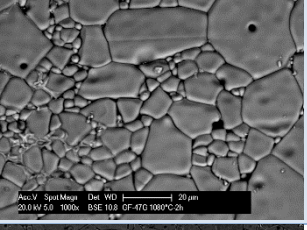
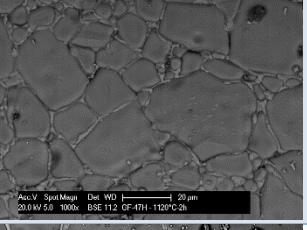
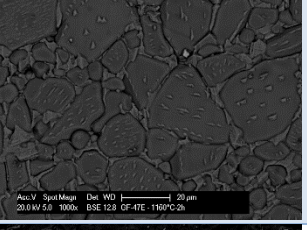
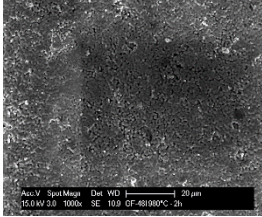
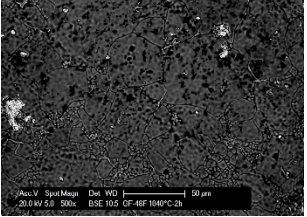
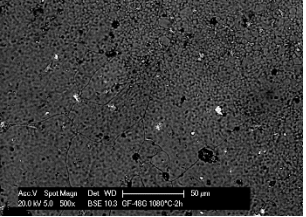
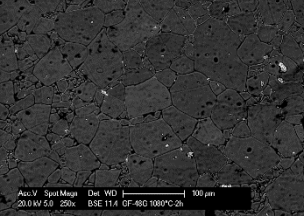
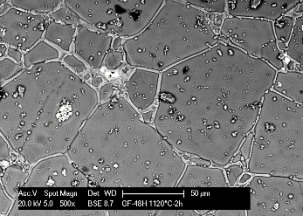
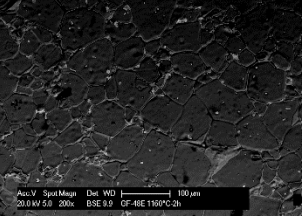
$T_f$ (°C) $Z_{Cu}$	980°C	1010°C	1040°C	1080°C	1120°C	1160°C
0 Cu						
0,08 Cu						
0,14 Cu						
0,20 Cu						

Figure 2.10 – Images MEB (électrons rétrodiffusés) des microstructures pour différentes teneurs en cuivre ( $(Ni_xZn_yCu_z)_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-\delta}O_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) et différentes températures de frittage ( $T_f$ )



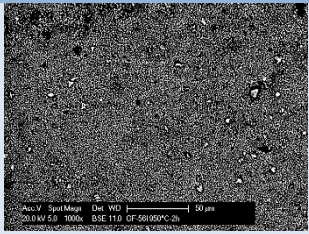
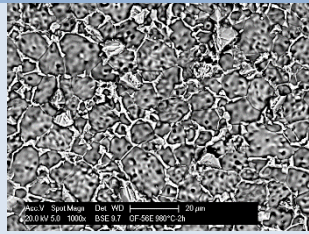
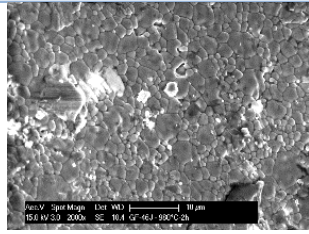
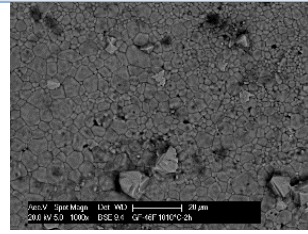
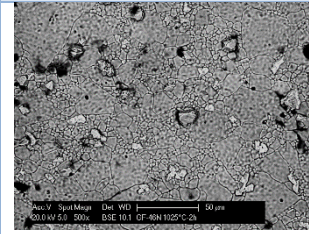
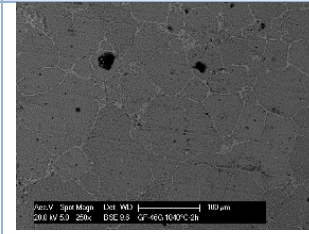
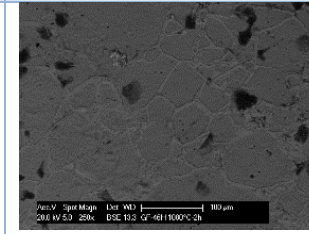
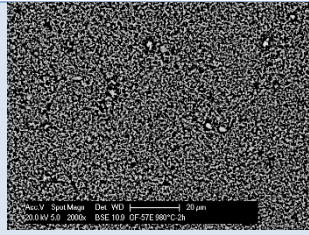
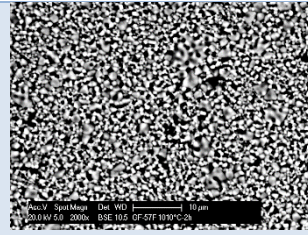
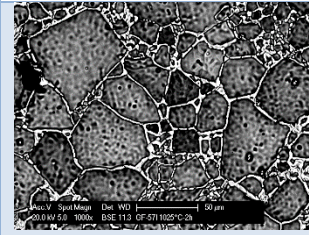
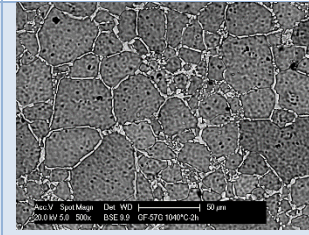
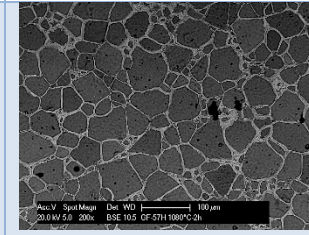
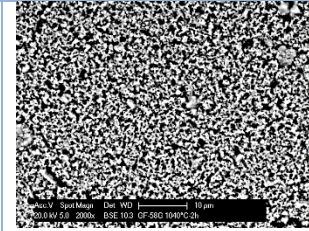
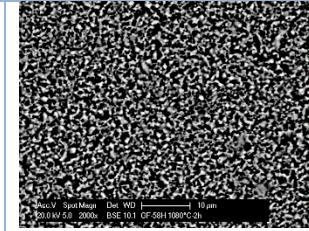
$T_f$ (°C) $p_{Fe}$	950	980	1010	1025	1040	1080
1,75 Fer			-	x	-	-
1,90 Fer	x					
1,98 Fer	x					
2,10 Fer	x	-	-	x		

Figure 2.11 - Images MEB (électrons rétrodiffusés) des microstructures pour les différentes teneurs en fer  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_pO_{4-\gamma}$  et températures de frittage ( $T_f$ )



## 2.3 EFFETS DES DUREES DE BROYAGE

### 2.3.1 Echantillons

L'étude des durées de broyage a été réalisée dans le but de connaître les effets des temps de broyage sur la morphologie de la poudre, les températures de densification et les microstructures obtenues. L'objectif est de déterminer les temps de broyage pour diminuer au maximum la température de frittage tout en ayant des microstructures homogènes. Sur la base des résultats de l'étude précédente, la poudre et les pastilles de composition  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  ont été synthétisées suivant le protocole décrit à la Figure 2.12. Les paramètres étudiés et fixés sont présentés dans le Tableau 2.5. L'étude s'est concentrée sur les durées du premier mélange/broyage et du broyage post-calcination. Les paramètres autres que les temps de broyage ont été fixés arbitrairement ou d'après les données d'autres travaux pour avoir un procédé reproductible et s'affranchir au maximum de variables non contrôlées.

*Tableau 2.5 – Les paramètres fixés ou à fixer des étapes de synthèse par voie céramique*

	<b>Voie solide/céramique</b>
<b>Etape 1</b>	<b>Premier mélange/broyage des précurseurs</b>
Paramètres fixés	Précurseurs Type de broyage : planétaire Bol 250mL et billes en acier (19billes de 10mm et 13 billes de 20mm) Vitesse du broyage : 250 tours.min <sup>-1</sup> Milieu humide : eau distillée Rapport $V_{\text{bille}}/V_{\text{poudre}} = 2,5$ - $m_{\text{bille}}/m_{\text{poudre}} = 3,5$ Séchage de la poudre à l'étuve à 80°C Tamisage à 400µm
Paramètres à fixer	Temps de broyage/mélange
<b>Etape 2</b>	<b>Calcination de la poudre</b>
Paramètres fixés	Calcination à 800°C-2h (200°C.h <sup>-1</sup> ) Atmosphère : air
Paramètres à fixer	-
<b>Etape 3</b>	<b>Broyage post-calcination</b>
Paramètres fixés	Type de broyage : planétaire Bol 250mL et billes en acier (19billes de 10mm et 13 billes de 20mm) Vitesse du broyage : 250 tours.min <sup>-1</sup> Milieu humide : eau distillée Rapport $V_{\text{bille}}/V_{\text{poudre}} = 2,5$ - $m_{\text{bille}}/m_{\text{poudre}} = 3,5$ Séchage de la poudre à l'étuve à 80°C Tamisage à 400µm
Paramètres à fixer	Temps de broyage
<b>Etapes 4 et 5</b>	<b>Mise en forme et frittage</b>
Paramètres fixés	Ajout de 2% de PVA (polyvinylalccol) si besoin et tamisage à 1mm Pressage uni-axial 150MPa Atmosphère : air
Paramètres à fixer	Cycle de frittage (rampe, température, durée du palier)

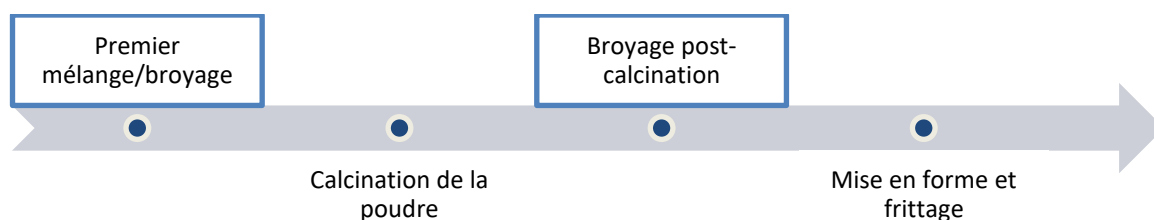


Figure 2.12 – Etapes de réalisation du ferrite par voie solide

Les temps de broyage étudiés pour optimiser le protocole sont mentionnés dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 – Durées de premier broyage et broyage post-calcination étudiées (par broyage planétaire avec un bol en acier)

Lot	Premier mélange/Broyage	Broyage post-calcination
45	0.5h	0; 0,5h ; 2h
46	2h	0; 0,5h ; 2h
49	4h	0; 0,5h ; 2h ; 4h
65	5h	0; 0,5h ; 2h
68	6h	0; 0,5h ; 2h
62	8h	0; 0,5h ; 2h
52	16h	0; 0,5h ; 2h

Nous avons souhaité vérifier les compositions réalisées. Pour cela, nous avons effectué des analyses ICP sur nos pastilles frittées. L'écart par rapport à la stœchiométrie visée ainsi que l'écart-type entre les échantillons ont été regardés (cf. Tableau 2.7).

Tableau 2.7 – Stœchiométries trouvées par ICP et comparaisons avec les stœchiométries visées (calcul en supposant que  $x_{cation} = 2,94 * \frac{nb \text{ mole de cation}}{nb \text{ de mol total de cations}}$ )

Teneur en mol	Eléments cationiques									
	Ni		Zn		Fe		Cu		Co	
objectif (at/formule)	0,30		0,48		1,94		0,20		0,02	
Echantillons	ICP	Err. Rel (%)	ICP	Err. rel (%)	ICP	Err. rel (%)	ICP	Err. rel (%)	ICP	Err. rel (%)
0,5h	0,32	-6%	0,48	0%	1,93	0%	0,19	5%	0,017	17%
2h	0,32	-5%	0,49	-3%	1,92	1%	0,19	4%	0,015	24%
4h	0,32	-7%	0,49	-3%	1,90	2%	0,21	-5%	0,017	16%
5h	0,33	-9%	0,50	-4%	1,90	2%	0,20	-2%	0,017	14%
6h	0,32	-5%	0,50	-4%	1,89	3%	0,22	-10%	0,017	15%
8h	0,31	-5%	0,48	-1%	1,92	1%	0,21	-4%	0,017	17%
16h	0,31	-5%	0,48	1%	1,91	1%	0,22	-12%	0,016	22%
Ecart-type entre échantillons	0,45 %		0,89 %		1,64 %		1,31 %		0,07 %	

Les écarts par rapport à la composition visée restent modestes. L'écart-type entre échantillons est inférieur à 2% ce qui permet de considérer les compositions comme relativement proches de sorte que les effets constatés puissent être attribués seulement au procédé de synthèse.

### 2.3.2 Caractérisations de la poudre

Pour mieux comprendre le rôle de chaque broyage et l'impact des durées de broyage, nous avons regardé l'évolution de la surface spécifique et celle de la répartition granulométrique des poudres en parallèle des études DRX. L'évolution de la surface spécifique du broyage post-calcination en fonction de la durée du premier broyage est présentée à la Figure 2.13. La répartition granulométrique des poudres après la calcination et l'évolution des paramètres d10-d50-d90 de ces poudres en fonction du temps de mélange/broyage initial sont présentées respectivement à la Figure 2.14 et à la Figure 2.15. Enfin, les diffractogrammes après la calcination des poudres en fonction du temps de mélange/broyage initial sont présentés à la Figure 2.16.

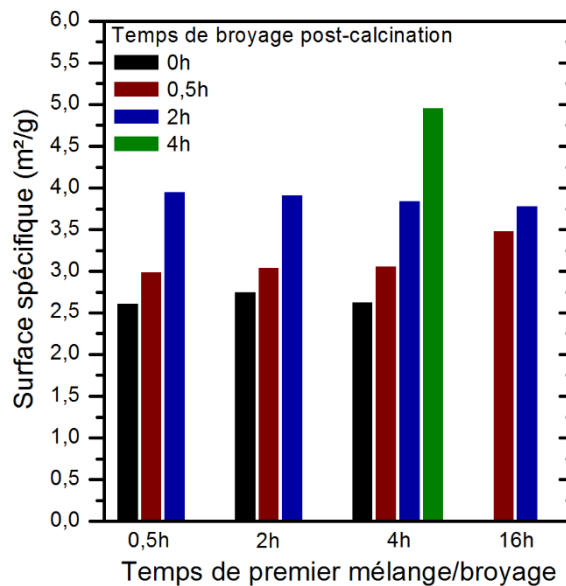


Figure 2.13 - Evolution de la surface spécifique de poudres  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.94}O_{4-\gamma}$  pour différentes durées de broyage post-calcination en fonction de la durée du 1<sup>er</sup> mélange/broyage

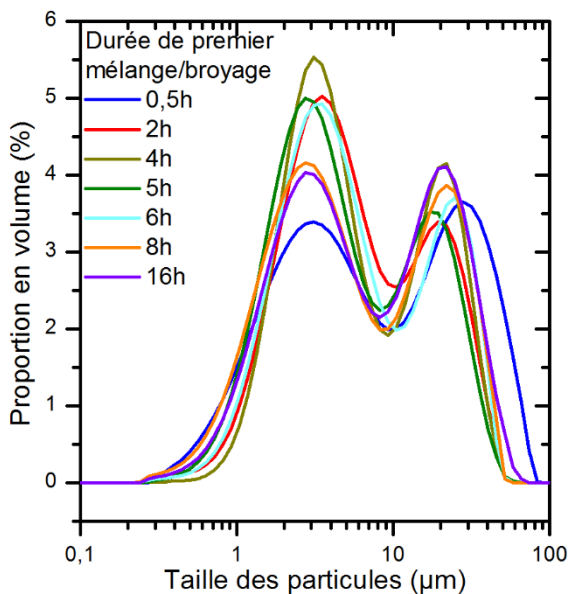


Figure 2.14 - Répartition granulométrique des poudres post-calcination pour différentes durées de premier mélange/broyage

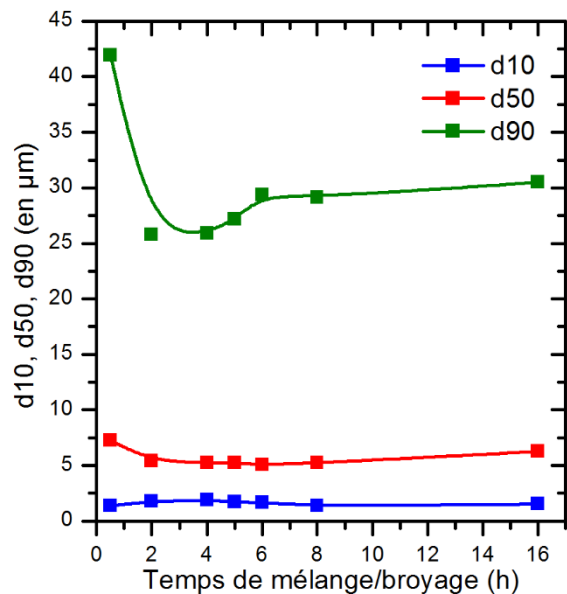
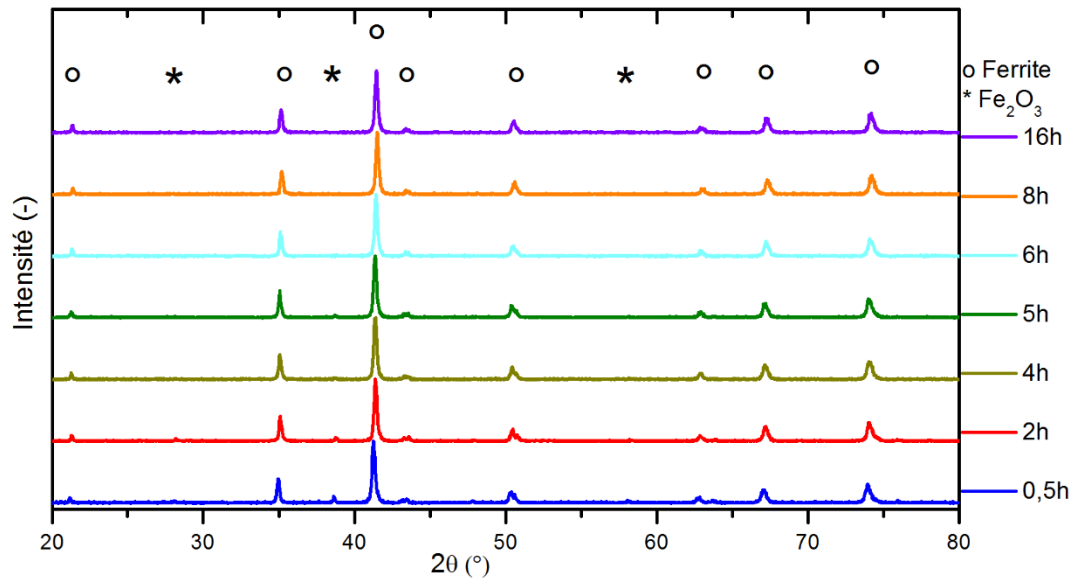


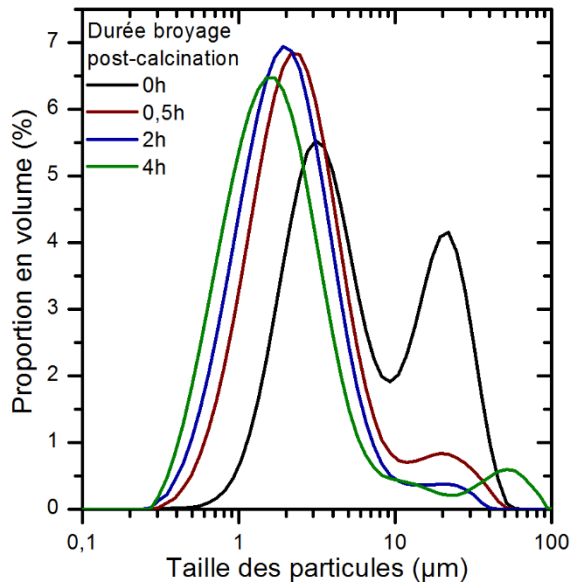
Figure 2.15 - Répartition granulométrique des poudres post-calcination en fonction du temps du premier mélange/broyage



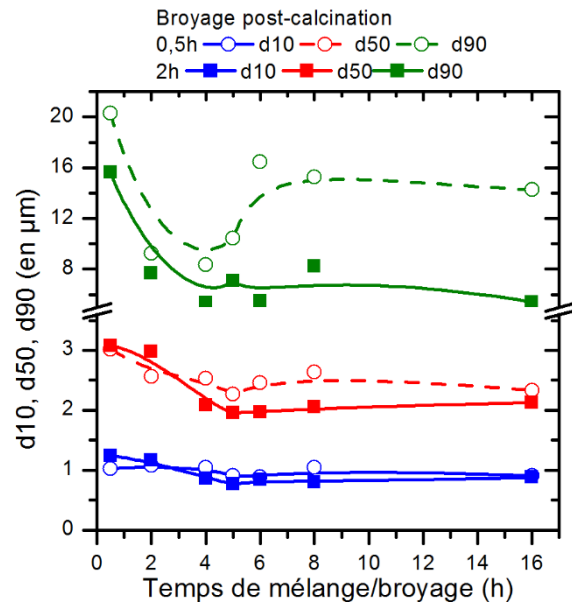
**Figure 2.16** - *Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  pour les différentes durées de premier mélange/broyage ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ )*

La surface spécifique après premier broyage et calcination est relativement constante pour tous les échantillons (cf. Figure 2.13). Malgré cela, la granulométrie de la poudre évolue au cours du broyage. A partir de 2h de broyage, une forte proportion de particules de taille supérieure à  $40\mu\text{m}$  a été éliminée. La granulométrie de la poudre semble indiquer qu'après calcination, deux familles de particules se forment avec une séparation autour de  $10\mu\text{m}$  (cf. Figure 2.14). Jusqu'à 4/6h de broyage initial, la proportion de particules  $<10\mu\text{m}$  semble augmenter et celle au-dessus de  $10\mu\text{m}$  diminuer. Au-delà de 4h de broyage, la proportion de particules supérieures à  $10\mu\text{m}$  augmente et la proportion de particules très fines continue d'augmenter légèrement. Cet effet se reflète aussi sur les  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ . Le  $d_{10}$  augmente en même temps que le  $d_{90}$  diminue pour 2h et 4h puis à partir de 6h,  $d_{10}$  diminue et  $d_{90}$  augmente. Cet effet est sûrement dû à l'agglomération des particules fines suite à un long broyage (cf. Figure 2.15). Le broyage est alors plus caractérisé par l'agglomération qui l'emporte sur la fragmentation. Cela peut être le reflet d'un changement des propriétés mécaniques de la poudre pour des temps de broyage de l'ordre de 6h et au-delà. Par rapport à l'avancée de la formation de la phase il semble nécessaire d'avoir un broyage de 6h ou plus pour former la phase quasiment intégralement dès le chamottage. Le broyage initial ne permet pas de gagner en surface spécifique mais seulement d'obtenir un mélange plus intime favorisant ainsi la diffusion entre les espèces.

Pour étudier l'effet du second broyage, nous avons suivi l'évolution de la répartition granulométrique de la poudre broyée post calcination 0h, 0,5h, 2h ou 4h sur l'échantillon broyé 4h initialement (cf. Figure 2.17). L'évolution des tailles  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  observée pour 0,5h ou 2h de broyage post-calcination est présentée Figure 2.18.



**Figure 2.17 - Répartition granulométrique pour différentes durées de broyage post-calcination sur une composition broyée 4h initialement**



**Figure 2.18 - Evolution de la granulométrie après 0,5h et 2h de broyage post-calcination en fonction du temps du premier broyage**

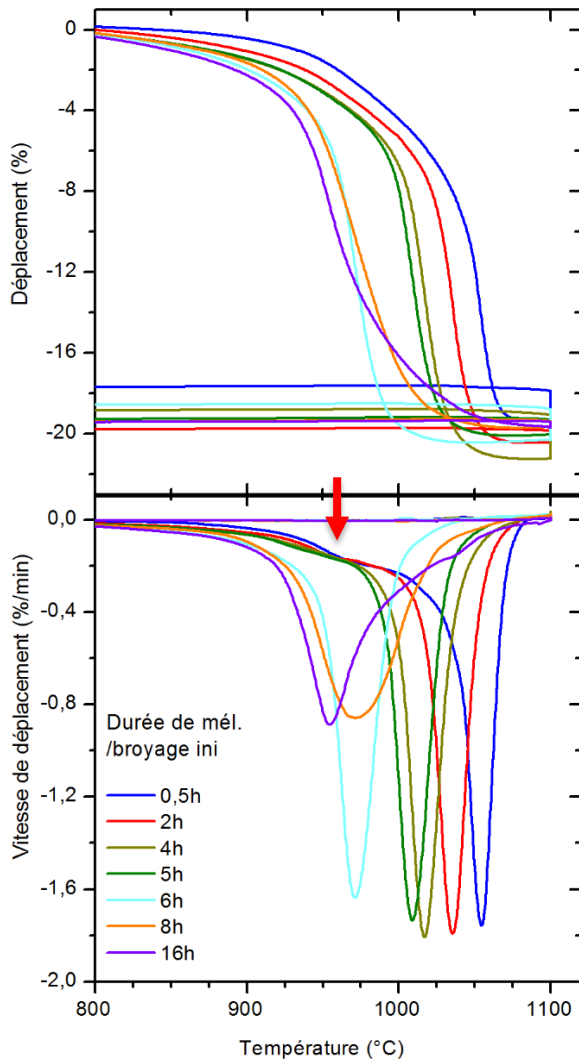
Après calcination, la poudre présente deux populations de particules. Le second broyage permet de réduire assez rapidement la proportion de particules supérieures à  $10\mu\text{m}$ . Il semble y avoir un effet de saturation après 2h de second broyage. Comme pour le premier broyage, les particules fines formées semblent avoir tendance à s'agglomérer. L'évolution de la surface spécifique et des paramètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  pour les différentes durées du second broyage (résultats présentés Figure 2.13 et Figure 2.18) est très semblable. Cette évolution confirme que le traitement thermique à haute température appliqué entre les deux broyages restitue les matériaux dans le même état. De plus, l'énergie de broyage est la même pour tous les échantillons d'où la similarité de comportement observée lors du second broyage.

Après cette étude, nous pouvons déjà noter qu'il est préférable d'avoir une bonne gestion des temps de broyage afin de :

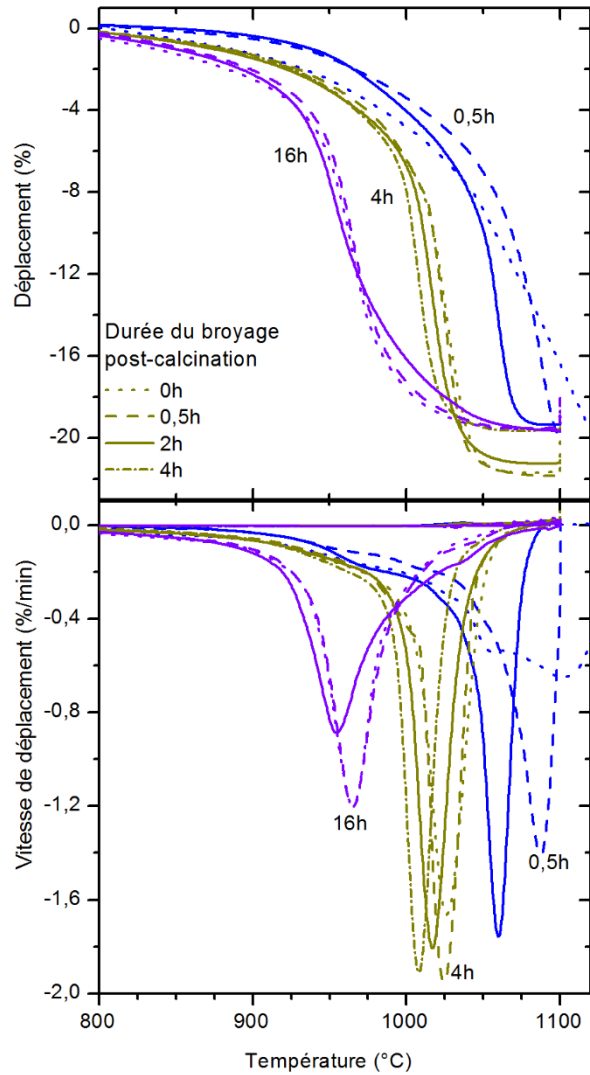
- assurer une réaction complète et la formation du ferrite
- maîtriser la granulométrie des poudres et sa dispersion
- limiter la pollution due au bol de broyage
- limiter l'agglomération des particules

### 2.3.3 Etude de la densification de la poudre

Les poudres synthétisées et caractérisées précédemment montrent des propriétés structurales et granulométriques légèrement différentes. Il est intéressant de voir comment ces changements affectent la densification des poudres. Les Figure 2.19 et Figure 2.20 représentent les résultats de dilatométrie en fonction de la température, pour les différentes durées de premier mélange/broyage (Figure 2.19) et pour différentes durées de broyage post-calcination à durée de premier mélange/broyage fixée (Figure 2.20).

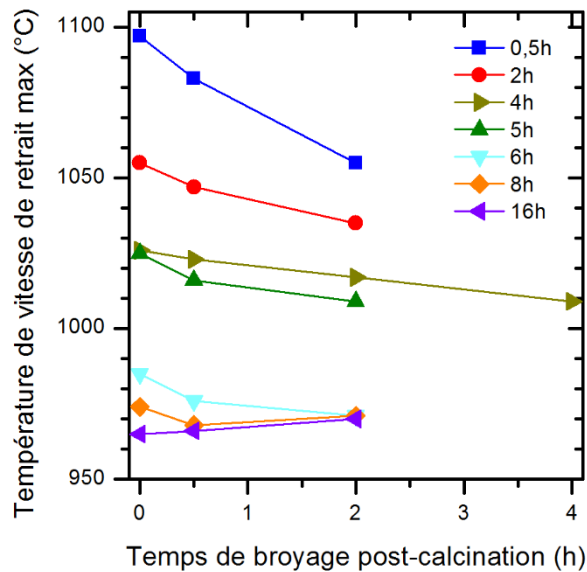


**Figure 2.19 - Evolution du déplacement et de la vitesse de densification pour les différents temps de premier mélange/broyage et 2h de broyage post-calcination**

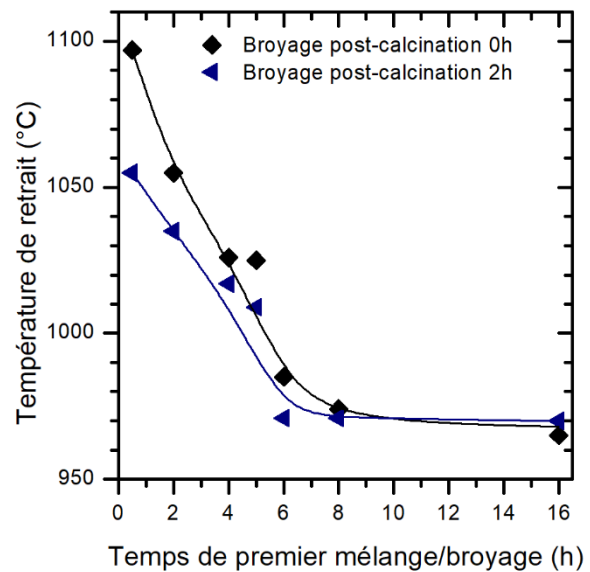


**Figure 2.20 - Evolution du déplacement et de la vitesse de densification pour les différentes durées de broyage post-calcination pour 0,5h, 4h et 16h de premier mélange/broyage**

La Figure 2.19 permet de regarder l'effet du premier mélange/broyage sur la densification. L'allure des courbes de densification jusqu'à 6h de broyage est très similaire. La température à laquelle la densification s'amorce diminue avec l'augmentation du temps de premier mélange/broyage jusqu'à 6h. En revanche, à partir de 6h de broyage initial, la température à laquelle la densification s'amorce tend à stagner. Les courbes peuvent donc être séparées en deux parties de 0 à 5h de broyage et de 6h à 16h. Pour les échantillons de 0 à 5h de mélange/broyage initial + xh de broyage post calcination, la densification semble se dérouler en deux étapes : la première a lieu vers 960°C (indiqué par une flèche rouge) ; la seconde ayant lieu à une température plus élevée, celle-ci étant dépendante du temps de premier mélange/broyage. Plus le mélange initial est long, plus le pic autour de 960°C s'accroît, semblant indiquer que la proportion de grains réagissant aux alentours de 960°C devient de plus en plus importante. Pour les échantillons broyés de 6h à 16h, la densification a lieu en une étape située autour de 960°C.



*Figure 2.21 – Température de vitesse de retrait maximale en fonction des durées de broyage post-calcination pour les différentes durées de premier mélange/broyage*



*Figure 2.22 – Température de vitesse de retrait maximale en fonction des durées de premier mélange/broyage pour 0h et 2h de broyage post-calcination*

La Figure 2.20 permet de voir l'effet du broyage post-calcination sur la densification. A partir de ce type de courbes, la température de vitesse de retrait maximale a été extraite et a été tracée en fonction de la durée de broyage post-calcination sur la Figure 2.21 et en fonction de la durée de premier mélange/broyage sur la Figure 2.22. L'ensemble de ces données montre que le broyage post-calcination permet de gagner quelques degrés sur la température de vitesse de retrait maximale. En comparant ces résultats en fonction de la durée du premier mélange/broyage, nous pouvons noter que :

- Le gain sur la température de densification diminue avec l'augmentation de la durée du premier mélange/broyage. A partir de 6h, nous pouvons considérer qu'il n'y a quasiment plus de variation de cette température quel que soit le temps de broyage post-calcination
- La diminution de la température de densification est principalement due à l'effet du premier mélange/broyage

Ce comportement est plutôt cohérent et peut s'expliquer par deux effets combinés : un effet taille de particules et un effet d'homogénéisation de la composition chimique. La caractérisation de la poudre a montré qu'il n'y avait pas de changement fort de granulométrie à partir de 4h de premier mélange/broyage mais un broyage plus long permet d'avoir un mélange plus intime et moins de produits n'ayant pas réagi. Ces éléments semblent indiquer que le gain, vu sur la température de vitesse de retrait max, lors du premier broyage est plus lié à l'avancement de la formation de la phase qu'à la taille des particules. Par contre, la diminution de la température de vitesse de retrait max en fonction de la durée du second broyage est certainement plus liée à l'élaboration d'une poudre plus réactive avec une plus grande surface spécifique.

La largeur des pics et la vitesse de densification varient d'un temps de broyage à l'autre. L'homogénéité en termes de granulométrie et de composition chimique pourrait être à l'origine de la largeur du pic. Les pics relatifs aux premiers mélanges/broyages compris entre 2h et 5h restent relativement fins. Il reste encore une proportion de particules où la phase n'est pas



entièrement formée. Une petite proportion de particules est prête à réagir à 950°C, pendant que les produits continuent de réagir, en utilisant l'énergie fournie pendant le frittage, pour former la phase souhaitée. Cette phase formée a une surface spécifique faible, entraînant une densification à plus haute température, mais rapide du fait de son homogénéité. Pour les échantillons avec un premier mélange/broyage de 6h ou plus, il n'y a plus qu'un seul pic vers 960°C qui a tendance à devenir assez large. Les effets observés pourraient s'expliquer par l'agglomération des particules fines générant une proportion de particules ayant une surface spécifique plus petite. Ces particules fines agglomérées réagiraient à plus haute température. Il resterait toujours une proportion de particules ne réagissant qu'au-delà de 1000°C qui peut gêner la densification des ferrites à basse température.

La courbe présentant le déplacement en fonction de la température montre un phénomène de dé-densification pour certains échantillons. Ce phénomène aurait pu être attribué à l'oxydation du fer issu du bol de broyage mais l'analyse ATG ne montre pas un gain en masse significatif. Nous écarterons donc cette hypothèse. L'autre explication est la coalescence de porosité intragranulaire [107], [108].

Cette étude nous a donc permis de montrer la cohérence entre les caractéristiques structurales des poudres et les phénomènes observés lors de la densification. La densification semble être assez similaire malgré des temps de premier mélange différents.

### 2.3.4 Densités et microstructures

Nous avons voulu étudier la densification des poudres en regardant l'évolution de la densité des pastilles frittées dans un four à moufle en fonction de la température de frittage pour les différents temps de premier mélange (cf. Figure 2.23). Les poudres ont toutes été broyées 2h post-calcination

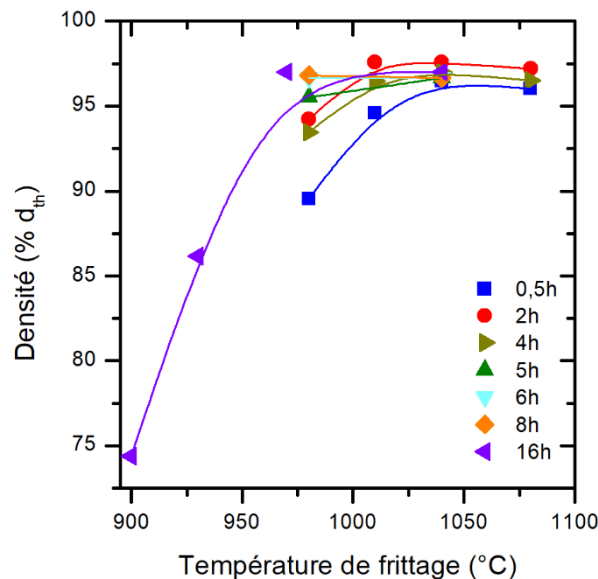


Figure 2.23 – Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage (palier de 2h) des ferrites  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.94}O_{4-\gamma}$  mélangés le nombre d'heures indiqué et broyés post-calcination 2h



L'évolution de la densité est similaire pour les différents temps de broyage. Plus le premier mélange/broyage est long, plus la densité maximale possible est atteinte à basse température. Cette évolution est conforme aux effets vus sur les courbes de dilatométrie (Figure 2.19). Nous noterons que la température pour laquelle la densité maximale est atteinte lors du frittage est légèrement plus basse que la température du pic de vitesse de retrait déterminée sur la même poudre à partir des courbes de dilatométrie. Cette différence provient du fait que le frittage comprend un palier à la température maximale qui contribue à densifier le matériau. La densité diminue à haute température certainement à cause du phénomène de dé-densification observé sur les courbes de dilatométrie. A haute température, la densité est similaire pour tous les échantillons et sature pour une valeur de  $97\pm 2\%$ .

L'évolution de la microstructure des pastilles sur l'échantillon broyé 2h est présentée à la Figure 2.24. Les caractéristiques issues des micrographies sont présentées dans le Tableau 2.8.

**Tableau 2.8 – Caractéristiques des pastilles de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  élaborées à partir de la poudre broyée 2h+2h**

$T_f$ (°C)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	d/d <sub>th</sub> (%)	Microstructure	Diamètre moyen des grains (µm)	Phase riche en cuivre ?
980	5,04	94,2%	bimodale (5µm + 1-2µm)	2,6	
1010	5,22	97,6%	bimodale (9µm + 2-3µm)	3,3	Précipités
1025	5,21	97,4%	bimodale (25-30µm + 2-7µm)	9,50	Précipités
1040	5,22	97,6%	bimodale (100µm + 30-40µm)	50	Joints de grains
1080	5,20	97,2%	bimodale (100µm + 30-40µm)	53,1	Joints de grains

Le passage de 94% à 97% de la densité théorique se fait rapidement entre 980°C et 1010°C. L'augmentation du diamètre moyen des grains est limitée mais nous notons une proportion plus importante de grains supérieurs à la taille monodomaine. A partir de 1025°C, une microstructure bimodale très marquée apparaît avec du grossissement anormal de grains. Le contraste à l'intérieur des grains n'est pas uniforme, reflétant une inhomogénéité de composition chimique sans doute due à la diffusion du cuivre vers les joints de grains. Quelques précipités riches en cuivre sont observables. A 1040°C, une phase riche en cuivre est présente aux joints de grains et les grains semblent présenter une composition chimique plus uniforme. Au-delà, l'épaisseur de la phase riche en cuivre augmente et la taille moyenne des grains diminue. La stabilité de la phase spinelle et la diffusion du cuivre seront traitées dans la partie 2.5.

Le pic de densification pour cette composition se trouve proche de 1040°C. C'est à cette température que la phase riche en cuivre apparaît aux joints de grains. Nous pouvons penser que le pic de densification observé est lié à un mécanisme de densification en phase liquide, suite à la ségrégation du cuivre.

Les microstructures évoluent de manière similaire avec l'augmentation de la température de frittage pour les différentes durées de premier mélange/broyage. Les températures de chaque transition ont tendance à diminuer avec l'augmentation du temps de premier mélange.

Nous avons comparé les microstructures observées à 980°C pour les différents temps de premier mélange/broyage. Les microstructures et les données sont présentées à la Figure 2.25 et dans le Tableau 2.9.

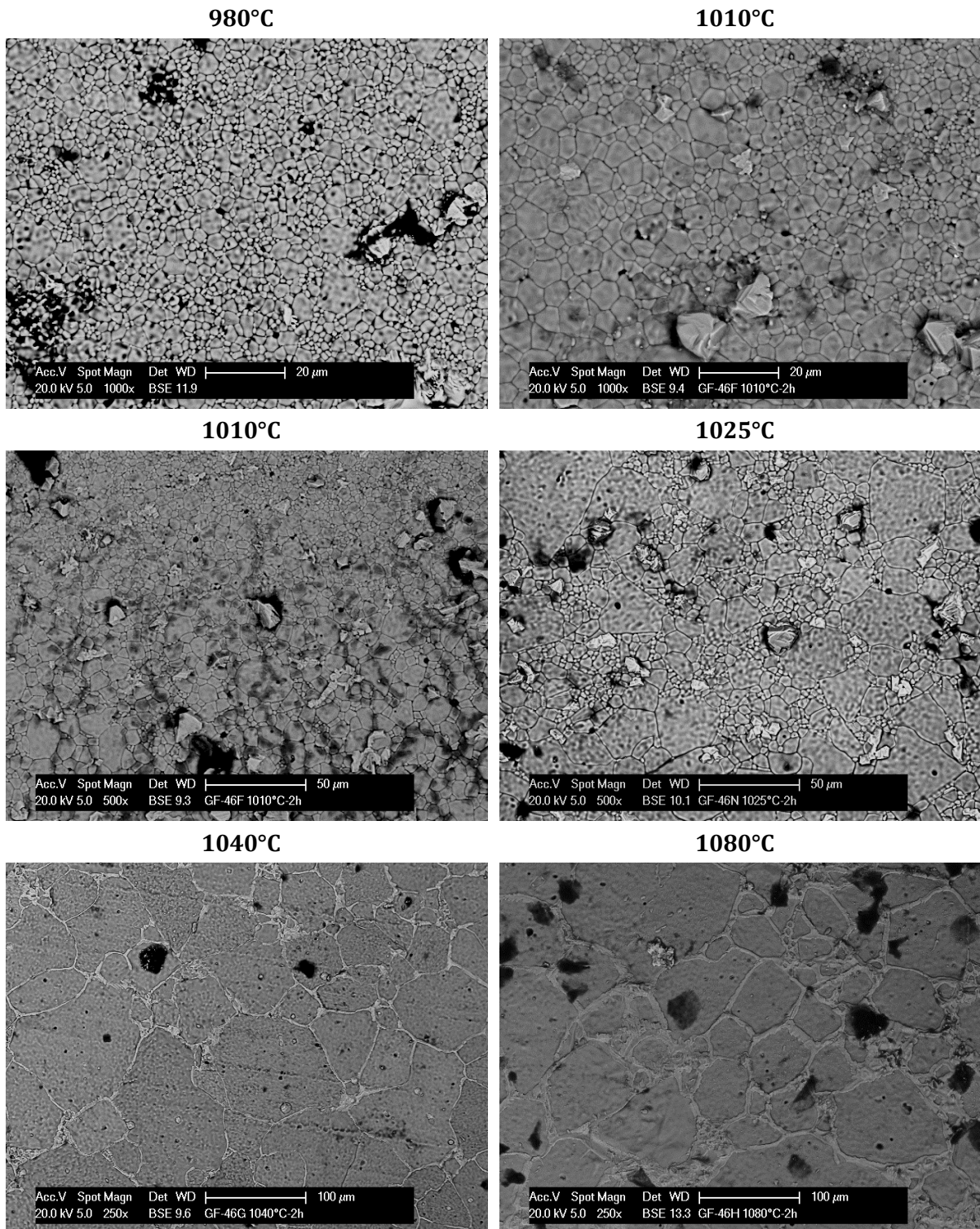
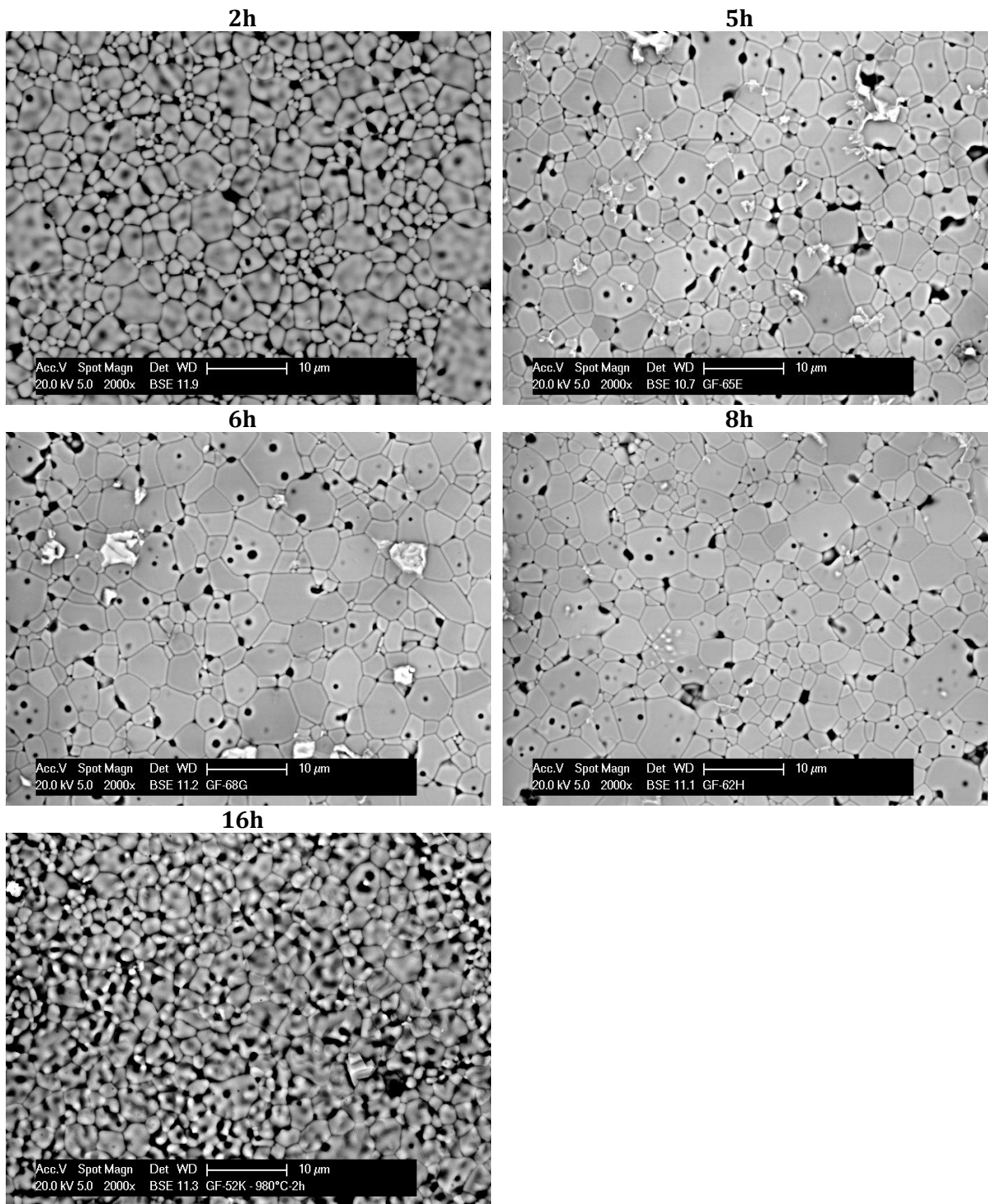


Figure 2.24 - Images MEB par électrons rétrodiffusés des microstructures des pastilles de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  élaborées à partir de la poudre broyée 2h+2h et frittées à différentes températures





**Figure 2.25 - Images MEB par électrons rétrodiffusés des microstructures des pastilles de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  frittées à 980°C et élaborées à partir de poudres broyées initialement entre 2h et 16h**

Globalement, il semble que plus le broyage est long, plus la densité atteinte à basse température est importante et plus la taille moyenne des grains augmente. Ces résultats semblent relativement cohérents avec le comportement observé en dilatométrie. Les poudres mélangées initialement 6h ou plus densifient plus aisément à basse température.

**Tableau 2.9 - Densités, microstructures et tailles moyennes de grains des pastilles  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  frittées à 980°C et élaborées à partir de poudres broyées initialement entre 0,5h et 16h**

Temps de premier mélange/broyage	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	d/d <sub>th</sub> (%)	Microstructure	Diamètre moyen des grains (µm)
<b>0,5h</b>	4,79	89,5%	<3µm	-
<b>2h</b>	5,04	94,2%	bimodale (5µm + 1-2µm)	2,6
<b>4h</b>	5,00	93,5%	<3µm	2,2
<b>5h</b>	5,11	95,5%	bimodale (10µm + <3µm)	2,9
<b>6h</b>	5,08	95,0%	bimodale (10µm + <3µm)	2,6
<b>8h</b>	5,17	96,6%	bimodale (10µm + <3µm)	3,1
<b>16h</b>	5,07	94,8%	Entre 1 et 5µm	2,4

### 2.3.5 Conclusions sur l'effet du broyage

L'effet du temps de broyage est important sur la densification et la microstructure des pastilles. Les modifications observées sont corrélées aux caractéristiques structurales de la poudre. Le premier broyage permet d'obtenir un mélange plus intime entraînant une diminution de la température de frittage (pouvant permettre de mieux gérer la microstructure). L'effet du second broyage est moins marqué bien qu'il conduise à augmenter la surface spécifique permettant de diminuer la température de frittage. Il est primordial de combiner ces broyages pour obtenir une bonne homogénéité chimique et granulométrique. Il a aussi été noté qu'il y avait un effet de saturation pour les deux étapes de broyage avec l'agglomération de la poudre.

En parallèle, l'évolution des microstructures avec la température de frittage est très importante : lorsque la température augmente, des petits grains sont remplacés par des gros grains avec ensuite un grossissement anormal de grains et une phase riche en cuivre aux joints de grains. Un mélange plus intime par un broyage plus long permettrait d'avoir des densités élevées à plus basse température et de limiter ainsi le grossissement des grains.

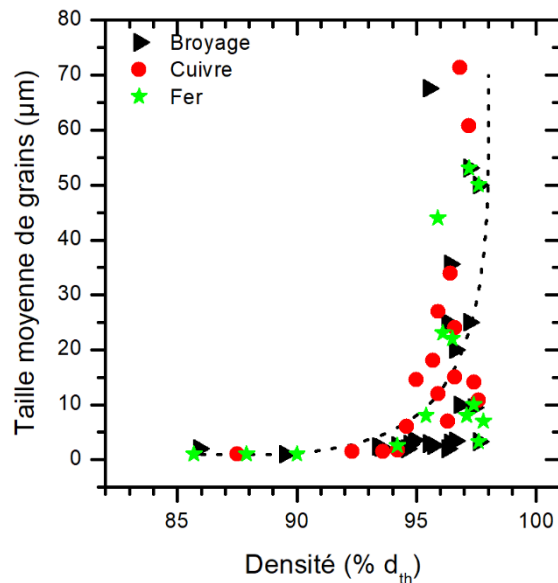
L'objectif ici n'est pas tant l'optimisation du procédé mais la mise en lumière des paramètres pertinents et la détermination des conditions de production d'un ferrite de qualité. D'autres paramètres que ceux retenus auraient peut-être permis de voir plus de changements de tailles de particules pour arriver à élaborer des pastilles très denses et avec des petits grains. Il serait intéressant de voir si les axes suivants, en conservant un broyage mécanique, peuvent permettre d'améliorer les caractéristiques structurales :

- (i) Travailler sur un broyage plus énergétique pour mieux réduire la taille des particules
- (ii) Modifier les granulométries/surfaces spécifiques des oxydes précurseurs pour avoir des particules beaucoup plus fines dès le départ
- (iii) Travailler avec un autre agent de broyage que l'eau

De plus, être capable de diminuer la température de frittage irait plutôt dans le bon sens vis-à-vis des applications par co-frittage et permettrait d'obtenir un meilleur contrôle de la microstructure.

## 2.4 DENSIFICATION

Nous avons tracé pour l'ensemble des expériences réalisées la taille moyenne de grains estimée des échantillons en fonction de leur densité, Figure 2.26.



*Figure 2.26 - Evolution de la taille de grains en fonction de la densité pour des ferrites NiZnCu*

Cette figure montre qu'il y a une transition autour de 95% de la densité théorique pour laquelle une augmentation de la densification s'accompagne d'un grossissement important des grains. Cette figure montre aussi qu'il n'a pas été possible de dépasser 98% de la densité théorique même avec du grossissement de grains. Il apparaît difficile de réaliser des ferrites bien densifiés avec des petits grains. La vitesse de densification est plus rapide que la cinétique de grossissement des grains jusqu'à environ 95% de la densité théorique puis la tendance semble s'inverser ensuite. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés par Barba et al. [94].

Nous avons ensuite tracé les mêmes courbes en différenciant les teneurs en fer et en cuivre, Figure 2.27. Nous pouvons voir que plus la teneur en fer est faible ou plus la teneur en cuivre est importante, plus il est possible d'atteindre des densités élevées sans grossissement des grains. Avec des teneurs fortes en fer ou faibles en cuivre, il est difficile d'atteindre des densités supérieures à 95% de la densité théorique sans avoir de grossissement de grains.

La teneur en fer est donc un paramètre très sensible de la densification. Le passage de  $p=1,98$  à  $p=1,95$  permet de se retrouver dans des conditions de microstructures plus favorables vis-à-vis de la littérature. Pour  $p=1,90$ , les résultats sont très proches de  $p=1,95$ . En revanche pour  $p=1,75$ , il n'apparaît pas de grossissement de grains aussi important dans la gamme de températures testée.

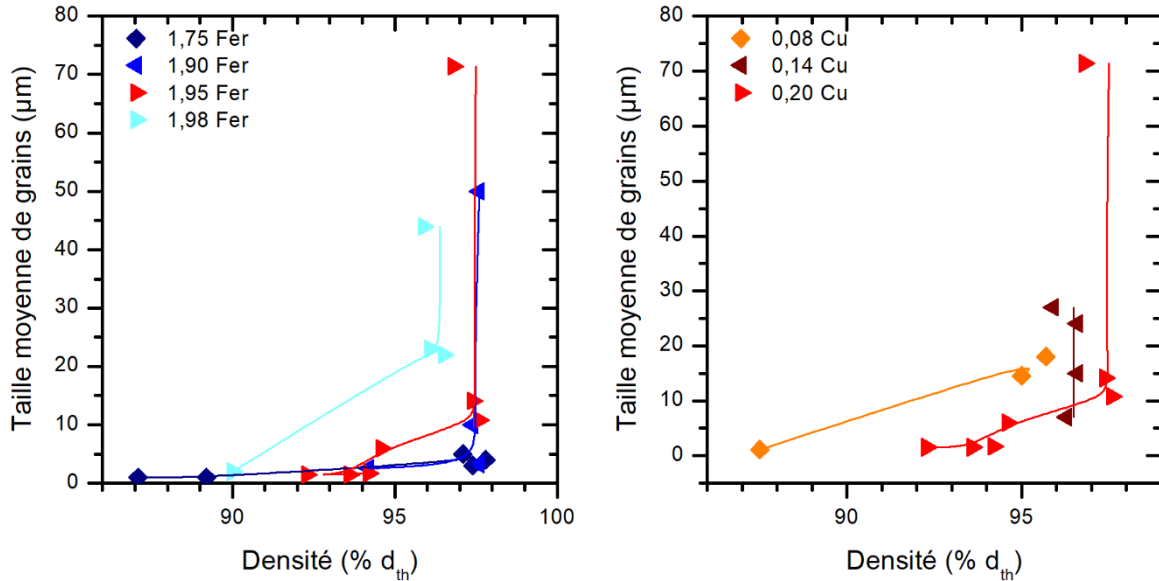
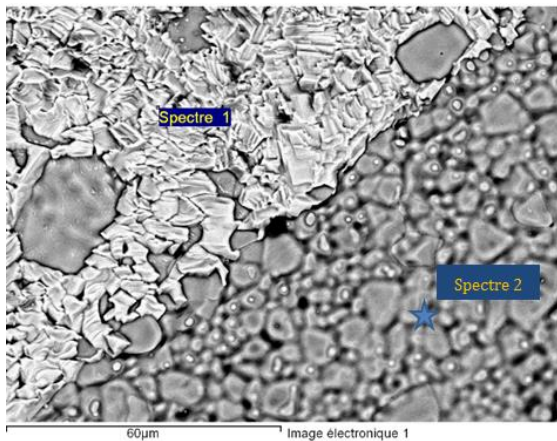


Figure 2.27 - Evolution de la taille de grains en fonction de la densité pour différentes teneurs (A) en fer ( $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$ ) et (B) en cuivre ( $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ))

## 2.5 STABILITE DE LA PHASE SPINELLE

L'observation des microstructures par électrons rétrodiffusés des pastilles frittées à haute température a fait apparaître des zones plus claires sur les pastilles. Nous avons fait une analyse EDX comparative de cette zone claire et des grains. Les résultats sont présentés à la Figure 2.28.



	Spectre 1 Zone claire		Spectre 2 Ferrite	
	% Masse	% Atomique	% Masse	% Atomique
C K	10,02	25,49	8,55	25,52
O K	21,69	41,41	11,10	24,89
Fe K	3,83	2,10	52,23	33,55
Ni K	0,73	0,38	8,31	5,08
Cu K	62,55	30,07	5,63	3,18
Zn K	1,17	0,55	14,17	7,78

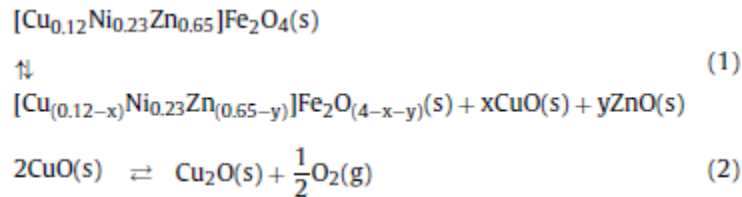
Figure 2.28 - Analyse EDX de la phase plus claire (image et analyse semi-quantitative)

L'analyse semi-quantitative permet de montrer les différences de compositions entre le grain et la phase claire. La phase claire présente une teneur en cuivre très élevée (presque 10 fois plus élevée que dans le grain). La présence de fer, nickel et zinc est très limitée et est sans doute liée à la poire d'interaction du faisceau d'électrons dans le matériau. La phase claire est donc une phase très riche en cuivre.

Sakelarri et al. ont observé ce type de défaut microstructural. Ils ont mis en évidence des zones où apparaissent de la ségrégation et des changements de composition. Des analyses MET (Microscopie Electronique en Transmission ou TEM en anglais) et EDS (Spectroscopie à rayons X



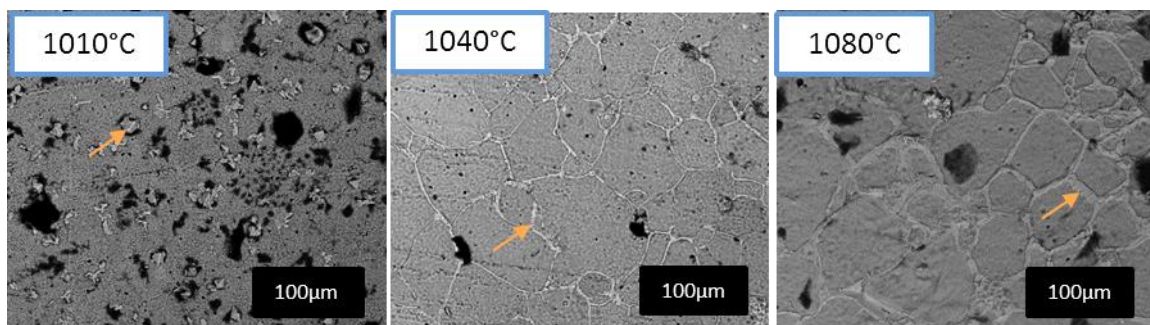
à dispersion d'énergie) leur ont permis de déterminer qu'il s'agissait de phases enrichies en cuivre. Ce défaut n'est présent que lorsque la température de frittage utilisée est au-dessus de l'optimum. Certains auteurs se sont attachés à identifier cette phase et/ou en comprendre l'origine [70], [109]–[113]. Le mécanisme proposé est en deux étapes et il est relié à la pression partielle d'oxygène dans les pores (cf. Figure 2.29). En augmentant la température de frittage, des porosités fermées avec absence d'oxygène se formeraient. Le ferrite se réduirait localement et entraînerait la précipitation de CuO (et ZnO) selon la réaction (1). Dans un deuxième temps, le CuO instable à haute température se décomposerait à son tour en Cu<sub>2</sub>O selon la réaction (2).



**Figure 2.29 – Mécanisme proposé par Barba et al. pour expliquer l'apparition des précipités de CuO et ZnO dans un ferrite  $\text{Cu}_{0,12}\text{Ni}_{0,23}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [111], [112]**

Le CuO et Cu<sub>2</sub>O forment un eutectique à 1075°C sous air et à plus basse température si la pression partielle d'oxygène diminue. La présence des deux espèces pourrait donc conduire à la formation de l'eutectique et entraîner un frittage en phase liquide.

La phase riche en cuivre a été retrouvée sous différents aspects suivant la température de frittage. Au départ, il s'agit de petits cristaux qui ont tendance à se situer aux joints de grains puis la quantité augmente jusqu'à former comme une phase liquide (cf. Figure 2.30). Le mécanisme proposé serait tout à fait compatible avec l'évolution d'aspect observée sur la phase riche en cuivre.



**Figure 2.30 – Images obtenues par MEB (électrons rétrodiffusés) montrant l'évolution de la phase riche en cuivre (exemple par des flèches orange)**

Plusieurs paramètres de procédés comme : la composition chimique initiale, la densité à cru, la température de frittage, l'atmosphère de frittage et la vitesse de refroidissement, peuvent modifier le type de porosité (et la répartition porosité ouverte/fermée) et la pression partielle d'oxygène qui influencent l'apparition de cette phase.

En reprenant les micrographies effectuées sur les différentes teneurs en cuivre et en fer, nous avons pu observer qu'une augmentation de concentration en cuivre ou une diminution de la teneur en fer favorise l'apparition de la phase riche en cuivre à basse température. Ces changements de composition facilitent la densification à basse température. Nous pouvons donc

considérer que la présence de porosités fermées et pauvres en oxygène apparaît à plus basse température, favorisant alors la présence de précipités riches en cuivre à basse température ce qui aurait un rôle important sur le frittage.

Dans les publications, les mesures des propriétés magnétiques des microstructures présentant ces défauts semblent dégradées. Nous reviendrons sur ces effets dans le chapitre 3 mais cette étude permet de confirmer la nécessité de travailler dans une gamme de températures précise pour avoir une microstructure optimale.

## 2.6 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse de poudre par la voie solide classique. Nous avons pu étudier les effets des durées de broyage et regarder l'impact de la modification des teneurs en fer et en cuivre. Nous avons généré de nombreux échantillons avec des microstructures très variables. Nous avons pu mettre en évidence que c'est la durée du premier mélange/broyage qui est primordiale pour générer des microstructures proches de celles visées d'après l'état de l'art du chapitre 1. L'ensemble des résultats permet de définir les paramètres procédés importants, Tableau 2.10.

*Tableau 2.10 – Paramètres de synthèse retenus pour la voie céramique*

Voie solide/céramique	
<b>Etape 1</b>	<b>Premier mélange/broyage des précurseurs</b>
Paramètres fixés	Précurseurs Type de broyage : planétaire Bol 250mL et billes en acier (19billes de 10mm et 13 billes de 20mm) Rapport $V_{bille}/V_{poudre} = 2,5$ - $m_{bille}/m_{poudre} = 3,5$ Temps de broyage >6h Vitesse du broyage : 250 tours.min <sup>-1</sup> Milieu humide : eau distillée Séchage de la poudre à l'étuve à 80°C une nuit Tamisage à 400µm
<b>Etape 2</b>	<b>Calcination de la poudre</b>
Paramètres fixés	Calcination à 800°C-2h (200°C.h <sup>-1</sup> ) Atmosphère : air
<b>Etape 3</b>	<b>Broyage post-calcination</b>
Paramètres fixés	Type de broyage : planétaire Bol 250mL et billes en acier (19billes de 10mm et 13 billes de 20mm) Rapport $V_{bille}/V_{poudre} = 2,5$ - $m_{bille}/m_{poudre} = 3,5$ Temps de broyage : 2h Vitesse du broyage : 250 tours.min <sup>-1</sup> Milieu humide : eau distillée Séchage de la poudre à l'étuve à 80°C Tamisage à 400µm
<b>Etapes 4 et 5</b>	<b>Mise en forme et frittage</b>
Paramètres fixés	Ajout de 2% de PVA (polyvinylalcol) si besoin et tamisage à 1mm Pressage uni-axial 150MPa Atmosphère : air Cycle de frittage : 300°C-2h (60°C.h <sup>-1</sup> ) puis 980°C-2h (200°C.h <sup>-1</sup> ) (d'après nos essais)



Dans le chapitre 3, nous allons étudier les propriétés magnétiques de ces échantillons et essayer de comprendre les mécanismes opérants en fonction des différentes microstructures obtenues.

# **CHAPITRE 3**

## **ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES FERRITES SYNTHETISES PAR VOIE CERAMIQUE**

---

**TABLE DES MATIERES**

---

3	Etude des propriétés magnétiques des ferrites synthétisés par voie céramique.....	87
3.1	Effets de la teneur en cuivre .....	87
3.1.1	Aimantation.....	87
3.1.2	Perméabilité complexe .....	88
3.1.3	Champ coercitif.....	95
3.1.4	Pertes Magnétiques.....	96
3.1.5	Conclusions .....	98
3.2	Effets de la teneur en fer .....	100
3.2.1	Aimantation à saturation.....	100
3.2.2	Perméabilité complexe .....	101
3.2.3	Champ Coercitif.....	104
3.2.4	Pertes magnétiques .....	104
3.2.5	Conclusions .....	106
3.3	Etude des durées de broyages .....	108
3.3.1	Aimantation.....	108
3.3.2	Perméabilité.....	109
3.3.3	Champ coercitif.....	114
3.3.4	Pertes magnétiques .....	115
3.3.5	Conclusions .....	117
3.4	Conclusions.....	120

### 3 ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES FERRITES SYNTHETISES PAR VOIE CERAMIQUE

*Nous avons pu étudier précédemment l'impact des teneurs en fer et en cuivre et du protocole de synthèse céramique sur les paramètres structuraux des poudres et des frittés (densité, taille moyenne de grains, granulométrie, surface spécifique). Des tores avec des microstructures et des densités différentes ont été élaborés. Ce chapitre va s'attacher à la mesure et la corrélation des propriétés magnétiques aux éléments structuraux. Nous avons choisi de regarder l'aimantation spontanée, la perméabilité complexe, le champ coercitif et les pertes magnétiques. Nous nous intéressons ici aux effets respectifs de chaque variation. Les techniques de caractérisations magnétiques sont présentées dans l'annexe A.*

#### 3.1 EFFETS DE LA TENEUR EN CUIVRE

L'effet de la teneur en cuivre a été étudié pour des compositions du type  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-6}\text{O}_{4-\gamma}$  avec  $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$  et  $z$  qui vaut 0 ; 0,075 ; 0,14 ; 0,20.

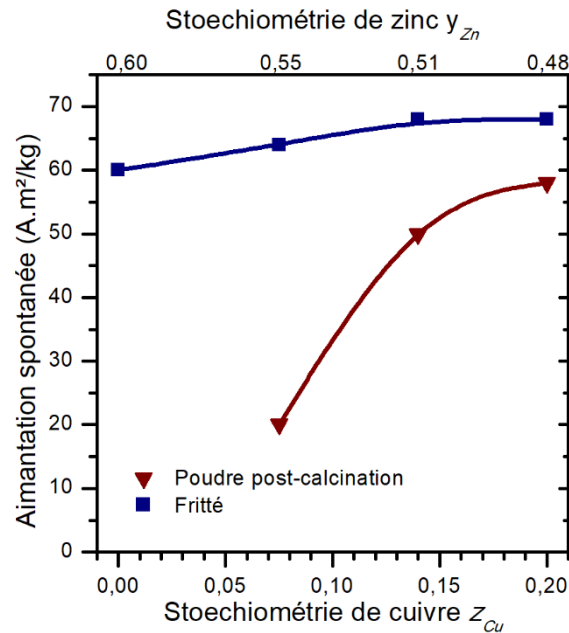
Dans ces conditions, la teneur en zinc est ajustée selon la relation  $y=(1-z)/1,64$ , pour les quatre échantillons la fraction molaire de zinc  $y$  vaut 0,60 ; 0,55 ; 0,51 ; 0,48. Cette poudre a été synthétisée en bol zircone et le protocole est assimilable à un broyage 2h+2h en bol acier.

##### 3.1.1 Aimantation

Les valeurs d'aimantation spontanée issues des mesures d'aimantation réalisées sur un magnétomètre à extraction BS1 sont présentées à la Figure 3.1, pour la poudre post-calcination et les frittés pour différentes teneurs en cuivre. Nous observons une augmentation de l'aimantation sur la poudre post-calcination en fonction du taux de cuivre. Ce résultat est en accord avec le rôle du cuivre qui permet de favoriser la formation de la phase spinelle à plus basse température.

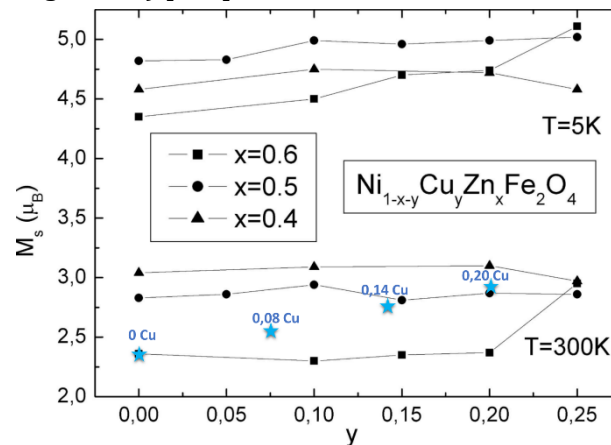
L'aimantation spontanée sur les échantillons frittés augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre. L'augmentation du taux de cuivre s'accompagne, dans la série étudiée, d'une diminution des teneurs en zinc et en nickel. D'après les sites préférentiels de chaque cation, des ions  $\text{Fe}^{3+}$  devraient se placer sur les sites tétraédriques A en remplacement du zinc, faisant augmenter l'aimantation du réseau tétraédrique. L'aimantation dans les ferrites est classiquement égale à l'aimantation du réseau octaédrique B – l'aimantation du réseau tétraédrique A si l'interaction AB prédomine. Nous aurions donc dû observer une diminution de l'aimantation spontanée avec l'augmentation de la teneur en cuivre substitué au nickel et au zinc. Nous observons le contraire. Cette variation est cependant logique puisque pour de faibles taux de cuivre, les teneurs en zinc des échantillons sont supérieures à 0,5mol c'est-à-dire dans une configuration où l'interaction A-B n'est plus prépondérante et les interactions de type B-B dominant (cf. Chapitre 1 partie 1.2.2) [11]. En conséquence la température de Curie diminue ainsi que l'anisotropie magnéto-cristalline

à température ambiante. Ces éléments expliquent pourquoi les valeurs d'aimantation spontanée à faibles teneurs en cuivre sont inférieures à celles à hautes teneurs en cuivre pour cette série d'échantillons.



**Figure 3.1 - Evolution de l'aimantation spontanée à 20°C en fonction de la teneur en cuivre de  $(Ni_xZn_yCu_z)_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-\delta}O_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) sur la poudre post-calcination (800°C-2h) et des pastilles frittées**

Cette augmentation est en parfait accord avec les mesures d'aimantation à saturation réalisées par Mürbe et Töpfer (cf. Figure 3.2) [114].



**Figure 3.2 - Evolution théorique de l'aimantation spontanée dans nos échantillons (représentée par des étoiles bleues) vis-à-vis des résultats obtenus pour les échantillons réalisés dans l'étude de Mürbe et Töpfer [114]**

### 3.1.2 Perméabilité complexe

Les mesures de perméabilité en fréquence ont été réalisées pour les différentes teneurs en cuivre et plusieurs températures de frittage comprises entre 965 et 1220 °C. Les courbes sont présentées à la Figure 3.3. Les courbes de perméabilité statique (partie réelle  $\mu'$ ) présentent généralement un plateau entre 10 kHz et 10 MHz et peuvent être décrites par un seul mécanisme de relaxation. Toutefois, pour des températures de frittage élevées, la perméabilité à basses fréquences est plus

élevée que celle à 1 MHz et le plateau disparaît. Dans ce cas, nous distinguerons les perméabilités mesurées à 10 kHz et à 1 MHz. Ces valeurs de perméabilité évoluent par paliers avec la température de frittage. Par exemple, pour une teneur en Cu de 0,2, la perméabilité statique (10 kHz) est constante (150) entre 965 et 1010°C, puis atteint un nouveau palier à 200 entre 1025 et 1040°C. Après cette marche, la perméabilité augmente à partir de 1080°C et dépasse 200 avec une disparition du plateau (cf. Figure 3.3). Ces résultats sont à nouveau en très bon accord avec les courbes de perméabilité mesurées par Mürbe et Töpfer sur des échantillons frittés à 1100°C [114]. Cette marche sur la perméabilité se retrouve pour une teneur de 0,14 puis s'estompe pour des teneurs inférieures en cuivre. Enfin, la valeur élevée de perméabilité mesurée pour l'échantillon dense sans Cu est liée à la forte teneur en Zn (0,61) qui conduit à la diminution de la température de Curie.

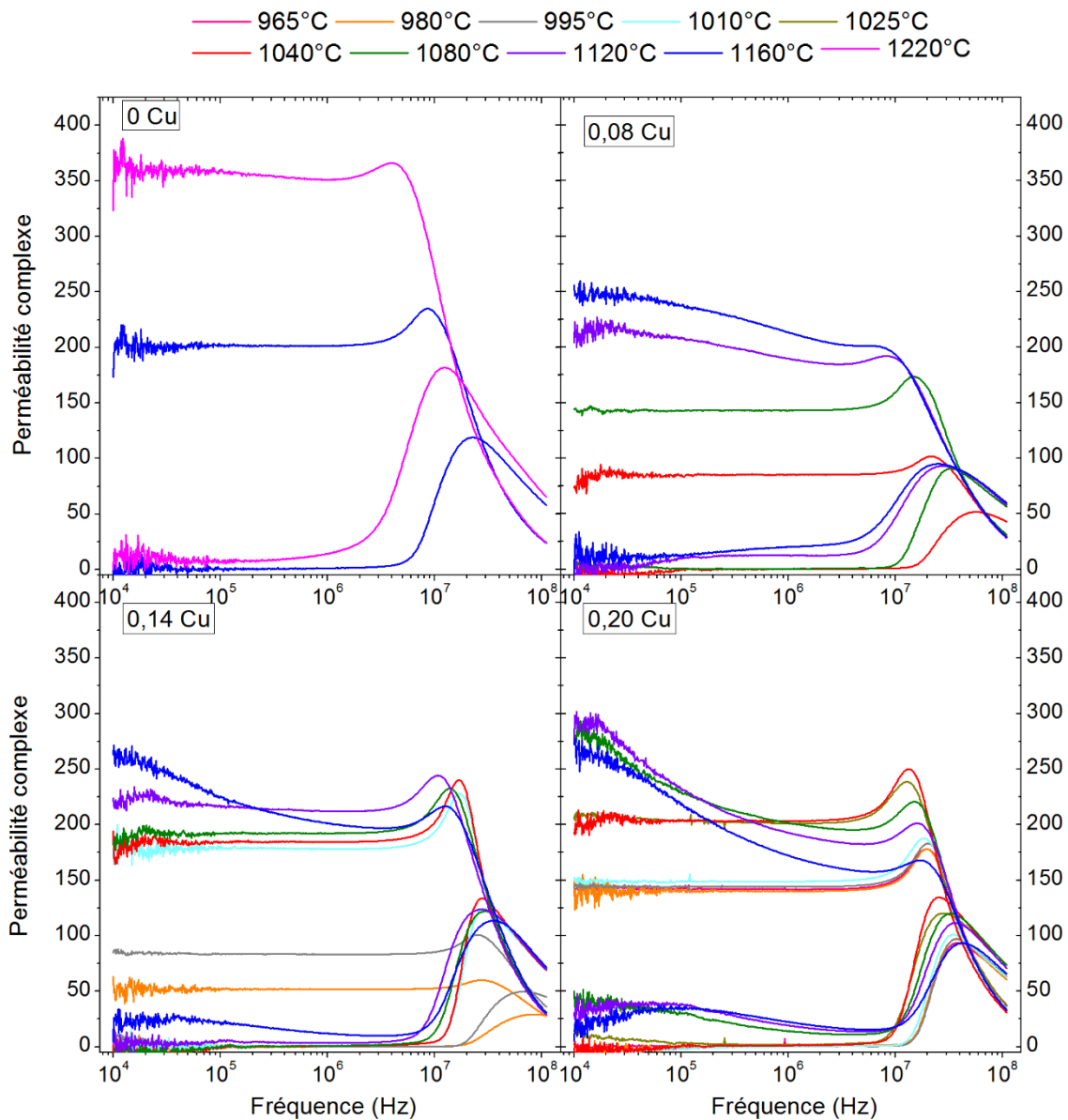
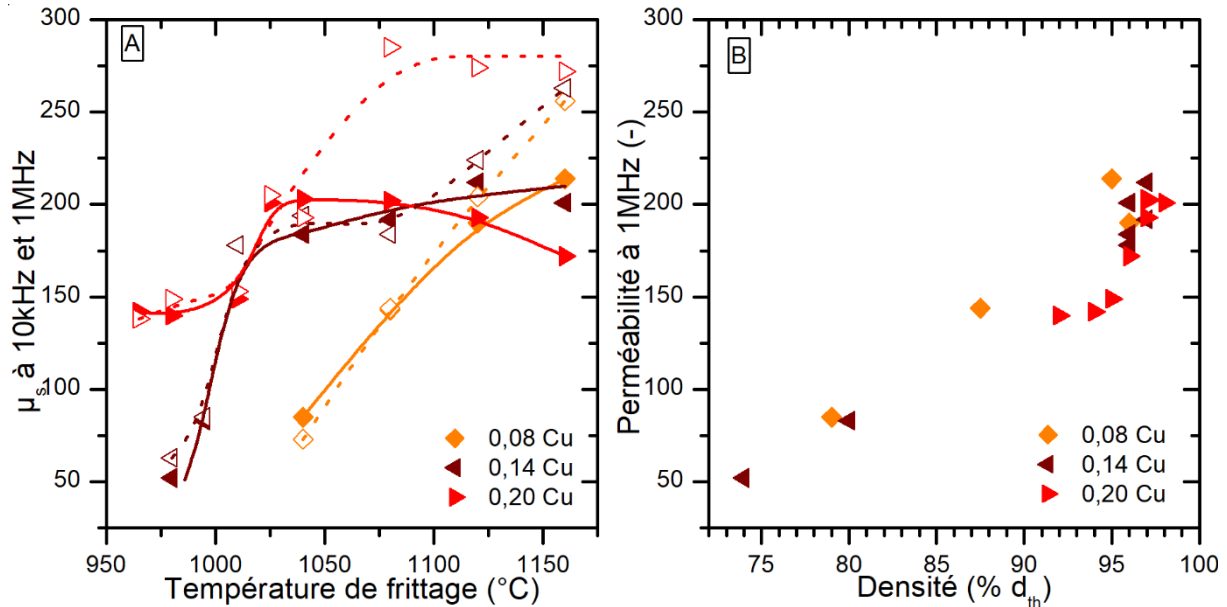


Figure 3.3 - Courbes de perméabilité complexe pour les différentes teneurs en cuivre de  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) et différentes températures de frittage

La Figure 3.4 présente l'évolution de la perméabilité à 10 kHz et à 1 MHz en fonction (A) de la température de frittage et (B) de la densité relative des tores.



**Figure 3.4 - (A) Evolution de la perméabilité à 10kHz (traits pointillés et symboles vides) et 1MHz (traits et symboles pleins) en fonction de la température de frittage et (B) évolution de la perméabilité à 1MHz en fonction de la densité pour les différentes teneurs en cuivre de  $(Ni_xZn_yCu_z)_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-\delta}O_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ )**

Les résultats présentés à la Figure 3.4 nous permettent bien de retrouver que l'augmentation de la perméabilité est cohérente avec une augmentation de la densité. Pour des teneurs en cuivre de 0,14 et 0,2, la marche dans l'augmentation de la perméabilité se situe à une densité de 96 %  $d_{th}$ . Elle correspond à la transition entre une microstructure fine à petits grains et une microstructure à gros grains.

La Figure 3.4 montre que pour les échantillons denses, les évolutions des perméabilités statiques à 10kHz et à 1MHz sont différentes. Cela est un indice de mécanismes possiblement différents. La perméabilité à 10kHz augmente lorsque la température de frittage augmente. Cette évolution traduit le fait que les grains sont plus gros favorisant des mécanismes d'aimantation par déplacement des parois [115]. Pour les hautes températures de frittage ( $T_f > 1080^\circ\text{C}$ ), nous voyons apparaître une évolution à basses fréquences dans les spectres de perméabilité. Les échantillons avec du cuivre présentent une perméabilité plus faible à 1MHz que la valeur de la perméabilité à 10kHz : environ 200 contre 270. Ces évolutions des spectres de perméabilité (disparition du plateau sur  $\mu'$ ) sont liées à l'action de mécanismes d'aimantation différents que nous expliquerons avec l'ajustement des courbes de perméabilité. Rappelons que les mécanismes d'aimantation sont de deux types : le premier est lié à la rotation des spins et le second à la courbure des parois de domaines entre leurs points d'ancrage. Dans les mécanismes de paroi, nous différencions de plus ici (i) le phénomène classique de gonflement des parois ancrées sur des points fixes (tels que les joints de grains) et donnant lieu au modèle de Globus, (ii) des phénomènes pouvant apparaître à basses fréquences et attribués soit à des interactions entre parois de grains voisins [116], soit à des effets de diffusion de points d'ancrage (after effect) [117].

Dans le premier cas, les parois rigides et de fortes énergies se déplacent en cohérence avec les grains voisins lorsque les grains sont couplés magnétiquement. Ce couplage entre parois entraîne la diminution du phénomène de résonance des parois au profit d'un processus de relaxation des parois [56]. La relaxation est alors liée à la force de rappel exercée aux joints de grains sur les parois du fait de leur interaction mutuelle aux joints de grains. La raideur associée à cette interaction (par analogie à un modèle dynamique de type ressort) est faible ce qui entraîne une valeur de la fréquence de relaxation plus faible que celle mise en jeu dans la vibration des parois sur des points d'ancrage. Le second phénomène d'« after effect » met en jeu des processus de diffusion d'espèces chimiques. Pour Guyot [117], ces centres diffusants peuvent bloquer les parois et agir comme des points d'ancrage. A basses fréquences, ces centres peuvent diffuser avec les parois et dans ce cas laisser les parois mobiles, mais à hautes fréquences les vitesses de diffusion étant limitées, les parois sont bloquées par les centres diffusants et la perméabilité chute. Pour la perméabilité, ceci se traduit par une courbe de relaxation avec une fréquence propre correspondant à la cinétique de diffusion et qui évolue avec la température. Pour Guyot, l'écart à la stœchiométrie en fer est une condition pour la présence des centres diffusants.

Ces mécanismes à basses fréquences ne peuvent pas être distingués à ce stade et sont qualifiés ici de déplacement de parois car celles-ci se comportent comme si une partie des points d'ancrage pouvait se déplacer à basses fréquences, ce qui conduit à augmenter la perméabilité (tout comme la perméabilité augmente avec la taille de grains dans le modèle de Globus). Lorsque la fréquence augmente ces points ne peuvent plus se déplacer assez vite et les parois sont bloquées ce qui entraîne une chute de la perméabilité à hautes fréquences.

Nous avons essayé de déterminer les contributions respectives à la perméabilité des mécanismes d'aimantation par de la rotation de spins et par du gonflement de parois. Pour cela, nous avons ajusté les courbes de perméabilité complexe. Le principe utilisé pour les ajustements de courbes est décrit dans le chapitre 1 partie 0. Rappelons que l'ajustement est effectué en minimisant la somme des carrés des écarts relatifs entre la courbe modélisée et les points expérimentaux (sur la partie réelle). Il est nécessaire d'intervenir sur les valeurs initiales des paramètres à ajuster pour obtenir des solutions optimales. Les paramètres ajustés dans ces relations sont d'une part,  $\chi'_{SP}$  la susceptibilité statique,  $\alpha$  le coefficient d'amortissement,  $\omega_H$  la pulsation propre pour la partie associée à la rotation des spins, et d'autre part,  $\chi'_{DW}$  la susceptibilité statique,  $\beta$  le coefficient d'amortissement et  $\omega_p$  la pulsation propre pour la contribution des parois.

Pour ajuster les spectres de perméabilité nous considérons 3 contributions : (i) les rotations de spins décrites par le modèle de Snoek, (ii) une relaxation de parois avec une fréquence caractéristique  $> 1$  MHz (DW1) et (iii) une seconde relaxation de parois à basses fréquences  $< 0,1$  MHz (DW2). La Figure 3.5 montre la décomposition de la partie réelle des courbes de perméabilités pour différentes températures de frittage pour la composition  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-8}\text{O}_{4-\gamma}$ . Les paramètres d'ajustement trouvés sont dans le Tableau 3.1. Il est intéressant de noter qu'avec cette décomposition, les contributions des parois à hautes fréquences (DW1) et celle des spins restent très proches dans toute la gamme de température (1025 – 1160°C) où les grains sont multidomaines.

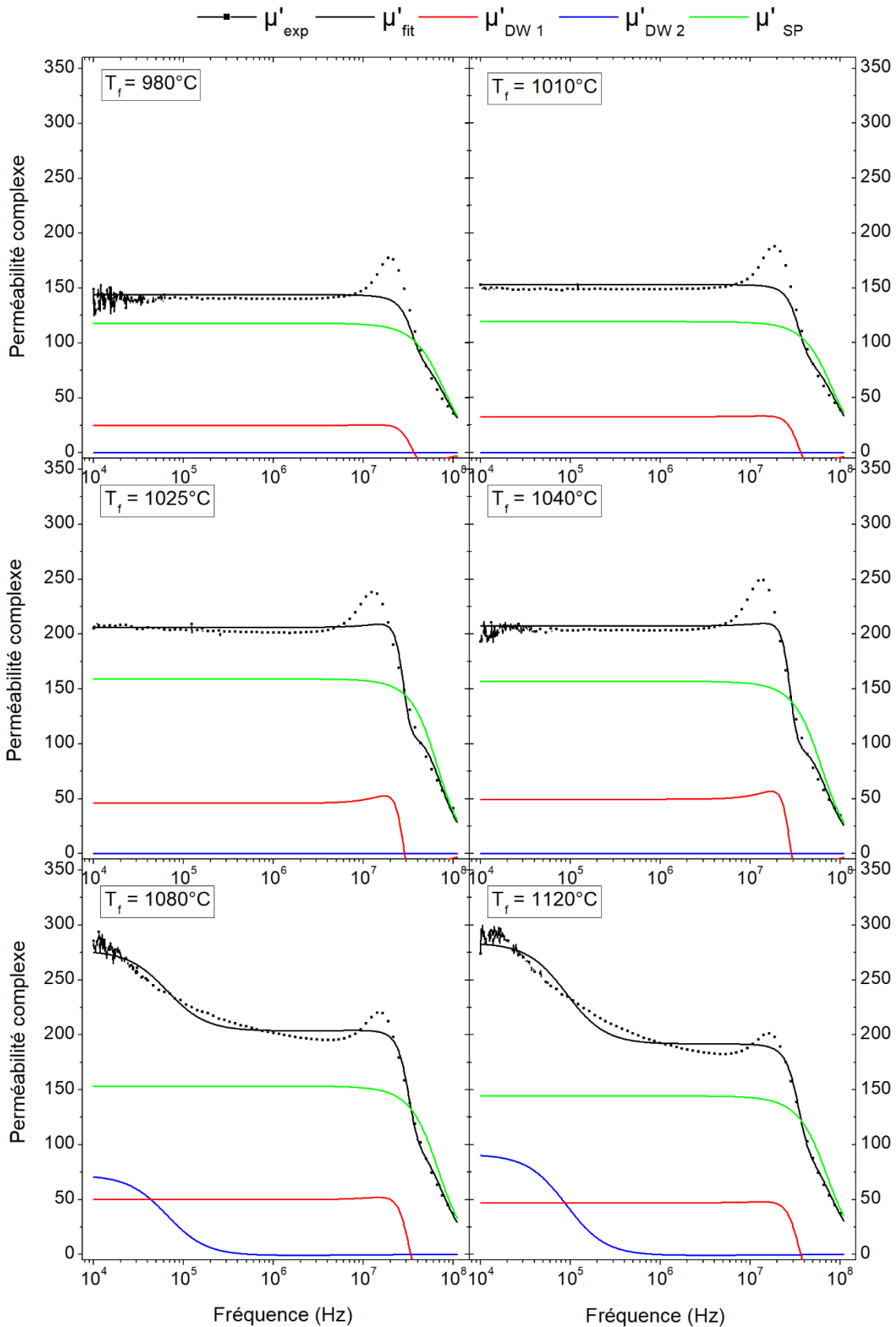


Les courbes de perméabilité pour l'échantillon 0,2mol de Cu peuvent être séparées en trois groupes (i) de 965°C et 995°C, (ii) de 1010°C à 1040°C, (iii) de 1080°C à 1160°C.

- (i) De 965°C à 995°C, les échantillons ont une densité de l'ordre de 92-94% de la densité théorique avec des tailles de grains inférieures à 2µm. Cela laisse penser que *le nombre de parois par grains est faible. Ces échantillons sont principalement dominés par un mécanisme de rotation des spins, noté SP sur la Figure 3.5, à 83% selon l'ajustement. L'échantillon fritté à 1010°C représente l'échantillon de transition : la densité et la taille moyenne de grains ont légèrement augmenté mais la perméabilité est restée quasiment identique. En revanche, la répartition des mécanismes montre une légère augmentation de la contribution des parois de domaine, DW1, 22% contre 16% précédemment.*
- (ii) De 1010°C à 1025°C, la perméabilité statique augmente d'environ 150 à environ 200 avec une participation des parois de domaine d'environ 26%. En simultanément, la densité passe d'environ 94,6% à 97,6% de la densité théorique et la taille moyenne de grains de 6µm à 11µm environ avec du grossissement anormal. Ces changements microstructuraux expliquent l'augmentation de la perméabilité à 1MHz. *La proportion du mécanisme lié au gonflement des parois sur des points d'ancrage fixes augmente.*
- (iii) A partir de 1080°C, le grossissement anormal des grains s'accroît. Les mécanismes d'aimantation liés aux parois représentent presque 50% des mécanismes opérants contre 26% précédemment. *Le mécanisme devenant prépondérant et augmentant avec la température de frittage est celui lié à des points d'ancrage mobiles à basses fréquences, noté DW2 sur la Figure 3.5. Stergiou et Zaspalis ont observé ce même phénomène pour les compositions  $Ni_{0.60-x}Cu_xZn_{0.4}Fe_{1.98}O_4$  (avec  $x > 0,1$ ) [56]. Ils l'expliquent par la diminution du processus de résonance des parois en faveur de la relaxation de parois à basses fréquences. Ce phénomène est décrit en cohérence avec la microstructure. Plus la température de frittage augmente, plus les pores diminuent et les grains grossissent. Ceci signifie que les interfaces entre les grains sont multipliées. L'interaction d'échange entre grains ainsi que l'énergie de surface des parois augmentent. Il se met donc en place une coopération entre les mouvements de parois.*

Dans les échantillons sans cuivre ce phénomène n'est pas observé alors que les densités obtenues sont tout à fait similaires. Cela signifierait que dans ce type d'échantillons, nous n'avons encore quasiment que des parois de basse énergie relativement isolées au lieu d'avoir des parois de haute énergie coopératives. Les mêmes phénomènes sont observés pour les autres échantillons contenant du cuivre. Les valeurs des contributions sont différentes puisque les états microstructuraux des échantillons évoluent en fonction de la teneur en cuivre et de la température de frittage comme vu dans le chapitre 2.

Mürbe et Töpfer observent également une dépendance de la relaxation à basses fréquences avec la teneur en cuivre et montrent que l'augmentation de la perméabilité à basses fréquences par rapport à la perméabilité à 1 MHz s'accroît avec la teneur en Cu et également avec la teneur en zinc [114].



**Figure 3.5 - Décomposition de la partie réelle de la perméabilité pour la composition  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  à différentes températures de frittage  $T_f$  ( $\mu'_{\text{exp}}$ : courbe expérimentale,  $\mu'_{\text{fit}}$ : courbe ajustée,  $\mu'_{\text{DW1}}$ : perméabilité liée aux gonflements de parois,  $\mu'_{\text{DW2}}$ : perméabilité liée aux déplacements de parois à basses fréquences,  $\mu'_{\text{SP}}$ : perméabilité liée à la rotation des spins)**

**Tableau 3.1 – Paramètres d'ajustement des courbes de perméabilité complexe  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-δ}O_{4-γ}$  pour les différentes températures de frittage**

Réf. Ech.	Four	T <sub>f</sub> frittage	d	Description microstructure	Ø <sub>moyen</sub> estimé	μ <sub>s</sub> à 10kHz	μ <sub>s</sub> à 1MHz	Paramètres d'ajustement des courbes de perméabilités complexes							(X <sub>DW1+</sub> / X <sub>DW2</sub> ) / (μ <sub>s</sub> à 10kHz)	X <sub>DW2</sub> / (X <sub>DW1+</sub> X <sub>DW2</sub> )	
								X' <sub>SP</sub>	f <sub>SP</sub>	X' <sub>DW1</sub>	f <sub>DW1</sub>	β <sub>1</sub>	X' <sub>DW2</sub>	f <sub>DW2</sub>			f <sub>β2</sub>
-	°C	%d <sub>th</sub>	-	-	μm	-	-	-	MHz	-	MHz	-	-	MHz	MHz	%	%
<b>GF-48K</b>	5	950	69,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>GF-48O</b>	5	965	94,2	<3μm	1,7	138	142	121	156	24	37	0,86	-	-	-	17	0
<b>GF-48I</b>	6	980	92,3	<3μm	1,5	149	140	118	161	25	37	0,86	-	-	-	17	0
<b>GF-48Q</b>	5	995	93,6	<3μm	1,5	143	114	124	160	23	37	0,86	-	-	-	16	0
<b>GF-48N</b>	7	1010	94,6	uniforme	6,0	153	149	119	159	33	37	0,86	-	-	-	21	0
<b>GF-48P</b>	5	1025	97,6	bimodale (30-50μm + <5μm)	11	205	201	159	119	46	29	0,64	-	-	-	22	0
<b>GF-48F</b>	6	1040	97,4	bimodale (50μm + 5μm)	14	193	203	157	121	50	29	0,64	-	-	-	26	0
<b>GF-48G</b>	5	1080	96,8	bimodale (100μm + 20-30μm)	72	285	202	153	132	50	34	0,80	72	0,63	6,08	43	59
<b>GF-48H</b>	5	1120	97,2	bimodale (200μm + 50μm)	61	274	193	144	143	47	37	0,86	91	1,01	11,36	51	66
<b>GF-48E</b>	5	1160	96,4	uniforme	34	272	172	129	160	37	41	0,94	87	1,92	24,48	46	70

### 3.1.3 Champ coercitif

Les cycles d'hystérésis basses fréquences ont été mesurés sur les tores et les valeurs de champs coercitifs ( $H_c$ ) en fonction de la température de frittage et de la densité sont présentées à la Figure 3.6.

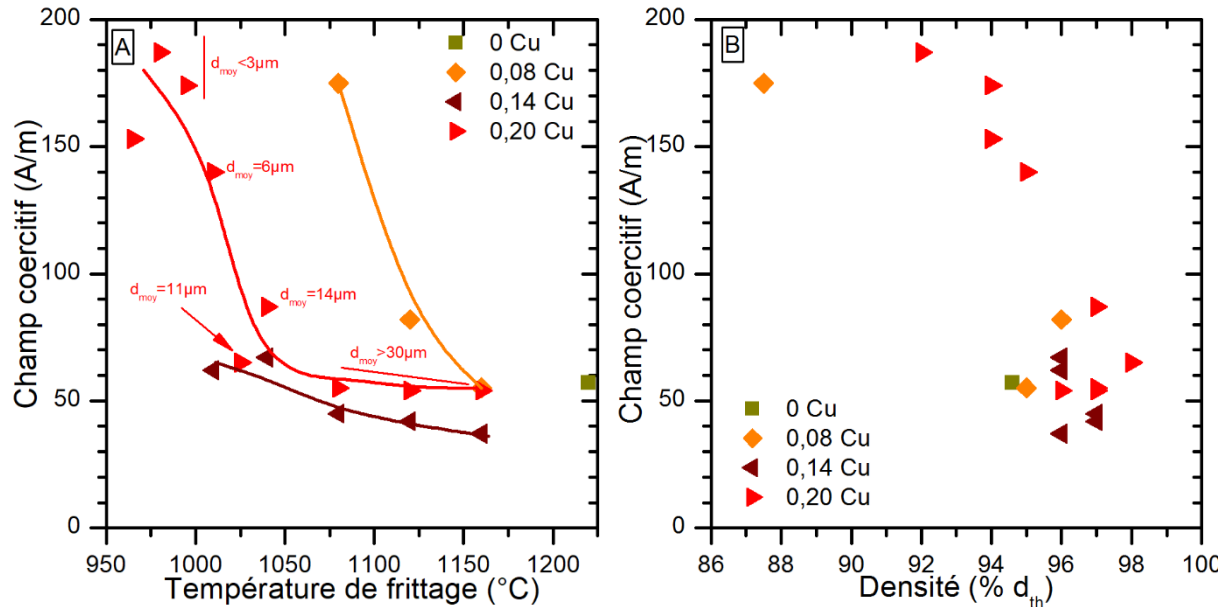


Figure 3.6 - Evolution du champ coercitif en fonction (A) de la température de frittage et (B) de la densité pour les différentes teneurs en cuivre de  $(Ni_xZn_yCu_z)_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985-\delta}O_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ )

Quelle que soit la teneur en Cu, le champ coercitif diminue classiquement quand la température de frittage augmente ce qui concorde avec l'augmentation de la taille moyenne de grains et de la densité, sans qu'il soit possible de séparer clairement les deux effets. Nous pouvons noter pour la teneur en cuivre  $z=0,20$  que l'évolution de la diminution de la coercivité suit deux régimes : dans un domaine de températures très restreint (995-1025 °C) dans lequel l'augmentation de taille moyenne de grains entre 1,5  $\mu m$  et 6  $\mu m$  accompagne la diminution de la coercivité, puis, dans le régime de croissance anormale (correspondant à l'apparition des phénomènes basses fréquences sur la perméabilité complexe  $T_f > 1040^\circ C$ ) où l'évolution du  $H_c$  est très lente.

La transition entre les deux régimes correspond également à la transition entre des grains de type monodomaine à multidomaine.

Pour la teneur en cuivre  $z=0,14$ , nous n'observons qu'une évolution lente de  $H_c$  dans le régime de croissance anormale de grain. Enfin, pour les teneurs en Cu inférieures, la diminution de  $H_c$  évolue autour de la transition entre des grains monodomaines et multidomaines.

Pour conclure, nous pouvons retenir que pour toutes les compositions en Cu étudiées, la coercivité se répartit en deux groupes : (i) les échantillons denses ( $d > 95\% d_{th}$ ) à grains multi-domaines, avec des valeurs de  $H_c$  de l'ordre de 50  $A.m^{-1}$  et (ii) les échantillons moins denses ( $90 < d < 95\% d_{th}$ ) à petits grains qui ont des coercivités comprises entre 140 et 190  $A.m^{-1}$ . La transition entre les deux groupes est obtenue, pour une teneur en cuivre de 0,2, à une température de frittage de 1010 °C (GF-48N). Les microstructures correspondantes sont présentées à la Figure 3.7.

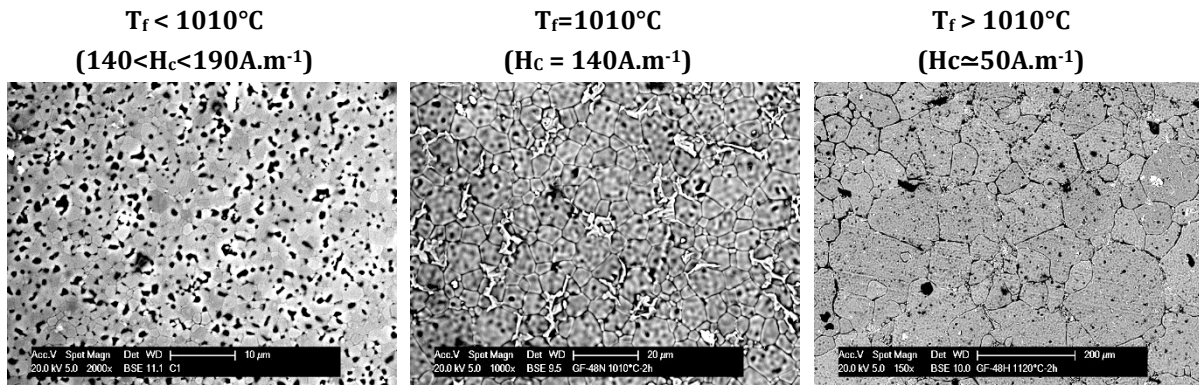


Figure 3.7 – Images MEB par électrons rétrodiffusés des exemples de microstructures pour des échantillons  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  frittés en dessous de 1010°C, à 1010°C et au-dessus de 1010°C

### 3.1.4 Pertes Magnétiques

Les pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT pour les différents tores sont présentées à la Figure 3.8.

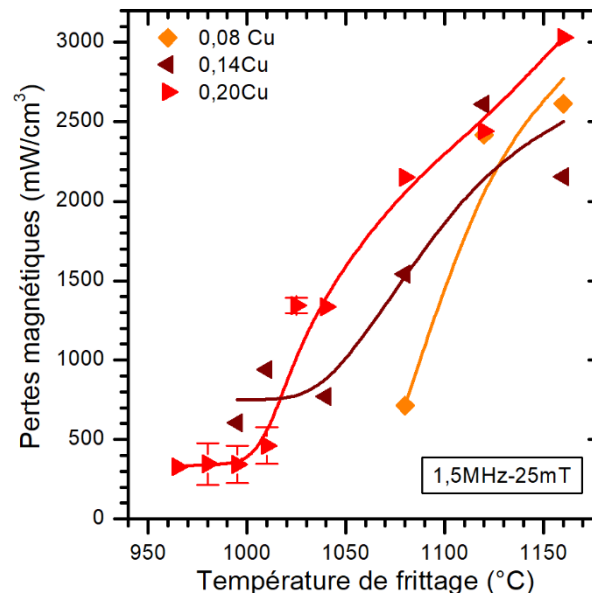


Figure 3.8 – Pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT en fonction de la température de frittage pour différentes teneurs en cuivre de  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  ( $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$ ) (nb : barres d'erreur pour un retard de 1ns considéré)

De manière générale, les pertes augmentent lorsque la température de frittage augmente. L'augmentation de la température de frittage implique l'augmentation de la densité et de la taille de grains. Pour toutes les teneurs en cuivre étudiées, nous observons que la valeur minimale des pertes se déplace vers les basses températures de frittage lorsque la teneur en cuivre augmente et que cette valeur de perte diminue avec la teneur en Cu.

Dans les ferrites synthétisés, nous avons pu noter assez rapidement une stagnation de la densité avec une augmentation importante de la taille de grains. La Figure 3.9 illustre bien qu'à chaque augmentation de taille de grains, il y a une augmentation importante des pertes.

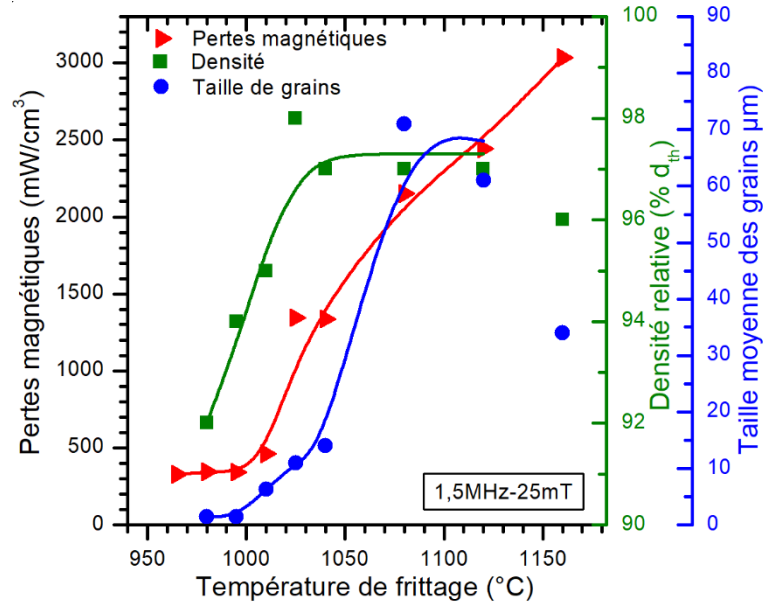


Figure 3.9 – Evolution des pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT, de la densité et de la taille de grains de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

Comme pour la perméabilité, nous retrouvons les trois groupes d'échantillons : de 965°C et 995°C ; de 1010°C à 1040°C ; de 1080°C à 1160°C. Dans le premier groupe, les pertes sont minimales et évoluent peu avec la densité. Ensuite, les pertes augmentent avec la température de frittage en suivant la croissance de grains. La diminution brutale de la coercivité accompagne le passage entre le régime des faibles pertes et le régime où les pertes sont élevées. Cette augmentation est très forte entre 1010 °C et 1025°C où les pertes passent de 460 mW.cm<sup>-3</sup> à 1345 mW.cm<sup>-3</sup> pour la même poudre broyée ( $z=0,2$ ). Il est intéressant de noter que les pertes continuent d'augmenter avec la température de frittage alors que la coercivité reste stable.

Dans le troisième groupe, nous ne notons pas de corrélation marquée entre les valeurs de coercivité et les niveaux de pertes lorsque nous comparons les échantillons de différents teneurs en cuivre. Cela tient probablement au fait que les microstructures sont très différentes entre les lots. Dès lors que la coercivité devient inférieure à 150 A.m<sup>-1</sup>, les pertes augmentent rapidement avec une évolution qui semble plus liée à la microstructure et notamment à la taille des grains, c'est-à-dire avec la densité de parois. Cette augmentation n'est alors plus corrélée avec la mesure de coercivité. *En revanche, l'apparition du phénomène de relaxation à basses fréquences semble toujours entraîner une augmentation supplémentaire des pertes.*

Nous avons montré que les mécanismes d'aimantation liés aux parois représentent une part de plus en plus importante des mécanismes opérant quand la température et la taille de grains augmentent. Ces éléments indiquent que ce sont les mécanismes liés aux parois qui sont plus dissipatifs en fréquence que les mécanismes par rotation des spins. Globalement, nous retrouvons que les pertes augmentent avec la densité et la mobilité des parois.

Plus la teneur en cuivre augmente, plus les pertes minimales obtenues diminuent. La comparaison des pertes pour les échantillons avec et sans cuivre montre que pour voir une baisse significative des pertes, dans les conditions de synthèse de la poudre et le point de fonctionnement mesuré, il

faut au moins une teneur en cuivre  $z=0,20$ . Cette teneur permet aussi de diminuer la température de frittage de  $150^{\circ}\text{C}$ . Il n'est pas impossible que les cycles de frittage choisis ne mettent pas en avant des conditions de densité et de taille de grains plus favorables. Cependant, il semble quand même que les tendances indiquées soient correctes et qu'une modification des cycles de frittages ne changerait pas l'influence de la teneur en cuivre sur l'amélioration des pertes minimales. En effet, les raisons de telles différences de pertes minimales sont certainement liées à l'impact du taux de cuivre sur le procédé de synthèse des tores. Avec plus de cuivre, la phase est mieux formée après calcination. Lors du frittage, les réactions oxydes-oxydes continuent d'opérer pour compléter la formation de la phase spinelle. Les granulométries, les surfaces spécifiques et les tailles de cristallites de la phase spinelle sont identiques post-calcination. Il se peut donc que les cristallites des phases moins riches grossissent pour former la phase, ce qui donne une poudre initiale avec des caractéristiques moins favorables au départ (puisque les conditions de synthèse choisies sont identiques). De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la densification s'amorce à plus basse température quand le taux de cuivre augmente ce qui permet de rester dans des gammes de températures limitant le grossissement de grains. Dans ces conditions les parois sont moins mobiles, ce qui se traduit par une coercitivité élevée et des pertes minimales.

Le Tableau 3.2 présente l'ensemble des résultats sur les échantillons synthétisés pour étudier l'effet de la teneur de cuivre.

### **3.1.5 Conclusions**

En conclusion, nous avons pu confirmer avec la mesure d'aimantation ce qui avait été mis en évidence dans le chapitre 2 et la littérature sur l'intérêt du cuivre pour mieux former la phase dès le chamottage. Les mesures de perméabilité complexe ont montré que l'ajout de cuivre diminuait la perméabilité statique de la phase. L'ajout de cuivre permet aussi de diminuer les pertes puisqu'il semble permettre d'atteindre des microstructures de frittés avec le compromis taille de grains/densité souhaité. Son rôle sur la structure de la poudre post-calcination semble aussi important pour arriver à viser ce meilleur compromis. Les pertes minimales d'environ  $300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  ont été atteintes avec une teneur en cuivre de  $z=0,20$ .

De plus, cette étude nous a permis de mettre en évidence la répartition des mécanismes d'aimantation en fonction de la température de frittage.

Tableau 3.2 – Caractérisations structurales et magnétiques des échantillons  $(Ni_xZn_yCu_z)_{0,979}Co_{0,021}Fe_{1,985-δ}O_{4-γ}$  avec  $x+y+z=1$  et  $x/y=0,64$  avec différentes teneurs en cuivre

Réf. Ech.	Teneur en cuivre	Four	T <sub>f</sub> frittage	Densité	Densité relative	Description microstructure	Ø moyen estimé	μ <sub>s</sub> à 10kHz	μ <sub>s</sub> à 1MHz	H <sub>c</sub>	Paramètre d'ajustement des courbes de perméabilités complexes							Pertes magnétiques à 1,5MHz - 25mT		
											X' <sub>SP</sub>	f <sub>SP</sub>	X' <sub>DW1</sub>	f <sub>DW1</sub>	β <sub>1</sub>	X' <sub>DW2</sub>	f <sub>DW2</sub>		f <sub>β2</sub>	
	mol	-	°C	g.cm <sup>-3</sup>	% d <sub>th</sub>	-	μm	-	-	A.m <sup>-1</sup>	-	MHz	-	MHz	-	-	MHz	MHz	mW.cm <sup>-3</sup>	
GF-53E	0	6	1160	4,69	87,7	-	-	174	201		154	130	51	24	0,81				1053	
GF-53F		6	1220	5,06	94,6	-	-	323	351	57	168	118	190	18	1,55				1552	
GF-42F	0,075	6	1040	4,24	79,3	<3μm	<3μm	73	85											
GF-42J		8	1080	4,68	87,5	<3μm	<3μm	144	143	175	113	177	32	36	24				713	
GF-42H		5	1120	5,12	95,7	Trimodale (50μm + 10μm + 3μm)	18	204	190	81,6	129	155	60	28	1,26	24	0,86	3,20	2419	
GF-42E		5	1160	5,08	95,0	bimodale (20-30μm + <3μm)	15	256	214	54,5	67	301	147	68	3,19	32	0,36	0,65	2613	
GF-47I	0,14	5	980	3,96	74,0	-	-	63	52											
GF-47K		5	995	4,29	80,2	-	-	85	83											623
GF-47J		5	1010	5,13	95,9	bimodale (25μm + 5μm)	12	178	178	62,1	141	148	40	34	0,59				940	
GF-47F		6	1040	5,15	96,3	bimodale (10μm + 3μm)	7	194	184	67	144	144	43	33	0,57				769	
GF-47G		5	1080	5,17	96,6	bimodale (30-40μm + <10μm)	15	184	192	44,6	152	136	42	32	0,66				1541	
GF-47H		5	1120	5,17	96,6	bimodale (30-50μm + 10-15μm)	24	224	212	42	169	123	48	27	0,78				2610	
GF-47E		5	1160	5,13	95,9	bimodale (30μm + 10μm)	27	263	201	36,8	160	130	44	32	0,88	53	0,56	3,98	2155	
GF-48K	0,20	5	950	3,74	69,9	-	-												-	
GF-48O		5	965	5,04	94,2	<3μm	1,7	138	142	153	121	156	24	37	0,86				329	
GF-48I		6	980	4,94	92,3	<3μm	1,5	149	140	187	118	161	25	37	0,86				345	
GF-48Q		5	995	5,01	93,6	<3μm	1,5	143	114	174	124	160	23	37	0,86				343	
GF-48N		7	1010	5,06	94,6	uniforme	6	153	149	140	119	159	33	37	0,86				462	
GF-48P		5	1025	5,22	97,6	bimodale (30-50μm + <5μm)	11	205	201	65	159	119	46	29	0,64				1345	
GF-48F		6	1040	5,21	97,4	bimodale (50μm + 5μm)	14	193	203	86,6	157	121	50	29	0,64				1337	
GF-48G		5	1080	5,18	96,8	bimodale (100μm + 20-30μm)	72	285	202	55,1	153	132	50	34	0,80	72	0,63	6,08	2150	
GF-48H		5	1120	5,20	97,2	bimodale (200μm + 50μm)	61	274	193	53,6	144	143	47	37	0,86	91	1,01	11,36	2442	
GF-48E		5	1160	5,16	96,4	uniforme	34	272	172	54,1	129	160	37	41	0,94	87	1,92	24,48	3031	



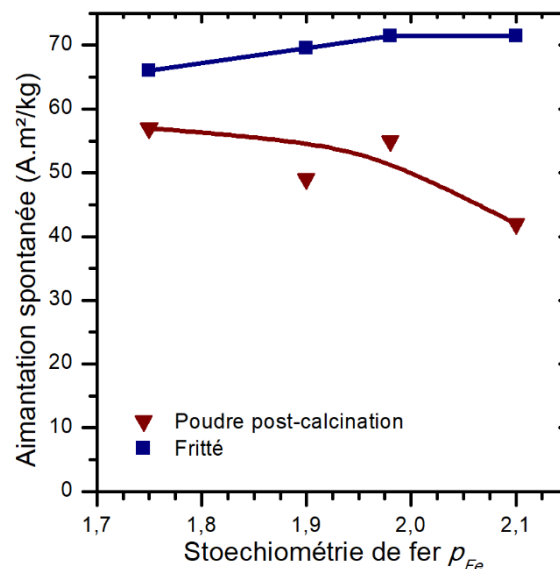
## 3.2 EFFETS DE LA TENEUR EN FER

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'impact de la teneur en fer sur les propriétés magnétiques. Le fer est un élément essentiel puisque sa concentration va déterminer le rapport nombre de cations métalliques/nombre d'oxygène qui influe sur la densification. De plus, l'état d'oxydation du fer est très important : la concentration en cations  $\text{Fe}^{2+}$  doit être minimale pour limiter la conduction électrique par paires électrons-trous qui peut être préjudiciable en augmentant les pertes par courants induits. Enfin, De Lau [118] a montré que le défaut de fer était essentiel pour avoir la stabilisation des parois par le  $\text{Co}^{2+}$ . En effet, le déficit en fer serait compensé par une fraction d'ions cobalt oxydés sous la forme  $\text{Co}^{3+}$ . La présence du couple  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  favorise l'anisotropie induite par la diffusion du cobalt.

Les compositions testées sont :  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-y}$  avec  $x/y=0,64$  et  $p=1,75$  ;  $1,90$  ;  $1,98$  ;  $2,10$  Les échantillons sont élaborés par le procédé céramique avec notamment une synthèse par broyage planétaire en bol acier 2h+2h.

### 3.2.1 Aimantation à saturation

L'aimantation jusqu'à 7T des différents échantillons a été mesurée et l'aimantation spontanée de la poudre et des frittés est présentée à la Figure 3.10. L'aimantation spontanée sur les poudres post-calcination diminue quand la teneur en fer augmente. Cette variation est cohérente avec l'avancement de la formation de la phase spinelle au cours du broyage, analysé à partir des diffractogrammes de rayons X (Chapitre 2 partie 2.2.2).



**Figure 3.10** – Evolution de l'aimantation spontanée à 20°C en fonction de la teneur en fer de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-y}$  sur la poudre post-calcination (800°C-2h) et des pastilles frittées à 1100°C-2h (de  $p=1,75$  à  $1,98$ ) et à 1200°C-2h ( $p=2,10$ )

Nous constatons que l'aimantation sur les pastilles frittées est d'autant plus élevée qu'il y a une concentration en fer importante. Sur l'étude des diffractogrammes et des paramètres de maille du chapitre 2 partie 2.2.2, nous avons supposé que  $\text{Fe}^{3+}$  prenait la place du  $\text{Cu}^{2+}$ . Le moment

magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$  était plus grand que celui de  $\text{Cu}^{2+}$ , l'aimantation du réseau B augmente. Le taux de zinc restant constant, l'aimantation du réseau A n'est pas modifiée. L'aimantation globale du ferrite augmente donc avec l'augmentation de la teneur en fer. De plus, nous avons observé une stagnation du paramètre de maille entre  $p=1,98$  et  $p=2,10$  pouvant indiquer une répartition cationique figée. Nous pouvons voir que le même phénomène est visible sur l'aimantation spontanée ce qui paraît cohérent.

### 3.2.2 Perméabilité complexe

La perméabilité complexe a été mesurée sur les différents échantillons pour différentes températures de frittage, Figure 3.12. Comme dans l'étude sur l'effet de la teneur en cuivre, les courbes de perméabilité se répartissent en 3 groupes : (i) un premier ensemble où la perméabilité statique augmente avec la densité (ii) un second groupe avec des échantillons denses et une valeur de perméabilité statique ( $\mu_s \approx 150$ ) qui évolue légèrement avec la température de frittage et enfin (iii) un dernier groupe où apparaît le processus de relaxation à basses fréquences qui se superpose aux évolutions précédentes.

La Figure 3.11 présente l'évolution de la perméabilité à 1 MHz en fonction de la température de frittage et permet de mettre en évidence ces comportements. En dehors de l'échantillon avec un excès de fer, la transition entre les deux premiers groupes se produit pour une densité de 96 %  $d_{th}$ .

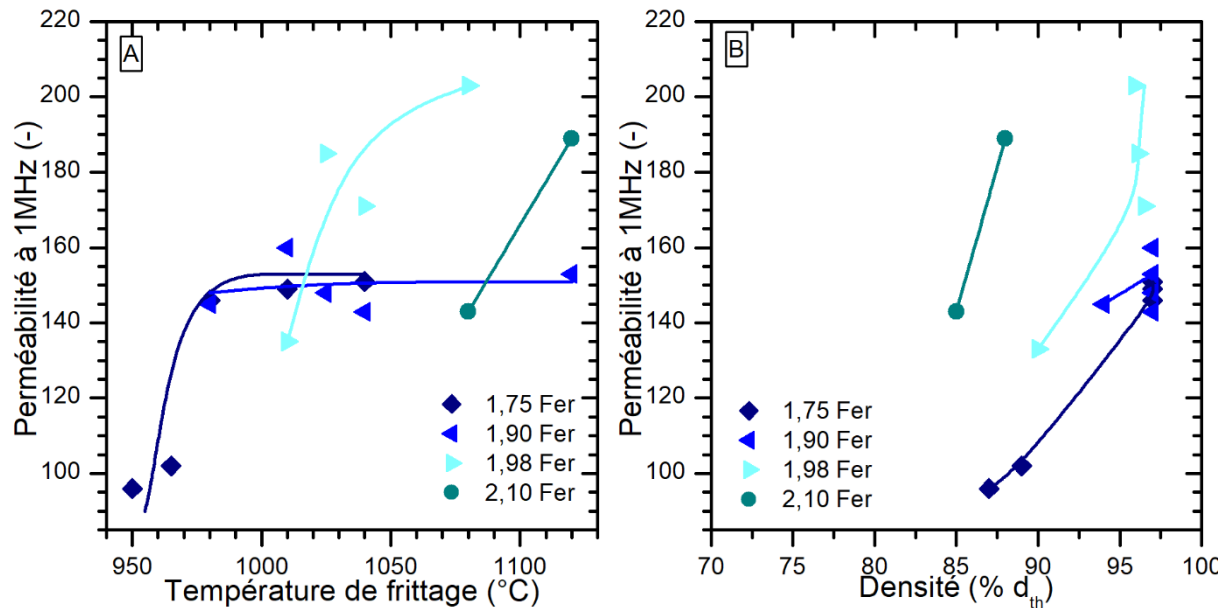
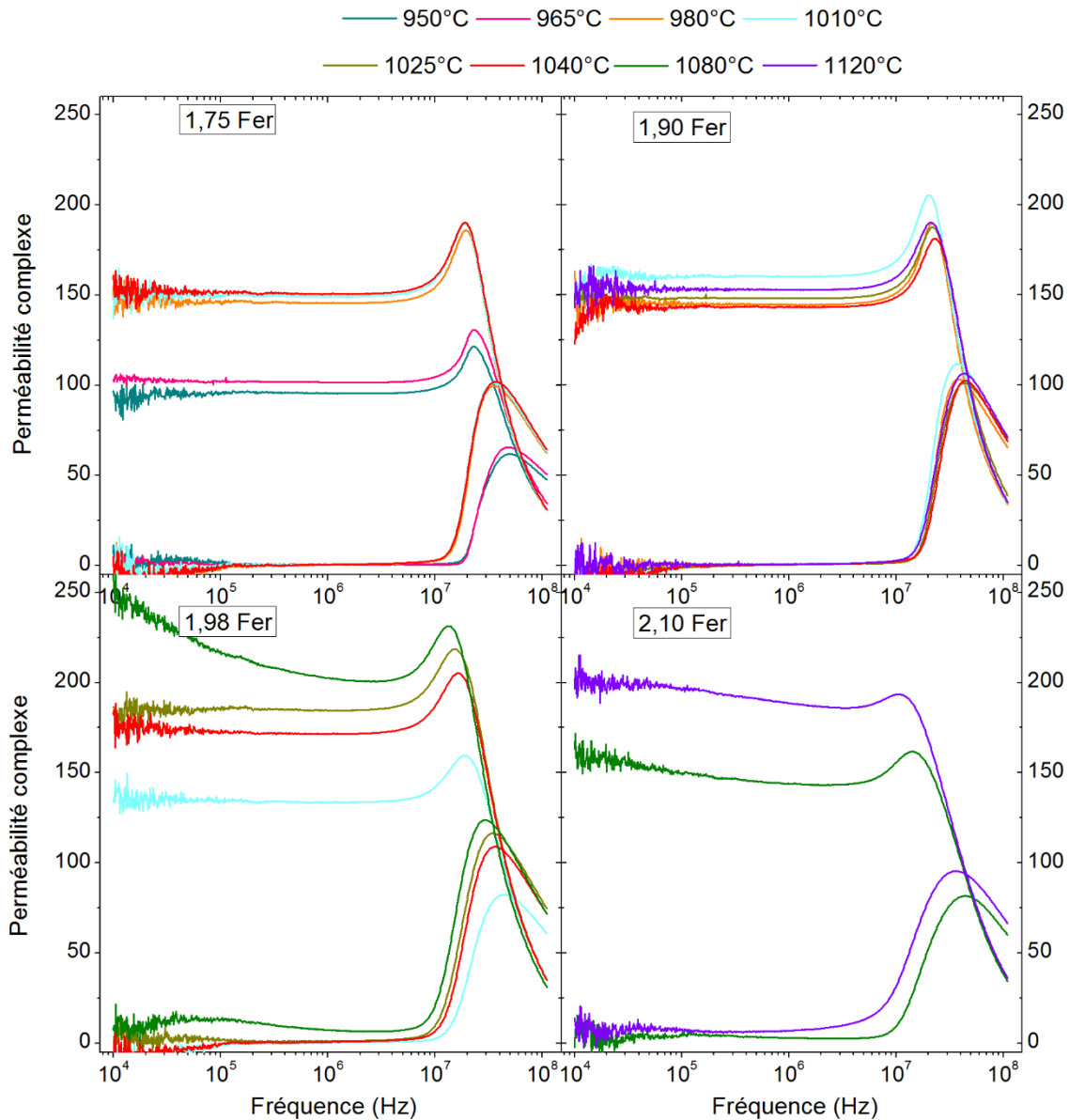


Figure 3.11 – Evolution de la perméabilité à 1MHz en fonction (A) de la température de frittage et (B) de la densité pour les différentes teneurs en fer de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$

Les courbes de perméabilité ont été ajustées avec la même approche que pour l'étude sur la teneur en cuivre. L'ajustement est réalisé avec le modèle de résonance de spins et un ou deux modèles de relaxation de parois selon que le phénomène basses fréquences intervient ou pas. La contribution des parois à la perméabilité statique est estimée à 20-25 % pour les échantillons denses et reste stable autour de  $\chi_{DW1} = 40$ .

Le Tableau 3.3 présente les différents paramètres d'ajustement trouvés.



**Figure 3.12 - Courbes de perméabilité complexe pour les différents teneurs en fer de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  et pour différentes températures de frittage**

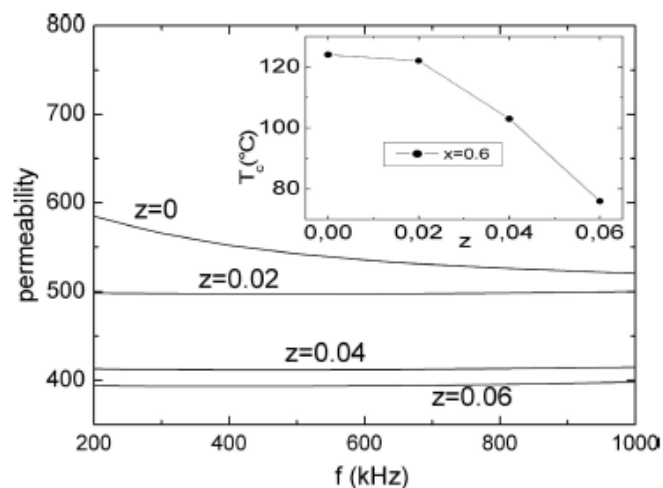
Pour des basses températures de frittage, la perméabilité statique augmente avec la densité du fait de la disparition des effets d'entrefer. Pour des températures supérieures, lorsque la densité atteint 96 %, la perméabilité ( $\mu_s$  à 1 MHz) se stabilise autour de  $\mu_s=150$  malgré des tailles moyennes de grains qui évoluent dans la gamme 2-50  $\mu\text{m}$  pour l'ensemble des compositions étudiées. Ce résultat montre que la perméabilité n'est pas liée à la taille de grains comme cela est décrit par le modèle de Globus. Sur les échantillons denses, la perméabilité à 1MHz passe de 185 à 145 (diminution de 22% environ) pour une teneur en fer qui passe respectivement de 1,98 à 1,90. Ceci est cohérent avec les travaux réalisés par Mürbe et Töpfer sur l'effet du déficit en fer sur la perméabilité, Figure 3.13 [114]. Les auteurs montrent que la perméabilité à 1MHz diminue d'environ 20% entre un défaut en fer de 0,02 ( $p=1,98$ ) et de 0,06 ( $p=1,94$ ).

Le phénomène de relaxation à basses fréquences n'est pas observé pour les valeurs importantes du déficit en fer ( $p=1,75$  et 1,90) alors qu'il intervient au-delà de 1080°C pour un faible déficit en

fer ( $p=1,98$ ). Ce résultat est encore cohérent avec les travaux réalisés par Mürbe et Töpfer, Figure 3.13 [114]. Sur la composition riche en Zn ( $Zn/Ni = 3$ )  $Ni_{0,2}Zn_{0,6}Co_{0,2}Fe_pO_{4-\gamma}$  les auteurs observent un phénomène à basses fréquences pour une concentration en fer située entre 1,98 et 2. En dessous de 1,98, le phénomène n'est pas observé.

**Tableau 3.3 - Paramètres d'ajustement des courbes de perméabilités complexes des différentes teneurs en fer de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_pO_{4-\gamma}$**

Réf. Ech.	Teneur en fer	Four	$T_f$	d	$\mu_s$ à 10kHz	$\mu_s$ à 1MHz	Paramètres d'ajustement des courbes de perméabilités complexes							
							$X'_{SP}$	$f_{SP}$	$X'_{DW1}$	$f_{DW1}$	$\beta_1$	$X'_{DW2}$	$f_{DW2}$	$f_{\beta 2}$
							-	MHz	-	MHz	-	-	MHz	MHz
GF-56I	1,75	7	950	87,1	97	96	76	267	21	49	0,66			
GF-56J		5	965	89,2	103	102	81	249	22	49	0,66			
GF-56E		5	980	97,8	155	146	116	175	31	49	0,66			
GF-56F		6	1010	97,1	137	149	123	165	28	49	0,66			
GF-56G		7	1040	97,4	161	151	121	167	31	49	0,66			
GF-46J	1,90	6	980	94,2	163	145	111	189	36	45	0,61			
GF-46F		6	1010	97,6	152	160	125	169	38	42	0,61			
GF-46N		6	1025	97,4	150	148	119	177	32	45	0,61			
GF-46G		6	1040	97,6	123	143	107	198	38	50	0,64			
GF-46I		6	1120	97,4	143	153	117	182	38	47	0,65			
GF-57E	1,98	5	980	71,0										
GF-57F		6	1010	90,0	134	133	107	204	29	49	0,66			
GF-57I		5	1025	96,1	186	185	148	147	40	34	0,61			
GF-57G		7	1040	96,5	182	171	140	157	37	36	0,61			
GF-57H		5	1080	95,9	262	203	140	155	65	37	0,86	32	1,01	11,36
GF-58E	2,10	5	980	65,3										
GF-58F		6	1010	63,5										
GF-58G		7	1040	68,4										
GF-58H		5	1080	85,7	163	143	122	179	27	37	0,76			
GF-58I		7	1120	87,9	197	189	141	114	52	32	1,16			



**Figure 3.13 - Perméabilité en fonction de la fréquence pour des ferrites  $Ni_{0.20}Cu_{0.20}Zn_{0.60+z}Fe_{2-z}O_{4-(z/2)}$  avec  $0 \leq z \leq 0.06$ , insert avec l'évolution de la température de Curie en fonction de  $z$  (défaut de fer) (figure issue de [114])**

En combinant les résultats obtenus dans ce chapitre, nous montrons que les conditions d'apparition du phénomène basses fréquences sur la perméabilité sont l'ajout de cuivre et un faible déficit en fer. La teneur en fer et la température de frittage, où ces phénomènes apparaissent, sont cohérentes avec ce que nous avons observé sur les compositions avec différentes teneurs en cuivre.

Les résultats sur la densification avaient mis en évidence la nécessité d'avoir un défaut de fer. Les résultats sur la perméabilité semblent montrer qu'il est préférable d'éviter d'avoir un défaut trop important puisqu'il peut entraîner la diminution de la perméabilité statique.

### 3.2.3 Champ Coercitif

Les cycles d'hystérésis à basses fréquences ont été mesurés sur les tores et les valeurs de champs coercitifs en fonction de la température de frittage sont présentées à la Figure 3.14.

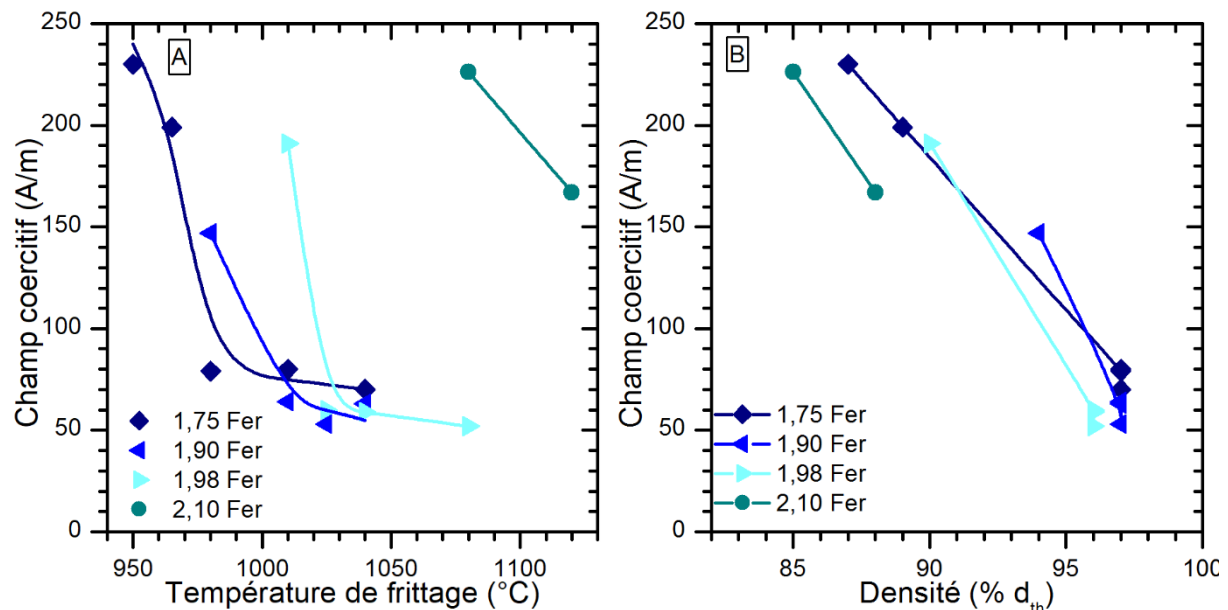


Figure 3.14 - Evolution du champ coercitif en fonction de (A) la température de frittage et (B) la densité pour les différentes teneurs en fer de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$

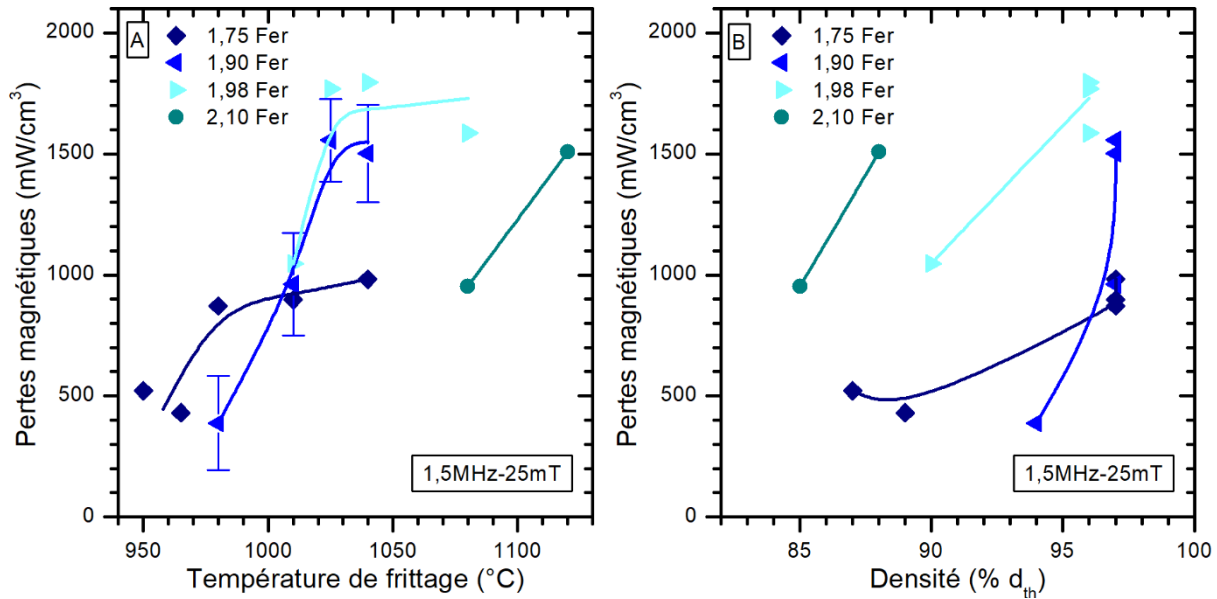
Nous retrouvons ici des valeurs de champs coercitifs qui diminuent d'abord quand la densité augmente puis plus faiblement lorsque la taille moyenne de grains augmente dans la gamme 2-50  $\mu\text{m}$ . Comme précédemment, nous attribuons cette stabilisation de la valeur de coercitivité au fait que les parois de domaine sont piégées par des défauts (points d'ancrage) dont la distance caractéristique n'est pas liée à la taille de grains.

### 3.2.4 Pertes magnétiques

Les pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT pour les différents tores sont présentées à la Figure 3.15.

Les pertes de l'échantillon contenant 1,75mol de fer diminuent légèrement entre 950 et 965  $^{\circ}\text{C}$  puis augmentent progressivement quand la température de frittage augmente. La diminution des pertes s'explique par l'augmentation de la densité pour atteindre quasiment 90% de la densité théorique sans avoir perdu le bénéfice des petits grains. L'augmentation des pertes est ensuite

due à l'augmentation de la densité accompagnée du grossissement de taille de grains. L'évolution des pertes suit la baisse de la coercivité avec la température de frittage.



**Figure 3.15 - Evolution des pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT en fonction (A) de la température de frittage et (B) de la densité pour les différentes teneurs en fer de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  (nb : barres d'erreur pour un retard de 1ns considéré)**

Les pertes minimales obtenues sont de l'ordre de  $400\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour les échantillons de compositions  $p=1,75$  et  $p=1,90$  à respectivement  $965^\circ\text{C}$  et  $980^\circ\text{C}$ . Ces températures de frittage correspondent au meilleur compromis densité/taille de grains. Il paraît plutôt cohérent au vu des données sur la densification que la température adaptée soit inférieure dans le cas de l'échantillon  $p=1,75$ . Par ailleurs, les pertes augmentent de manière plus abrupte sur l'échantillon  $p=1,90$  avec l'augmentation de la température de frittage et l'évolution est très semblable à l'échantillon  $p=1,98$ . Sur ces deux derniers échantillons, les microstructures évoluent énormément d'une température à une autre. Elles sont bimodales voire trimodales avec des tailles de grains qui doublent ou triplent entre chaque saut de température. Dans l'échantillon  $p=1,75$ , les tailles de grains sont relativement uniformes variant entre  $7$  et  $10\mu\text{m}$ . L'augmentation des pertes semblent donc suivre les variations de microstructures.

Il est intéressant de comparer dans la série étudiée trois échantillons de teneur en fer variable  $p=1,75$  ;  $1,98$  et  $2,10$  frittés respectivement à  $965$ ,  $1010$  et  $1120^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont des densités équivalentes et des grains de type mono-domaine. Ils présentent logiquement des valeurs de champ coercitif proches ( $200$ ,  $190$  et  $170\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$  respectivement). A  $1,5\text{ MHz}$ , la partie imaginaire de la perméabilité reste négligeable dans les trois cas et les fréquences de relaxation sont identiques. En revanche les pertes mesurées à  $1,5\text{ MHz}$  sont radicalement différentes pour ces échantillons (cf. Tableau 3.4). Ce résultat montre que d'autres paramètres microstructuraux déterminent les valeurs de pertes et que leurs effets ne sont observables ni sur les spectres de perméabilité ni sur les cycles d'aimantation à basses fréquences.

L'augmentation des pertes dans le domaine sur-stœchiométrique en fer (entre  $p=1,98$  et  $p=2,10$ ) est logiquement liée à l'augmentation de la teneur en cations  $\text{Fe}^{2+}$ . La résistivité électrique diminue de plusieurs ordres de grandeur pour  $p > 2$  ce qui favorise les pertes par courants induits. Dans le

domaine sous-stœchiométrique ( $p < 2$ ), notamment entre 1,98 et 2, la teneur en fer affecte fortement la concentration des ions  $\text{Co}^{3+}$  qui sont impliqués dans le processus de stabilisation des parois [118]. Le déficit en fer pourrait donc contrôler la stabilisation des parois dans les compositions étudiées. L'effet semble très sensible avec deux régimes : (i) un régime de faibles pertes avec des parois stabilisées et des valeurs à 1,5 MHz-25 mT de l'ordre de 300-400  $\text{mW.cm}^{-3}$  puis (ii) un régime avec des parois mobiles et des niveaux de pertes qui dépassent 1000  $\text{mW.cm}^{-3}$ .

**Tableau 3.4 – Comparaison de propriétés magnétiques de trois échantillons avec différentes teneurs en fer ( $\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20}$ ) $_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_p\text{O}_{4-\gamma}$  présentant des caractéristiques microstructurales proches**

	<b>p = 1,75</b>	<b>p = 1,98</b>	<b>p = 2,10</b>
<b>Densité (% <math>d_{th}</math>)</b>	89,2	90	87,9
<b>Taille de grains (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	< 3	< 3	< 3
<b>Coercivité (<math>\text{A.m}^{-1}</math>)</b>	199	191	167
<b>Fréquence de relaxation parois (MHz)</b>	50	50	50
<b>Pertes à 1,5 MHz – 25 mT (<math>\text{mW.cm}^{-3}</math>)</b>	430	1048	1508

Cette étude montre bien qu'il y a une plage de concentration réduite qui permet de limiter les pertes avec le procédé de synthèse par voie céramique. La teneur en fer doit être suffisamment faible pour améliorer le frittage et limiter les pertes mais suffisante pour ne pas dégrader les valeurs de perméabilité ainsi que la température de Curie. L'optimum dépend de la composition (Cu, Co, Ni/Zn) ainsi que des paramètres de synthèse des poudres, ce qui complique la mise au point du matériau pour une application à hautes fréquences.

Le Tableau 3.5 présente l'ensemble des résultats sur les échantillons synthétisés pour étudier l'effet de la teneur en fer

### 3.2.5 Conclusions

En conclusion, nous avons étudié les effets de la teneur en fer sur les propriétés magnétiques en gardant le même procédé de synthèse. Le déficit en fer permet de diminuer la température de frittage et donc conduit globalement à des échantillons dont la densification est obtenue sans grossissement important des grains à environ 965°C pour  $z=1,75$  et 980°C pour  $z=1,90$ . Pour des températures supérieures, le grossissement des grains est activé et les pertes augmentent significativement pour les compositions  $z \geq 1,90$ . Même avec des tailles moyennes de grains autour de 3  $\mu\text{m}$ , les pertes magnétiques sont dégradées avec l'augmentation de la teneur en fer. Ce phénomène est sans doute corrélé à la diminution de la résistivité du ferrite à cause de la présence conjointe de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  d'une part, et, d'autre part, à la variation avec la teneur en fer du rapport  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  qui favorise l'anisotropie induite pour la stabilisation des parois. D'après l'observation des microstructures et les propriétés mesurées, une teneur en fer autour de 1,90 semble propice à la réalisation de ferrites performants en fréquence.



Tableau 3.5 – Caractérisations structurales et magnétiques des échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_pO_{4-\gamma}$  avec différentes teneurs en fer

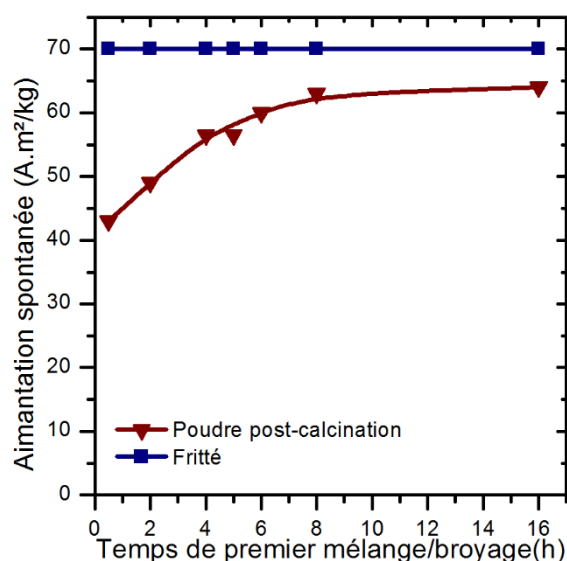
Réf. Ech.	Teneur en fer	Four	T <sub>f</sub> frittage	Densité	Densité relative	Description microstructure	Ø moyen estimé	μ <sub>s</sub> à 10kHz	μ <sub>s</sub> à 1MHz	H <sub>c</sub>	Paramètre d'ajustement des courbes de perméabilités complexes							Pertes magnétiques à 1,5MHz - 25mT	
											X' <sub>SP</sub>	f <sub>SP</sub>	X' <sub>DW1</sub>	f <sub>DW1</sub>	β <sub>1</sub>	X' <sub>DW2</sub>	f <sub>DW2</sub>		f <sub>β2</sub>
	mol	-	°C	g.cm <sup>-3</sup>	% d <sub>th</sub>	-	μm	-	-	A.m <sup>-1</sup>	-	MHz	-	MHz	-	-	MHz	MHz	mW.cm <sup>-3</sup>
GF-56I	1,75	7	950	4,66	87,1	-	-	97	96	230	76	267	21	49	0,66				521
GF-56J		5	965	4,77	89,2	-	-	103	102	199	81	249	22	49	0,66				430
GF-56E		5	980	5,23	97,8	uniforme	7	155	146	79	116	175	31	49	0,66				872
GF-56F		6	1010	5,19	97,1	uniforme	8	137	149	80	123	165	28	49	0,66				898
GF-56G		7	1040	5,21	97,4	uniforme	10	161	151	70	121	167	31	49	0,66				983
GF-46J	1,90	6	980	5,04	94,2	bimodale (5μm + 1-2μm)	2,6	163	145	147	111	189	36	45	0,61				388
GF-46F		6	1010	5,22	97,6	bimodale (9μm + 2-3μm)	3,3	152	160	64	125	169	38	42	0,61				961
GF-46N		6	1025	5,21	97,4	bimodale (25-30μm + 2-7μm)	10	150	148	53	119	177	32	45	0,61				1556
GF-46G		6	1040	5,22	97,6	bimodale (100μm + 30-40μm)	50	123	143	63	107	198	38	50	0,64				1502
GF-46I		6	1120	5,21	97,4	-	-	143	153	-	117	182	38	47	0,65				-
GF-57E	1,98	5	980	3,80	71,0	<3μm	<3μm												-
GF-57F		6	1010	4,82	90,0	<3μm	<3μm	134	133	191	107	204	29	49	0,66				1048
GF-57I		5	1025	5,14	96,1	Trimodale (60μm + 30μm + <10μm)	23	186	185	60	148	147	40	34	0,61				1768
GF-57G		7	1040	5,16	96,5	bimodale (50μm + 12μm)	22	182	171	59	140	157	37	36	0,61				1795
GF-57H		5	1080	5,13	95,9	Trimodale (100μm + 30μm + 15μm)	44	262	203	52	140	155	65	37	0,86	32	1,01	11,36	1586
GF-58E	2,10	5	980	3,49	65,3	-	-												-
GF-58F		6	1010	3,40	63,5	-	-												-
GF-58G		7	1040	3,66	68,4	-	-												-
GF-58H		5	1080	4,58	85,7	<3μm	<3μm	163	143	226	122	179	27	37	0,76				953
GF-58I		7	1120	4,70	87,9	<3μm	<3μm	197	189	167	141	114	52	32	1,16				1508
GF-56H	1,75	5	1080	5,10	95,4	Grossissement anormal de quelques grains	8		122	100	121	167	31	49	0,66				1242
GF-46H	1,90	5	1080	5,20	97,2	bimodale (100μm + 30-40μm)	53	138	147	83	112	190	37	48	0,64				1554

### 3.3 ÉTUDE DES DUREES DE BROYAGES

Nous avons réalisé des tores à partir de poudres broyées  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  initialement entre 0,5h et 16h avec un broyage post-calcination de 2h. Nous les avons frittés à différentes températures et nous allons, dans cette partie, comparer les propriétés magnétiques obtenues.

#### 3.3.1 Aimantation

La mesure d'aimantation a été réalisée sur les poudres post-calcination et un morceau de pastille frittée à  $1100^{\circ}\text{C}$ -2h à l'aide du magnétomètre à extraction axiale BS1. Les aimantations spontanées en fonction du temps de premier mélange/broyage sont présentées Figure 3.16.



*Figure 3.16 - Aimantation spontanée à  $20^{\circ}\text{C}$  en fonction de la durée du premier mélange/broyage sur la poudre post-calcination et un morceau fritté à  $1100^{\circ}\text{C}$  - 2h de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$*

L'aimantation spontanée des poudres augmente rapidement jusqu'à 6h de temps de premier mélange/broyage, puis plus lentement entre 6h et 8h et reste quasiment stable entre 8h et 16h. Cette mesure magnétique est conforme à ce que nous avons obtenu en DRX. Plus la formation de la phase est avancée, plus l'aimantation spontanée augmente. Ces éléments montrent l'intérêt du broyage sur l'homogénéisation de la poudre : un mélange plus intime permet d'obtenir la phase spinelle magnétique avec, en augmentant le temps de broyage, peu ou pas de phase secondaire.

Bien qu'ayant des valeurs d'aimantation post-calcination différentes, après frittage à  $1100^{\circ}\text{C}$ -2h, tous les échantillons présentent la même aimantation. Ces résultats indiquent une formation complète de la phase spinelle concordant avec les diffractogrammes obtenus en DRX. Même avec 16h de broyage, la valeur d'aimantation spontanée est inférieure à celle du fritté. Cela pourrait être lié à l'existence de phases secondaires non magnétiques ou d'oxyde de fer provenant du bol de broyage qui doit réagir, éventuellement à la contribution des poudres très fines (super paramagnétiques) ou encore d'une mauvaise cristallisation de la phase spinelle.

### 3.3.2 Perméabilité

La perméabilité complexe a été mesurée pour diverses températures de frittage pour les différents temps de premier mélange/broyage. La Figure 3.17 présente les courbes obtenues pour les tores frittés à 980°C-2h et 1040°C-2h pour les différents temps de premier mélange/broyage.

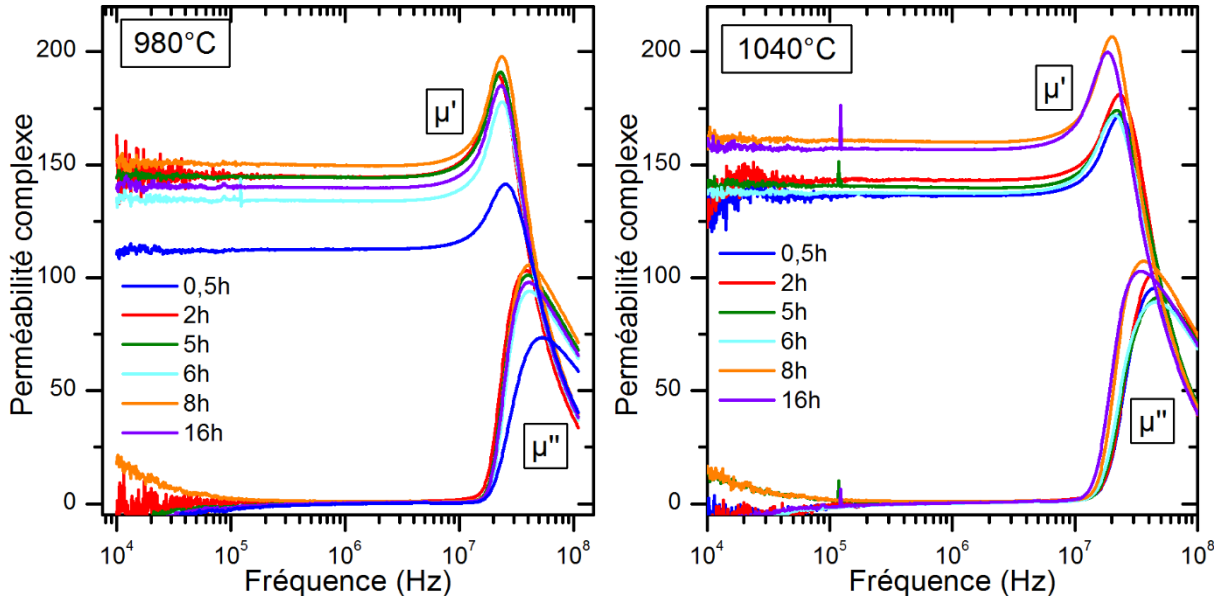


Figure 3.17 – Courbes de perméabilité complexe pour différents temps de premier mélange/broyage après frittage à 980°C-2h et 1040°C-2h de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$

Les courbes de perméabilité complexe sont très semblables pour chaque température de frittage. Ces courbes sont caractéristiques d'un processus de relaxation, ce qui est courant sur ce type de matériau fritté. La fréquence de relaxation correspond au pic observé sur la partie imaginaire de la perméabilité  $\mu''$  (autour de 50 MHz). Le pic observé à une fréquence plus basse sur la partie réelle  $\mu'$  est interprété comme un phénomène de dispersion lié à distribution des tailles de grain [116].

Pour les échantillons frittés à 980°C-2h, les valeurs de perméabilité réelle à 1MHz sont comprises entre 130 et 145. A cette température de frittage les pics de  $\mu''$  restent situés aux mêmes fréquences pour l'ensemble des temps de broyage. Les courbes sont par ailleurs très proches de celles obtenues par Lucas et al. [18] pour des compositions et microstructures similaires.

Pour les échantillons frittés à 1040°C, la perméabilité à 1MHz varie entre 133 et 160 avec deux groupes : les tores réalisés avec des poudres broyées de 0,5h à 6h et ceux avec des poudres broyées 8h et 16h. Les tores 8h et 16h présentent une fréquence de relaxation légèrement plus basse. Pour toute cette série d'échantillons, le produit de la perméabilité statique et de la fréquence de relaxation  $\mu_s \cdot f_r$  est constant et de l'ordre de 7000 MHz.

La Figure 3.18 présente l'évolution de la valeur de perméabilité à 1MHz pour les différents temps de premier mélange/broyage en fonction (A) de la température de frittage et (B) de la densité relative des tores. La Figure 3.19 permet de montrer le parallèle entre l'évolution de la densité et de la perméabilité à 1MHz en fonction de la température de frittage pour les tores réalisés avec la poudre broyée 16h initialement.

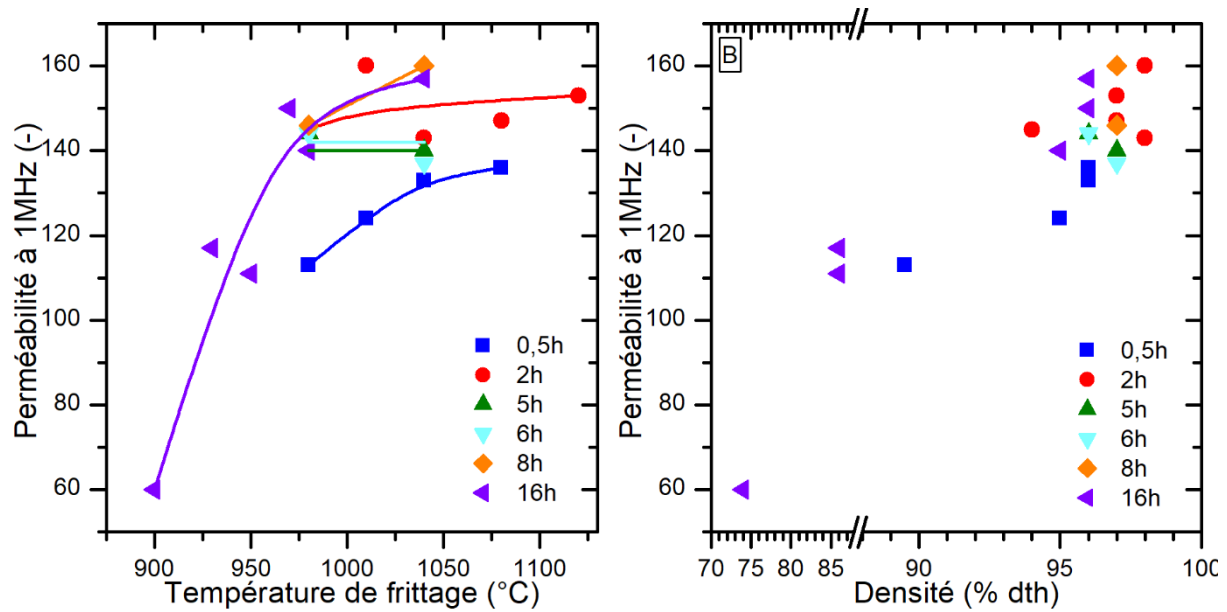


Figure 3.18 – Evolution de la perméabilité à 1MHz pour différents temps de premier mélange/broyage en fonction (A) de la température de frittage (B) de la densité des tores de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$

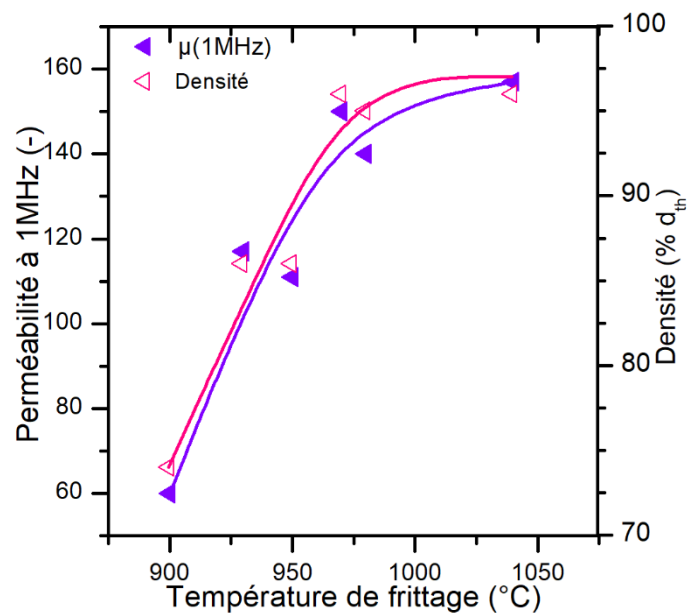


Figure 3.19 – Evolution de la perméabilité à 1MHz et de la densité en fonction de la température de frittage pour des tores de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  élaborés à partir de la poudre broyée initialement 16h

Il est connu que l'évolution de la perméabilité est liée aux évolutions de densités et tailles de grains (cf. chapitre 1 partie 1.4.2). Les échantillons frittés à une température inférieure à 980 °C ne sont pas denses et la porosité résiduelle joue le rôle d'entrefer dans le matériau. La perméabilité statique mesurée est donc une propriété effective combinant la valeur intrinsèque de la phase dense et l'effet des pores (entrefers répartis). Cette valeur effective est logiquement plus faible que la valeur mesurée sur le matériau dense. A partir d'une température de frittage de 980 °C, les échantillons sont denses ( $d > 90\% d_{th}$ ) et nous pouvons considérer que les effets démagnétisants liés aux pores résiduels (porosité fermée) deviennent négligeables. Pour des

températures plus élevées, les phénomènes de croissance de grains entrent en compte. Toutefois l'influence de la taille de grains sur la perméabilité statique reste modérée, pour cette série d'échantillons. Par exemple, deux échantillons de densités proches mais présentant des microstructures très différentes : (i) GF-62F (broyé 8h/fritté à 1040°C/taille de grains uniforme de 10  $\mu\text{m}$ , 96,8 % $d_{th}$ ) et GF-52K (broyé 16h/fritté à 980 °C/taille de grains 2,8  $\mu\text{m}$ / 94,7 % $d_{th}$ ) ont des valeurs de perméabilité statique (respectivement de 160 et 140) peu différentes malgré les écarts de taille de grains. Cette tendance se retrouve sur toute la série et nous retenons donc que l'évolution de la perméabilité statique n'est pas proportionnelle, pour la composition étudiée, à la taille de grains comme cela est couramment observé pour des ferrites NiZn(Cu) non stabilisés par ajout de Co. Dans ces ferrites, la perméabilité est dominée par des mécanismes de paroi et son évolution avec la taille de grains est établie dans le modèle de Globus [115]. Dans ce modèle, les joints de grains agissent comme des points d'ancrage des parois qui peuvent se courber sous l'effet du champ appliqué. Avec la taille des grains la courbure des parois augmente ce qui entraîne une augmentation de la perméabilité. La faible évolution de la perméabilité avec la taille de grains observée sur cette série suggère que les parois sont probablement ancrées sur des défauts intra-granulaires ou encore partiellement stabilisées.

Nous avons essayé de déterminer les contributions respectives à la perméabilité des mécanismes d'aimantation par rotation de spins et par gonflement/vibration de parois. Les courbes d'ajustement sont présentées à la Figure 3.20 et le Tableau 3.6 résume les différents paramètres trouvés (afin de limiter le nombre de données, seuls les résultats obtenus pour une durée de broyage de 16 h et avec plusieurs températures de frittage sont présentés).

Les ajustements mettent en évidence que l'augmentation de la température de frittage conduit à une évolution progressive des mécanismes d'aimantation aussi bien par rotation des spins que par gonflement des parois. Pour des températures de frittage inférieures à 970 °C, la perméabilité de rotation est majoritaire et la valeur augmente avec la densité. Pour des températures de frittage supérieures, le gonflement des parois prend une part croissante dans la perméabilité. Ce mécanisme représente environ 22% de la perméabilité totale jusqu'à 950°C puis environ 28% pour 970°C et 980°C et atteint 35% à 1040°C. L'augmentation de la participation des parois aux mécanismes d'aimantation s'explique par l'augmentation de la taille de grains favorisant des grains multi-domaines avec formation de parois.

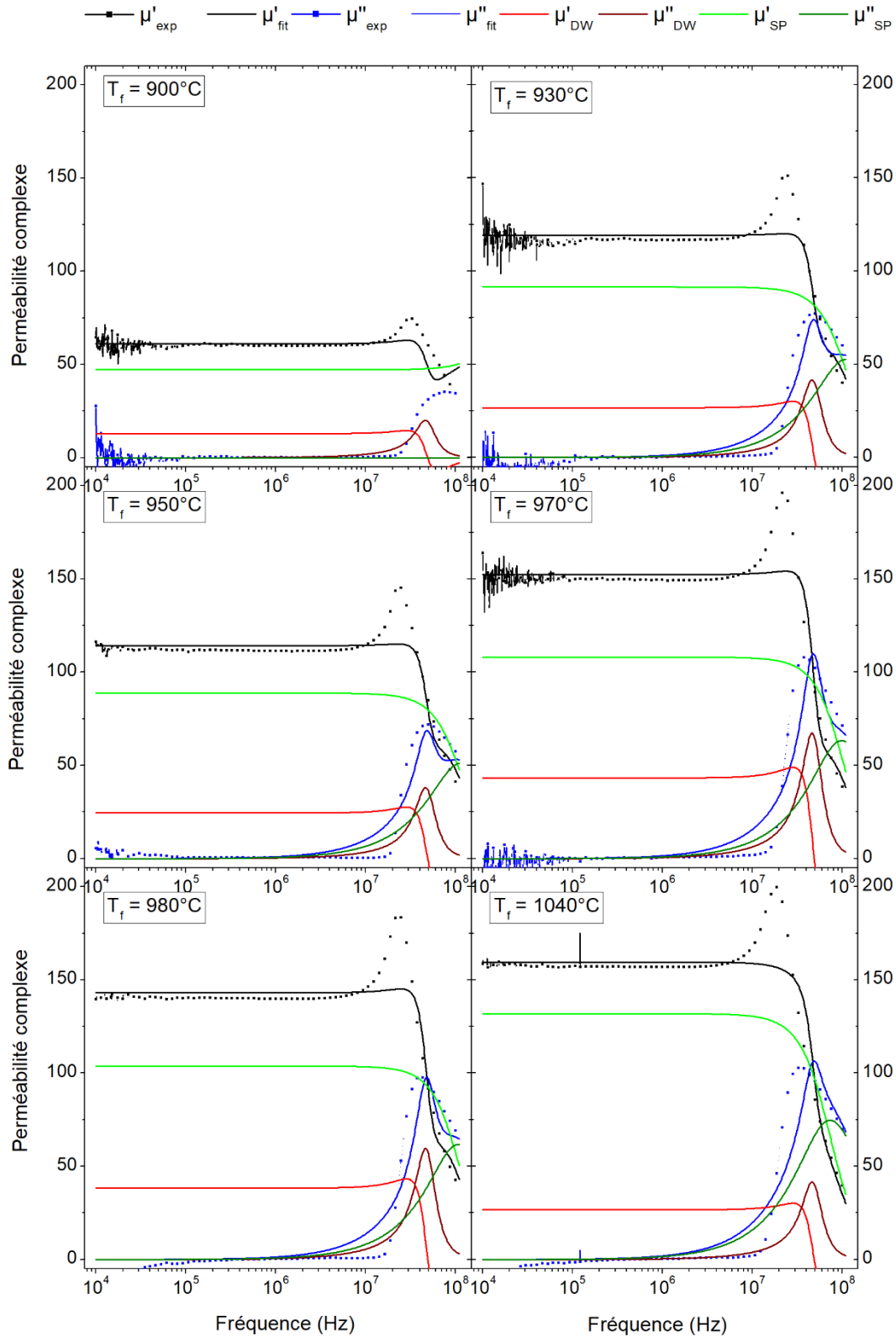
En dehors de l'effet lié à la porosité résiduelle après frittage, la durée de broyage n'a pas un effet direct sur les perméabilités lorsque la température de frittage reste inférieure à 980 °C, c'est-à-dire lorsque la taille de grains est de l'ordre de 2-3  $\mu\text{m}$ . L'évolution de la perméabilité statique est directement reliée à la densité du matériau du fait des effets d'entrefers créés par les porosités. Lorsque la température de frittage permet une densification quasi-totale, quelle que soit la durée de broyage ( $T_f = 1040^\circ\text{C}$ ), la perméabilité devient sensible à la microstructure et notamment avec la répartition des points d'ancrage des parois (joints de grains, défauts). Pour des durées de broyage de 8 et 16h (et un frittage réalisé à 1040 °C) la perméabilité augmente de 15 % ( $\mu_s = 160$ ) par rapport aux broyages plus courts.

L'ajustement des spectres de perméabilité montre que le temps de broyage a, pour les échantillons frittés à 1040 °C (c'est-à-dire avec des gros grains), un impact plus marqué sur la contribution des parois que sur la contribution des spins. La comparaison des échantillons GF-46N (broyé 2h/ $T_f = 1025^\circ\text{C}$ ) et GF-62F (broyé 8h/ $T_f = 1040^\circ\text{C}$ ) montre que l'augmentation de la perméabilité totale (de 148 à 160) est principalement due à l'évolution de la contribution des parois (+25%). Dans le même temps, la coercivité passe de 53 à 94 A.m<sup>-1</sup> lorsque le temps de broyage augmente, alors que les paramètres de microstructure après frittage (densité et taille de grains) sont proches pour ces deux échantillons (Figure 3.21). Ce résultat semble indiquer que le broyage peut avoir un effet sur le mécanisme de piégeage des parois via une redistribution des points d'ancrage au sein de la microstructure frittée.

Nous pouvons donc conclure que, pour cette composition de ferrite, la taille de grains n'est pas le paramètre qui intervient au premier ordre dans la perméabilité des échantillons frittés. Nous vérifierons dans la suite de ce paragraphe si cette tendance se retrouve pour les autres propriétés magnétiques (coercivité et pertes).

**Tableau 3.6 - Paramètres d'ajustement des courbes de perméabilité de la nuance  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  broyée initialement 16h**

Réf. Ech.	Four	$T_f$ frittage	d	$\mu_s$ à 10kHz	$\mu_s$ à 1MHz	Paramètres d'ajustement						
						$X'_{SP}$	$f_{SP}$	$\alpha$	$X'_{DW}$	$f_{dw}$	$f_\beta$	$\beta$
							$\omega_H / 2\pi$			$\omega_P / 2\pi$		
-	°C	% $d_{th}$	-	-	-	MHz	-	-	MHz	MHz	-	
GF-52G	6	900	74,4	65	60	47	437	0	13	49	32	0,66
GF-52F	6	930	86,2	147	117	91	225	2	27	49	32	0,66
GF-52L	5	950	85,9	116	111	89	232	2	24	49	32	0,66
GF-52E	6	970	96,3	164	150	108	191	2	43	49	32	0,66
GF-52K	6	980	94,7	140	140	104	199	2	38	49	32	0,66
GF-52H	6	1040	96,3	159	157	112	183	2	47	43	35	0,81



**Figure 3.20 – Courbes de perméabilité complexe et ajustements de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.94}O_{4-\gamma}$  broyé initialement 16h pour les différentes températures de frittage ( $T_f$ ). ( $\mu'_{exp}$  et  $\mu''_{exp}$  parties réelle et imaginaire de la courbe de perméabilité expérimentale,  $\mu'_{fit}$  et  $\mu''_{fit}$  : parties réelle et imaginaire de la courbe de perméabilité ajustée,  $\mu'_{DW}$  et  $\mu''_{DW}$  : parties réelle et imaginaire de la perméabilité liée aux gonflements de parois,  $\mu'_{SP}$  et  $\mu''_{SP}$  : parties réelle et imaginaire de la perméabilité liée à la rotation des spins). Il existe un biais en utilisant la méthode des moindres carrés ce qui explique pourquoi les courbes ajustées se trouvent toujours légèrement au-dessus des courbes mesurées.**



### 3.3.3 Champ coercitif

Nous avons enregistré les cycles d'hystérésis à très basses fréquences sur les différents tores. Les valeurs de champs coercitifs ont été extraites et sont présentées Figure 3.21.

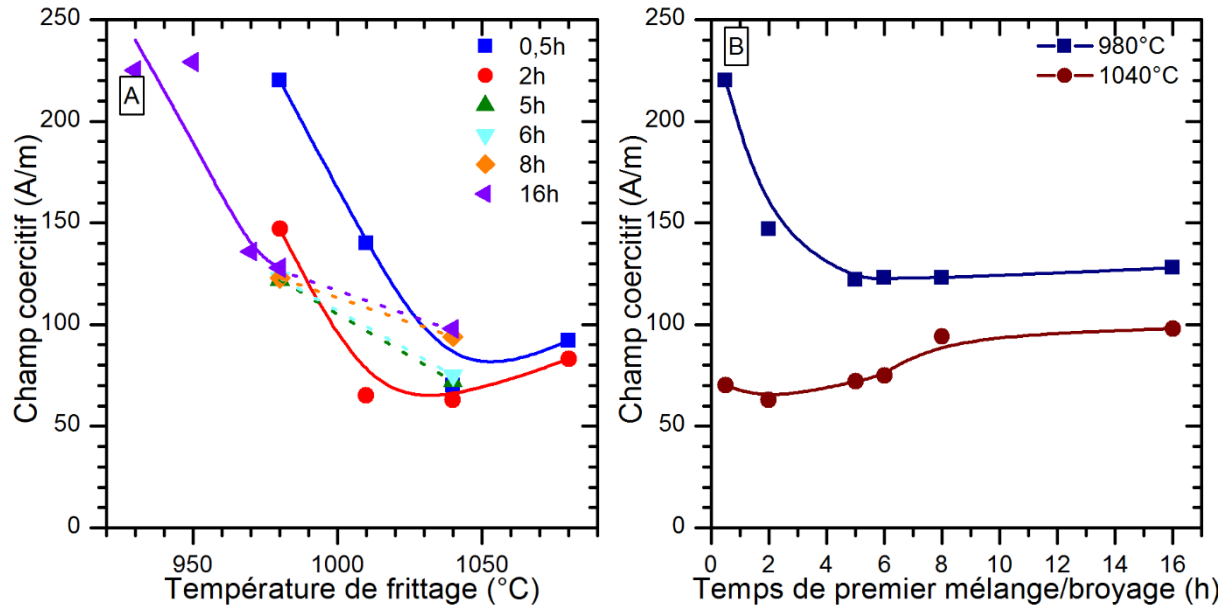


Figure 3.21 - Evolution du champ coercitif en fonction (A) de la température de frittage pour les différentes durées de premier mélange/broyage (B) des différentes durées de premier mélange/broyage pour des échantillons frittés à 980°C et à 1040°C de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$

Le champ coercitif diminue avec l'augmentation de la température de frittage. Comme mentionné pour l'évolution de la perméabilité, l'augmentation de la température de frittage s'accompagne d'une augmentation d'abord de la densité puis de la taille de grains. Le champ coercitif évolue avec ces paramètres microstructuraux qui déterminent le déplacement des parois. La diminution de la porosité résiduelle facilite le déplacement des parois en supprimant des points d'ancrage ce qui entraîne une diminution de  $H_c$ . La Figure 3.21B montre deux groupes de valeurs de coercivité selon la température de frittage. A 980 °C,  $H_c$  reste supérieur à 120  $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$  alors que, pour un frittage à plus haute température, la coercivité est comprise entre 60 et 120  $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ . Ces écarts sont bien corrélés au franchissement d'un seuil dans la taille de grains du matériau fritté. En effet, à 980°C, les tailles de grains sont en moyenne toujours inférieures à 3  $\mu\text{m}$  alors qu'à 1040 °C, nous observons le plus souvent des microstructures hétérogènes et systématiquement avec des gros grains (> 10  $\mu\text{m}$ ).

Le grossissement des grains lors du frittage conduit à des grains de type multi-domaine alors que des grains fins (< 2-3  $\mu\text{m}$ ) sont considérés comme monodomains pour ces ferrites. La coercivité peut être reliée à la mobilité des parois et plus particulièrement à la force des points d'ancrage des parois sur les hétérogénéités de la microstructure. La force des points d'ancrage correspond à l'évolution de l'énergie de la paroi en fonction de sa position autour d'un défaut. La paroi est stabilisée lorsque localement son énergie diminue ; le champ extérieur doit alors apporter une énergie suffisante pour permettre le décrochage de la paroi. La paroi peut se courber entre deux points d'ancrage, et la valeur critique du rayon de courbure lors du décrochage dépend de la

distance entre les points d'ancrage. La barrière d'énergie dépend également de la distance entre les défauts et sa valeur détermine la coercivité.

Pour les microstructures de type multi-domaine, lorsque la taille de grains augmente, les points d'ancrage situés aux joints de grains s'espacent ce qui diminue la barrière d'énergie liés à cette hétérogénéité. Globus a montré qu'avec ce mécanisme, la coercivité devrait évoluer selon l'inverse de la taille de grains. Comme pour la perméabilité, nous remarquons ici que l'évolution de la coercivité reste modérée malgré des évolutions parfois très marquées de la taille de grains. C'est par exemple le cas lorsque nous comparons les échantillons GF-46N et GF-46G frittés respectivement à 1025 °C et 1040 °C à partir d'une même poudre broyée. L'augmentation de la température de frittage conduit à une forte évolution des tailles de grains (9,5  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ ) alors que la coercivité passe de 53 à 63  $\text{A.m}^{-1}$ .

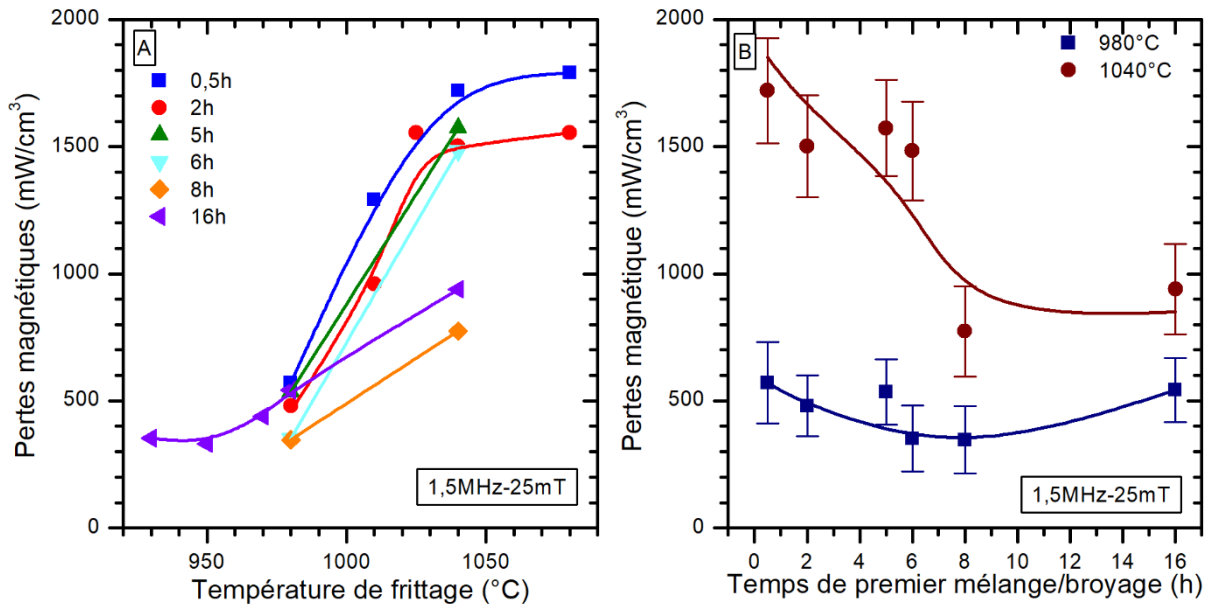
Nous pouvons également noter des évolutions de la coercivité  $H_c$  avec le temps de broyage, les tendances s'inversant entre les microstructures de type monodomaine ( $T_f = 980$  °C) et de type multidomaine ( $T_f = 1040$ °C). A 1040°C le champ coercitif tend à augmenter avec la durée de broyage. C'est notamment le cas lorsque nous comparons les valeurs à 8 et 16h (100  $\text{A.m}^{-1}$ ) par rapport aux autres durées (60-70  $\text{A.m}^{-1}$ ). Or ces deux durées de broyage se distinguent aussi pour les perméabilités statiques qui sont plus élevées.

En conclusion, nous observons qu'une durée de broyage supérieure à 8h conduit à une augmentation de la perméabilité statique et de la coercivité. Ces évolutions ne sont que très partiellement liées à la taille de grains, ce qui semble exclure une interprétation de l'évolution des propriétés magnétiques à l'aide du modèle de parois ancrées aux joints de grains. De plus, dans cette approche, la perméabilité tendrait à augmenter, via le terme lié aux parois, avec la taille de grains à l'inverse de la coercivité [18], ce qui n'est pas cohérent avec nos résultats.

Nous proposons d'expliquer l'effet du broyage sur les propriétés magnétiques observées après frittage par le fait qu'un broyage prolongé conduit à une répartition fine (inférieure à la taille de grains) des points d'ancrage des parois et que la résistance de ces points d'ancrage au déplacement des parois augmente avec la durée du broyage. A ce stade, nous ne pouvons pas déterminer si les points d'ancrage des parois sont des défauts microstructuraux (inclusions, porosités, joints de grains) ou s'ils sont liés à la composition, et notamment à la présence de cobalt et à son effet de stabilisation sur les parois. L'augmentation de la perméabilité pourrait s'expliquer par une évolution de l'anisotropie induite qui devient effective pour les temps de broyage élevés. A nouveau, cette évolution peut être due à des inclusions (effets magnétostrictifs) ou à un effet de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal par dilution du cobalt sous la forme  $\text{Co}^{2+}$ .

### 3.3.4 Pertes magnétiques

Les pertes magnétiques ont été mesurées à 1,5MHz, pour une amplitude 25mT sur tous les échantillons. Les pertes obtenues sont présentées à la Figure 3.22. Les pertes n'ont pas été mesurées sur l'échantillon 16h fritté à 900°C car il avait une densité trop faible (74,4%  $d_{th}$ ). La Figure 3.22 met en évidence plusieurs phénomènes.



**Figure 3.22 - Evolution des pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT en fonction (A) de la température de frittage pour les différentes durées de premier mélange/broyage (B) des différentes durées de premier mélange/broyage pour des échantillons frittés à 980°C et 1040°C de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  (nb : barres d'erreur pour un retard de 1ns considéré)**

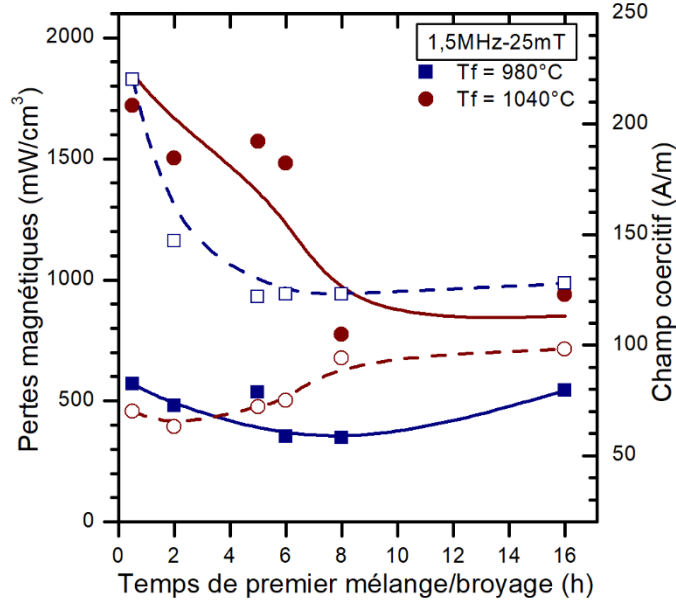
Quelle que soit la durée de broyage, les pertes augmentent quand la température de frittage augmente. Ce résultat était plutôt attendu puisqu'avec une température de frittage élevée, les grains grossissent, favorisant un mécanisme d'aimantation par mouvement des parois qui est plus dissipatif en fréquence. Pour les échantillons broyés entre 0,5h et 6h, l'évolution des pertes entre 980°C et 1040°C est très importante alors que pour les échantillons broyés 8h et 16h, l'augmentation est moins forte (cf. Figure 3.22B). Cette plus grande stabilité des pertes en fonction de la température de frittage apparaît pour une durée de broyage (8h) qui coïncide avec la valeur conduisant à l'augmentation de la perméabilité et de la coercivité observée sur les échantillons frittés.

L'évolution des pertes avec la température de frittage est assez cohérente avec l'analyse proposée dans les paragraphes précédents impliquant la mobilité des parois. La Figure 3.23 présente le parallèle entre les valeurs de  $H_c$  et les pertes à 980°C et 1040°C en fonction du temps de premier mélange/broyage.

A 1040°C, les grains sont de type multi-domaine et le mouvement des parois contribue de façon significative à l'aimantation. Si nous comparons à nouveau les échantillons GF-46N (broyé 2h/1025°C) et GF-62F (broyé 16h/1040°C) dont les paramètres de microstructure sont proches (densité et taille moyenne de grains  $\sim 10 \mu\text{m}$ ), nous constatons que les pertes sont multipliées par 2 pour le matériau qui présente une coercivité deux fois plus faible. Ce résultat montre clairement que les pertes sont liées aux mécanismes d'aimantation impliquant les parois.

Pour 8 et 16h de premier mélange/broyage, la répartition des points d'ancrage des parois se distingue de celle obtenue pour des durées plus courtes : les points d'ancrage sont finement répartis (augmentation de  $\mu_s$  ou encore de la « mobilité » des parois) et plus efficaces (augmentation de  $H_c$ ). Ces conditions dans lesquelles les parois peuvent osciller entre des points d'ancrage fixes sont plus favorables pour les pertes.

A 980 °C, la contribution des parois est plus faible donc l'effet du temps de broyage est moins notable. Un broyage prolongé au-delà de 8h conduit cependant à des poudres dont les pertes sont moins sensibles à de légères variations de la température de frittage, ce qui peut être un avantage intéressant pour un procédé à grande échelle compte tenu des dérives possibles des températures de four.



**Figure 3.23 – Evolution des pertes magnétiques (symboles pleins) et du champ coercitif (symbole vide) en fonction du temps de premier mélange/broyage pour  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  fritté à 980°C et 1040°C**

Les pertes minimales qui peuvent être atteintes sur cette composition se trouvent aux environs de  $300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  et sont obtenues à une température comprise entre 950°C et 980°C. Les résultats sur les pertes magnétiques permettent de mettre en évidence qu'un broyage initial d'au moins 6h est nécessaire pour obtenir des pertes minimales de  $300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Le Tableau 3.7 présente l'ensemble des résultats obtenus sur l'étude du temps de broyage de la phase  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$ .

### 3.3.5 Conclusions sur les durées de broyages

En conclusion, nous avons analysé les propriétés magnétiques d'échantillons frittés dont la poudre initiale avait été broyée pendant des durées croissantes.

Les phénomènes suivants ont été mis en évidence :

- La densification s'accompagne, au-delà d'une température de frittage de 980 °C, d'un grossissement de grain ce qui a pour conséquence de modifier les processus d'aimantation. Toutefois, l'évolution des propriétés magnétiques n'est que partiellement déterminée par la seule croissance de grain.
- Lorsque les grains sont multi domaines ( $T_f = 1040$  °C), des durées élevées de premier mélange/broyage (8 et 16h) conduisent à des matériaux où la perméabilité statique et la coercivité sont plus élevées que celles obtenues pour des durées plus faibles.

- Dans ces mêmes conditions, les pertes en fréquence sont nettement plus faibles que celles obtenues avec moins de 6h de temps de broyage.

Ces résultats conduisent à proposer de relier le temps de premier mélange/broyage et les processus d'aimantation. Nous supposons que le broyage détermine la répartition et la force des points d'ancrage des parois de façon différente entre 2 à 6 h de broyage et après 8h. Pour des durées de broyage supérieures à 8h, les parois de basse énergie pourraient osciller entre des points d'ancrage fixes répartis de façon homogène au sein des grains.

Les mesures de pertes magnétiques ont mis en évidence qu'un broyage initial d'au minimum 6h permettait d'obtenir des pertes minimales de l'ordre de  $300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  à 25mT et 1,5MHz pour des températures de frittage comprises entre 950 et 980°C. Ces résultats sont plutôt encourageants et se rapprochent des valeurs de pertes minimales reportées dans la littérature.

Après avoir défini le temps minimum de broyage et les températures de frittage optimales pour obtenir les pertes magnétiques minimales il apparaît que ces données seules ne peuvent suffire à répondre à toutes les observations. D'autres facteurs participent à ces phénomènes et l'homogénéité chimique de l'échantillon en est un paramètre clé.

Tableau 3.7 – Caractérisations structurales et magnétiques des échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.94}O_{4-\gamma}$  élaborés par broyage

Réf. Ech.	Durée du 1er mélange / broyage	Durée du broyage post-calcination	Four	T <sub>f</sub> frittage °C	Densité g.cm <sup>-3</sup>	Densité relative % d <sub>th</sub>	Description de la microstructure	Ø moyen estimé µm	µ <sub>s</sub> à 10kHz	µ <sub>s</sub> à 1MHz	H <sub>c</sub> A.m <sup>-1</sup>	Paramètre d'ajustement des courbes de perméabilité complexe					Pertes magnétiques à 1,5MHz et 25mT mW.cm <sup>-3</sup>									
	h	h										-	°C	g.cm <sup>-3</sup>	% d <sub>th</sub>	-		µm	-	-	A.m <sup>-1</sup>	X' <sub>SP</sub>	f <sub>SP</sub> MHz	X' <sub>DW</sub>	f <sub>DW</sub> MHz	β
	h	h										-	°C	g.cm <sup>-3</sup>	% d <sub>th</sub>	-		µm	-	-	A.m <sup>-1</sup>	-	MHz	-	MHz	-
GF-45L	0,5	2	6	980	4,79	89,5	<3µm	1	111	113	220	87	244	27	50	0,58	570									
GF-45F	0,5	2	6	1010	5,06	94,6	entre 1 et 3µm	2	103	124	140	93	228	31	52	0,68	1292									
GF-45G	0,5	2	6	1040	5,16	96,4	Trimodale (50µm + 15µm + 3µm)	36	140	133	70	102	209	33	45	0,66	1720									
GF-45H	0,5	2	5	1080	5,11	95,5	bimodale (70µm + 20µm)	68	134	136	92	103	208	35	50	0,64	1791									
GF-46J	2	2	6	980	5,04	94,2	bimodale (5µm + 1-2µm)	2,6	163	145	147	111	189	36	45	0,61	480									
GF-46F	2	2	6	1010	5,22	97,6	bimodale (9µm + 2-3µm)	3,3	152	160	64	125	169	38	42	0,61	961									
GF-46N	2	2	6	1025	5,21	97,4	bimodale (25-30µm + 2-7µm)	9,5	150	148	53	119	177	32	45	0,61	1556									
GF-46G	2	2	6	1040	5,22	97,6	bimodale (100µm + 30-40µm)	50	123	143	63	107	198	38	50	0,64	1502									
GF-46H	2	2	5	1080	5,20	97,2	bimodale (100µm + 30-40µm)	53	138	147	83	112	190	37	48	0,64	1554									
GF-46I	2	2	6	1120	5,21	97,4	-	-	143	153	-	117	182	38	47	0,65	-									
GF-65E	5	2	6	980	5,11	95,5	bimodale (10µm + <3µm)	2,9	144	144	122	107	199	40	49	0,66	534									
GF-65F	5	2	6	1040	5,17	96,6	bimodale (50µm + 10µm)	20	142	140	72	110	194	32	49	0,66	1573									
GF-68E	6	2	5	980	5,12	95,7	uniforme	2,6	143	144	123	107	199	39	49	0,66	340									
GF-68G	6	2	6	980	5,08	94,9	bimodale (10µm + <3µm)	3,6	135	134	122	100	212	36	49	0,66	452									
GF-68F	6	2	6	1040	5,20	97,2	bimodale (60µm+15µm)	25	138	137	75	107	199	33	49	0,66	1483									
GF-62E	8	2	6	980	5,17	96,6	bimodale (10µm + <3µm)	3,5	152	150	123	112	191	41	49	0,66	346									
GF-62H	8	2	6	980	5,16	96,4	bimodale (10µm + <3µm)	3,1	147	146	116	108	196	40	49	0,66	378									
GF-62F	8	2	7	1040	5,18	96,8	uniforme	10	164	160	94	122	174	40	49	0,66	774									
GF-52G	16	2	6	900	3,98	74,4	-	-	65	60	-	47	437	13	49	0,66	-									
GF-52F	16	2	6	930	4,61	86,2	-	-	147	117	225	91	225	27	49	0,66	353									
GF-52L	16	2	5	950	4,60	85,9	Entre 1 et 3µm	2	116	111	229	89	232	24	49	0,66	319									
GF-52E	16	2	6	970	5,15	96,3	<3µm	2	164	150	136	108	191	43	49	0,66	439									
GF-52J	16	2	5	980	5,00	93,4	Entre 1 et 5µm	2,4	136	135	137	102	203	36	49	0,66	438									
GF-52K	16	2	6	980	5,07	94,7	Entre 1 et 5µm	2,8	140	140	128	104	199	38	49	0,66	542									
GF-52H	16	2	6	1040	5,15	96,3	Trimodale (100µm + 15-30µm + 8µm)	25	159	157	98	112	183	47	43	0,81	939									
GF-49I	4	4	6	980	5,00	93,5	<3µm	2,2	138	123	147	92	231	32	49	0,64	658									
GF-49F	4	4	6	1010	5,16	96,4	?	-	146	140	99	108	198	34	44	0,62	950									
GF-49G	4	4	6	1040	5,19	96,1	?	-	144	135	84	102	208	34	49	0,66	1865									
GF-49H	4	4	5	1080	5,14	97,0	?	-	138	138	70	107	199	33	47	0,67	-									

### 3.4 CONCLUSIONS

Au terme de ce chapitre, nous avons réussi à caractériser magnétiquement nos échantillons aussi bien de manière statique que dynamique. Les résultats ont permis de montrer que des modifications de protocole de synthèse ou de concentration ont un impact important sur les pertes magnétiques. Sur nos échantillons, les pertes magnétiques sur la phase synthétisée sont au mieux d'environ  $300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  à 1,5MHz et 25mT.

Pour obtenir des pertes faibles, il est nécessaire de fritter à basse température pour limiter le grossissement de grains. Pour cela, nous avons pu voir différents facteurs facilitant cet objectif :

- Augmenter le temps de broyage : cette étape va permettre de mieux homogénéiser le mélange d'oxydes pour avoir une phase spinelle quasiment unique dès le chamottage. Une phase avec peu ou pas de phases secondaires va amorcer son frittage à basse température.
- Augmenter le taux de cuivre (avec une limite de 0,20mol pour ne pas dégrader les propriétés) : le taux de cuivre permet d'accélérer les réactions entre oxydes et de former la phase à plus basse température. Comme précédemment, cela permet de fritter à plus basse température. Ce taux pourrait être adapté avec des précurseurs plus fins (plus réactifs) et un protocole de broyage différent.
- Diminuer le taux de fer : nous avons pu voir de fortes variations lors de la densification montrant que les défauts de fer facilitent la densification à plus basse température.

Les effets microstructuraux paraissent avoir des conséquences importantes sur le niveau de pertes dans les échantillons. Les résultats confirment la nécessité d'avoir des échantillons denses et composés de petits grains pour minimiser les pertes. Un changement de procédé de synthèse pour générer des poudres plus fines et plus réactives paraît donc opportun. Dans ce cadre, le chapitre 4 va présenter la mise au point du procédé de synthèse par voie sol-gel : méthode Pechini ; procédé testé dans le but d'élaborer des poudres fines et réactives. La densification sera étudiée succinctement. Les propriétés magnétiques seront testées et comparées aux résultats obtenus par synthèse céramique dans le chapitre 5.



# **CHAPITRE 4**

## **ELABORATION DES FERRITES PAR VOIE SOL-GEL**

---

**TABLE DES MATIERES**

---

4	Elaboration des ferrites par voie sol-gel.....	123
4.1	Principe de la méthode Pechini.....	123
4.2	Etude du protocole de synthèse.....	125
4.2.1	Protocole .....	126
4.2.2	Réactions mises en jeu.....	126
4.2.3	De la solution au gel.....	129
4.2.4	Calcination du gel – analyse thermique.....	132
4.3	Etude des paramètres du procédé de synthèse.....	134
4.3.1	Effets des ratios AC/M et EG/AC .....	134
4.3.2	Etude des effets de variations de pH .....	142
4.3.3	Autres paramètres.....	149
4.4	Etude in-situ de la calcination.....	150
4.5	Effet de la température de calcination .....	153
4.6	Etude préliminaire de la densification des poudres.....	155
4.7	Conclusions sur la synthèse Pechini .....	158

## 4 ELABORATION DES FERRITES PAR VOIE SOL-GEL

---

*En parallèle de l'optimisation d'une voie de synthèse connue avec l'élaboration des poudres par broyage mécanique, nous nous sommes intéressés à l'exploration d'une voie alternative : la méthode Pechini. Les objectifs sont de maîtriser la synthèse des ferrites pour obtenir un ferrite monophasé avec une granulométrie contrôlée et de produire des tores avec une microstructure comparable à celle de la synthèse céramique et, idéalement, des tores avec des microstructures plus fines et denses. Cette étude nous permettra, dans le chapitre 5, d'une part de présenter les mesures des propriétés magnétiques des ferrites produits par cette voie de synthèse et d'autre part, de comparer ces propriétés magnétiques à celles des tores issus de la synthèse céramique. Cette étude n'a pas pour but premier d'apporter les réponses aux liens pertes/microstructures mais d'évaluer le potentiel de ce type de voie en comparaison de la voie céramique.*

*Cette méthode de synthèse n'ayant jamais été utilisée au laboratoire dans le cadre de l'élaboration de ferrites, nous avons d'abord défini un protocole de synthèse. Pour cela, nous avons évalué les effets des paramètres de protocole pour, d'une part, réussir à élaborer une poudre apte au frittage et pour, d'autre part, proposer un procédé reproductible. Ensuite, nous avons étudié la formation de la phase ferrite par diffraction des rayons X in-situ. Enfin, nous avons étudié la densification d'une poudre compactée et réalisé des tores.*

---

### 4.1 PRINCIPE DE LA METHODE PECHINI

Notre étude s'est concentrée sur la synthèse sol-gel par méthode Pechini. Le Tableau 4.1 reprend les différentes voies de synthèse sol-gel, présentées dans la publication de Danks et al. [119] et permet de situer la méthode Pechini. Elle a été brevetée en 1967 par M. Pechini [120]. Elle est relativement simple à mettre en œuvre pour réaliser des oxydes. Elle permet de réaliser aussi bien des poudres nanocristallines que des matériaux massifs ou même des couches minces [121].

L'objectif de cette méthode est d'avoir un mélange homogène au niveau moléculaire et d'obtenir une phase homogène après la décomposition thermique de la matrice organique, qui a l'avantage d'être réalisée à basse température.

La méthode Pechini consiste à réaliser une réaction de poly-estérification. Des sels de métaux en composition stœchiométrique sont mis en solution avec un acide carboxylique. L'acide citrique est très souvent choisi car il est stable en solution et les citrates permettent de chélater facilement les cations métalliques pour former un complexe métallique. Les complexes de citrates de métaux sont ensuite mélangés à l'éthylène glycol (alcool). La solution est chauffée à reflux pour amorcer l'estérification. Le chauffage à reflux permet de ne pas modifier le milieu puisque les vapeurs (ici d'eau) se re-condensent dans le réfrigérant. L'évaporation de l'eau permet de déplacer l'équilibre

réactionnel vers la formation du poly-ester (créations de liaisons covalentes). A la fin, un gel contenant les métaux complexés est obtenu [122], [123]. La Figure 4.1 présente la réaction chimique ayant lieu.

**Tableau 4.1 - Les différents types de classification de gels dans les synthèses sol-gel de matériaux (figure issue de [119])**

Type of gel	Bonding	Source	Gel schematic
Colloidal <sup>7</sup>	Particles connected by Van der Waals or hydrogen bonding	Metal oxide or hydroxide sols	
Metal-oxane polymer <sup>4</sup>	Inorganic polymers interconnected via covalent or intermolecular bonding	Hydrolysis and condensation of metal alkoxides e.g. SiO <sub>2</sub> from tetramethyl orthosilicate	
Metal complex <sup>8</sup>	Weakly interconnected metal complexes	Concentrated metal complex solution e.g. aqueous metal citrate or ethanolic metal urea. Often form resins or glassy solids rather than gels	
Polymer complex I In situ polymerizable complex ('Pechini' method) <sup>9,10</sup>	Organic polymers interconnected by covalent and coordinate bonding	Polyesterification between polyhydroxy alcohol (e.g. ethylene glycol) and carboxylic acid with metal complex (e.g. metal-citrate)	
Polymer complex II Coordinating and crosslinking polymers <sup>11</sup>	Organic polymers interconnected by coordinate and intermolecular bonding	Coordinating polymer (e.g. alginate) and metal salt solution (typically aqueous)	

Metal citrate complexes

+

Ethylene glycol

→

Mixture of metal citrate and ethylene glycol

→

Covalent (polyesterified) network with trapped metal ions

Heat

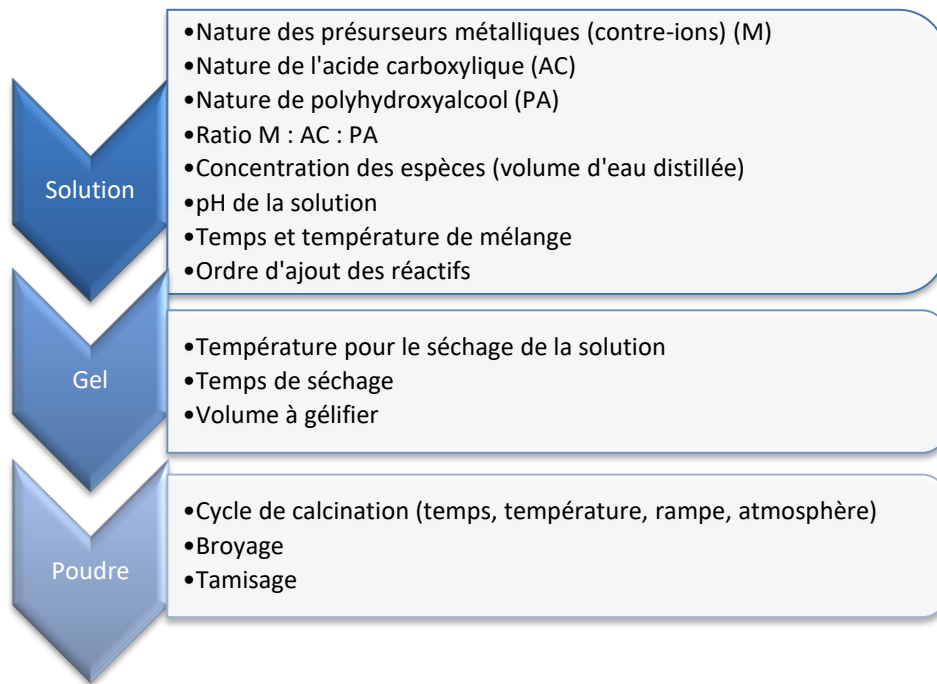
Rappel de la réaction d'estérification

**Figure 4.1 - Réaction chimique lors de la formation du gel par méthode Pechini (figures issues de [119])**

Pour obtenir des céramiques denses nanocristallines, il est important de réussir à former des poudres non-agglomérées avec une forme de particules homogènes et une distribution de tailles de particules resserrée. Il a été montré que la morphologie de la poudre finale dépend de la morphologie du gel et de la résine intermédiaire (manière dont le gel va s'expanser pendant la calcination) qui dépendent des paramètres du procédé [15]–[18]. Des travaux de recherche ont essayé de comprendre le rôle de chaque paramètre et les mécanismes mis en jeu.

Les études sur la réalisation de ferrite Ni-Zn par cette méthode sont, en revanche, très limitées comme montré dans le chapitre 1 partie 1.4.3.2.2. Il ne semble pas se dégager de la bibliographie des conditions générales applicables à tous les matériaux. Il faut donc adapter les conditions de synthèse pour élaborer la poudre avec les propriétés souhaitées.

Le nombre de paramètres qui influencent ce type de synthèse est très important. Nous en donnons une liste non-exhaustive dans la Figure 4.2.



**Figure 4.2 – Exemples de paramètres influant sur la synthèse Pechini**

Les objectifs des études expérimentales menées sont de comprendre les effets du protocole expérimental sur l'obtention d'une poudre de ferrites pour définir le procédé optimal et d'étudier la densification de ces poudres pour obtenir des tores comparables à ceux de la synthèse céramique et des tores avec des microstructures plus fines et denses. Nous avons choisi de nous concentrer seulement sur une composition :  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$ . Celle-ci a été choisie car les propriétés magnétiques obtenues sur cette phase par voie solide céramique sont intéressantes en termes d'applications.

## 4.2 ETUDE DU PROTOCOLE DE SYNTHÈSE

Si quelques travaux sur les ferrites obtenus par synthèse sol-gel ont été rapportés dans la littérature, les conditions expérimentales sont généralement peu ou pas renseignées, les auteurs n'ayant pas cherché à cerner les paramètres clés de ce mode de synthèse qui met en jeu de nombreux paramètres. C'est pourquoi nous avons souhaité apporter ici une contribution expérimentale à l'étude de la synthèse de ferrite par la voie sol-gel Pechini.

### 4.2.1 Protocole

Les étapes successives de synthèse sont décrites à la Figure 4.3. Pour réaliser la solution, les sels de métaux sont pesés et mis en solution dans un ballon contenant de l'eau avec de l'acide citrique. Les précurseurs sont des métaux sous forme de nitrates hydratés. Au préalable, des mesures ATG sont effectuées afin de vérifier le nombre de molécules d'eau présentes dans les poudres de nitrates de métaux. Cette étape est essentielle pour assurer la stœchiométrie souhaitée du composé. Après dissolution des métaux et de l'acide citrique, l'éthylène glycol est ajouté. Les composés réagissent ensemble pendant 2h à reflux à 130°C environ. Cette étape permet de faire évaporer les nitrates et d'amorcer la réaction d'estérification. Le liquide est ensuite mis dans un creuset en alumine pendant une nuit dans une étuve à 80°C pour faire évaporer l'eau et former le gel. Celui-ci est traité thermiquement avec un premier palier de 30min à 250°C (rampe 1°C.min<sup>-1</sup>) pour enlever une partie des produits organiques puis jusqu'à la température souhaitée avec le temps de palier voulu (rampe 1°C.min<sup>-1</sup>) pour former la phase spinelle. Après calcination, la poudre obtenue est tamisée à 80µm puis elle est mise en forme et frittée.

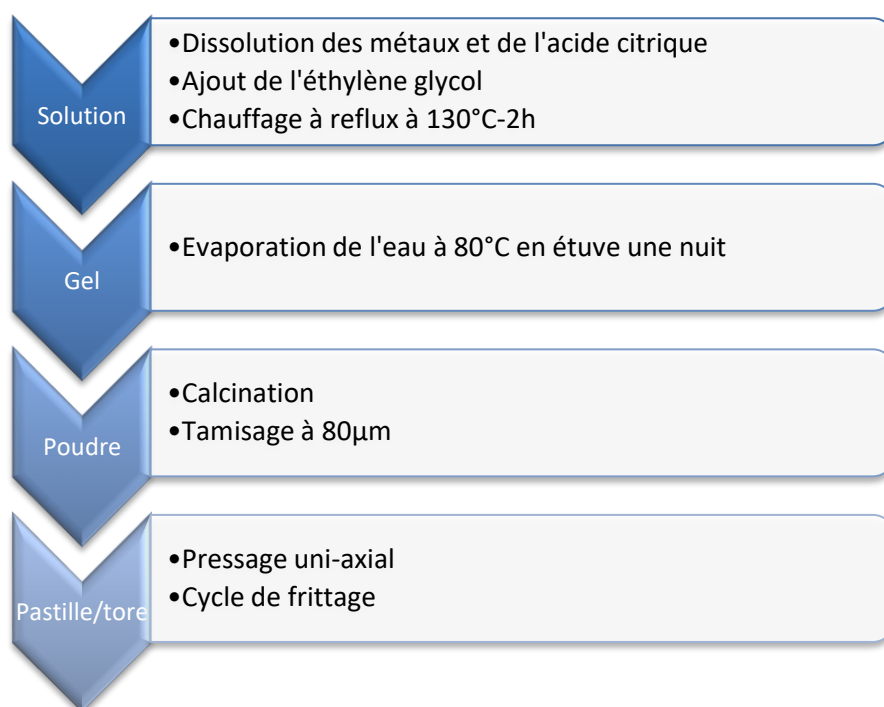
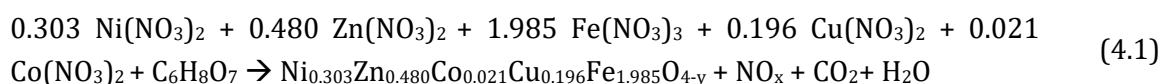


Figure 4.3 –Description des étapes de synthèse par la méthode Pechini des ferrites NiZnCu

### 4.2.2 Réactions mises en jeu

Nous allons essayer de comprendre les réactions mises en jeu pour être capable d'expliquer les résultats obtenus en vue d'optimiser le procédé à terme.

La réaction globale est (4.1) :



La première étape constitue la complexation des cations métalliques avec l'acide citrique. Il est possible de former différents types de complexes en fonction de l'état de dissociation de l'acide citrique. Cet état de dissociation dépend du pH de la solution ( $pK_{a1} = 3,13$  ;  $pK_{a2} = 4,76$  ;  $pK_{a3} = 6,4$  ;  $pK_{a4} = 16,0$ ) [128]. Les trois premières dissociations correspondent à la perte des hydrogènes sur les liaisons carboxyliques. La quatrième dissociation correspond à la perte de l'hydrogène de la liaison alcool située sur le carbone central. Le  $pK_{a4}$  étant très élevé, l'acide citrique est décrit aussi bien comme un acide de forme  $H_4Cit$  ou  $H_3Cit$  suivant si la liaison alcool est considérée ou non. Le diagramme de prédominance de l'acide citrique en fonction du pH est décrit à la Figure 4.4. Il est possible de connaître la concentration de chaque espèce en fonction du pH de la solution.

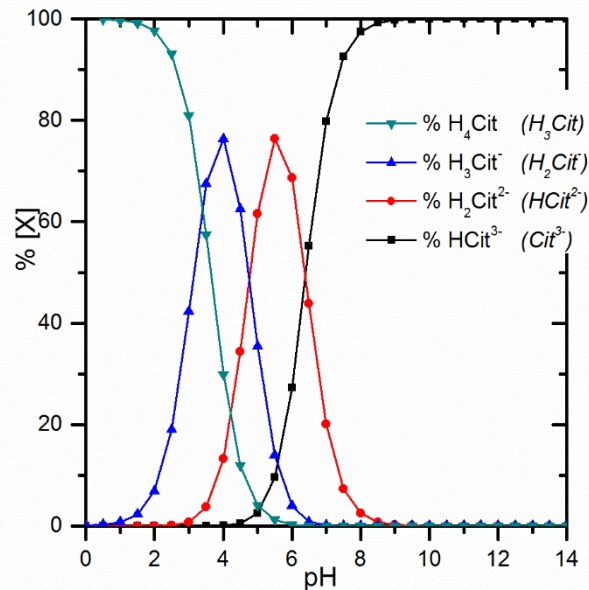
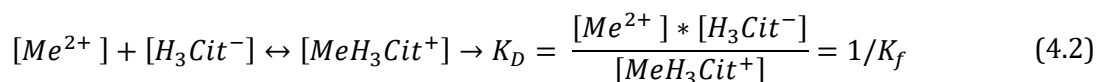


Figure 4.4 – Diagramme de prédominance de l'acide citrique

La complexation des métaux est régie par la concentration de chaque espèce et la constante de complexation selon l'équation (4.2) :



Les constantes des complexes de différents métaux avec les citrates (acide citrique considéré comme  $H_4Cit$ ) et les ions ammonium sont listées dans le Tableau 4.2. Plus  $K_D$  est petit, plus  $pK_D$  est grand, plus le complexe est stable.

Tableau 4.2 – Constantes de complexation  $pK_D$  des cations métalliques avec les citrates et les ions ammonium [128]

Constantes de complexation $pK_D$	$H_3Cit$	$H_2Cit^{2-}$	$HCit^{3-}$	$Cit^{4-}$	$NH_3$
$Ni^{2+}$	17,5	3,3	5,1	14,3	2,7
$Zn^{2+}$	1,25	3	4,7		2,2
$Cu^{2+}$	2,3	3,4	3,5	18	4,2
$Co^{2+}$	1,25	3,2	4,8	12,5	2
$Co^{3+}$	-	-	-		7,3
$Fe^{3+}$	-	6,3	11,9	6,3	-



Ce tableau montre que la force de complexation avec les espèces évolue selon  $H_3Cit \ll HCit^{2-} < HCit^{2-} < Cit^{3-}$  (sauf pour le nickel). Pour s'assurer que tous les cations métalliques sont complexés, nous pouvons augmenter la concentration en complexant et/ou modifier le pH pour augmenter la dissociation de l'acide citrique. Nous reviendrons sur ces points dans les parties d'études des différents ratios 4.3.1 et du pH 4.3.2.

Le ratio utilisé lors des expériences de tests de protocole était de M : AC : EG - 1 : 3 : 12. Nous avons pu noter une augmentation du pH entre avant et après reflux d'environ 0 à 1,2 et la présence de fumée orange lors du reflux que nous attribuons à l'évaporation de  $NO_x$ . L'évaporation de  $NO_x$  montre que les  $NO_3^-$  sont réduits (4.3). La réduction des nitrates est consommatrice de protons ce qui peut expliquer l'augmentation du pH observée. Cette réduction est forcément couplée à une oxydation qui peut avoir lieu sur les cations métalliques (4.4) et/ou les citrates (4.5). Les citrates sont de très bons réducteurs [129], ils peuvent s'oxyder pour réduire les métaux (4.6). Il apparaît donc essentiel de bien choisir les ratios pour avoir suffisamment de citrates disponibles pour réduire les métaux et pouvoir faire l'estérification. Si les citrates ne sont pas assez nombreux, les métaux peuvent rester oxydés ou être non complexés et cela peut être à l'origine de phases secondaires après calcination visibles en DRX. Le reflux est effectué à 130°C ce qui modifie les potentiels et cinétiques de réactions.

Réactions	E° (V vs. ESH) (à 25°C) [129]-[131]	
Réduction des nitrates: $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO_{(g)} + 2 H_2O$	0,96-0,08pH	(4.3)
Exemples d'oxydation des cations métalliques $Fe^{3+} + 4 H_2O \leftrightarrow FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^-$ $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+} + e^-$	$FeO_4^{2-}/Fe^{3+} E'^o = 1,7 - 0,16pH$ $Cu_2O_3/Cu^{2+} E'^o = 2,0 - 0,18pH$ $Ni_2O_3/Ni^{2+} E'^o = 1,75 - 0,18pH$ $Ni_3O_4/Ni^{2+} E'^o = 1,98 - 0,24pH$ $NiO_2/Ni^{2+} E'^o = 1,60 - 0,12pH$ $Co^{3+}/Co^{2+} E'^o = 1,81$ $Co_2O_3/Co^{2+} E'^o = 1,75 - 0,18pH$ $Co_3O_4/Co^{2+} E'^o = 2,12 - 0,24pH$	(4.4)
Oxydation de l'acide citrique $C_6H_8O_7 \leftrightarrow C_5H_6O_5 + 2H^+ + 2e^- + O_2$	-0,38 V-0,06pH	(4.5)
Exemple de réduction des cations métalliques par l'acide citrique $2 FeO_4^{2-} + 10 H^+ + 3 C_6H_8O_7 \leftrightarrow 2 Fe^{3+} + 8 H_2O + 3 C_5H_6O_5 + 3 O_2$		(4.6)
Oxydation de l'eau en milieu acide $2 H_2O \leftrightarrow O_2 + 4 H^+ + 4e^-$	1,23 - 0,06pH	(4.7)
Oxydation de l'eau en milieu basique $4 OH^- \leftrightarrow O_2 + 2 H_2O + 4e^-$	1,23 - 0,06pH	(4.8)

Le choix des espèces oxydantes et réductrices en solution et leur concentration apparaissent essentiels pour élaborer un ferrite monophasé.

Nous avons réalisé une étude détaillée à chaque étape de la synthèse par spectroscopie infrarouge complétée par d'autres techniques telles que l'ATG ou la DSC pour identifier les réactions mises en jeu.

### 4.2.3 De la solution au gel

Nous avons voulu vérifier les espèces en présence pour les différentes étapes de la solution au gel. Pour cela, nous avons choisi d'étudier par spectroscopie infrarouge les liaisons présentes dans les précurseurs (Figure 4.5) et ensuite nous avons comparé les solutions à chaque étape avec et sans cations métalliques (Figure 4.7). En s'appuyant sur différentes publications [132]-[145], nous avons identifié les liaisons présentes dans chaque solution. Nous rappelons les formules chimiques des composés à la Figure 4.6.

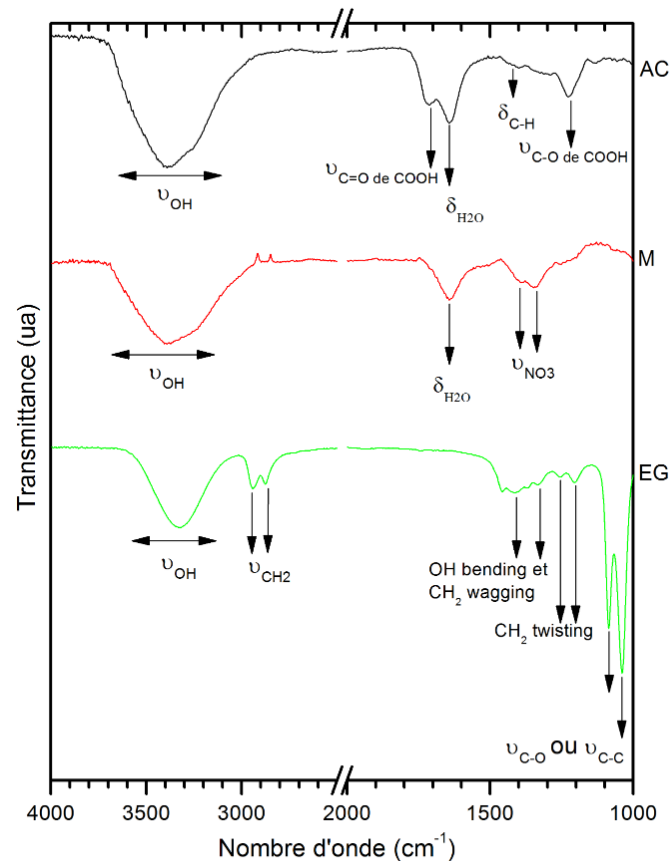


Figure 4.5 - Spectres infrarouge obtenus sur les précurseurs : AC = acide citrique, M = nitrates de métaux en solution, EG = éthylène glycol de la synthèse Pechini

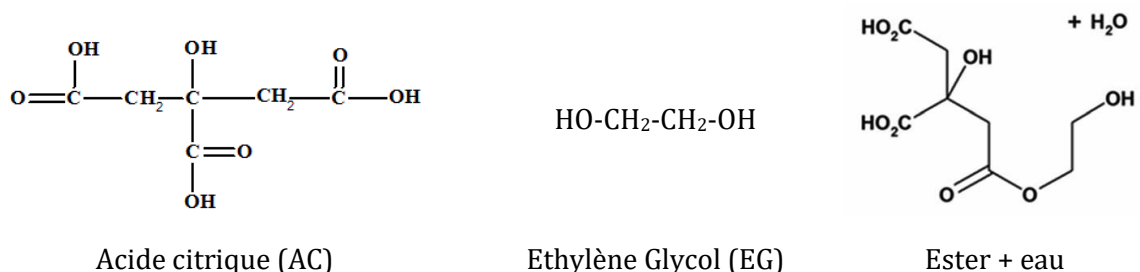


Figure 4.6 - Formules chimiques de l'acide citrique, l'éthylène glycol et l'ester

Sur le spectre de l'acide citrique (AC), nous observons la signature de la vibration de -OH avec la bande à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et la déformation des molécules d'eau  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  avec la bande à  $1645 \text{ cm}^{-1}$ . La marque à  $1715 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons  $-\text{C}=\text{O}$  des COOH non dissociés. La marque vers  $1230 \text{ cm}^{-1}$  est

attribuée aux vibrations des liaisons  $-C-O$  des  $COOH$ . Le pH de la solution d'acide citrique est d'environ 1,2. En effet, l'acide citrique commence à se dissocier légèrement à ces pH (environ 98% des espèces sous forme non dissociée). Ceci explique que nous n'identifions pas clairement les pics relatifs aux vibrations antisymétriques et symétriques des liaisons  $COO^-$ . Les vibrations antisymétriques et symétriques des ions carboxylates non liés se trouvent généralement entre respectivement  $1630-1550\text{cm}^{-1}$  et  $1470-1380\text{cm}^{-1}$ . La bande assez large entre  $1500$  et  $1300\text{cm}^{-1}$  pourrait être attribuée aux vibrations des liaisons  $-CH$  [135], [138].

Sur la solution contenant les nitrates de métaux, nous retrouvons les mêmes bandes caractéristiques de  $-OH$  ( $3400\text{cm}^{-1}$ ) et  $\delta_{H_2O}$  ( $1645\text{cm}^{-1}$ ). Nous retrouvons des bandes d'absorption vers  $1390$  et  $1330\text{cm}^{-1}$  que nous attribuons aux  $NO_3^-$  [145].

L'éthylène glycol présente le pic de vibration  $-OH$  vers  $3400\text{cm}^{-1}$ . Les deux pics à  $2945$  et  $2887\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux vibrations antisymétriques et symétriques de  $-CH$ . Nous retrouvons deux bandes à  $1080$  et  $1040\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées à l'étirement des liaisons  $-C-H$  et  $C-O$ . Les pics retrouvés, ici, sont en accord avec les travaux de Buckley et Giguère [134].

Nous avons ensuite comparé les spectres IR pour les différentes étapes du protocole en présence (courbes rouges) ou non (courbes noires) de cations métalliques, Figure 4.7.

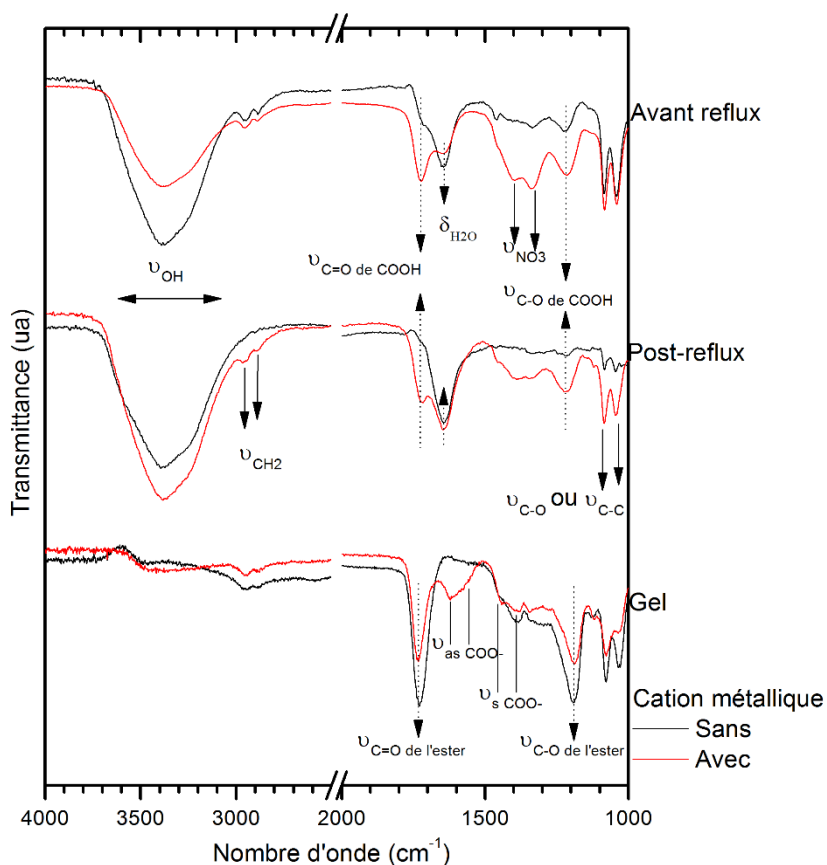


Figure 4.7 – Etudes des solutions à chaque étape de la synthèse Pechini avec (courbe rouge) et sans (courbe noire) cations métalliques par spectroscopie infrarouge (ratio  $M : AC : EG : 1 : 3 : 12$ )

## (i) Avant le chauffage à reflux (AC+EG et M+AC+EG)

Dans les deux cas, nous retrouvons les marques principales relatives aux liaisons  $-OH$  ( $3400\text{cm}^{-1}$ ), à  $\delta_{H_2O}$  ( $1645\text{cm}^{-1}$ ) et à l'éthylène glycol ( $2950, 2880, 1080, 1040\text{cm}^{-1}$ ). Nous retrouvons la signature des liaisons  $-C=O$  des  $COOH$  non dissociés à  $1715\text{cm}^{-1}$ . Le pic de transmittance à  $1715\text{cm}^{-1}$  est plus intense dans le cas de la solution avec métaux. Nous pourrions attribuer le fait d'avoir plus de  $COOH$  non dissociés au pH de la solution. La solution sans métaux a un pH de 1,2 contre 0 avec métaux. Sachant que le  $pK_{a1}$  de l'acide citrique se trouve à 3,1, l'état de dissociation est différent entre les deux solutions.

## (ii) Post-reflux

Les solutions post-reflux présentent toujours les signatures de l'eau ( $3400\text{cm}^{-1}$ ) et de l'éthylène glycol ( $2950, 2880, 1080, 1040\text{cm}^{-1}$ ). Cela confirme que le reflux pratiqué a été efficace évitant leurs disparitions. Les pics relatifs aux groupements  $COOH$  non dissociés et  $COO^-$  ne semblent pas apparaître dans la solution sans cation métallique ce qui peut indiquer une dégradation de l'acide citrique lors du reflux. Les marques caractéristiques des  $NO_3^-$ , présentes entre  $1450$  et  $1300\text{cm}^{-1}$ , sont moins importantes après reflux sur la solution avec cations ce qui concorde avec l'évaporation de  $NO_x$  lors du reflux.

Le pic à  $1645\text{cm}^{-1}$  étant relativement large et profond, nous pouvons penser qu'il y a aussi un signal relatif aux vibrations antisymétriques de  $COO^-$ . La coexistence des deux types de liaisons  $COOH$  et  $COO^-$  semble indiquer que seule une fraction des groupements  $COOH$  est dissociée et liée aux cations métalliques [135]. Il se peut que comme dans le cas sans cation une partie de l'acide citrique se soit dégradée mais les résultats montrent toujours la présence de liaisons relatives à l'acide citrique.

## (iii) Gel

Les gels avec et sans cations métalliques présentent les pics caractéristiques des esters à  $1730\text{cm}^{-1}$  et  $1190\text{cm}^{-1}$ . Nous ne pouvons pas exclure la présence de groupements  $COOH$  non dissociés mais la variation d'intensité par rapport à la solution semble confirmer la présence d'esters.

Les pics relatifs aux liaisons  $-OH$  ( $3400\text{cm}^{-1}$ ) et à  $\delta_{H_2O}$  ( $1645\text{cm}^{-1}$ ) ne sont plus présents ce qui indique l'absence d'eau et confirme son évaporation.

En présence de cations métalliques, nous observons l'apparition d'un doublet sur les vibrations antisymétriques et symétriques des  $COO^-$ . De nombreux auteurs suggèrent la possibilité d'avoir un dédoublement des pics de  $COO^-$  lors de la complexation de cations métalliques avec l'acide citrique [138], [143]. Les vibrations antisymétriques sont alors situées vers  $1622\text{cm}^{-1}$  et  $1578\text{cm}^{-1}$  et les vibrations symétriques de  $COO^-$  à  $1435$  et  $1381\text{cm}^{-1}$ .

Il existe quatre modes de coordination des métaux avec les carboxylates décrits à la Figure 4.8. C'est généralement l'écart entre les nombres d'ondes des vibrations antisymétriques et symétriques des  $COO^-$  qui détermine les liaisons prédominantes. L'écart des vibrations pour le citrate de sodium qui est non lié est de  $207\text{cm}^{-1}$  [141]. Il est communément admis que des valeurs supérieures à ces nombres d'ondes indiquent l'existence de composés monodentés ; des valeurs plus petites, des composés bidentés et des valeurs proches suggèrent une coordination « pont bidenté » [146], [139].

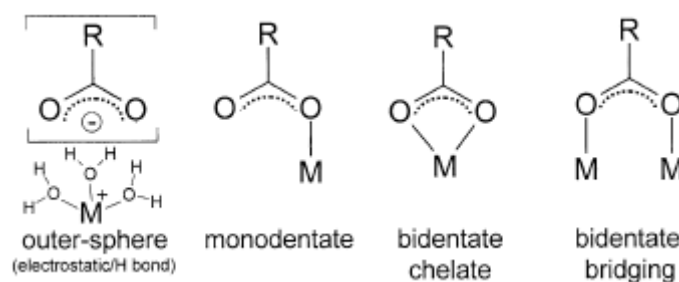


Figure 4.8 – Types de coordination des liaisons métaux-carboxylates (figure issue de [138])

Les valeurs dans notre cas sont 143, 187, 197 et 241 $\text{cm}^{-1}$ . Cela suggère la présence de deux types de coordination : monodenté et bidenté dans les gels que nous avons formés.

L'intensité des marques entre 1500 et 1300 $\text{cm}^{-1}$  sans cation était très réduite sur la solution post-reflux, cependant, nous retrouvons bien un spectre similaire pour le gel dans cet intervalle de nombres d'onde. Ces marques attribuées initialement à la présence de cations métalliques chélatés semblent plutôt liées à des facteurs qui pourraient influencer la vibration des liaisons – C=O. Ces facteurs peuvent être la présence de cations métalliques ou le fait que le réseau devient plus dense (plus visqueux) lors de la polyestérification.

L'analyse des spectres IR nous a permis de suivre chaque étape du processus et de vérifier la formation du gel. Les spectres observés sur les gels confirment la réalisation de la polyestérification lors de la formation du gel (évaporation de l'eau). Le type de coordination des cations métalliques en solution pour les conditions testées semble être à la fois monodenté et bidenté.

#### 4.2.4 Calcination du gel – analyse thermique

Après avoir vérifié la formation du polyester lors du passage de la solution au gel, nous avons regardé les phénomènes opérant lors de la calcination du gel. Nous avons d'abord réalisé une étude couplée ATG/DSC sur un gel ayant les ratios M : AC : EG = 1 : 3 : 12. Nous avons comparé les résultats à la dégradation de l'acide citrique et de l'éthylène glycol seuls, puis à un gel sans métaux ayant le même ratio AC : EG = 1 : 4 (M : AC : EG = 0 : 3 : 12). Les résultats sont présentés à la Figure 4.10.

La solution d'acide citrique présente une petite perte de masse jusqu'à 100°C environ qui correspond à l'évaporation de l'eau. Ensuite, il y a une perte de masse importante de l'ordre de 65% entre 100 et 173°C qui est corrélée avec un pic endothermique. Cela correspond à la dégradation de l'acide citrique. Les pertes de masses suivantes correspondent à la dégradation des dérivés de l'acide citrique. La dégradation de l'acide citrique peut être décrite par le mécanisme présenté Figure 4.9.

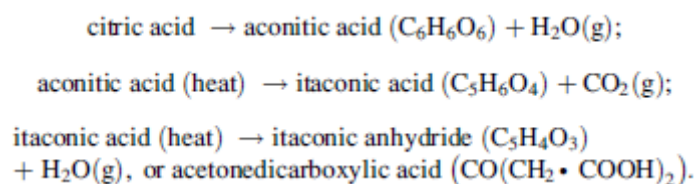
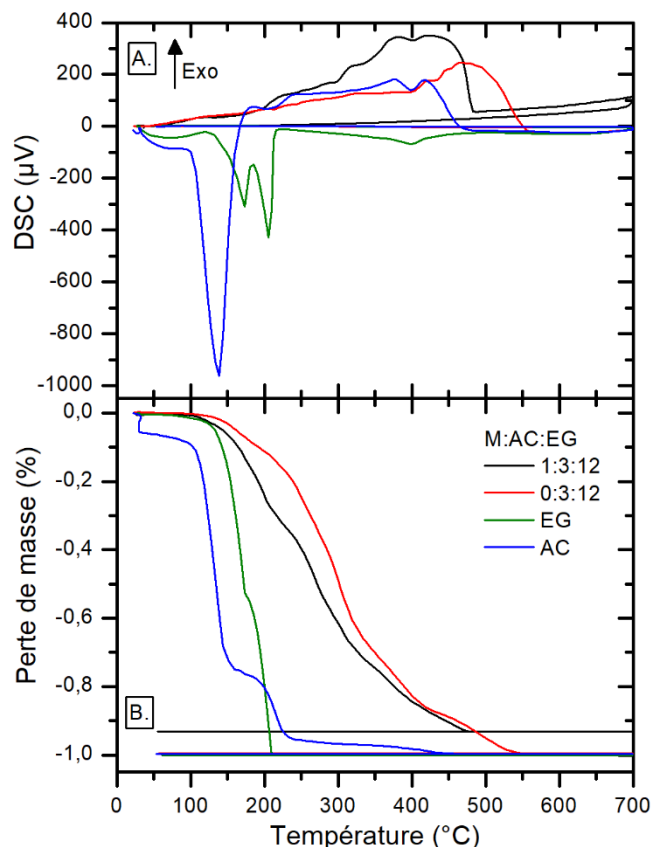


Figure 4.9 – Réactions mises en jeu dans la dégradation de l'acide citrique (issu de [123])



**Figure 4.10 – Analyses (A) DSC et (B) ATG de l'étude de la dégradation du gel pour le ratio  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$  en comparaison avec  $M : AC : EG = 0 : 3 : 12$ , éthylène glycol (EG) et acide citrique (AC) seuls ( $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ )**

Les spectres IR sans cation métallique indiquaient la dégradation de l'acide citrique après le reflux à  $135^\circ\text{C}$ . Cela semble cohérent avec les analyses ATG/DSC qui montrent une très forte dégradation de l'acide citrique entre 100 et  $173^\circ\text{C}$ . En revanche, les signatures relatives à l'acide citrique sont toujours présentes après reflux dans la solution contenant les cations métalliques. Cela indique que la présence de cations métalliques stabilise l'acide citrique. Cependant, il n'est pas exclu qu'une partie des espèces non complexées se dégrade pendant le reflux dans la solution contenant les cations métalliques. Cela pose la question de la température de reflux choisie et ce point sera discuté après l'étude complète sur les paramètres (partie 4.3).

La dégradation des gels a lieu à plus haute température confirmant l'objectif recherché par la synthèse Pechini. L'allure des courbes ATG, Figure 4.10.B, est relativement similaire avec et sans métaux. Il y a une perte de masse progressive avec, dans un premier temps, l'évaporation de l'eau ( $T > 100^\circ\text{C}$ ) et de l'éthylène glycol résiduels ( $T > 140^\circ\text{C}$ ) puis, dans un deuxième temps, la décomposition/combustion du polyester. Cette décomposition peut s'accompagner d'un changement de coordination des cations métalliques avec un ligand bidenté à monodenté puis ponté et ionique [147]. Nous observons que cette décomposition s'accompagne d'un pic exothermique, Figure 4.10.A. Ce pic est décalé en présence de cations métalliques entre  $333$  et  $488^\circ\text{C}$  (courbe M+AC+EG) tandis qu'il se trouve entre  $400$  et  $550^\circ\text{C}$  pour le gel sans ions (AC+EG). Cet élément pourrait indiquer un effet catalytique des cations métalliques sur la combustion ce qui est cohérent avec ce qui a pu être observé dans la synthèse d'autres matériaux [148].

L'arrêt de pertes de masse et la stabilisation du flux en DSC se font à la même température semblant indiquer la décomposition thermique complète du gel et la formation de la phase spinelle [149]. Lors de la synthèse type citrate (méthode avec uniquement acide citrique et nitrate de métaux), les citrates de métaux se décomposent généralement entre 300 et 400°C [119]. Les températures de décomposition du gel, que nous avons observées, semblent donc être cohérentes avec les quelques éléments trouvés dans la littérature.

Pour résumer cette étude systématique par spectroscopie IR menée à chaque étape de la synthèse nous a permis de bien mettre en évidence les différents processus et réactions chimiques mis en jeu lors de la production de ferrite par la voie sol-gel Pechini. La spectroscopie IR, complétée par ATG et DSC, s'est révélée être un outil très précieux pour le suivi ex-situ du processus de synthèse apportant une connaissance plus fine des mécanismes mis en jeu et de leur domaine de températures.

### 4.3 ETUDE DES PARAMETRES DU PROCEDE DE SYNTHESE

Les expériences précédentes nous ont permis de mieux comprendre et définir les étapes de formation de la poudre lors de la synthèse Pechini.

L'objectif de l'étude des paramètres du procédé est de synthétiser une poudre ayant une phase la plus proche d'une phase unique avec de petits cristallites et non agglomérées pour avoir une bonne réactivité au frittage. Nous avons choisi d'étudier l'impact de divers paramètres procédé pour choisir les plus pertinents : la variation des ratios M : AC : EG, le pH de la solution, la quantité d'eau, le temps de reflux et le volume calciné.

#### 4.3.1 Effets des ratios AC/M et EG/AC

##### 4.3.1.1 Choix des ratios

Les ratios molaires sont définis tels que :

$$R_{AC/M} = \frac{\text{nb de moles d'acide citrique}}{\text{nb de moles de cations métalliques}} \text{ et } R_{EG/AC} = \frac{\text{nb de moles d'éthylène glycol}}{\text{nb de moles d'acide citrique}}$$

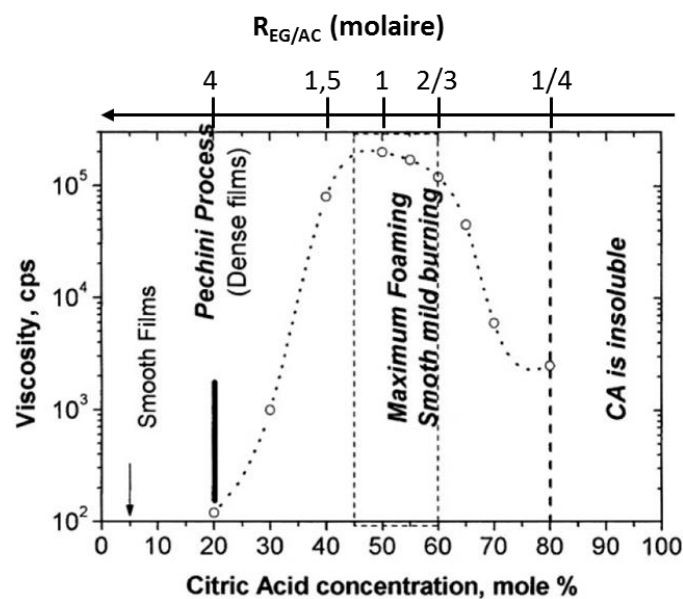
Le premier ratio  $R_{AC/M}$  décrit le degré de chélation des cations métalliques. La concentration de complexe en solution dépend de ce ratio. Un ratio inférieur à 1 peut entraîner la précipitation de sels métalliques et une mauvaise uniformité. L'inconvénient d'un ratio trop grand est la quantité importante de produits organiques à enlever. En plus de la partie complexation, ce ratio modifie le rapport oxydant/réducteur pouvant être à l'origine de phases secondaires. Le ratio  $R_{EG/AC}$  est représentatif du degré d'estérification [148].

Les ratios  $R_{AC/M}$  et  $R_{EG/AC}$  des lots réalisés sont présentés dans le Tableau 4.3. Le choix des conditions expérimentales 1:0,6:0,4 ; 1:0,5:0,5 et 1:0,4:0,6 a été effectué d'après les publications de Tai et Lessing [126], [127]. Pour obtenir une poudre fine non agglomérée, il faut une résine bien expansée. Ils ont réalisé des manipulations avec et sans cations métalliques. L'effet du ratio AC/EG sur les propriétés du gel obtenu est présenté à la Figure 4.11. Ils ont montré que le ratio

optimal était entre 40 et 60% d'acide citrique c'est-à-dire 60 à 40% d'éthylène glycol (ie :  $R_{EG/AC}$  compris entre 2/3 et 1,5). Ces ratios permettent d'avoir un gel avec une viscosité importante favorisant la formation de mousse (résine expansée) et une combustion douce limitant la température dans le milieu et donc le grossissement des grains.

**Tableau 4.3 – Lots et ratios testés dans notre étude**

M : AC : EG	$R_{AC/M}$	$R_{EG/AC}$	$R_{EG/M}$	[AC]/[Nitrates]
1 : 0,6 : 0,4	0,6	2/3	0,4	0,23
1 : 0,5 : 0,5	0,5	1	0,5	0,19
1 : 0,4 : 0,6	0,4	1,5	0,6	0,15
1 : 1 : 1	1	1	1	0,38
1 : 3 : 3	3	1	3	1,13
1 : 3 : 12	3	4	12	1,13



**Figure 4.11 – Effets du ratio AC/EG sur les propriétés du gel (figure issue de [122])**

Ils ont aussi déterminé que le nombre de moles de nitrates de métaux devait être égal à celui de la somme des nombres de moles d'acide citrique et d'éthylène glycol. L'expérience 1 : 1 : 1 correspond à ce qui a pu être utilisé. Pour les deux dernières 1 : 3 : 3 et 1 : 3 : 12, nous utilisons un rapport AC/M élevé pour avoir assez de liaisons carboxyliques et obtenir une bonne chélation des cations métalliques. Le ratio EG/AC=1 est choisi par rapport aux expériences précédentes et le ratio EG/AC=4 est une référence car c'est celui utilisé dans le brevet Pechini.

#### 4.3.1.2 Propriétés structurales et magnétiques des poudres

Pour avoir des lots reproductibles, nous avons d'abord réalisé une solution de 500mL contenant les nitrates de métaux en solution en proportions stœchiométriques. 50mL de solution étaient prélevés et l'acide citrique et l'éthylène glycol étaient ensuite ajoutés en respectant les ratios à tester. 25mL de chaque solution ont été chauffés à 80°C pendant 1 nuit puis le gel a été calciné à 600°C pendant 2h et a été analysé par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 4.12. Le Tableau 4.4 présente le rapport des concentrations [acide citrique]/[nitrates] et les évolutions de pH des solutions avant et après reflux.



Tableau 4.4 – Paramètres des solutions étudiées

M : AC : EG	R <sub>AC/M</sub>	R <sub>EG/AC</sub>	R <sub>EG/M</sub>	[AC]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	pH de la solution avant reflux	pH de la solution après reflux	nh <sup>+</sup> consommé (mol)
1 : 0,6 : 0,4	0,6	2/3	0,4	0,23	0,31	0,42	5,54E-03
1 : 0,5 : 0,5	0,5	1	0,5	0,19	0,33	0,49	7,31E-03
1 : 0,4 : 0,6	0,4	1,5	0,6	0,15	0,41	0,51	4,07E-03
1 : 1 : 1	1	1	1	0,38	0,19	0,29	6,83E-03
1 : 3 : 3	3	1	3	1,13	0	0,46	4,20E-02
1 : 3 : 12	3	4	12	1,13	0,12	1,18	5,32E-02

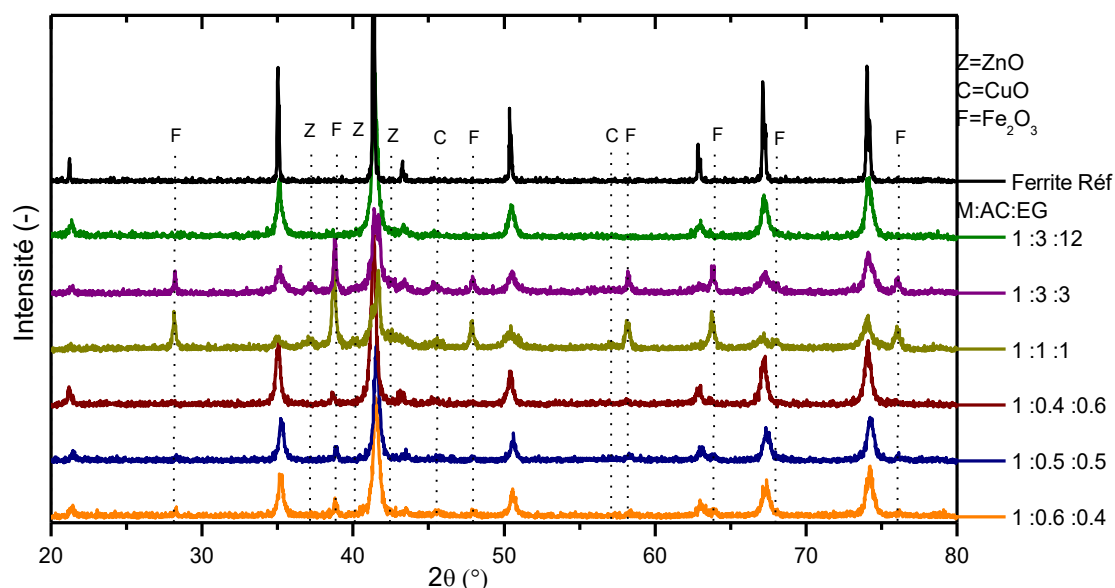


Figure 4.12 – Diffractogrammes de rayons X ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ ) des gels  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  calcinés à  $600^\circ\text{C}-2\text{h}$  pour différents ratios M : AC : EG utilisés (nombre total de moles de cations métalliques : nombre de moles d'acide citrique : nombre de moles d'éthylène glycol)

Les diffractogrammes obtenus pour le même cycle de calcination sont différents en fonction des ratios utilisés. La phase formée n'est pas unique, elle comprend la phase spinelle et principalement des impuretés d'oxyde de fer (oxydes de zinc et oxydes de cuivre). Il est intéressant de noter cependant que certains ratios favorisent la présence d'une phase quasiment unique.

A ratio AC/M=1, les oxydes de métaux et la phase spinelle sont obtenus. Ces conditions de synthèse ne semblent pas du tout optimales pour l'obtention d'une phase unique. D'après les réactions mises en jeu, les nitrates et l'oxygène présents en solution peuvent simultanément oxyder les cations métalliques et les citrates. Ce processus conduit à la formation de  $\text{NO}_x$ , à l'augmentation du pH par la consommation des protons de la réaction (4.3) et à la consommation d'acide citrique. Or, la quantité d'acide citrique apparaît déterminante pour assurer la réduction des oxydes générés par le fort caractère oxydant de la solution ( $\text{HNO}_3$  à  $130^\circ\text{C}$ ). En l'état il est impossible de déterminer la stœchiométrie/consommation liée à l'ensemble de ces réactions pour éviter la formation d'oxyde résiduel post-reflux. L'absence d'information précise sur la nature exacte des réactions mises en jeu et sur les cinétiques des réactions ne permet pas de prédire le rapport AC/nitrates. Pour autant ce rapport est essentiel pour éviter une surconsommation des

citrates indispensables à la stabilisation des ions métalliques en solution et ainsi éviter leur précipitation sous la forme d'hydroxyde ou d'oxyde métallique. Un rapport AC/nitrates insuffisant, tel que AC/nitrates = 0,38, peut expliquer de multiples nucléations à la fois de la phase principale souhaitée et des oxydes secondaires formés lors de l'oxydation des métaux par les nitrates. La base du pic (311) à 2theta 41,5° est très large et semble indiquer la présence d'une phase amorphe ou très mal cristallisée.

Avec le ratio AC/M=3, les phases en présence diffèrent suivant le rapport EG/AC. Avec un rapport EG/AC faible, comme précédemment, il y a beaucoup de phases secondaires. Le gel n'est peut-être pas assez réticulé ce qui fait que les ions ne sont pas assez protégés et forment des oxydes secondaires. Dans le cas d'un rapport EG/AC grand, il semble y avoir une bonne réticulation du gel qui permet d'avoir une dégradation homogène limitant la présence de phases secondaires. Il faudrait réaliser une expérience supplémentaire avec un ratio 1 :3 :1, par exemple, pour savoir si c'est le manque de réducteur ou le manque d'éthylène glycol qui est à l'origine de la présence de phases secondaires.

Sur les essais à AC/M<1, la phase spinelle est obtenue en majorité avec quelques impuretés. Une augmentation de la présence d'éthylène glycol limite l'apparition de phases secondaires. Le gel ressemble plutôt à une poudre. Ces essais ne correspondent pas vraiment à la synthèse Pechini. Cette procédure doit plutôt s'apparenter à la méthode des citrates (acide citrique et cations métalliques seulement) ou de précipitation (cf. Tableau 4.1).

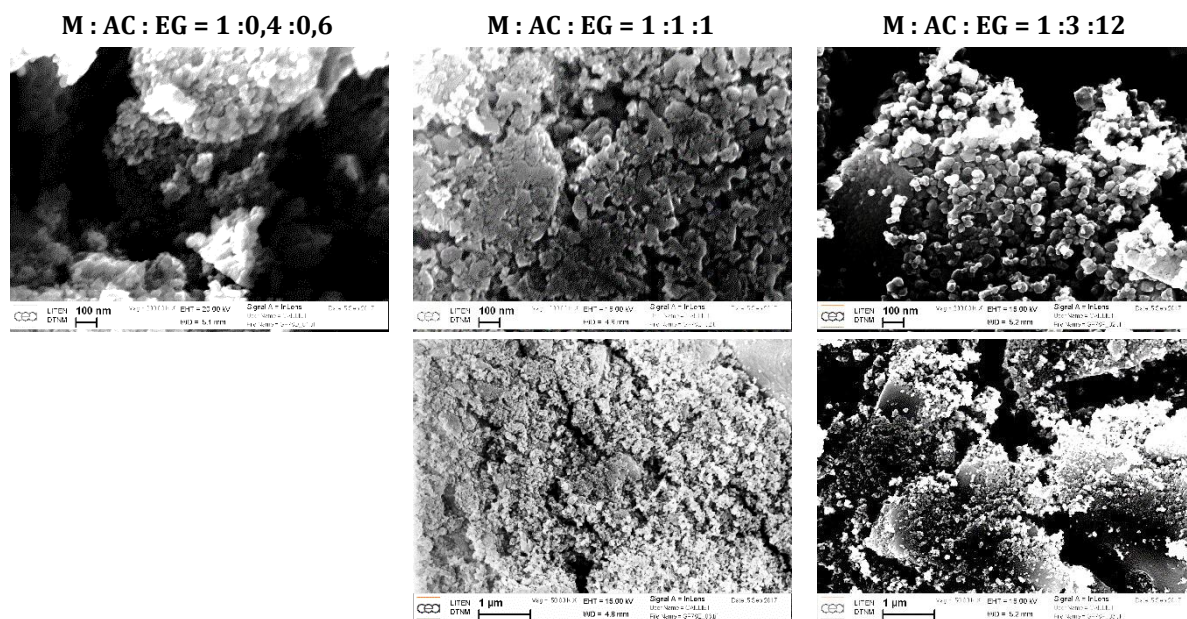
Les tailles des cristallites ont été calculées à partir des raies correspondant à trois familles de plans réticulaires (022), (004) et (333) et sont présentées dans le Tableau 4.5.

**Tableau 4.5 – Taille des cristallites mesurée pour les poudres  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h pour différents ratios M : AC : EG**

M : AC : EG	Taille de cristallites (nm ± 4nm)		
	022 (35°)	004 (50°)	333/115 (67°)
1 :0,6 :0,4	21	20	16
1 :0,5 :0,5	21	21	19
1 :0,4 :0,6	21	20	20
1 :1 :1	20	10	16
1 :3 :3	16	16	10
1 :3 :12	21	19	16

Mis à part les échantillons contenant beaucoup de phases secondaires (1 :1 :1 et 1 :3 :3), les autres échantillons présentent des tailles de cristallites similaires pour les plans (022) et (004). Les dimensions des tailles des cristallites mesurées dans les trois plans sont très proches, semblant indiquer des poudres plutôt sphériques. Les poudres calcinées restent encore très fines ce qui est important dans le but d'avoir des poudres réactives au frittage. Les résultats ne mettent pas en évidence un lien entre ratios et taille des cristallites.

Nous avons réalisé une étude en microscopie de la morphologie des poudres obtenues, Figure 4.13.



**Figure 4.13 - Images MEB par électrons secondaires de la morphologie des poudres  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^{\circ}C-2h$  pour différents ratios  $M : AC : EG$**

Quels que soient les ratios utilisés, les images mettent en évidence deux groupes : des agglomérats de fines particules et des fines particules dispersées qui semblent relativement sphériques avec des tailles inférieures à 40nm, dimensions compatibles avec les observations DRX faites indépendamment.

Nous avons étudié la dégradation des gels par analyses thermiques couplées ATG/DSC, Figure 4.14. Nous pouvons voir que le ratio EG/AC le plus grand est celui qui conduit à un gel qui se décompose à plus haute température. Il y a une différence d'environ  $100^{\circ}C$  entre les températures de fin de décomposition entre les ratios EG/AC faibles et grands. L'essai à  $1K.min^{-1}$  sur le ratio  $1 : 3 : 12$  montre que les courbes sont très semblables aux courbes réalisées à  $5K.min^{-1}$  que les ratios EG/AC soient grands ou petits. Les différences observées entre les différents ratios à  $5K.min^{-1}$  semblent donc liées à un effet cinétique car l'échantillon est hors équilibre. Nous pouvons aussi noter que pour un ratio EG/AC=1, la température de décomposition du gel est d'autant plus élevée que le rapport AC/M est grand. Il a été montré que plus ce ratio est important, plus la réaction est exothermique. En effet, la chaleur dissipée est due aux réactions produites lors de la décomposition des produits organiques ; plus il y en a en solution, plus la chaleur à dissiper est importante.

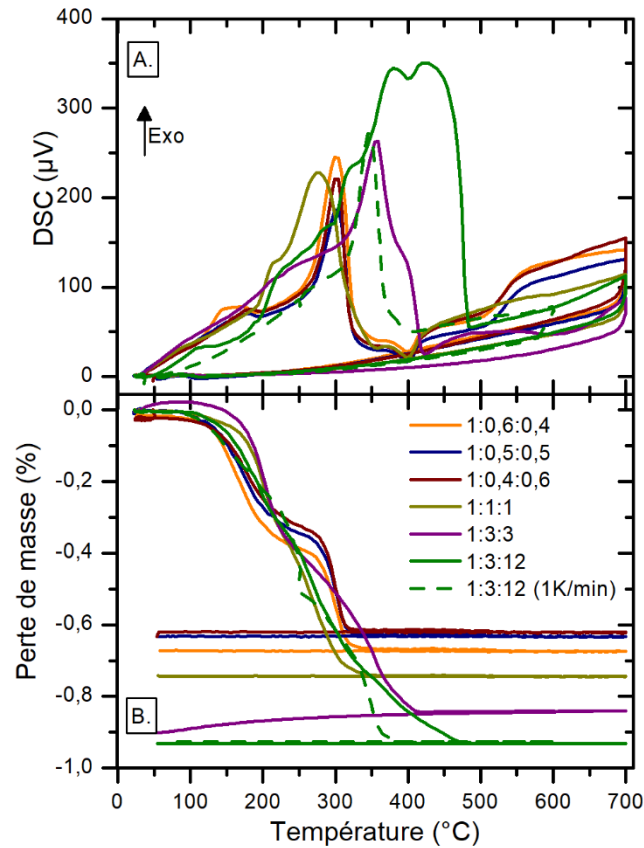


Figure 4.14 - Analyses (A) DSC et (B) ATG pour l'étude de la dégradation du gel pour les différents ratios  $M : AC : EG$  (rampe de  $5K.min^{-1}$  sauf pour la courbe en pointillés  $1K.min^{-1}$ )

En parallèle, pour connaître l'avancement de la formation de la phase et confronter aux résultats DRX, nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique à  $20^{\circ}C$ , Figure 4.15.

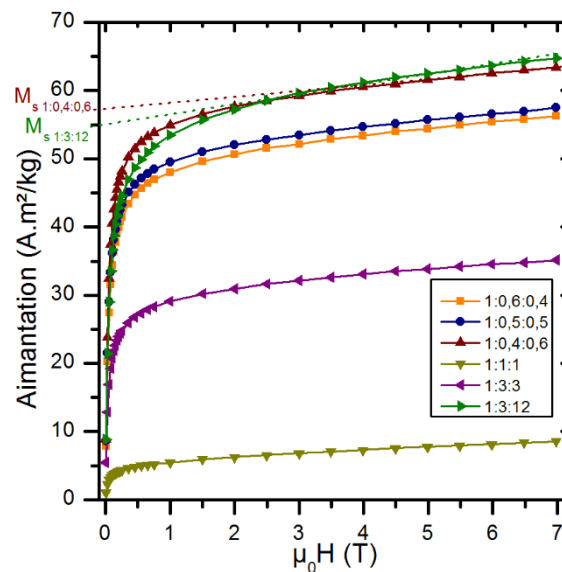


Figure 4.15 - Evolution de l'aimantation à  $20^{\circ}C$  en fonction du champ magnétique des poudres de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^{\circ}C-2h$  pour différents ratios  $M : AC : EG$

La faiblesse de l'aimantation indique que la phase spinelle est peu ou mal formée. En effet, d'après la nature magnétique des espèces en présence listées dans le Tableau 4.6, ZnO, CuO et NiO ont une contribution négligeable à l'aimantation et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une aimantation à saturation très faible par rapport au ferrite ce qui le rend négligeable. Finalement, seul le ferrite de structure spinelle contribue, à hauteur de sa teneur, à l'aimantation mesurée sur les échantillons. Nous retrouvons par cette mesure magnétique des conclusions conformes à celles obtenues précédemment en DRX.

**Tableau 4.6 – Espèces en présence et nature magnétique**

Ferrite NiZnCuCo	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CuO	NiO
Ferrimagnétique Ms≈70A.m <sup>2</sup> /kg	Anti-ferromagnétique Ms=0.3 A.m <sup>2</sup> /kg	Non magnétique	Anti- ferromagnétique T <sub>N</sub> = 230 K	Anti- ferromagnétique T <sub>N</sub> = 523 K
	[150]		[151]	[152]

L'aimantation à saturation est d'autant plus élevée que la phase spinelle est unique. L'allure atypique de la courbe d'aimantation des ratios 1 :1 :1 et 1 :3 :3 traduit la formation incomplète de la phase spinelle en accord avec les résultats DRX discutés précédemment.

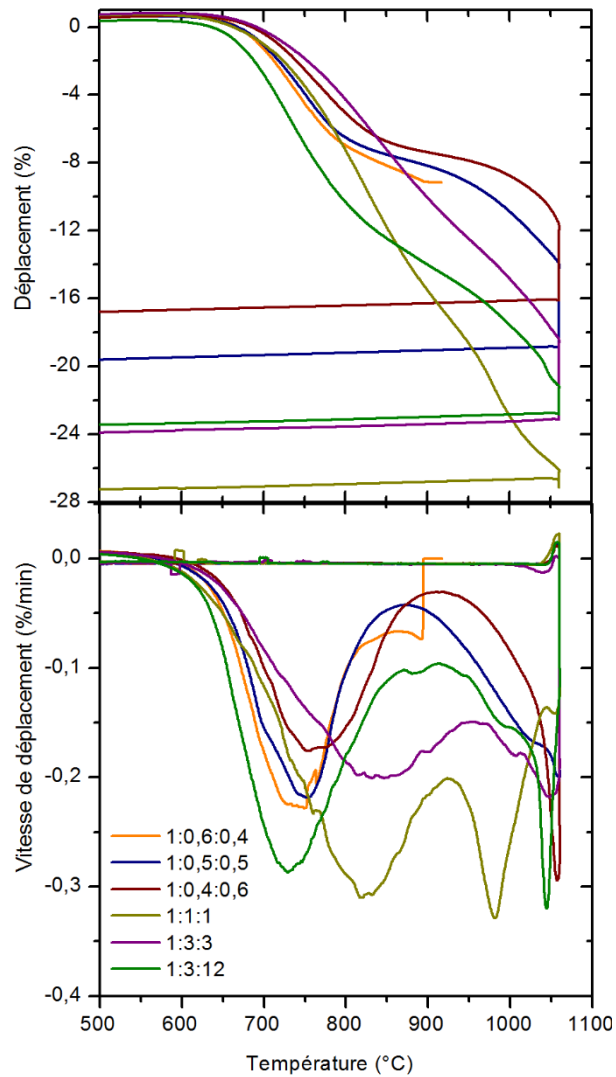
Les courbes d'aimantation des ratios M : AC : EG 1 :0,4 :0,6 et 1 :3 :12 sont proches mais ne présentent pas la même aimantation spontanée. Cet écart pourrait s'expliquer par une répartition cationique modifiée par la présence d'un réseau plus ou moins dense suivant la composition du gel.

#### 4.3.1.3 Densification des poudres

Nous avons étudié la densification des poudres issues de la synthèse chimique avec les différents ratios. Les évolutions du retrait et de la vitesse de retrait sont présentées à la Figure 4.16. Le frittage semble se dérouler en deux étapes. Un premier pic a lieu à relativement basse température (T < 850°C) puis un deuxième pic de vitesse au-delà de 950°C. Ce premier pic semble être lié à la densification au sein des agglomérats.

La température du premier pic est plus élevée pour les ratios 1 :1 :1 et 1 :3 :3 (820-850 °C), c'est à dire pour les deux échantillons avec la phase spinelle la moins bien formée. Les diffractogrammes de rayons X et les mesures d'aimantation montrent que les ratios 1 :3 :12, 1 :0,6 :0,4, 1 :0,5 :0,5, 1 :0,4 :0,6 sont les phases spinelles les mieux formées. Comme vu dans l'étude de la densification des ferrites par synthèse céramique au chapitre 2, le décalage en température, observé sur le premier pic, peut être attribué à l'avancement de la formation de la phase.

Le deuxième pic sur la courbe de vitesse de retrait (Figure 4.16) semble se situer globalement aux mêmes températures (sauf pour le ratio 1 :1 :1 mais c'est un cas un peu particulier). Ce pic pourrait être dû à la densification des agglomérats les uns avec les autres.



**Figure 4.16 – Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}-2\text{h}$  pour différents ratios  $M : AC : EG$**

Ces expériences mettent en avant l'importance de bien choisir les ratios pour obtenir une phase spinelle formée à l'issue de la synthèse. Le lot avec le ratio 1 : 3 : 12 est celui qui permet de tendre vers un ferrite monophasé. Ce ratio permet, d'une part, d'avoir assez d'espèces réductrices vis-à-vis des oxydants pour éviter d'avoir la production d'oxydes secondaires, d'autre part, d'avoir un gel bien réticulé. Il sera utilisé pour la suite des expériences. De plus, nous avons vu apparaître une difficulté pour densifier des poudres nanométriques. Même avec un cycle de frittage à haute température les densités maximales atteintes sont de l'ordre de  $95\%d_{th}$ . L'agglomération des poudres pourrait être le facteur limitant dans la densification de ces poudres. En effet, la compression des poudres à l'air plus difficile : les densités à cru des pastilles réalisées avec les poudres issues de la synthèse chimique sont comprises entre 38 et  $45\%d_{th}$  contre plus de  $50\%d_{th}$  pour les pastilles réalisées avec les poudres issues de la voie solide.

## 4.3.2 Etude des effets de variations de pH

### 4.3.2.1 Choix des pH

L'étude des ratios nous a permis de montrer que le ratio 1 :3 :12 présente le meilleur compromis pour élaborer les poudres par la méthode Pechini.

Le pH et les ratios jouent un rôle important sur la chélation des espèces comme nous l'avons décrit dans la partie 4.2.2. Suivant le pH de la solution, l'acide citrique peut être dissocié sous différentes formes. Généralement, au sein de la molécule d'acide citrique mis en solution, un proton est transféré sur son groupe carboxyle du milieu qui est le plus acide en raison de la présence d'une liaison OH supplémentaire. La déprotonation de l'acide citrique permet de créer des liaisons libres nécessaires à la fois pour la chélation des métaux et la poly-estérification. La nature et la concentration des complexes formés entre l'acide citrique et les cations métalliques sont définies par les espèces en présence, leurs concentrations et les constantes de complexation (cf. Tableau 4.2). Des publications sur les complexes de citrates de fer permettent de mettre en évidence différents types de sphères de chélation suivant ces paramètres [153], [154]. Il est donc important de choisir le pH de réaction pour complexer tous les cations en solution et s'affranchir des problèmes de ségrégation, tout en évitant de se retrouver dans des gammes de pH entraînant la précipitation d'espèces. Il est aussi connu qu'un pH acide permet de catalyser la réaction d'estérification [121]. Le pH est généralement ajusté avec une solution ammoniacale.

A partir de ces constantes de complexation, il est possible de tracer pour chaque espèce son diagramme de prédominance en fonction du pH avec des paramètres définis : concentration des cations, rapport cations/citrate, température et si ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou non. Ces diagrammes permettent de mieux cerner les conditions opératoires à utiliser pour avoir la complexation totale des métaux en présence. Par exemple, Suarez-Toriello et al. ont montré un diagramme de prédominance du nickel pour  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,7\text{M}$ , un ratio molaire  $\text{Cit}^{3-}/\text{Ni}^{2+} = 2$  et  $[\text{NH}_3] = 5\text{M}$ . La Figure 4.17 montre le diagramme obtenu. Cette courbe montre que dans ces conditions, le nickel est complètement complexé à partir de  $\text{pH} = 3$ . Il coexiste différents types de complexe. A des pH supérieurs à 7, nous pouvons voir apparaître de nouveaux complexes  $[\text{NiNH}_3]^{2+}$ . Les constantes de complexation des cations métalliques utilisés avec les  $\text{NH}_3$  sont assez proches de celles avec les citrates. Le même type de diagramme a été réalisé sur le  $\text{Fe}^{3+}$  et l'acide citrique pour deux ratios AC/M. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 4.18. Nous pouvons noter grâce à ces diagrammes que le pH modifie la complexation des métaux. L'augmentation de la teneur en acide citrique permet de favoriser la complexation des métaux à pH plus acides. En effet, la complexation d'un ion est liée à la concentration de chaque espèce en solution et à la constante de complexation (4.2) donc si tout reste constant et que la concentration en acide citrique augmente il est logique d'augmenter la concentration en complexe. En faisant les expériences avec un ratio M : AC : EG de 1 :3 :12, cela permet aussi de se placer dans des conditions favorables à la complexation mais avec un pH initial très acide limitant la dissociation de l'acide citrique.

Pour toutes ces raisons, nous avons étudié l'impact de la variation du pH initial de la solution avant reflux avec l'ajout d'une solution ammoniacale.



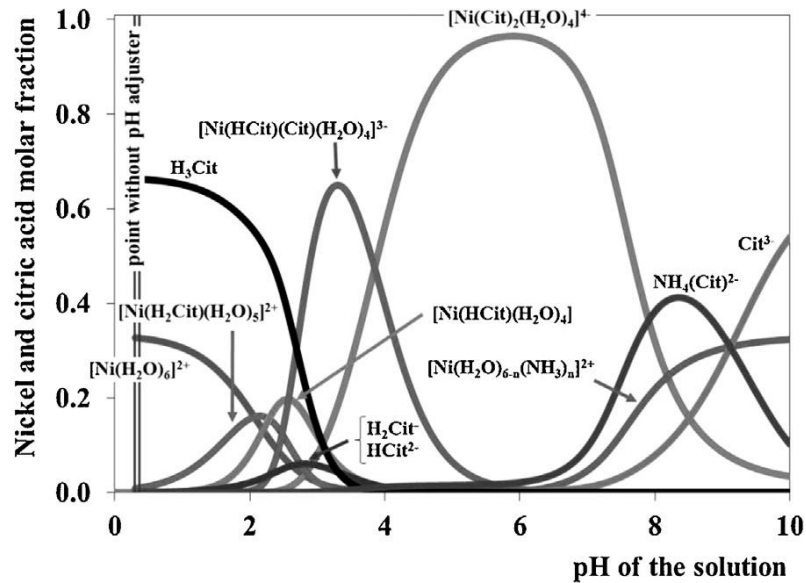


Figure 4.17 - Diagramme de prédominance des espèces nickel-citrate en solution aqueuse en fonction du pH, calculé à 298K avec  $[Ni^{2+}] = 0,7 M$ , ratio molaire  $Cit^{3-}/Ni^{2+} = 2$ ,  $[NH_3]_{Total} = 5 M$  (figure issue de [145])

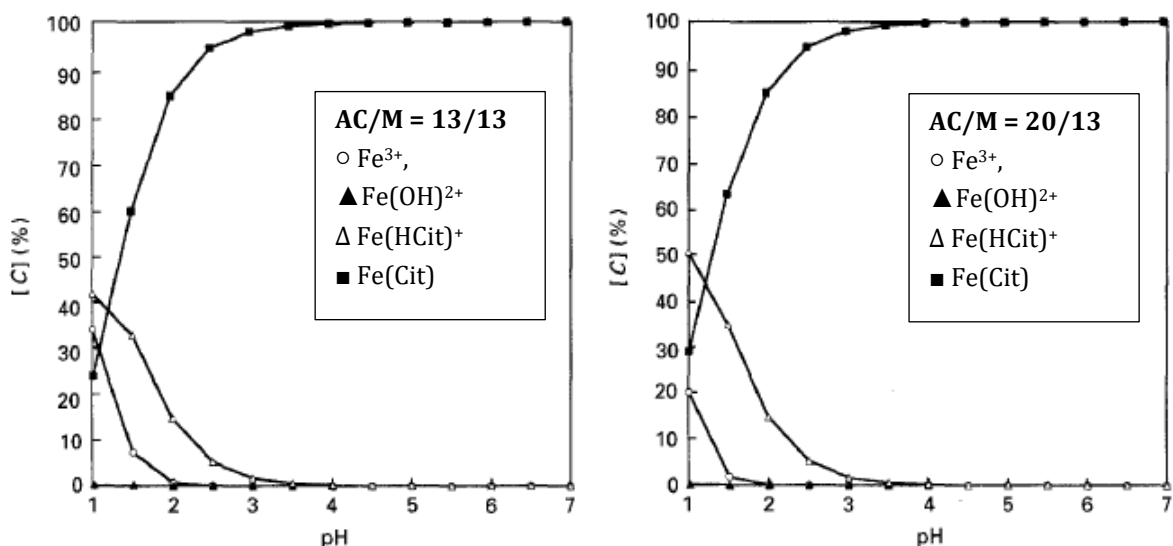


Figure 4.18 - Diagramme de prédominance des complexes de fer en fonction du pH pour différents ratio AC/M (figures issues de [155])

#### 4.3.2.2 Expériences et résultats

Le Tableau 4.7 résume les principaux résultats trouvés : évolution du pH et de la taille des cristallites.

Le pH de la solution sans ajustement (GF-80H1) varie beaucoup au cours du reflux ce que nous avons expliqué précédemment en partie par la réduction des nitrates. Les solutions avec un pH initial entre 1 et 6 varient peu tandis qu'avec un pH initial supérieur à 6, le pH de la solution diminue pour se stabiliser autour de 6. L'ajout de solution ammoniacale semble limiter la réduction des nitrates.

Le potentiel d'oxydation d'une réaction impliquant les protons se trouve par définition fonction du pH (Loi de Nernst). Il se peut donc que le caractère oxydant des nitrates ait diminué avec



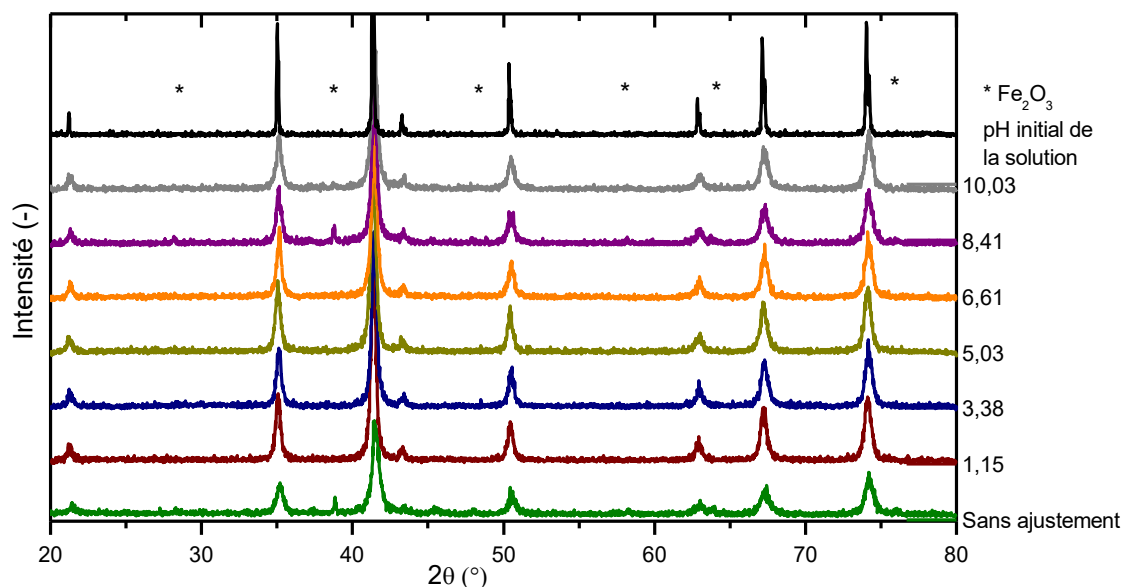
l'augmentation du pH initial entre 1,4 et 6. Nous avons aussi noté que la réaction s'arrête à pH = 1,41 pour la solution sans ajustement alors que la consommation de protons n'est pas compatible avec la réduction totale des nitrates. Il semble donc qu'à partir de pH=1,4 (environ), la réaction d'oxydation par les nitrates soit possible thermodynamiquement mais que la cinétique de réaction soit plus lente. Ces éléments pourraient expliquer la faible variation du pH dans la gamme de pH allant de 1,4 à 6.

A pH basique, la diminution du pH peut s'expliquer par l'oxydation de l'eau en milieu basique qui consomme des OH<sup>-</sup>.

**Tableau 4.7 – Données et résultats sur les expériences avec variation du pH de la solution**

Ech.	pH avant reflux	pH après reflux	[NH <sub>4</sub> OH] mol.L <sup>-1</sup>	[AC] mol.L <sup>-1</sup>	V <sub>sol</sub> mL	Taille de cristallites (nm ± 4nm)		
						022 (35°)	004 (50°)	333/115 (67°)
GF-80H1	0,07	1,41	-	0,98	76,85	15	15	13
GF-80B1	1,15	1,32	0,47	0,92	81,85	20	19	18
GF-80C1	3,38	3,57	1,05	0,85	89,05	20	21	17
GF-80D1	5,03	5,16	1,43	0,80	94,35	19	21	16
GF-80E1	6,61	5,76	1,56	0,78	96,35	18	19	17
GF-80F1	8,41	5,57	1,68	0,77	98,35	20	18	15
GF-80G1	10,03	5,83	2,64	0,64	116,85	17	17	17

Les diffractogrammes de la poudre après calcination à 600°C-2h en fonction du pH initial de la solution sont présentés à la Figure 4.19.



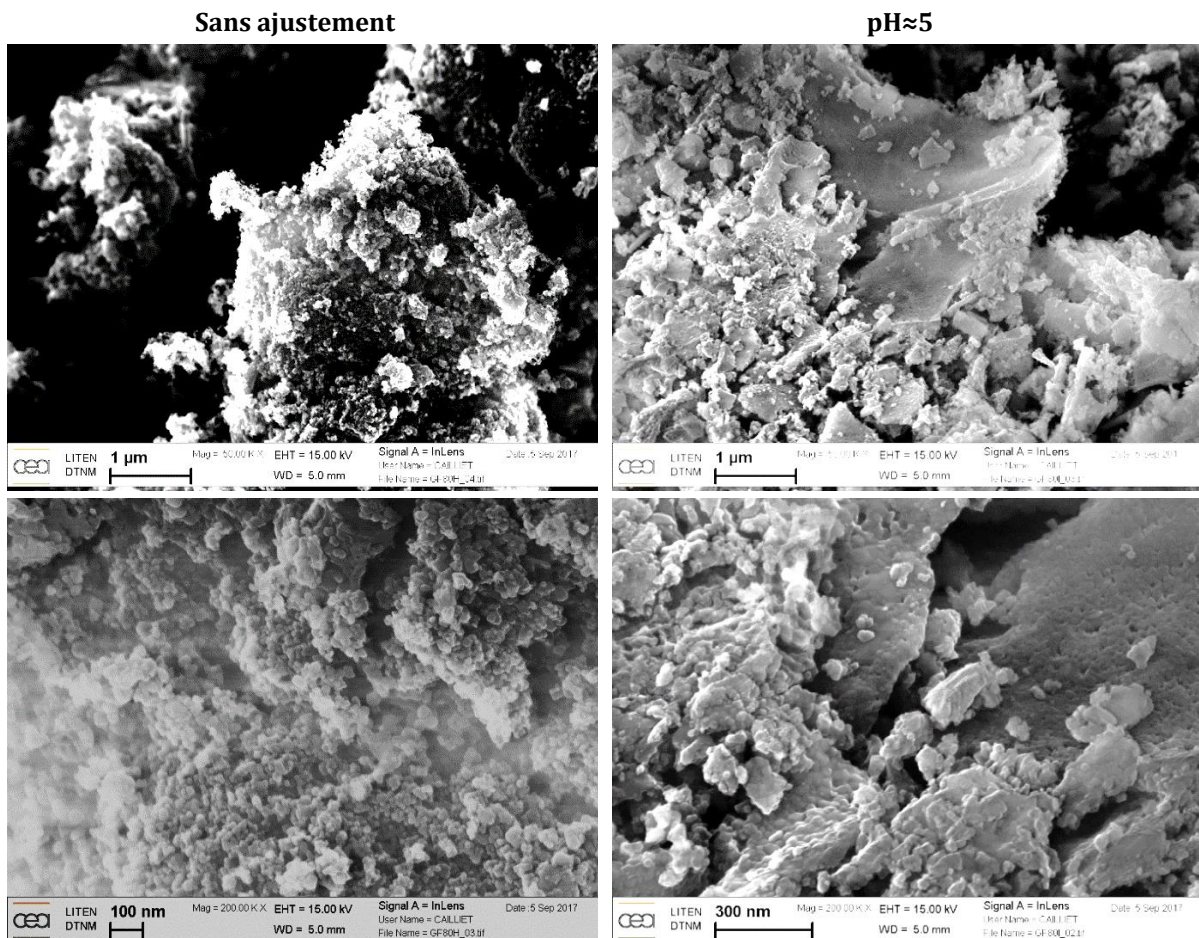
**Figure 4.19 – Diffractogrammes de rayons X ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ ) des poudres  $(\text{Ni}_{0,31}\text{Zn}_{0,49}\text{Cu}_{0,20})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h avec un ratio M : AC : EG = 1 : 3 : 12 et différents pH initiaux**

La poudre issue de la solution sans ajustement du pH présente quelques pics de Bragg relatifs à des phases secondaires, par exemple Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO. Le pH, les quantités de réactifs et les réactions d'oxydo-réduction n'ont pas permis de s'affranchir de la présence d'oxydes secondaires.

Pour les pH initiaux entre 1 et 7, les phases formées sont très proches les unes des autres. Nous expliquons la meilleure homogénéité de la phase par la réduction du pouvoir oxydant des nitrates par l'augmentation du pH. Cet effet limite les réactions d'oxydation des métaux et/ou de l'acide citrique. Cela permet d'avoir, d'une part, une concentration en citrates plus importante et, d'autre part, l'acide citrique sous forme dissociée. Ces deux éléments sont favorables à la complexation des cations métalliques.

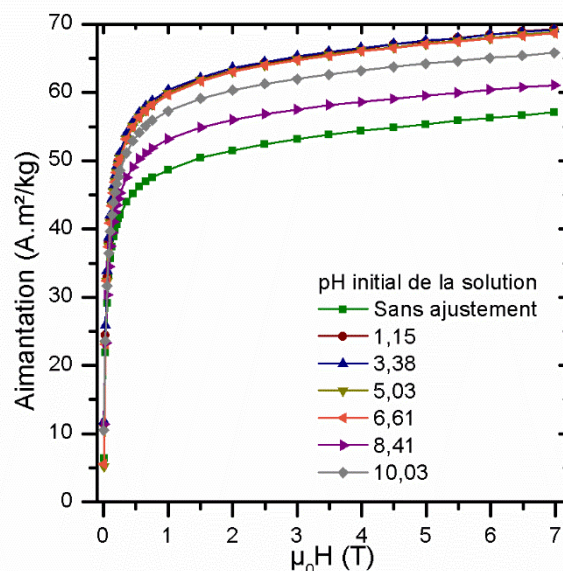
Au-delà d'un pH initial égal à 7, c'est-à-dire en milieu basique, quelques pics relatifs à l'oxyde de fer sont présents. Dans ces gammes de pH, compte-tenu de la concentration en  $\text{NH}_4\text{OH}$  et des constantes de complexation, il existe une compétition pour la formation de complexes métalliques sous forme de citrate ou d'ammoniac. En conséquence certains métaux complexés par  $\text{NH}_3$  seront piégés au sein du gel sans être liés chimiquement. De plus, la combustion des espèces  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  est très violente ce qui pourrait créer des points chauds favorisant la nucléation de phases secondaires.

La poudre issue de la solution sans ajustement du pH présente des cristallites plus petits que toutes les autres poudres avec ajustement du pH. Des micrographies ont été réalisées sur deux poudres calcinées issues des solutions initialement sans ajustement et à pH=5, Figure 4.20.



**Figure 4.20 - Images MEB par électrons secondaires de la morphologie des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}$ -2h avec un ratio  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$  et différents pH initiaux**

Les poudres obtenues à  $\text{pH} \approx 5$  semblent beaucoup plus agglomérées (voire même frittées par endroit) que les poudres sans ajustement. La présence de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NO}_3^-$  peut provoquer une violente combustion ce qui a pu créer des points chauds et expliquerait cette agglomération plus importante. Le traitement thermique opéré n'était peut-être pas idéal vis-à-vis du gel formé. Les courbes d'aimantation mesurée de 0 à 7 Teslas à  $20^\circ\text{C}$  sont présentées à la Figure 4.21 pour chacun des échantillons élaborés dans des conditions différentes de pH.



**Figure 4.21 – Evolution de l'aimantation à  $20^\circ\text{C}$  des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}$ -2h avec un ratio  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$  et différents pH initiaux**

La poudre issue de la solution sans ajustement du pH présente l'aimantation la plus faible. Les poudres issues des solutions avec un pH initial compris entre 1 et 7 présentent des courbes d'aimantation très similaires. Au-delà de  $\text{pH}=7$ , l'aimantation diminue et elle est d'autant plus faible que le diffractogramme X révèle des phases secondaires. En plus de la diminution liée à la présence de phases secondaires, l'écart observé entre la poudre issue de la solution sans ajustement de pH et celle à  $\text{pH}=8,41$  pourrait s'expliquer par une cristallisation moins avancée (pics de Bragg plus larges) pour la solution sans ajustement.

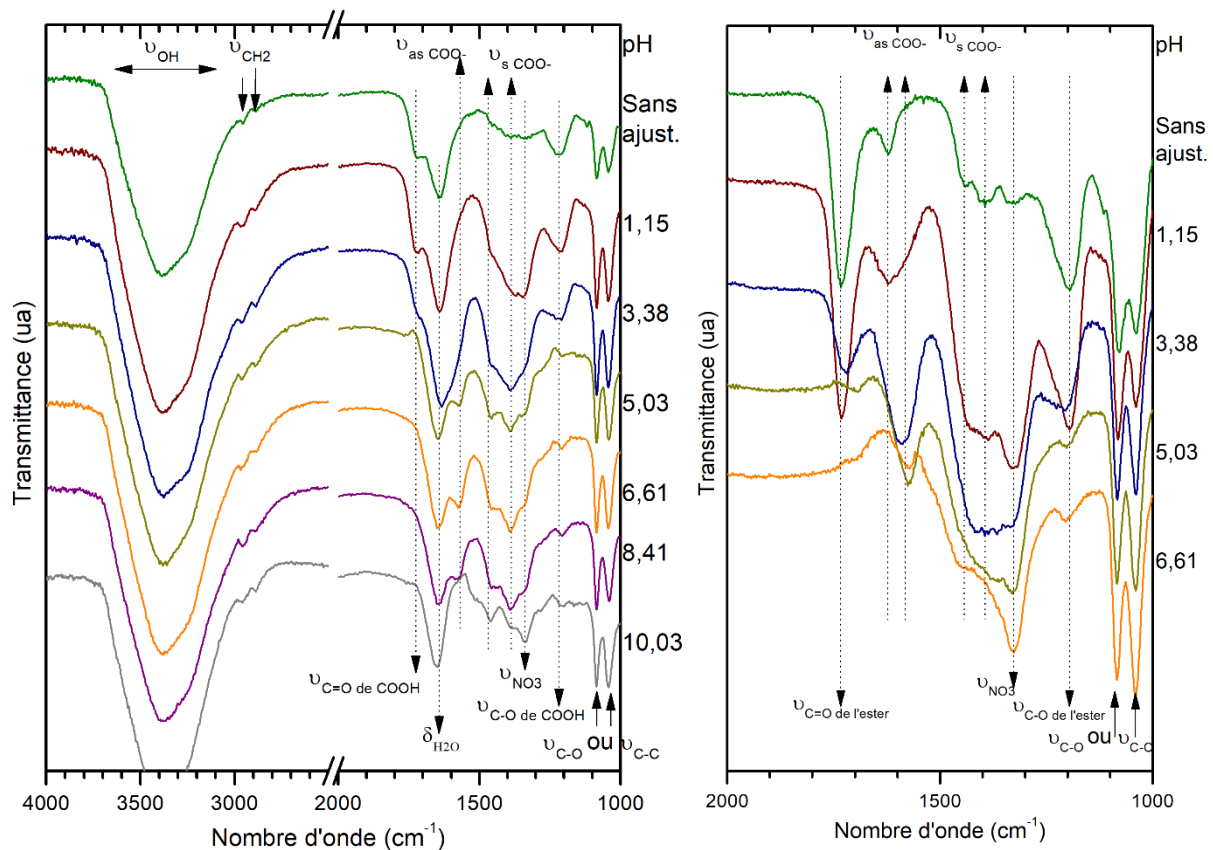
Nous avons souhaité voir si les modifications de pH produisent un changement de chélation/complexation des espèces métalliques au sein de la solution post-reflux et au sein du gel. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge sont présentés à la Figure 4.22.

Sur les solutions post-reflux, lorsque le pH augmente, nous voyons progressivement disparaître le pic à  $1720\text{cm}^{-1}$  lié aux liaisons  $\text{COOH}$  non dissociés. Il n'est plus visible à partir de  $\text{pH}=5,03$ . Cette modification semble indiquer la présence de moins de liaisons  $\text{COOH}$  non dissociés. Cette observation est cohérente avec les constantes d'équilibre de dissociation de l'acide citrique ( $\text{pK}_a = 3,13 ; 4,76 ; 6,4$ ) [128]. Ainsi, le pH de 5 étant supérieur à deux constantes d'acidité de l'acide citrique, nous pouvons nous attendre à une forte dissociation de l'acide citrique. D'après les calculs théoriques, il reste seulement 1% de  $\text{COOH}$  non dissociés à partir de  $\text{pH}=5$  (Figure 4.4). Nous observons, en simultanément, un élargissement du pic d'absorption IR à  $1645\text{cm}^{-1}$  que nous avons attribué à la fois à la déformation de l'eau et aux vibrations antisymétriques de  $\text{COO}^-$ . Ce pic se réduit et nous voyons apparaître un pic plus marqué à  $1574\text{cm}^{-1}$  entre  $\text{pH}=3,38$  et  $5,03$  lié aux

vibrations antisymétriques  $\text{COO}^-$ . Les bandes liées aux vibrations symétriques des liaisons  $\text{COO}^-$  apparaissent plus clairement avec l'augmentation du pH à 1450 et 1390  $\text{cm}^{-1}$ . Compte-tenu de l'écart entre les vibrations, cela suggère que la coordination des liaisons est de type bidenté (Figure 4.8).

Entre 1450 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , il y a aussi les signatures relatives aux  $\text{NO}_3^-$ . La profondeur et la largeur des pics sur les solutions avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  semblent indiquer que les nitrates sont toujours présents ce qui serait cohérent avec les évolutions de pH et les mécanismes proposés précédemment.

Les spectres IR sur les gels semblent eux aussi indiquer une modification de la réaction d'estérification. Les deux principaux pics IR reliés aux esters se situent à 1730  $\text{cm}^{-1}$  et 1190  $\text{cm}^{-1}$ . Ces pics apparaissent de moins en moins marqués avec l'augmentation du pH. Il est possible que le pH limite la réaction d'estérification. De plus, d'autres complexes du type  $\text{Cu}(\text{NH}_3)$  peuvent se former ce qui fait que les ions ne seront pas bloqués dans le gel. La marque entre 1500 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  progresse avec l'augmentation du pH. Elle indique peut-être un réseau de plus en plus lié. Les pics IR relatifs aux vibrations symétriques restent apparemment inchangés alors que celui lié aux vibrations antisymétriques semble se décaler vers de plus petits nombres d'ondes. Ces éléments suggèrent un changement de coordination de monodentée à bidentée avec l'augmentation du pH en solution, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé sur la solution post-reflux.

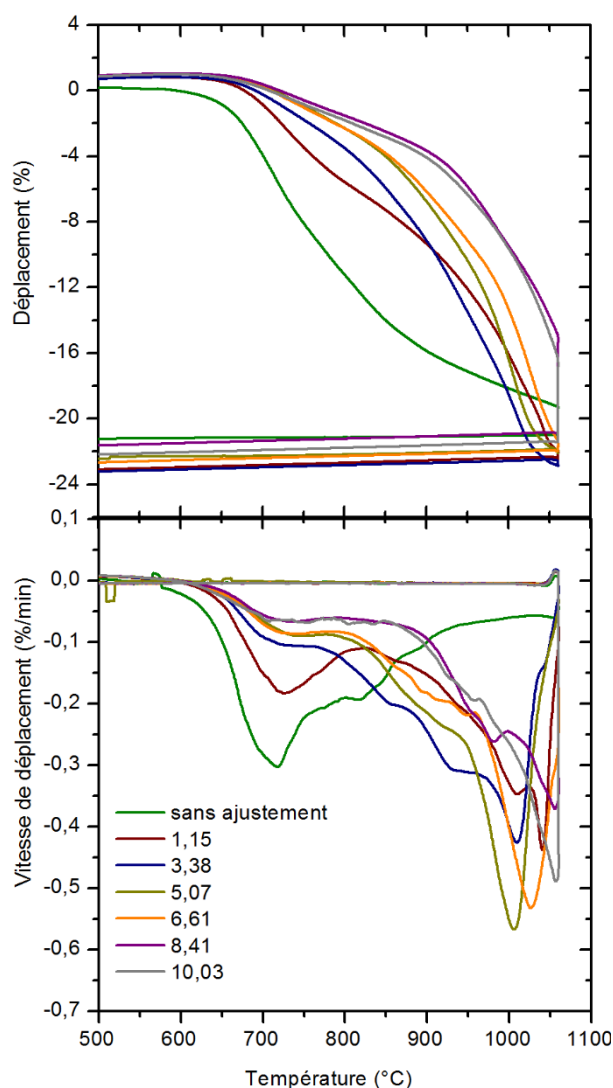


**Figure 4.22 – Analyse infrarouge de la solution post-reflux (à gauche) et des gels (à droite) pour les différentes valeurs indiquées de pH initiaux de solutions ratio  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$**

Enfin, nous avons regardé la densification des poudres réalisées, Figure 4.23. Comme observé dans la partie portant sur l'effet des ratios (partie 4.3.1.1), le frittage se déroule en deux étapes.



La première bosse à basse température devient de moins en moins marquée quand le pH augmente. Jusqu'à pH = 5, les courbes représentant la vitesse de déplacement tendent vers un seul pic dont la température de vitesse de retrait maximale diminue de 1060°C à 1000°C. Au-delà du pH = 5, le pic reste unique mais la température de vitesse de retrait maximale ré-augmente. Les mesures de surface spécifique ont montré que la poudre sans ajustement a une surface spécifique de  $32,8\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  tandis que la solution avec un pH initial autour de 5 a une surface spécifique de seulement  $13,4\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces résultats indiquent que la proportion de particules fines diminue quand le pH augmente ce qui est en accord avec les images MEB sur les poudres. Le grossissement des particules est attribué à une combustion violente produite par la présence de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ces éléments expliquent certainement la densification à plus haute température.



**Figure 4.23 – Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h avec un ratio M : AC : EG = 1 : 3 : 12 et différents pH initiaux**

Le rôle du pH est multiple et influence plusieurs étapes du procédé : le reflux et la calcination. L'augmentation du pH semble modifier la complexation des cations en solution avec une évolution de la coordination. Les citrates se trouvent sous leur forme dissociée ce qui augmente leur pouvoir complexant. Nous avons aussi pu noter que l'augmentation du pH semble permettre la

stabilisation des  $\text{NO}_3^-$  en solution. Le pouvoir oxydant des nitrates semble réduit limitant l'apparition de phase MO et l'oxydation des citrates dès le reflux. La concentration de citrates disponibles pour la complexation est plus élevée améliorant la complexation des cations métalliques. Un pH très supérieur à 7 peut changer la nature des complexes et la solution peut être composée de complexes  $\text{MeNH}_3$  et  $\text{MeCit}$  (concentration de  $\text{NH}_3/\text{AC}$  et constante de complexation). Les complexes de type  $\text{MeNH}_3$  ne sont pas liés chimiquement au polyester ce qui peut favoriser l'apparition de phases secondaires.

Une très faible augmentation du pH serait bénéfique pour la réalisation d'une phase monophasée dès la calcination. Une meilleure complexation des métaux apparaît utile pour mieux protéger les cations lors de la calcination et éviter les phases secondaires. En revanche, augmenter fortement le pH s'avèrerait inutile car, d'une part, la dégradation du gel semble être proche pour des pH entre 1 et 6,6 (même aimantation spontanée) et d'autre part, au-delà de  $\text{pH}=6,6$ , des problèmes d'homogénéité apparaissent de nouveau (précipitation d'espèces, combustion intense à cause de l'ammonium, mauvaise estérification ...). De plus, nous avons pu noter une forte agglomération des particules avec l'augmentation du pH ce qui est contraire à ce que nous recherchons par cette méthode de synthèse.

Il ressort de notre étude que si le pH est rarement (voire pas) renseigné ou fixé à 7 dans les travaux Pechini sur les ferrites, ce paramètre est important pour une bonne maîtrise des conditions de synthèse et devra faire l'objet de plus d'attention.

### 4.3.3 Autres paramètres

Pour avoir un protocole reproductible et définir le plus de paramètres, nous avons réalisé quelques expériences pour calibrer certains paramètres comme la quantité d'eau introduite initialement, le temps de reflux et le volume de gel calciné. Les expériences et les résultats observés sont présentés dans l'annexe C. Les principaux résultats sont :

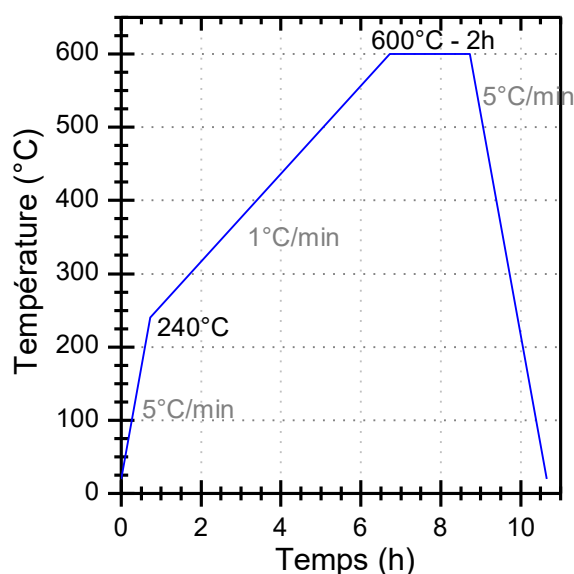
- Une quantité d'eau importante à enlever peut avoir deux inconvénients : une partie des réactifs peut aussi s'évaporer et la formation de vapeur d'eau peut détruire le polyester qui se forme [127]. Signalons que la quantité d'eau a été variée de 20 à 30mL de solution par g de poudre à synthétiser. Les résultats ont montré que la quantité d'eau n'est pas primordiale mais le fait de limiter cette quantité peut permettre d'être plus reproductible d'une expérience à une autre et de mieux s'affranchir des problèmes de formation du polyester.
- Toutes les mesures réalisées ici montrent la similitude de comportement pour les trois durées de reflux testées. L'ensemble des résultats ne permet pas de mettre en évidence un effet significatif du temps de reflux. Ce paramètre n'est pas critique, ici, dès lors qu'il est supérieur ou égal à 2h.
- Le volume de gel calciné ne paraît pas essentiel sur la formation de la phase ferrite ; par contre il semble modifier la taille des particules formées. Plus la quantité est importante, plus les particules grossissent. Pour avoir un procédé reproductible et pouvoir ensuite définir un cycle de frittage adapté et efficace des poudres, il faut donc toujours calciner le même volume. Nous pouvons penser qu'une forte quantité de gel à calciner soit à l'origine

d'une élévation de la température puisque la calcination est exothermique et/ou qu'il y a une inertie thermique entre la surface et le cœur du gel qui crée des centres de nucléations différents. Ceci favoriserait naturellement la croissance des particules de ferrite.

#### 4.4 ÉTUDE IN-SITU DE LA CALCINATION

En complément des études décrites ci-dessus, nous avons réalisé une étude par diffraction des rayons X *in-situ* en température pour étudier la formation de la phase. Les objectifs sont d'observer la cinétique de formation de la phase et de révéler la présence éventuelle d'oxydes intermédiaires. Nous avons pu noter, lors des expériences précédentes, la formation d'oxydes intermédiaires pouvant réagir ensemble pour former la phase finale (cf. Figure 4.12 et Figure 4.19). Nous cherchons donc à savoir si la formation de la phase s'opère par une réaction en phase solide des oxydes précurseurs (comme dans le cas de la synthèse céramique) ou si la formation de la phase ferrite est directe.

Pour cela nous sommes partis d'une poudre calcinée préalablement à 250°C-2h pour enlever le maximum de produits organiques afin de ne pas trop dégager de gaz lors de l'essai de DRX en température. Le cycle thermique réalisé lors de la DRX est présenté Figure 4.24.



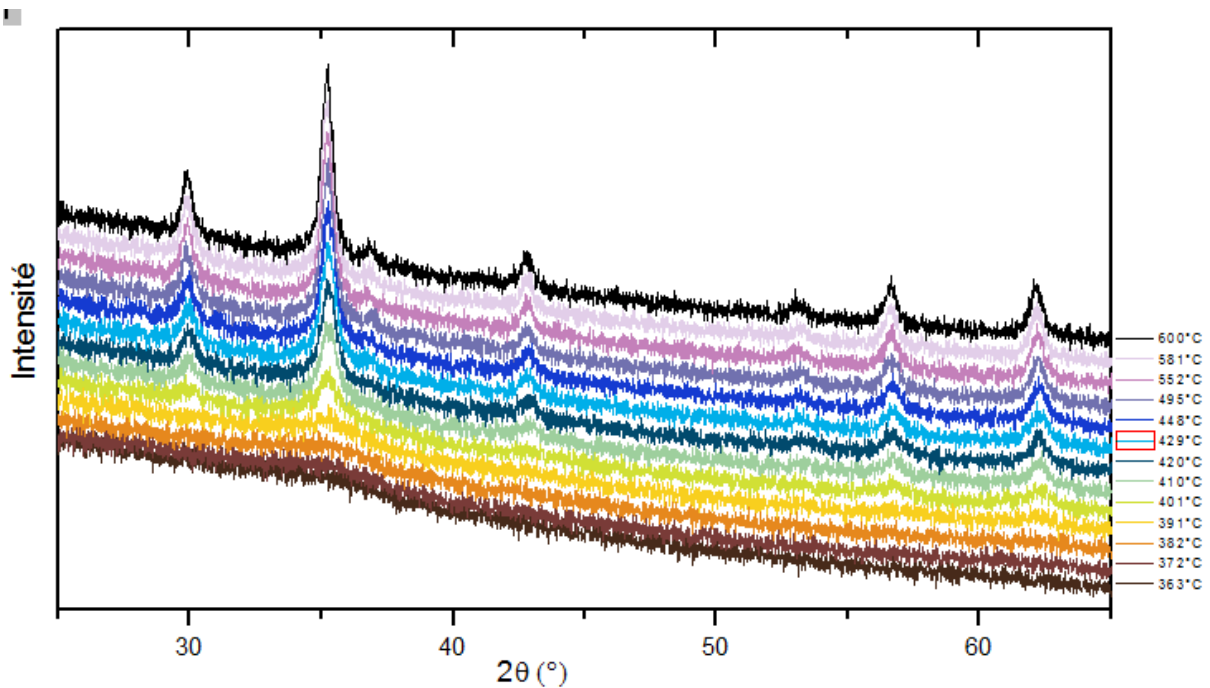
**Figure 4.24** – Cycle thermique utilisé lors de la diffraction des rayons X en température d'une poudre  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  élaborée à partir d'une solution  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$  et calcinée préalablement à 250°C pendant 2h.

L'évolution thermique des diffractogrammes obtenus est illustrée à la Figure 4.25 à partir d'une sélection de diagrammes de diffraction. Les diagrammes ont été obtenus pour une géométrie de réflexion Bragg-Brentano. L'échantillon se trouvait dans un four sous air couvert d'une coque en graphite. La masse utilisée lors de l'essai était de quelques centaines de milligrammes.

Ces diffractogrammes montrent que jusqu'à  $360^\circ\text{C}$  aucune phase n'est visible en DRX. Nous commençons à voir apparaître autour de  $2\theta = 35^\circ$  une bosse de diffusion relativement large. Cette bosse de diffusion est révélatrice de l'apparition de corrélations et de l'établissement d'un ordre à courte distance préfigurant la cristallisation. En augmentant la température cette bosse

devient de moins en moins large et d'autres pics relatifs au ferrite spinelle apparaissent. Ces observations montrent la cristallisation progressive du ferrite dans la structure spinelle.

Dans les conditions expérimentales retenues, nous montrons que le ferrite a été synthétisé directement. Cela semble indiquer une bonne homogénéité, au niveau moléculaire, du milieu. Cela valide les conditions opératoires que nous avons retenues. L'étude DRX *in-situ* contredit l'hypothèse de la formation d'oxydes intermédiaires (suffisamment ordonnés pour être cristallins) lors de la calcination du gel. L'apparition de ces oxydes, parfois observés par DRX *ex-situ*, serait donc due à un mélange non homogène (cations métalliques mal complexés) ou à un réseau polymérique qui se dégrade de manière non uniforme pouvant éventuellement créer des points chauds.



**Figure 4.25 - Diffractogrammes de rayons X en température obtenus sur la poudre de ferrite  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  synthétisée par la méthode Pechini M : AC : EG=1 :3 :12 et précalcinée à 250°C-2h (géométrie réflexion Bragg-Brentano, filtre Ni,  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ , montée à  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  avec scan à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )**

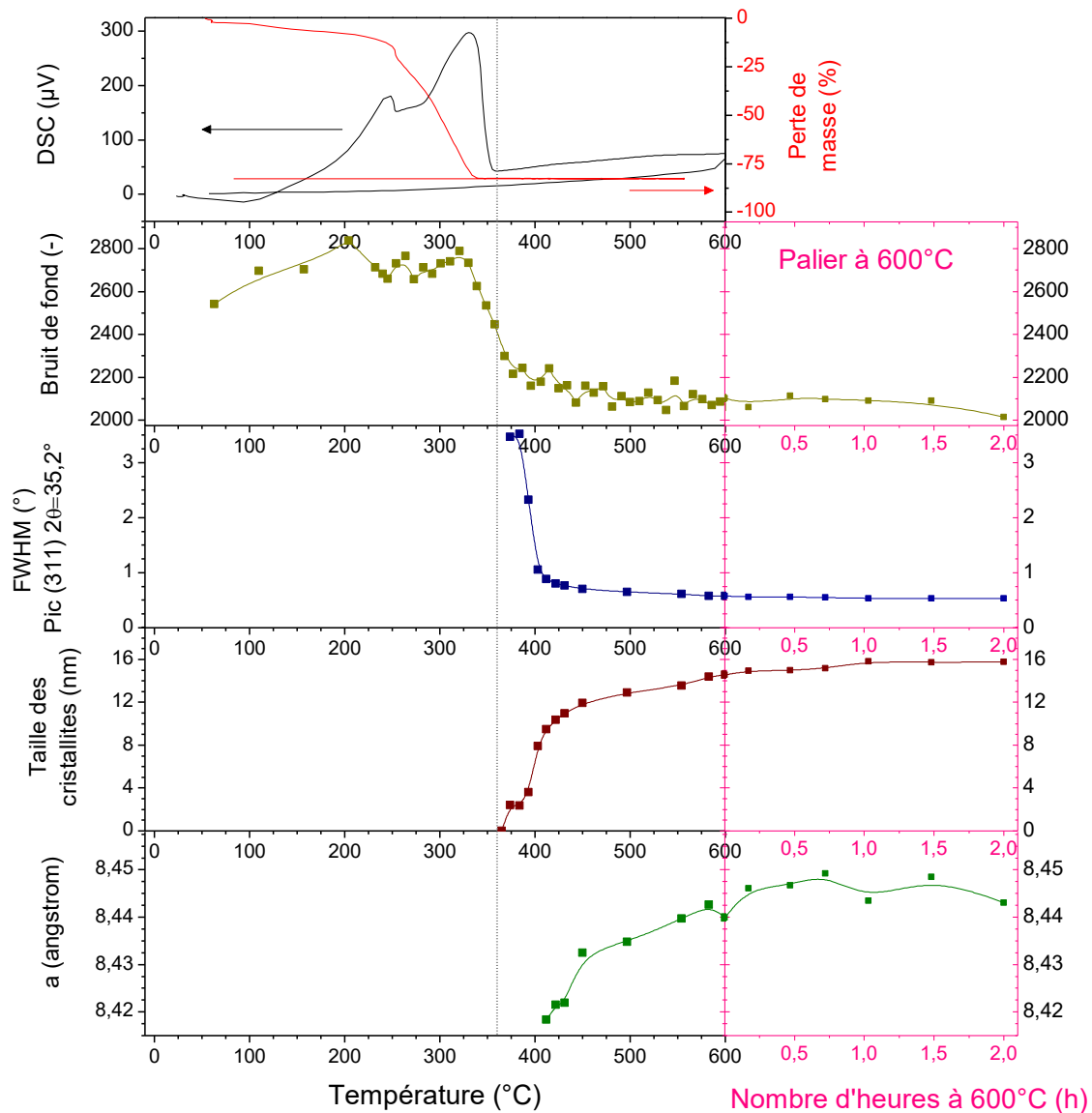
Les diffractogrammes des rayons X ont été analysés de manière systématique. Chaque diagramme a été enregistré sur une durée de 8min+1min (acquisition + remise à 0 du matériel) ce qui correspond lors de la rampe en température à un écart maximale de  $\Delta T = 9^\circ\text{C}$ .

Nous avons pu extraire des courbes précédentes l'évolution du bruit de fond, de la largeur à mi-hauteur et de la taille des cristallites sur le pic (311) en  $2\theta = 35^\circ$  et du paramètre de maille. Nous avons comparé les résultats obtenus au phénomène apparaissant sur l'ATG/DSC avec le même cycle thermique vu en DRX. L'ensemble des résultats est présenté à la Figure 4.26.

Cette courbe, Figure 4.26, permet de voir que la décomposition de la poudre calcinée préalablement à 250°C-2h s'effectue jusqu'à 360°C. Nous n'avons vu apparaître les premiers pics qu'autour de 380°C ce qui signifie que la phase commence à cristalliser après décomposition complète des produits organiques du gel. Ce phénomène a déjà été observé et se produit quand les ratios EG/AC sont grands. Le mécanisme proposé est qu'avec un ratio EG/AC grand, la résine



est très visqueuse ce qui empêche les cations métalliques de former des liaisons métal-oxydes avant la pyrolyse. La cristallisation ne s'amorcerait qu'après disparition complète de la phase organique [156].



**Figure 4.26 – Courbes ATG et DSC de la poudre  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  calcinée à  $250^\circ\text{C}$ -2h (ratio M : AC : EG=1 :3 :12) ayant suivi le cycle thermique défini en DRX et exploitation des données sur une sélection de diffractogrammes lors de la montée en température (axes en noir) et du palier à  $600^\circ\text{C}$  (axes en rose).**

Le bruit de fond de diffraction X diminue brutalement au moment où la réaction exothermique devient moins intense. Il est ensuite relativement stable pendant toute la formation/grossissement des cristallites ( $T \geq 380^\circ\text{C}$ ). Ce bruit de fond initialement plus élevé semble être clairement lié à la présence des phases organiques qui ne sont pas cristallisées. Il suit aussi la courbe de perte de masse confortant notre interprétation. C'est alors qu'apparaît progressivement le pic de Bragg (311) qui est le plus intense du diffractogramme du ferrite attendu.

Nous pouvons voir que la largeur à mi-hauteur du pic (311) à  $2\theta = 35^\circ$  diminue très rapidement entre  $380^\circ\text{C}$  et  $420^\circ\text{C}$  tandis que la taille des cristallites et le paramètre de maille augmentent dans le même temps traduisant la cristallisation du ferrite. Ensuite, tous ces paramètres diminuent ou augmentent respectivement moins rapidement et tendent à se stabiliser. Entre le début et la fin du palier à  $600^\circ\text{C}$ , nous ne pouvons pas discerner une vraie évolution des paramètres ce qui tend à indiquer qu'un régime de saturation est atteint.

Dans ces conditions expérimentales, nous pouvons conclure que la formation du ferrite par la méthode Pechini est réalisée avant d'atteindre le plateau à  $600^\circ\text{C}$  et typiquement vers  $550^\circ\text{C}$  et  $570^\circ\text{C}$  la réaction est complète. Au total, la formation du ferrite a duré environ 3h lors de la montée en température de  $380^\circ\text{C}$  et  $570^\circ\text{C}$ .

#### 4.5 EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

Dans les études précédentes, nous avons regardé l'effet du changement de certains paramètres de synthèse sur des poudres calcinées à  $600^\circ\text{C}$ -2h. Dans l'objectif d'avoir des poudres aptes au frittage, nous avons étudié l'impact de la température de calcination sur le ratio 1 :3 :12 sans ajustement du pH avec le minimum d'eau et toujours le même volume calciné.

Les diffractogrammes obtenus pour chaque température sont présentés à la Figure 4.27. Les tailles de cristallites ont été calculées pour différents pics de Bragg ( $2\theta$ ) et différentes températures de calcination dans le Tableau 4.8.

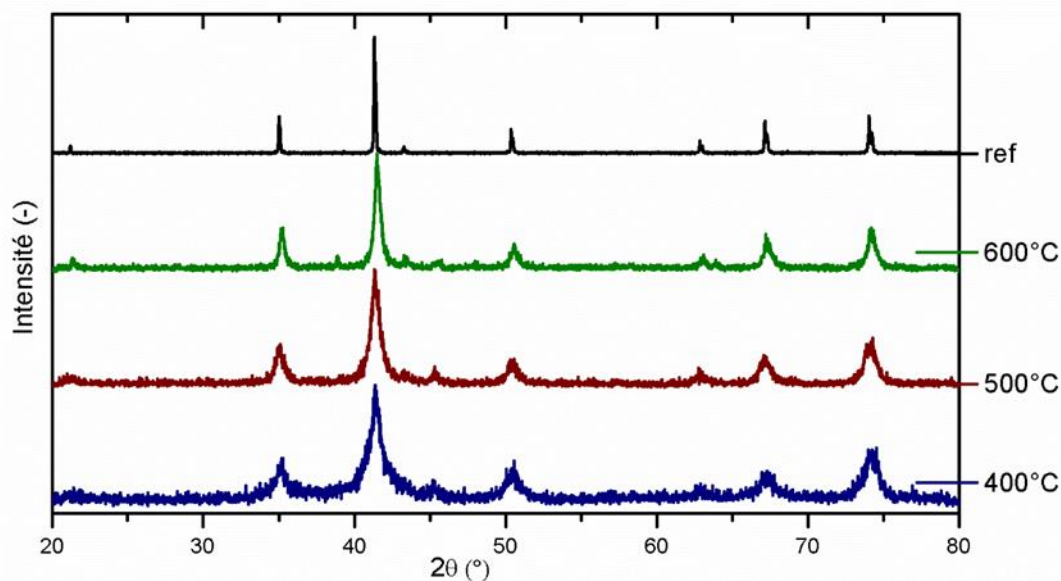


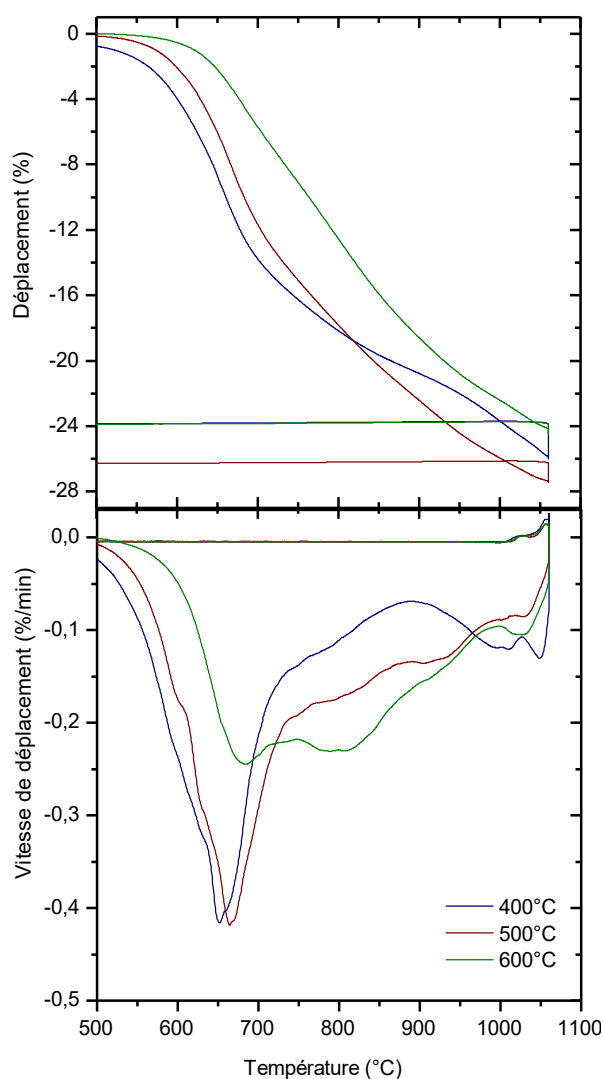
Figure 4.27 - Diffractogrammes de rayons X ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ ) des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  calcinées à différentes températures pendant 2h (ratio M : AC : EG=1 :3 :12)

Comme attendu et vu sur la DRX en température (cf. Figure 4.26), la cristallisation des poudres devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la température de calcination. Cela est particulièrement sensible à partir de  $400^\circ\text{C}$ . Les tailles de cristallites trouvées sur ce lot de poudre sur le pic de Bragg (311) sont cohérentes avec les valeurs trouvées lors de la DRX en température.

**Tableau 4.8 – Taille des cristallites obtenus pour des échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  calcinés à différentes températures pendant 2h**

Lot	T°	Taille de cristallites (nm ± 4nm)			
	°C	022 (35°)	311 (41,5°)	004 (50°)	333/115 (67°)
73	600	18	22	15	14
	500	15	14	12	12
	400	11	10	8	10

Les courbes de densification obtenues sur les poudres calcinées à différentes températures sont présentées à la Figure 4.28.



**Figure 4.28 – Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour des poudres  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  initialement calcinées à différentes températures**

La densification a lieu en deux étapes comme précédemment. Le premier pic de vitesse de retrait est à basse température (inférieure à 700°C) puis le deuxième se situe vers 1000°C. Plus la température de calcination augmente, plus la densification s'amorce à haute température. Les poudres calcinées à 400°C et 500°C présentent un pic marqué et fin à 650°C environ (cf. Figure

4.28). La poudre calcinée à 600°C présente un signal très large qui s'étend de 650°C à 850°C. Ces différences semblent être reliées à l'évolution de la taille des particules vue sur les diffractogrammes et la DRX en température. Il est intéressant aussi de noter que la densification s'amorce vers 500°C-600°C ce qui est très faible par rapport à la synthèse céramique (800°C).

#### 4.6 ETUDE PRELIMINAIRE DE LA DENSIFICATION DES POUDRES

Nous avons essayé de trouver un cycle de frittage permettant de générer des ferrites denses avec de petits grains (< 1-2 µm). Les essais ont été réalisés sur une poudre issue d'un ratio 1 :3 :12 sans ajustement du pH avec le minimum d'eau et toujours le même volume calciné. Compte-tenu du comportement différent à la densification des poudres calcinées à 500°C et 600°C, nous avons réalisé les expériences de frittage sur les deux lots. Pour le frittage, nous avons choisi de nous concentrer sur un frittage en deux étapes : une montée à une température T1 suivie d'un palier à température plus basse. Le principe de cette technique et les résultats obtenus sur les ferrites ont été présentés au Chapitre 1 partie 1.4.3.4.1. Le Tableau 4.9 présente les différents cycles thermiques réalisés et les résultats obtenus.

*Tableau 4.9 – Cycles thermiques et mesures de densité et de taille moyenne de grains du ferrite (Ni<sub>0.31</sub>Zn<sub>0.49</sub>Cu<sub>0.20</sub>)<sub>0.979</sub>Co<sub>0.021</sub>Fe<sub>1.985</sub>O<sub>4-γ</sub>*

Lot	T calcination	Cycle de frittage				Après T1		Après le cycle complet	
		T1	T2	Palier après T2	Four	Densité	Diamètre moyen	Densité	Diamètre moyen
-	°C	°C	°C	-	-	%d <sub>th</sub>	µm ± 0,2µm	%d <sub>th</sub>	µm ± 0,2µm
73F	500	930	870	6h	7			87,1%	
73F	500	980	930	6h	7	87,9%		90,5%	1,2
73F	500	1000	940	6h	7			88,6%	1,3
73E	600	910	850	6h	5			80,4%	
73E+73G	600	950	890	6h	5	87,0%		87,5%	0,8
73E+73G	600	975	915	6h	5	89,0%	1,2	87,1%	1,1
73E+73G	600	1000	940	6h	5	90,0%	1,6	92,1%	2,1
73E	600	1015	955	6h	5			92,5%	2,3
73E	600	1050	990	6h	5			93,5%	4,6

Les microstructures obtenues pour les différents lots calcinés à 600°C sont présentées à la Figure 4.29 telles qu'observées en microscopie électronique à balayage.

Ces mesures révèlent que le traitement thermique avec T<sub>1</sub>=910°C est trop bas en température et ne permet pas de densifier. A l'inverse, le traitement thermique T<sub>1</sub>=1050°C est trop haut en température : des précipités riches en cuivre apparaissent de manière non négligeable et les grains commencent à grossir (cela reste cependant toujours faible par rapport à la synthèse céramique par voie solide). Les cycles à température T1 intermédiaires permettent d'obtenir des densités supérieures à 90% de la densité théorique avec des tailles de grains monodomaines (<3µm).

Par ailleurs, la comparaison densité/taille de grains après  $T_1$  ou après le cycle complet ne permet pas toujours de voir les bénéfices d'un frittage en deux étapes.

Les essais de frittage testés avec la poudre calcinée à 500°C ne permettent pas de densifier au-delà de 90% de la densité théorique.

Cette étude préliminaire n'est pas exhaustive mais donne des pistes pour une étude plus ample du frittage. Nous pouvons envisager de modifier la pression appliquée lors du pressage uniaxial ou d'utiliser d'autres moyens de mise en forme, comme le coulage en bande, pour obtenir des densités à cru plus élevées et/ou mieux disperser les poudres. Ces leviers pourraient favoriser une meilleure densification.

Afin de faire des comparaisons avec la synthèse céramique, nous avons réalisé trois tores + pastilles en s'appuyant sur les résultats précédents. Le Tableau 4.10 présente les résultats obtenus

**Tableau 4.10 – Cycles programmés pour les tores  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$**

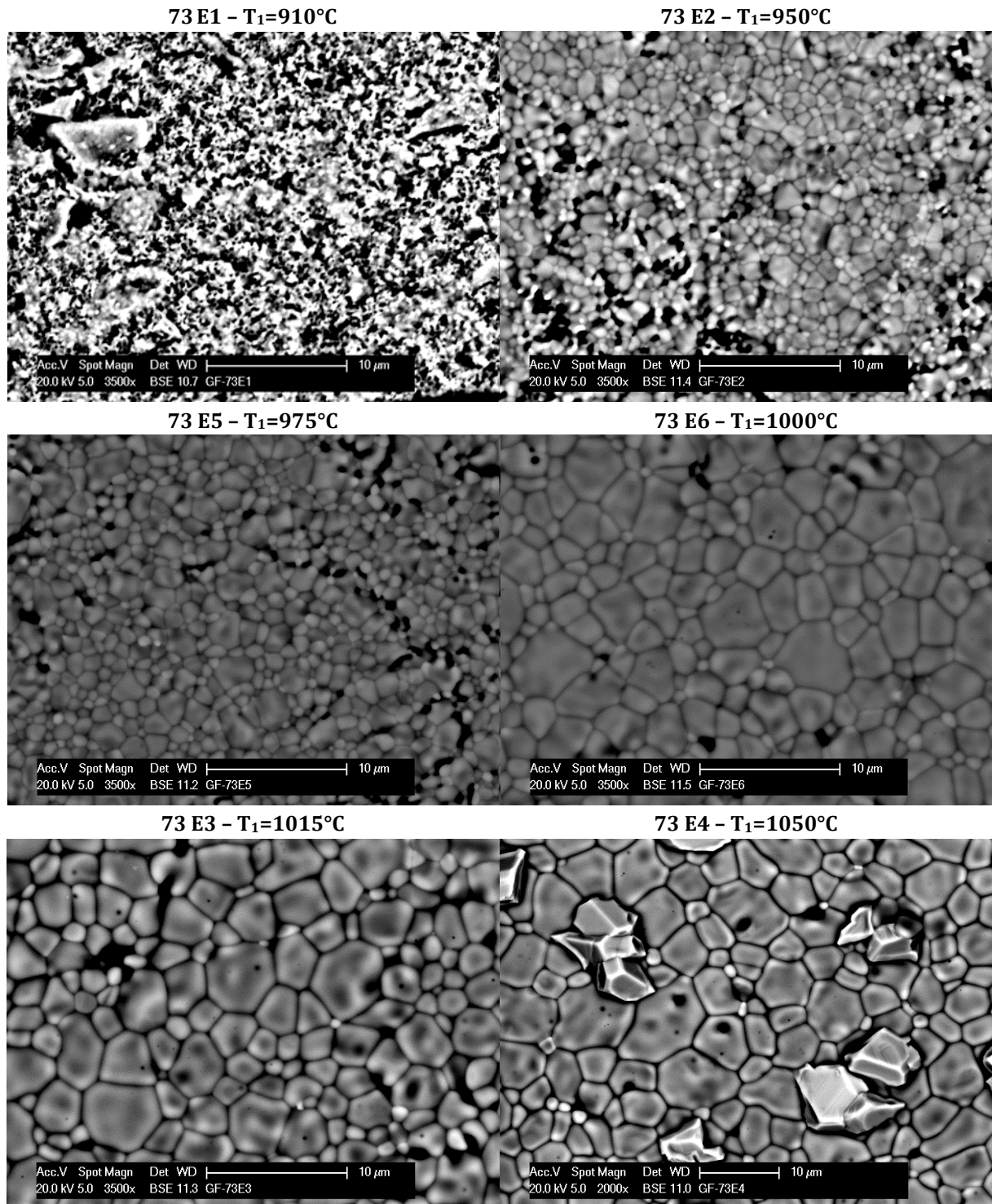
Cycle programmé				Essais interrompus après T1 sur pastille			Densité finale tore		Densité finale pastille		$\phi_{moy}$
				Densité		$\phi_{moy}$					
T1	Palier	T2	Palier	$g.cm^{-3}$	%d <sub>th</sub>	$\mu m$	$g.cm^{-3}$	%d <sub>th</sub>	$g.cm^{-3}$	%d <sub>th</sub>	$\mu m$
<b>950</b>	0	890	6h	<b>4,63</b>	87	0,70	<b>4,47</b>	84	<b>4,78</b>	89	-
<b>975</b>	0	915	6h	<b>4,78</b>	89	1,20	<b>4,83</b>	90	<b>4,8</b>	90	1,2
<b>1000</b>	0	940	6h	<b>4,82</b>	90	1,60	<b>4,96</b>	93	<b>5,01</b>	94	2,3

Le premier tore réalisé avec le cycle 950°C-890°C-6h a une densité plus faible que la densité de la pastille réalisée avec le même cycle (84% contre 89%). La quantité de matière est 8 fois plus importante dans le tore et le fait de ne pas avoir de stabilisation à  $T_1$  et que  $T_1$  soit faible pourrait expliquer l'écart de densité. Les autres résultats sont concordants avec les résultats précédents.

Les microstructures des tores sont présentées à la Figure 4.30. Cela illustre bien la sensibilité de la microstructure du ferrite à la température de traitement utilisée.

Nous présenterons dans le chapitre 5 les propriétés magnétiques des tores et comparerons les résultats obtenus pour la synthèse Pechini à la synthèse céramique.





**Figure 4.29** - Images MEB (électrons rétrodiffusés) des microstructures des ferrites  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  frittés avec différents cycles thermiques (poudres calcinées à  $600^\circ\text{C}-2\text{h}$ )

## 4.7 CONCLUSIONS SUR LA SYNTHÈSE PECHINI

Notre étude démontre que la synthèse Pechini permet l'élaboration de ferrite  $(\text{Ni,Zn,Cu,Co})_1\text{Fe}_{2-8}\text{O}_4$  sous forme pulvérulente à l'état cristallisé et même nanocristallisé. En combinant diverses méthodes d'analyses structurales : DRX, thermiques (ATG, DSC), morphologiques (dilatométrie, imagerie MEB), spectroscopie IR ou mesures magnétiques, nous avons étudié la synthèse du ferrite Ni-Zn-Cu-Co et analysé les effets de diverses conditions expérimentales en caractérisant les échantillons à chaque étape de la synthèse. L'évolution de phases organiques au cours de la synthèse a été révélée par la spectroscopie IR combinée aux analyses thermiques tandis que la formation du ferrite et sa cristallisation ont été suivies et étudiées en s'appuyant sur la diffraction X *in-situ* et la magnétométrie. Ces connaissances nous ont permis de définir un protocole d'élaboration de ferrites pulvérulentes (nanométriques) ou massives (après frittage). L'impact de la variation de plusieurs paramètres du procédé et les paramètres du protocole choisis sont résumés dans le Tableau 4.11.

L'étude par analyse thermique de la calcination du gel et la diffraction des rayons X *in-situ* ont permis de suivre le départ des espèces organiques et d'étudier la formation de la phase ferrite. Lors de la calcination, l'eau résiduelle et l'éthylène glycol s'évaporent respectivement pour des températures supérieures à 100°C et 140°C. Ensuite, il y a la décomposition et la combustion du polyester jusqu'à 360°C environ au cours de laquelle des particules fines amorphes individuelles et éventuellement plus ou moins agglomérées se forment. La calcination à  $T > 380^\circ\text{C}$  permet la cristallisation de poudre amorphe homogène puis la croissance cristalline qui est maîtrisée par un traitement thermique finement ajusté. Nous obtenons une poudre de ferrite homogène nanocristallisée avec une granulométrie maîtrisée et reproductible. La mise au point d'un cycle de frittage permet d'obtenir une pièce massive constituée de grains microniques et compatible avec l'application visée.

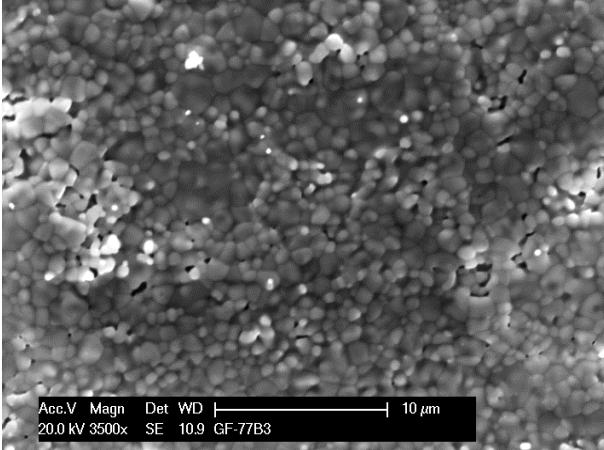
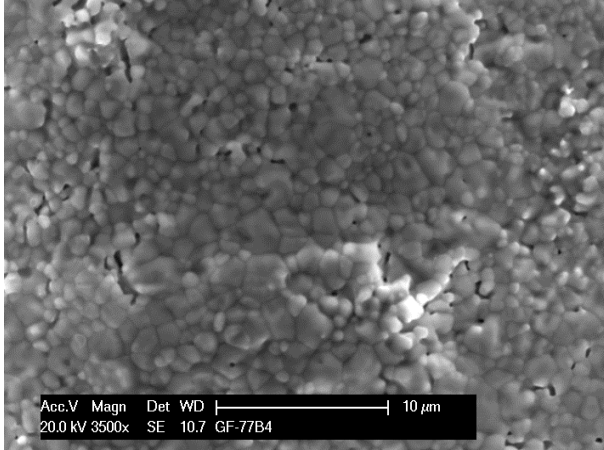
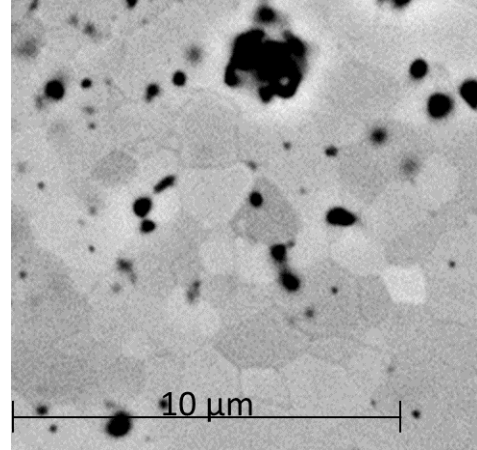
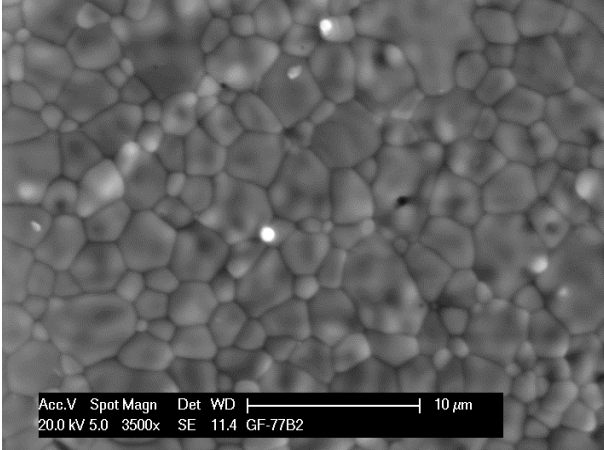
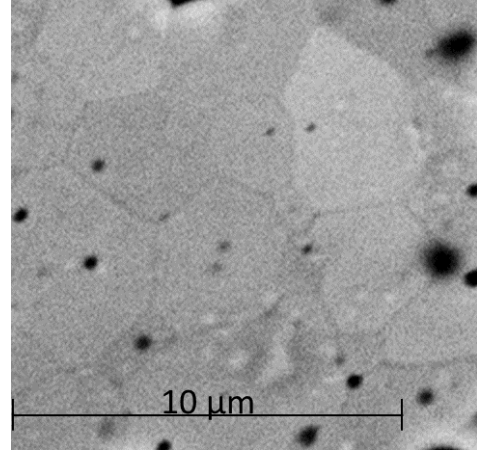
**Tableau 4.11 – Effets étudiés, impacts et paramètres choisis**

	<b>Impacts</b>	<b>Paramètres choisis</b>
<b>Ratios M :AC : EG</b>	Modification de la chélation (→ apparition de phases secondaires) Formation du gel difficile	1 : 3 : 12
<b>pH</b>	Modification de la chélation (→ apparition de phases secondaires) Augmentation de la taille de particules (→ densification)	Sans ajustement (un pH acide semble être préférable mais cette étude pourrait être améliorée)
<b>Quantité d'eau</b>	Trop d'eau gêne la formation du polyester	Le moins possible
<b>Temps de reflux</b>	Pas/peu d'influence entre 2h et 6h	2h
<b>Volume calciné</b>	Peut influencer la taille des particules (→ densification)	Essayer de faire tout le temps la même chose pour limiter les variabilités (quantité retenue 40mL)
<b>Température de calcination</b>	Taille des cristallites (→ densification)	600°C



Cette étude a permis de déterminer l'influence de plusieurs paramètres du procédé d'élaboration. Nous avons mis en lumière ceux qui sont les plus sensibles sur la pureté de la phase formée, son état cristallin, la microstructure et la densité du matériau obtenu. Il est remarquable que certaines conditions expérimentales peu ou pas renseignées dans la littérature puissent avoir un effet important sur la qualité des poudres obtenues. Au-delà de cette thèse, nos résultats pourront servir de base à des travaux ultérieurs focalisés sur l'élaboration de ferrite par méthode Pechini et son optimisation mais seront plus largement utiles à la compréhension de la synthèse sol-gel d'autres composés à partir d'éthylène glycol et d'acide citrique notamment. Nous pourrions améliorer la frittabilité des poudres en modifiant la morphologie de la poudre par un broyage post-calcination pour casser les agglomérats ou en retravaillant l'étape de calcination avec un broyage après la pré-calcination autour de 250°C par exemple. Ces éléments devront être nécessairement couplés à un choix de procédé de mise en forme optimisé pour ce type de poudres nanométriques (exemple : ajout d'un dispersant dans la poudre avant la mise en forme comme le coulage en bande, lyophilisation). Un travail plus complet sur le frittage des poudres est envisageable pour parvenir à générer des tores très denses avec des grains submicroniques et en tester les propriétés magnétiques.

Il a été établi que la voie sol-gel est un mode de synthèse alternatif à la voie solide. Son optimisation permet d'obtenir les objectifs visés en termes de pureté de phase obtenue et de microstructure. Cette synthèse a été maîtrisée et les résultats obtenus sont reproductibles. L'étude des propriétés physiques obtenues par ce procédé de synthèse fera l'objet du chapitre 5 afin de tester les performances et le potentiel des matériaux ferrites obtenus.

Cycle de frittage	Image MEB	Coupe polie au MEB
950°C- 890°C-6h	 <p>Acc.V Magn Det WD   10 μm 20.0 kV 3500x SE 10.9 GF-77B3</p>	
975°C- 915°C-6h	 <p>Acc.V Magn Det WD   10 μm 20.0 kV 3500x SE 10.7 GF-77B4</p>	 <p>10 μm</p>
1000°C- 940°C-6h	 <p>Acc.V Spot Magn Det WD   10 μm 20.0 kV 5.0 3500x SE 11.4 GF-77B2</p>	 <p>10 μm</p>

**Figure 4.30** - Images MEB (électrons rétrodiffusés) des microstructures des tores  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  réalisés à partir de la poudre de ferrite synthétisée par la méthode Pechini pour trois conditions de frittage

# **CHAPITRE 5**

## **DISCUSSIONS**

---

---

**TABLE DES MATIERES**


---

5	Discussions.....	163
5.1	Mécanisme de dissipation dans les ferrites Ni-Zn.....	163
5.1.1	Décomposition des pertes dans le cas des ferrites.....	163
5.1.2	Contribution des rotations de spin aux pertes dans les ferrites NiZn(Cu).....	167
5.1.3	Modèle de pertes dans NiZn(Cu) prenant en compte la stabilisation des parois ...	167
5.1.4	Méthodologie d'analyse des pertes pour des fréquences > 1 MHz.....	168
5.2	Etudes expérimentales des pertes hautes fréquences sur les ferrites NiZnCu composés ou non de cobalt.....	169
5.2.1	Expériences réalisées.....	169
5.2.2	Résultats sur les propriétés magnétiques.....	170
5.2.3	Analyse quantitative.....	171
5.2.4	Conclusions.....	173
5.3	Rôle de la microstructure.....	174
5.3.1	Taille critique d'apparition des parois de domaine.....	174
5.3.2	Analyse des résultats.....	175
5.3.3	Conclusions.....	180
5.4	Effet de procédé.....	181
5.4.1	Rappel des propriétés structurales des tores élaborés par synthèse Pechini et comparaison à la synthèse céramique.....	181
5.4.2	Propriétés magnétiques des tores élaborés par synthèse Pechini et comparaison à la synthèse céramique.....	185
5.4.3	Analyse des pertes.....	188
5.4.4	Conclusions sur l'analyse des pertes vis-à-vis des effets microstructuraux et le procédé de synthèse par voie Pechini.....	189
5.5	Liens perméabilité statique, champ coercitif, pertes magnétiques avec taille de grains et densité : validité sur l'ensemble des échantillons.....	190
5.6	De la poudre au composant : vers l'application.....	193
5.6.1	Mécanisme de pertes.....	193
5.6.2	Optimisation de l'élaboration de la poudre jusqu'à son frittage.....	194
5.6.3	Point de fonctionnement.....	195
5.6.4	Amélioration de la gestion thermique.....	196

## 5 DISCUSSIONS

*Pour avoir une vision plus globale de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse, nous cherchons à clarifier ici les variations observées en les analysant à la lumière des mécanismes mis en jeu.*

*D'abord, nous faisons une analyse des pertes. En nous appuyant sur les travaux de la littérature, nous postulons un mécanisme dissipatif lié aux dissipations par amortissement des spins lors des mouvements de parois. Nous analysons les variations de propriétés magnétiques en fonction du cobalt et de la microstructure, deux éléments ayant un impact sur les parois de domaines, pour vérifier si les variations peuvent être reliées à un mécanisme impliquant les parois.*

*Ensuite, nous comparons les propriétés magnétiques obtenues entre le procédé Pechini et la synthèse céramique puis nous faisons le bilan de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction des paramètres microstructuraux. Cette étude nous permet de suggérer des voies d'amélioration et d'éléments à étudier avant de conclure en esquissant des pistes pour le passage de la poudre au composant.*

### 5.1 MECANISME DE DISSIPATION DANS LES FERRITES NI-ZN

#### 5.1.1 Décomposition des pertes dans le cas des ferrites

Comme décrit dans le chapitre 1 partie 1.3.3, les pertes totales  $P_{tot}$  sont habituellement décomposées en 3 contributions :

- Les pertes par hystérésis  $P_h$
- Les pertes par courants de Foucault  $P_e$
- Les pertes résiduelles  $P_r$

En 1996, Stoppels trace l'énergie par cycle  $W_{tot}=P_{tot}/f$  en fonction de la fréquence ce qui permet d'identifier les 3 contributions à partir de leur dépendance avec la fréquence selon la formule (5.1), Figure 5.1 [157]. Cela permet aussi de déterminer les gammes de fréquences où une contribution devient prépondérante pour le matériau étudié. Pour cela, il est nécessaire de connaître la dépendance en fréquence des différentes contributions. Les modèles utilisés pour décrire l'énergie dissipée par cycle pour chaque type de pertes dans les ferrites sont donc rappelés ci-dessous.

$$W_{tot} = \frac{P_{tot}}{f} = W_h + W_e + W_r \quad (5.1)$$

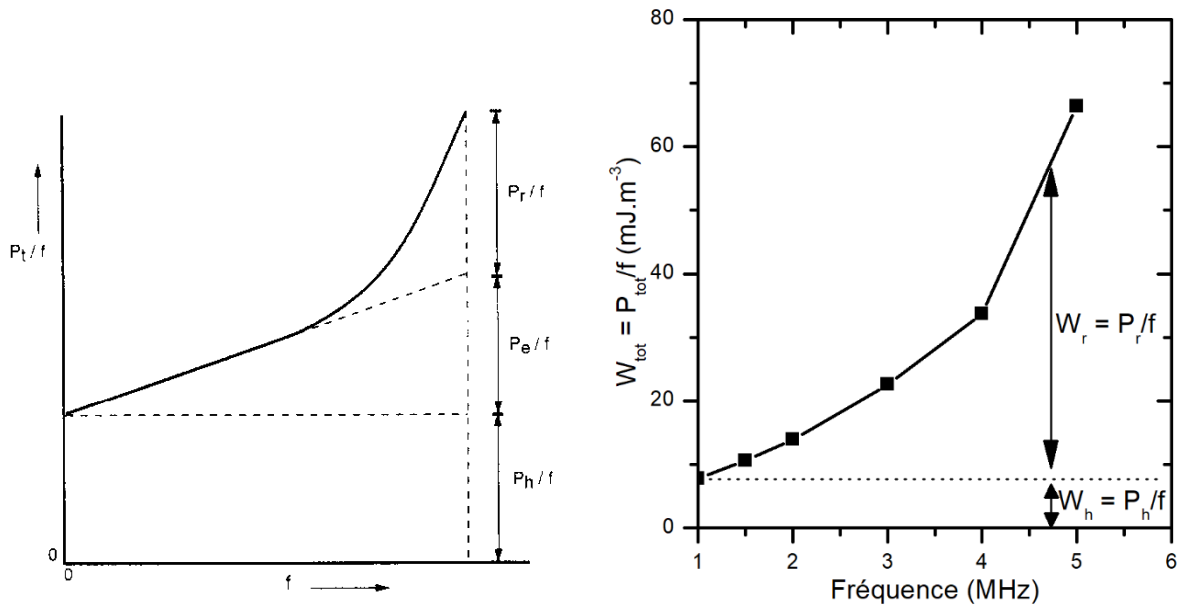


Figure 5.1 – Energie par cycle en fonction de la fréquence : détermination de la contribution des pertes (à gauche selon [157] – à droite sur échantillon réel ( $Ni_{0,31}Zn_{0,49}Cu_{0,20}$ ) $_{0,98}Co_{0,02}Fe_{1,94-\delta}O_{4-\gamma}$  à 10mT)

- Pertes par hystérésis :

L'énergie dissipée à basses fréquences est par définition égale à l'aire du cycle d'hystérésis (5.2).

$$W_h = \int B dH \tag{5.2}$$

Elle est donc représentée sur la Figure 5.1 par une valeur constante obtenue à basses fréquences. Ce type de pertes est décrit, pour des champs faibles, par le modèle phénoménologique de Rayleigh [29]. Dans ce modèle, l'aimantation  $M$  (relation  $M$  et  $B$  rappelée dans le chapitre 1 partie 1.3), évolue avec le champ  $H$ , appliqué lentement à partir de l'état désaimanté, selon une forme polynomiale d'ordre 2 (5.3).

$$M = M_{rev} + M_{irr} = \chi_a H + \frac{1}{2} \eta H^2 \tag{5.3}$$

Avec  $M_{rev}$  qui décrit l'aimantation réversible (déformation des parois autour de leurs points d'ancrage) et  $M_{irr}$  qui décrit un processus d'aimantation irréversible comme le décrochage et déplacement des parois. Une description du modèle est donnée dans l'Annexe D.1.

Cette approche conduit à une expression de l'énergie dissipée de la forme :  $W_h \propto \eta H^3$

- Pertes par courants de Foucault

L'apparition de courants induits sous l'effet d'une induction variable dans le temps conduit classiquement à l'expression de l'énergie dissipée de la forme (5.4).

$$W_e = C f B^2 / \rho \tag{5.4}$$

Cette énergie pourra donc être associée à la partie linéaire de la courbe en énergie Figure 5.1. Nous notons qu'elle est inversement proportionnelle à la résistivité électrique. Les résultats publiés sur les ferrites de structure spinelle Ni-Zn (composition sous stœchiométrique en fer) permettent d'affirmer que les pertes par courants induits sont toujours négligeables dans ce type de ferrites du fait de leur grande résistivité contrairement par exemple aux ferrites Mn-Zn [158].

- Les pertes résiduelles

Les pertes résiduelles correspondent à l'ensemble des processus dissipatifs en régime dynamique autres que les contributions précédentes. Sans indication sur le mécanisme de dissipation qui est impliqué, l'énergie dissipée peut être reliée aux valeurs expérimentales de perméabilité en fréquence selon (5.5).

$$W_r = \pi B^2 \frac{\mu(f)''}{\mu(f)'^2 + \mu(f)''^2} \quad (5.5)$$

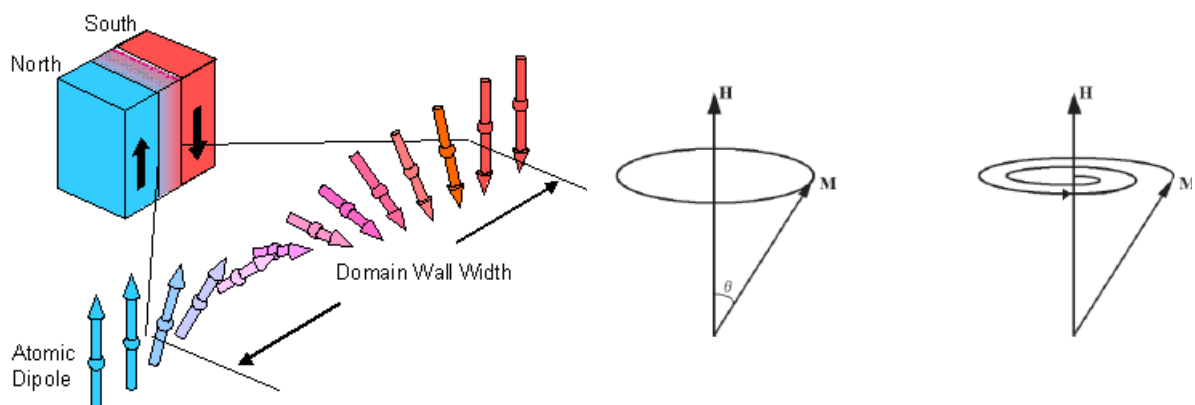
Cette relation peut être utilisée lorsque les perméabilités associées aux processus d'aimantation impliqués sont connues. Dans la plupart des cas, les valeurs de perméabilité dépendent de l'induction et de la fréquence selon des lois de relaxation fortement non linéaires.

La référence [53] propose par exemple une expression donnant la dépendance suivante de l'énergie dissipée en fonction de la fréquence (5.6).

$$W_r \propto f^{\alpha-1} B^{2\alpha} * \frac{\mu''}{\mu'^2 + \mu''^2} \quad (5.6)$$

(avec  $\alpha > 1$  pour les forts niveaux d'induction)

L'expression et les valeurs des exposants sont fonction du mécanisme impliqué. Fiorillo et al. proposent de rendre compte des pertes résiduelles dans les ferrites MnZn [65], [158]–[161] en considérant les effets d'amortissement de spin (« spin damping ») à deux échelles (Figure 5.2) :



**Figure 5.2 – Mouvement des spins dans les parois (gauche) et dans les domaines (droite)**

- A l'échelle des spins et dans l'ensemble du cristal, une partie des pertes est liée au mouvement de précession de chaque moment magnétique autour du champ appliqué et de l'amortissement par le réseau. Ce régime est décrit par le modèle Landau Lifshitz Gilbert



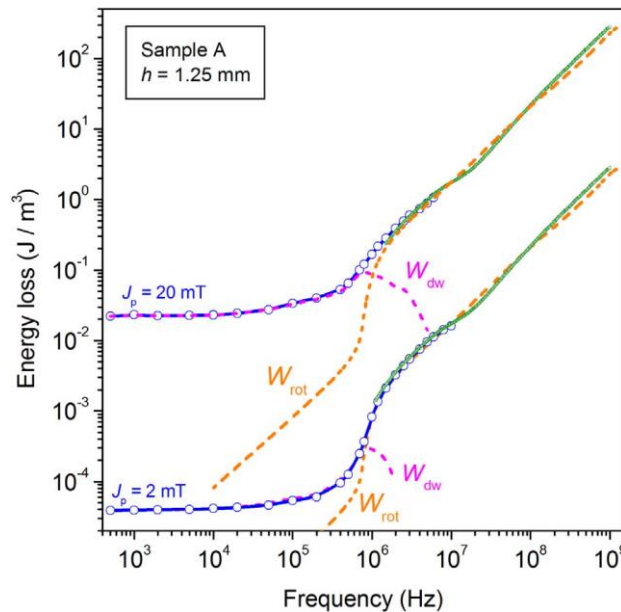
(LLG) et les pertes associées, qui seront qualifiées de pertes par rotation de spin avec amortissement dans la suite, sont fonction du coefficient de Gilbert  $\alpha_{LLG}$ . Ce modèle micro-magnétique est brièvement décrit dans l'annexe D.2.

- A l'échelle des parois, lors du déplacement des parois sous l'effet d'un champ extérieur, une contribution supplémentaire est apportée par les pertes liées aux rotations collectives des moments magnétiques contenus dans la paroi. Ces pertes sont également reliées au coefficient de Gilbert  $\alpha_{LLG}$ . Elles sont décrites par le modèle de déplacement balistique des parois en régime dynamique (Annexe D.3.) dans lequel il est considéré que chaque paroi se déplace avec une vitesse proportionnelle au champ appliqué, c'est-à-dire selon un régime de frottement. Le coefficient de frottement est relié au coefficient de Gilbert selon :  $\beta_{sd} = \frac{2J_s}{\mu_0 \gamma^* \delta_W} \alpha_{LLG}$ . Finalement Fiorillo et al. déterminent l'expression de l'énergie dissipée par ce mécanisme de frottement sous la forme :  $W_{r,sd,DW}(J_p f) = 4 \left\{ \beta_{sd} [W_h(J_p)]^n \langle s \rangle k_{irr} \left( \frac{J_p}{J_s} \right) f \right\}^{\frac{1}{n+1}}$

L'énergie dissipée par cycle peut finalement être décrite selon la décomposition (5.7).

$$W_{tot} = W_h + W_{r,sd}(DW) + W_{r,sd}(ROT) \quad (5.7)$$

Cette méthode a été utilisée récemment dans le cas des ferrites Mn-Zn. En réduisant l'épaisseur de l'échantillon pour que les courants induits ne soient plus présents, Beatrice et al. [161] ont montré que les pertes liées aux déplacements des parois dominent dans les basses fréquences jusqu'à quelques centaines de kilohertz, puis ces pertes diminuent et les pertes liées à la rotation des spins augmentent et deviennent prépondérantes, Figure 5.3.



**Figure 5.3 – Energie dissipée mesurée à 2mT et 20mT dans un échantillon Mn-Zn sans courant induit et décomposition des contributions de l'amortissement des spins lors de la rotation des spins  $W_{rot}(f)$  et du déplacement des parois de domaine  $W_{dw}(f)$  prévues par la méthode. (figure issue de [161])**

### 5.1.2 Contribution des rotations de spin aux pertes dans les ferrites NiZn(Cu)

La perméabilité élevée des ferrites MnZn (1000-4000) conduit à des fréquences propres de rotation de l'ordre de 10MHz ce qui explique la part élevée de la rotation des spins dans les pertes au-delà de 1 MHz. Les ferrites NiZn(Cu) présentent des valeurs de perméabilité plus faibles, typiquement de l'ordre de 100 pour les compositions étudiées. Compte tenu de la relation de Snoek, les fréquences de résonance ferromagnétique sont plus élevées et comprises entre 100 MHz et 1 GHz [104], [162]. De ce fait, nous ferons l'hypothèse que les pertes associées aux rotations de spins sont négligeables dans la gamme de fréquence étudiée (1- 5 MHz). Dans ces conditions, seule la contribution de l'amortissement au sein des parois intervient dans les pertes en excès et la décomposition des pertes devient (5.8) pour NiZn(Cu), jusqu'à 5MHz.

$$W_{tot} = W_h + W_{r,sa}(DW) \quad (5.8)$$

Cette approche sera confrontée dans la suite aux résultats expérimentaux obtenus dans les travaux de thèse.

### 5.1.3 Modèle de pertes dans NiZn(Cu) prenant en compte la stabilisation des parois

Les ferrites Ni-Zn, que nous avons synthétisés, contiennent tous du cobalt. En accord avec les études de la littérature sur les ferrites contenant du cobalt, nous tenons compte de l'anisotropie magnéto-cristalline induite par la présence de cobalt. Selon De Lau [118], l'anisotropie serait liée à l'apparition d'une répartition ordonnée des ions cobalt  $Co^{2+}$  selon la direction locale de l'aimantation. D'après cet auteur, cet ordre est obtenu par un transfert d'électrons ( $Co^{3+}/Co^{2+}$ ) qui est un processus thermiquement activé.

Dans le cas d'une aimantation variant lentement (devant le temps caractéristique du saut des électrons), l'anisotropie induite peut suivre les évolutions de l'aimantation et accompagner notamment le déplacement des parois. Lorsque la fréquence est plus élevée (typiquement  $f > 100$  kHz [8]), l'anisotropie induite reste figée dans le réseau cristallin. Pour une paroi de domaine, cela implique des valeurs d'énergie différentes entre la position initiale et une position décalée.

Ce mécanisme est mis à profit pour favoriser la stabilisation des parois de domaine à hautes fréquences et limiter les pertes. La stabilisation des parois par le Co est donc efficace à partir de 100 kHz mais cette stabilisation présente ses limites. En effet, au-delà d'une valeur critique de l'induction magnétique en régime dynamique, les parois sont dépiégées ce qui réduit l'effet bénéfique du Co sur les pertes [18].

La présence de cobalt dans les matériaux étudiés conduit à prendre les précautions suivantes dans l'approche de décomposition des pertes :

- Les pertes par hystérésis lorsqu'elles sont déterminées à basses fréquences ( $< 100$  kHz) tendent à surestimer les pertes à hautes fréquences
- Deux régimes de pertes sont à prendre en compte selon le niveau d'induction.

Un moyen d'analyser la contribution des parois de domaines consiste à modifier la teneur en cobalt dans les échantillons. Dans ce cadre, nous étudions de manière comparative les résultats obtenus sur des ferrites avec et sans cobalt. Pour cela, nous proposons une méthodologie

d'analyse des pertes en fréquence pour séparer les pertes par hystérésis des pertes résiduelles. Cette séparation va nous permettre d'identifier les termes prépondérants et donc de déterminer les sources principales de la dissipation d'énergie.

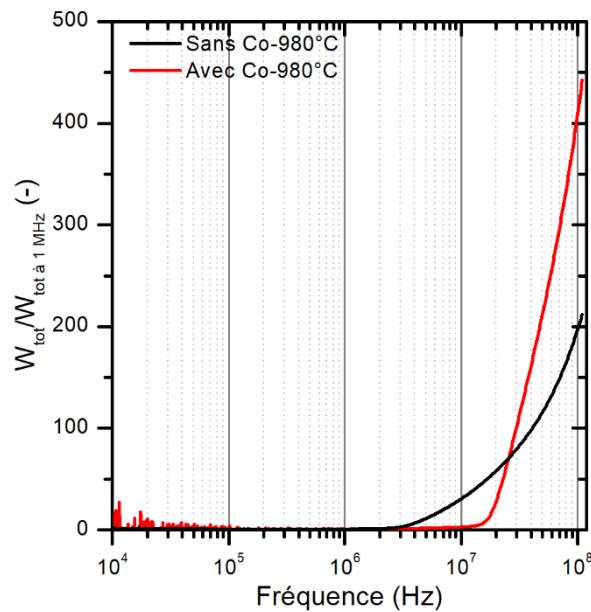
#### 5.1.4 Méthodologie d'analyse des pertes pour des fréquences > 1 MHz

Nous proposons d'appliquer pour les matériaux étudiés la décomposition des pertes avec une contribution à basses fréquences (toujours notée  $W_h$ ) et une contribution dynamique ( $W_r$ ) (5.9).

$$W_{tot} = W_h + W_r \quad (5.9)$$

Nous faisons dans la suite l'hypothèse que les pertes mesurées à 1 MHz sont majoritairement des pertes par hystérésis (c'est-à-dire que l'énergie dissipée ne dépend pas de la fréquence).

Cette hypothèse est cohérente avec les données obtenues par Fiorillo et al. sur des ferrites NiZn qui montrent que l'énergie dissipée par cycle est constante, pour une induction donnée, jusqu'à 1 MHz. Nous avons une première indication que cette hypothèse est acceptable pour les ferrites étudiés en traçant l'évolution de l'énergie par cycle obtenue à partir des spectres de perméabilité et de la relation générale (5.5), cf. Figure 5.4.



**Figure 5.4 – Valeur de l'énergie dissipée par cycle de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.94-8}\text{O}_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  frittés à  $980^\circ\text{C}$ , déterminée à partir des spectres de perméabilité et de la relation (5.5), normalisée par la valeur à 1MHz**

Pour confirmer cette hypothèse, les valeurs de pertes mesurées à 1 MHz ont été ajustées en fonction de l'induction dans le cas de la composition sans Co, dans le but de vérifier que le modèle de Rayleigh pour décrire les pertes par hystérésis est bien applicable. L'énergie dissipée par cycle dans le modèle de Rayleigh est liée à l'amplitude de l'induction magnétique  $B_m$  selon l'expression (5.10) (démonstration en annexe D.1.).

$$W_h = \int_0^{B_m} H dB = \frac{4}{3} \mu_0 \alpha_R H_m^3$$

$$H_m = \frac{\mu_i \left( \sqrt{1 + 4\alpha_R B_m / \mu_0 \mu_i^2} - 1 \right)}{2\alpha_R} \quad (5.10)$$

Il faut retenir que pour de faibles niveaux d'induction  $4\alpha_R B_m / \mu_0 \mu_i^2 \ll 1$ , l'induction et le champ appliqué sont proportionnels  $H \sim B / \mu_0 \mu_i$  et donc :  $W_h \propto B^3$ . Pour les niveaux plus élevés, la relation (5.10) complète doit être appliquée.

Le résultat de l'ajustement des pertes à 1 MHz par la relation (5.10) est présenté sur la Figure 5.7. Cet ajustement est satisfaisant sur la gamme d'induction 5-40mT.

Pour les échantillons avec Co, l'ajustement avec le modèle de Rayleigh est plus délicat compte tenu de la déstabilisation des parois au-delà d'un niveau d'induction critique (la valeur est établie à 20-25 mT dans le paragraphe suivant). Au-delà de 25 mT, l'ajustement en  $B^3$  surestime largement les valeurs expérimentales. Pour cette raison, les ajustements seront ensuite limités à la gamme 5-25 mT et dans cette gamme nous pourrons considérer l'approximation  $W_h = W_{tot}(1MHz) \propto B^3$  comme acceptable.

L'énergie dissipée par cycle par les processus dynamiques sera finalement déduite des mesures de pertes par la relation (5.11).

$$W_r(f, B) = \frac{P_{tot}(f, B)}{f} - \frac{P_{tot}(f = 1 \text{ MHz}, B)}{(f = 1 \text{ MHz})} = \frac{P_{tot}(f, B)}{f} - \eta B^3 \quad (5.11)$$

Ce modèle de décomposition des pertes est utilisé dans le paragraphe suivant.

## 5.2 ETUDES EXPERIMENTALES DES PERTES HAUTES FREQUENCES SUR LES FERRITES NiZnCu CONTENANT OU NON DU COBALT

Dans cette partie, nous comparons les propriétés magnétiques et les pertes obtenues sur une composition NiZnCu sans cobalt et une composition stabilisée avec du cobalt. Nous allons voir si le modèle précédemment décrit rend compte du comportement des pertes magnétiques dynamiques dans les ferrites NiZnCu contenant du cobalt que nous avons synthétisés.

### 5.2.1 Expériences réalisées

Les deux échantillons ont pour composition  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.94-8}\text{O}_{4-y}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  et ont été obtenus selon le protocole établi en bol acier avec un premier mélange/broyage de 2h frittés à 980°C.

Les microstructures des échantillons obtenus sont présentées à la Figure 5.5. Les échantillons avec et sans cobalt présentent des microstructures très similaires notamment en termes de

porosité résiduelle et de tailles de grains. Les différences entre les propriétés magnétiques peuvent donc être attribuées à la seule présence du cobalt.

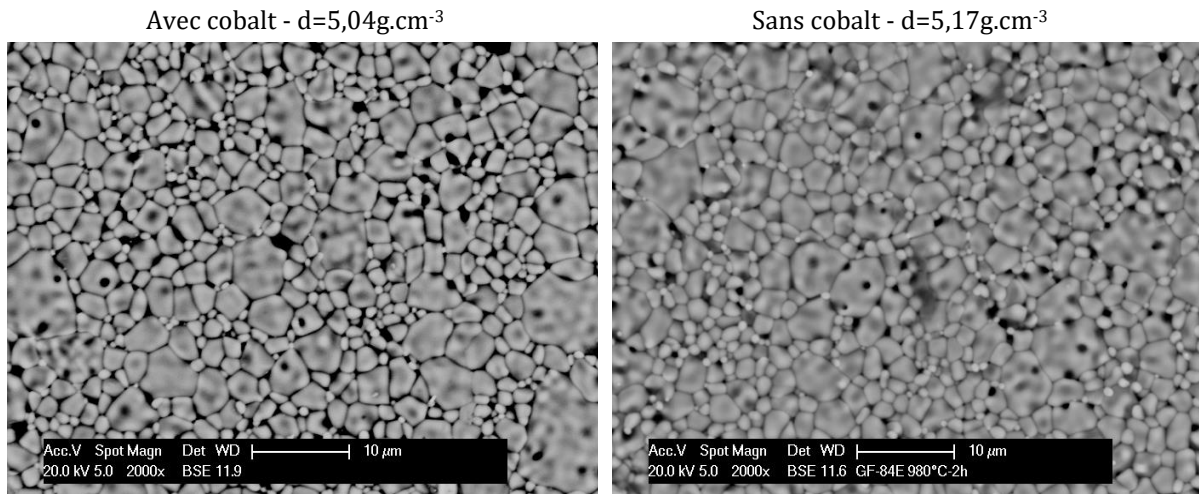


Figure 5.5 - Images MEB par électrons rétrodiffusés des microstructures des tores élaborés avec et sans cobalt de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  frittés à  $980^\circ C$

### 5.2.2 Résultats sur les propriétés magnétiques

Les spectres de perméabilité complexe des échantillons frittés à  $980^\circ C$  sont présentés sur la Figure 5.6.

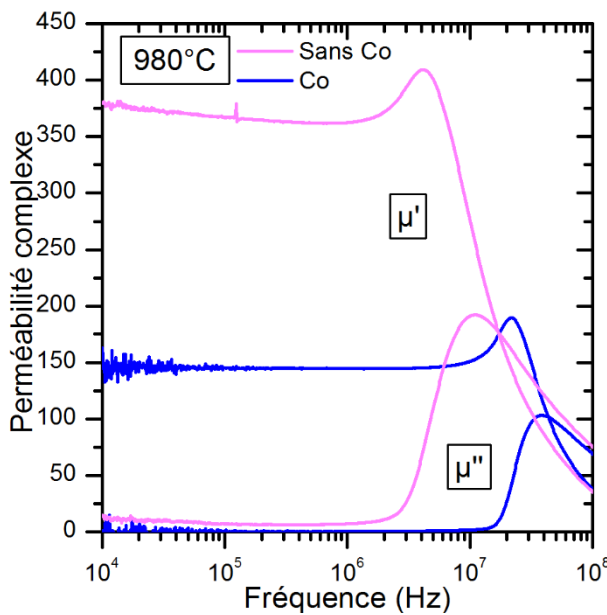


Figure 5.6 - Courbes de perméabilité complexe de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  frittés à  $980^\circ C$

Tableau 5.1 - Facteur d'ajustement des courbes de perméabilité de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  selon le modèle décrit au chapitre 1 - 1.3.2.4

	Ms (A.m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> ) à 1100°C	Paramètres d'ajustement des courbes de perméabilité complexe				
		X'ₛₚ	fₛₚ	X'ₑₓₜ	fₑₓₜ	β₁
Co	74,4	111	189	36	45	27
Sans Co	73,7	55	383	318	65	276

L'échantillon sans cobalt présente une perméabilité statique plus élevée : 370 contre 150 avec cobalt. Les ajustements réalisés sur les spectres de perméabilité (Tableau 5.1) montrent que la susceptibilité de paroi à 1 MHz est plus importante dans la composition sans cobalt ce qui rend compte des écarts entre les deux échantillons.

Ces résultats sont conformes aux données de la littérature [17], [18], [40]. Pour Byun [9], l'anisotropie induite par le cobalt est à l'origine de la diminution de la perméabilité à 1 MHz (stabilisation des parois). L'analyse de l'approche à saturation sur les mesures d'aimantation des deux échantillons a été effectuée et indique que les valeurs du coefficient d'anisotropie magnéto-cristalline  $K_1$  restent proches (en valeurs absolues) ce qui est cohérent avec le faible taux de cobalt ajouté.

Les valeurs de champ coercitif et des pertes à 1,5MHz et 25mT sont présentées dans le Tableau 5.2. Le champ coercitif augmente en présence de cobalt tandis que les pertes à 1,5 MHz diminuent. Nous retrouvons dans cette évolution croisée de ces deux propriétés, l'une statique ( $H_c$ ) et l'autre dynamique (pertes), la tendance générale déjà mentionnée dans le chapitre 3. Le champ coercitif traduit la force des points d'ancrage en régime statique. Dans ce régime à basses fréquences, la stabilisation des parois par le Co ne devrait pas intervenir. La plus faible densité de l'échantillon avec cobalt pourrait expliquer les écarts constatés.

**Tableau 5.2 – Champ coercitif et pertes magnétiques mesurés sur les échantillons  $(Ni_{0,31}Zn_{0,49}Cu_{0,20})_{1-x}Co_xFe_{1,94-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  frittés à  $980^\circ C$**

	$H_c$ (A.m <sup>-1</sup> )	Pertes magnétiques (mW.cm <sup>-3</sup> ) 1,5MHz et 25mT
<b>Co</b>	147	480
<b>Sans Co</b>	73	1216

### 5.2.3 Analyse quantitative

*L'ensemble des résultats précédents confirme que l'ajout de cobalt modifie principalement la susceptibilité de parois et donc leur mobilité. Cet effet est associé à une forte évolution des pertes ce qui conduit à rechercher l'origine des dissipations, pour les ferrites NiZn(Cu), dans les mouvements irréversibles des parois ainsi que dans les frottements des parois de domaine dans le réseau.*

La Figure 5.7 montre l'évolution des pertes magnétiques à 1MHz en fonction du niveau d'induction. Au-delà de 25 mT, les pertes de l'échantillon avec cobalt rattrapent les valeurs de la composition sans Co. Cette valeur du seuil d'induction semble correspondre à la valeur critique de déstabilisation des parois.

Les ajustements des pertes à 1MHz des échantillons avec et sans cobalt dans le domaine d'induction de 10-25 mT ont été effectués à l'aide du modèle de Rayleigh et conduisent aux relations suivantes :

$$\text{Sans Co : } W_h = 3.94 * 10^{-2} B^3$$

$$\text{Avec Co : } W_h = 1.47 * 10^{-2} B^3$$

Les pertes à 1MHz suivent bien une loi en  $B^3$  pour les deux compositions et le coefficient de la loi en puissance augmente logiquement quand l'échantillon ne contient pas de cobalt. *Dans le modèle de Rayleigh, ce coefficient caractérise la distribution en énergie des points d'ancrage des parois et détermine la part irréversible de l'aimantation.*

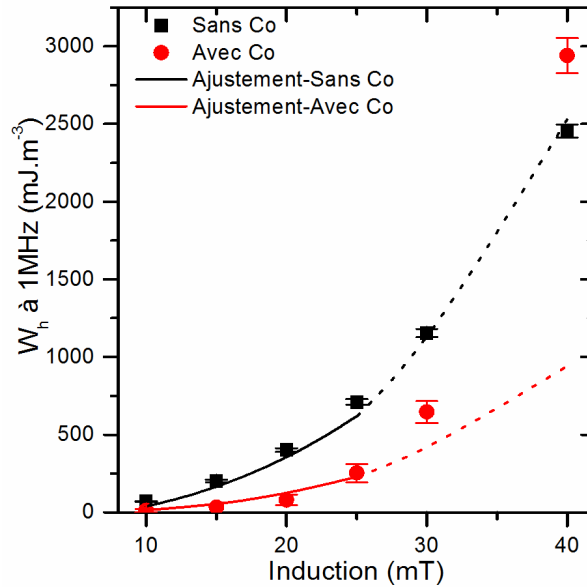


Figure 5.7 - Energie dissipée à 1MHz assimilées à  $W_h$  et ajustement des mesures par le modèle de Rayleigh pour les échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  frittés à  $980^\circ C$

La soustraction des pertes à 1MHz à l'énergie totale permet, maintenant, de tracer l'évolution de l'énergie résiduelle dissipée par cycle en fonction de la fréquence. La Figure 5.8 montre le résultat obtenu pour une induction de 10 mT.

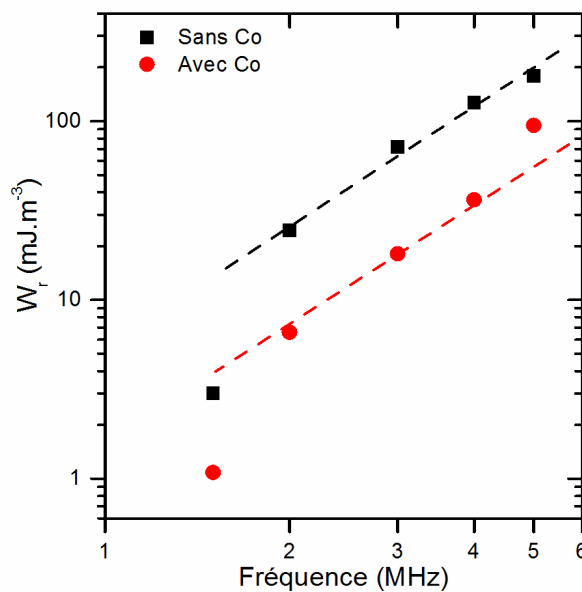


Figure 5.8 - Energie dissipée par cycle des pertes en excès à 10mT en fonction de la fréquence sur  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $0,02$  frittés à  $980^\circ C$

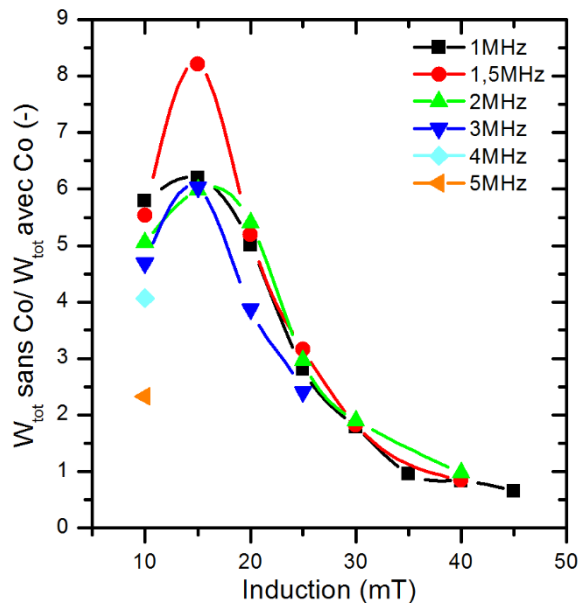
L'énergie résiduelle dissipée par cycle suit, pour ce bas niveau d'induction, une loi de puissance du type  $W_r = kf^p$  avec un exposant de la fréquence quasiment identique pour les deux compositions  $p \approx 2,4$  (2,38 sans Co et 2,47 avec Co). Les pertes résiduelles évoluent de la même manière ce qui semble indiquer un mécanisme de dissipation identique. Cela atteste que le cobalt n'est pas le facteur déclenchant ce type de pertes résiduelles. Sur le plan quantitatif, les pertes



résiduelles sont fonction de la surface totale des parois pouvant se déformer sous l'effet du champ appliqué. Cette déformation est soumise à une force de rappel liée à la microstructure.

Cette surface de parois « déformables » contribue à l'aimantation et produit avec la montée en fréquence des dissipations par frottement (« spin damping »).

Nous estimons que la présence de cobalt détermine, pour une induction donnée, la proportion de la surface totale des parois qui est déformable. Cette proportion peut être estimée en effectuant le rapport de l'énergie dissipée à 1MHz entre l'échantillon sans cobalt et celui avec cobalt (cf. Figure 5.9).



**Figure 5.9 – Rapport de l'énergie dissipée par cycle entre les échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-8}O_{4-\gamma}$  sans cobalt ( $x=0$ ) ou avec cobalt ( $x=0,02$ ) frittés à 980°C à plusieurs fréquences et niveaux d'induction**

Pour toutes les fréquences analysées, ce rapport est stable jusqu'à 15 mT puis décroît jusqu'à tendre vers 1 à 35mT et des valeurs inférieures pour les fortes inductions. Pour l'échantillon stabilisé, la proportion de surface déformable augmente progressivement expliquant la décroissance. A 35mT, le rapport est très proche de 1, ce qui indique bien que les deux échantillons présentent le même comportement et que l'effet du cobalt sur la stabilisation des parois n'est plus visible. Le comportement est alors fonction des points d'ancrage des parois au sein de la microstructure (joints de grains, porosités et inclusions). Cela confirme que les microstructures sont identiques pour les deux échantillons fabriqués par le même procédé. Les pertes plus élevées à très forte induction dans les échantillons contenant du cobalt (rapports des énergies par cycle sans/avec Co inférieur à 1) sont sans doute la conséquence la présence de cobalt qui joue le rôle de défauts.

## 5.2.4 Conclusions

L'effet de stabilisation des parois par le cobalt a permis de réaliser une étude de sensibilité. Après analyse des pertes en fréquence, identification et extraction des différentes contributions, il

ressort que notre analyse rejoint certains travaux antérieurs qui montrent le rôle important des dissipations par mouvements de parois dans les ferrites de type NiZn(Cu).

Nous avons aussi pu noter que, pour des échantillons de même microstructure, les pertes avec et sans cobalt se rejoignent lorsque l'induction augmente. Cette évolution graduelle conduit à compléter la description en considérant que, sur la surface totale des parois de domaine, il existe une proportion « déformable » donnée et que cette proportion augmente, pour les compositions avec cobalt, avec le niveau d'induction.

La microstructure peut également conduire à modifier cette surface de parois déformables et nous allons donc étudier l'influence de la microstructure sur les pertes vis-à-vis des mécanismes de dissipation.

### 5.3 ROLE DE LA MICROSTRUCTURE

La partie précédente a permis de relier les pertes à des mécanismes dissipatifs liés aux parois de domaine. A même microstructure, nous avons confirmé le rôle du cobalt sur la stabilisation des parois et nous avons introduit le terme de surface de parois « déformables ». Nous allons maintenant voir le rôle de la microstructure sur les parois, pour les ferrites NiZnCu non stabilisés ou stabilisés par le cobalt.

#### 5.3.1 Taille critique d'apparition des parois de domaine

Généralement, pour les ferrites étudiés, il est admis que la taille monodomaine dans un polycristal dense est de  $3\mu\text{m}$ . En réalité, des domaines apparaissent dans les structures petits grains non denses du fait des champs démagnétisants. Van der Zaag a donné une plage d'apparition des domaines plus large entre 180nm pour un grain isolé et  $2,6\mu\text{m}$  pour un cristal dense pour un ferrite de composition  $\text{Ni}_{0.49}\text{Zn}_{0.49}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.90}\text{O}_{3.85}$  [53].

Nous avons postulé que le mécanisme dissipatif était lié aux déplacements des parois. A partir des éléments précédents sur la création des parois, nous pouvons différencier trois types d'échantillons :

- 1 : pas denses et composés de petits grains ( $d_{\text{moy}} < 3\mu\text{m}$ )
- 2 : assez denses ( $d < 96\%$ ) et composés de petits grains ( $d_{\text{moy}} < 3\mu\text{m}$ )
- 3 : denses et composés de gros grains

Dans notre analyse, nous allons d'abord faire l'étude en considérant que le cobalt n'est pas présent. Pour chaque échantillon, nous proposons les changements sur les parois et l'évolution des pertes en fonction des caractéristiques structurales comme suit :

- Les échantillons de type 1, malgré leur petite taille de grains, vont générer une surface de parois importante à cause de leur faible densité. Seule une partie des parois sera stabilisée ce qui entraînera des pertes élevées.
- Les échantillons de type 2 sont denses ce qui va permettre d'augmenter la dimension critique des grains qui permet de passer de mono à multi-domaines. Ainsi, la surface de parois déformables va être faible ce qui permettra de modérer les pertes. Il apparaît

difficile de générer des ferrites sans aucune paroi. Kawano et al. ont montré la présence de parois de domaine même dans des structures semblant monodomaines d'après la perméabilité complexe [53], [61].

- Les échantillons de type 3 ont une taille de grains supérieure au monodomaine donc la surface de parois déformables va être plus grande que dans les échantillons de type 2. Les échantillons de type 3 devraient présenter des pertes plus élevées que ceux de type 2.

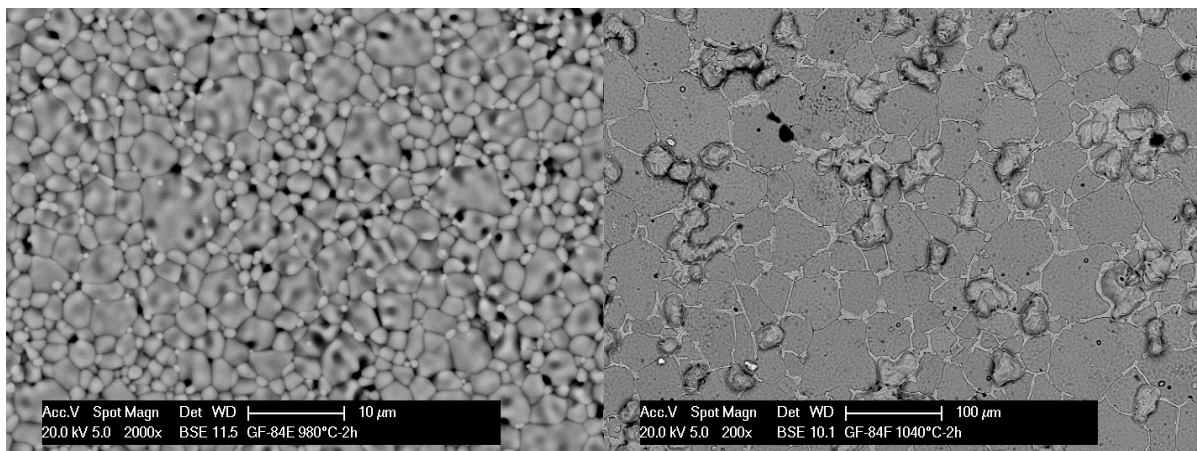
Ce modèle ne permet pas de prévoir l'écart entre les surfaces des parois déformables suivant les types d'échantillons. L'écart entre les surfaces de parois reste-t-il constant entre deux microstructures ou les surfaces finiront-elles par être égales avec de ce fait des pertes identiques ? Les expériences vont nous permettre de répondre à ces questions.

Par la suite, avec les échantillons avec cobalt, nous allons combiner les effets de microstructure et de cobalt. Nous considérons dans le modèle que la surface de parois stabilisées est identique car le taux de cobalt est constant. D'après les descriptions précédentes sur les échantillons, la surface de parois déformables est donc la plus petite dans le cas des échantillons de type 2. L'énergie dissipée dans les échantillons denses et petits grains devrait donc être plus faible que dans les autres échantillons tant que la stabilisation des parois par le cobalt est active. Au-delà de la stabilisation, les pertes devraient augmenter et nous devrions retrouver seulement l'effet de la microstructure à haute induction. Nous allons donc dans la prochaine partie vérifier l'effet de la microstructure sur les pertes et définir les évolutions en fréquence et en induction.

### 5.3.2 Analyse des résultats

#### 5.3.2.1 Etude de la microstructure seule : mesures sur échantillons sans cobalt

Pour étudier le rôle de la microstructure, nous avons regardé l'évolution des pertes en fonction de la fréquence et de l'induction pour le même échantillon fritté à 980°C et 1040°C sans cobalt. Les échantillons ont des densités supérieures à 96% avec des tailles de grains différentes.



**Figure 5.10 – Microstructures des échantillons de  $Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20}Fe_{1.94}\delta O_{4-\gamma}$  frittés à 980°C (gauche) et 1040°C (droite)**

L'application de la relation (5.5) aux perméabilités des deux échantillons, Figure 5.11, montre qu'au-delà d'1MHz l'échantillon fritté à 1040°C commence à entrer dans le régime de résonance/relaxation des parois. Nous sommes surtout à la limite pour identifier les paramètres de Rayleigh et nous ne pourrions pas aller plus haut en fréquence dans l'interprétation des pertes sans risquer de voir plusieurs effets conjugués.

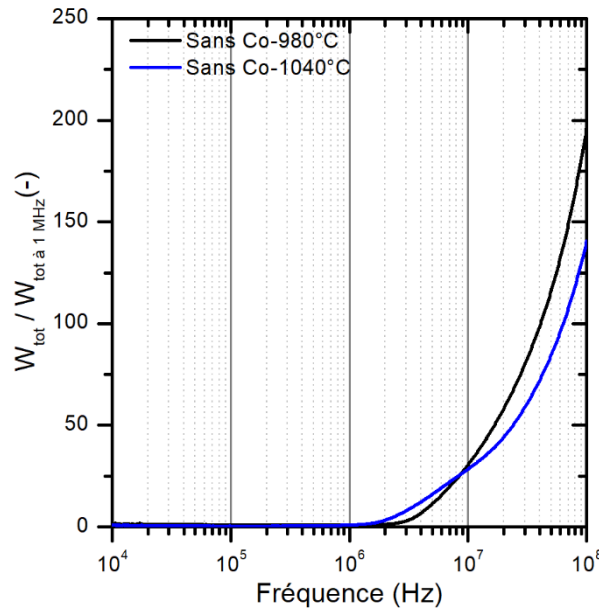
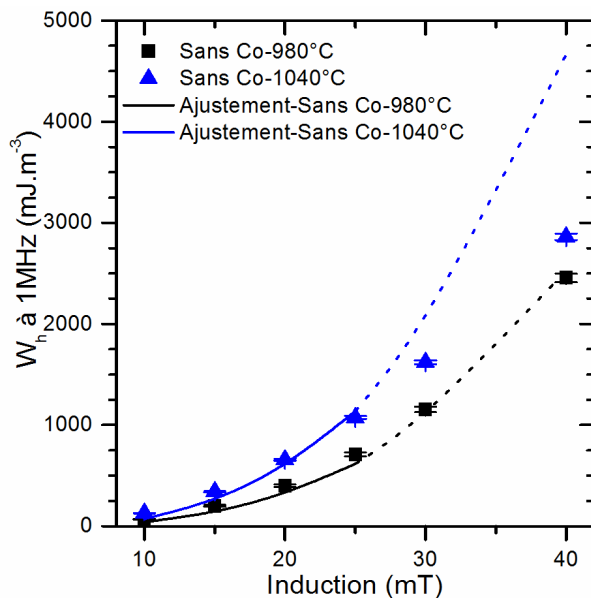


Figure 5.11 - Valeur de l'énergie dissipée par cycle de  $Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20}Fe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  frittés à 980°C et 1040°C, déterminée à partir des spectres de perméabilité et de la relation (5.5), normalisée par la valeur à 1MHz

Nous avons déterminé les pertes par hystérésis des deux échantillons en considérant les pertes mesurées à 1MHz jusqu'à 25mT.



Pertes à 1 MHz

Tf = 980 °C

Ajustement :  $W_h = 3.94 \cdot 10^{-2} B^3$

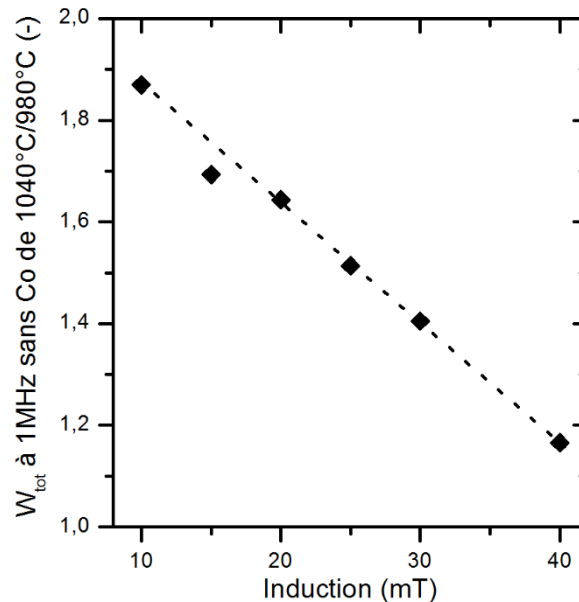
Tf=1040 °C

Ajustement :  $W_h = 7.29 \cdot 10^{-2} B^3$

Figure 5.12 - Energie dissipée à 1MHz assimilée à  $W_h$  et ajustement des mesures pour les échantillons  $Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20}Fe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  frittés à 980°C et 1040°C

Le modèle de Rayleigh est bien vérifié de 10 à 25mT sur les pertes à 1MHz. Le coefficient de la loi en  $B^3$  augmente environ d'un facteur 2 entre les deux microstructures. Cette augmentation pourrait être reliée à l'augmentation de la surface de parois déformables dans les microstructures à gros grains.

Le rapport des pertes à 1MHz entre les deux microstructures en fonction de l'induction est représenté à la Figure 5.13.



**Figure 5.13 – Rapport de l'énergie par cycle à 1MHz entre  $Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20}Fe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  frittés à 1040°C et à 980°C**

Les microstructures à petits grains présentent moins de pertes que celles à gros grains. Cependant l'écart entre les pertes diminue avec l'augmentation de l'induction. L'analyse des pertes par le modèle de Rayleigh a montré que la surface de parois déformables était plus grande dans le cas des échantillons gros grains ce qui explique que les pertes soient plus élevées. En revanche, il est difficile de définir précisément le mécanisme expliquant la diminution de l'écart entre les pertes. Nous posons l'hypothèse de points d'ancrage actifs à basse induction qui permettent de limiter la surface de parois déformables sur les échantillons petits grains. En augmentant l'induction, les points d'ancrage ne jouent plus leur rôle et la surface de parois déformables s'accroît, augmentant les pertes. Le fait de ne pas atteindre tout à fait 1 à 40mT pourrait s'expliquer par le fait que la surface de parois déformables reste légèrement plus faible dans le cas des petits grains.

Finalement, ces résultats montrent que l'effet de microstructure est assez faible sur des échantillons dont les parois sont non stabilisées par le cobalt.

### **5.3.2.2 Effets de la microstructure et de la stabilisation au cobalt : mesures sur des ferrites avec Co**

Nous avons déterminé les pertes par hystérésis des deux échantillons en considérant les pertes mesurées à 1MHz jusqu'à 25mT et avons fait un tableau comparatif des résultats obtenus, Figure 5.14 et Tableau 5.3.

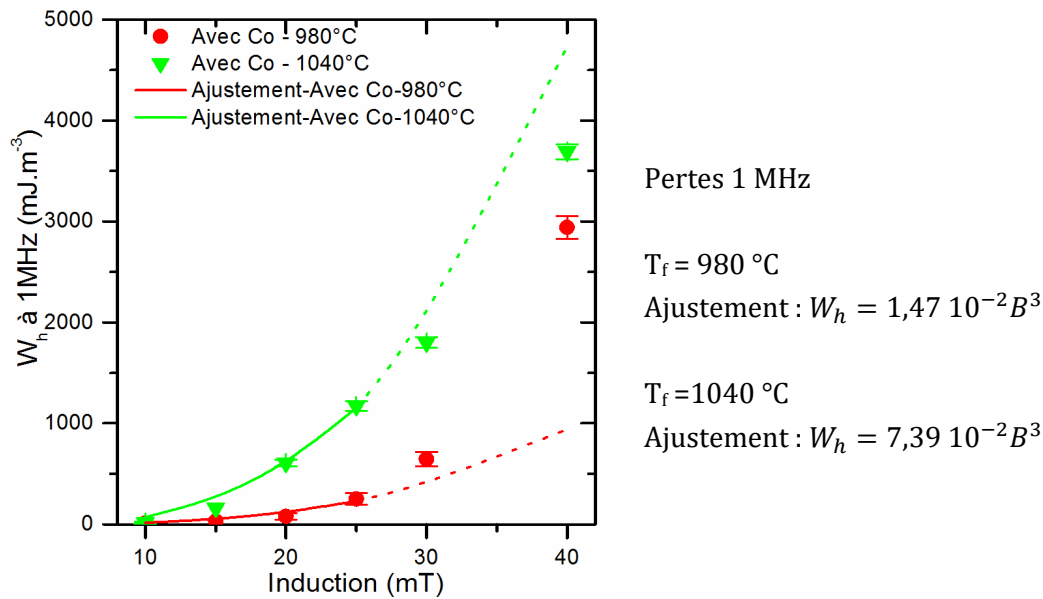


Figure 5.14 - Energie dissipée à 1MHz assimilée à  $W_h$  et ajustement des mesures pour les échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0,98}Co_{0,02}Fe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  frittés à 980°C et 1040°C

Tableau 5.3 - Valeur de  $\eta$  de  $W_h = \eta B^3$  pour  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.94-\delta}O_{4-\gamma}$  sans cobalt ( $x=0$ ) ou avec cobalt ( $x=0,02$ ) frittés à 980°C ou 1040°C

$W_h$ (mJ.m <sup>-3</sup> )	980°C	1040°C
Sans Co	$3,94 \cdot 10^{-2} B^3$	$7,29 \cdot 10^{-2} B^3$
Co	$1,47 \cdot 10^{-2} B^3$	$7,39 \cdot 10^{-2} B^3$

Les coefficients  $\eta$  des échantillons frittés à 1040°C varient très peu avec et sans Co. L'effet du Co n'est pas visible à 1MHz entre 10 et 25mT. Les résultats semblent indiquer que, dans les échantillons à 1040°C, il y a peu ou pas d'action du cobalt. Nous nous retrouvons rapidement dans un régime où toutes les parois sont mobiles. La courbe de perméabilité montre une stabilisation des parois par le cobalt ( $\mu_s$  de 150 environ quasiment décrit que par de la rotation des spins et une fréquence de résonance élevée). Le calcul des pertes par excès selon l'équation (5.11) sur l'échantillon contenant du cobalt fritté à 1040°C montre que les pertes par excès valent 0mJ.m<sup>-3</sup> jusqu'à 25mT à 1,5MHz et 3MHz. Il semble donc que le champ de décrochage des parois dans les microstructures gros grains soit faible ( $B < 15mT$ ).

Pour étayer les résultats précédents, nous avons fait le rapport des pertes à 1MHz pour (protocole broyage 2h):

- des échantillons frittés à 1040°C et 980°C avec Co
- des échantillons frittés à 1040°C et 980°C sans Co (rappel de l'effet microstructure avec l'induction)
- des échantillons sans Co et avec Co frittés à 980°C (rappel de l'effet du Co avec l'induction)
- des échantillons sans Co et avec Co frittés à 1040°C (rappel de l'effet du Co avec l'induction)

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 5.15.

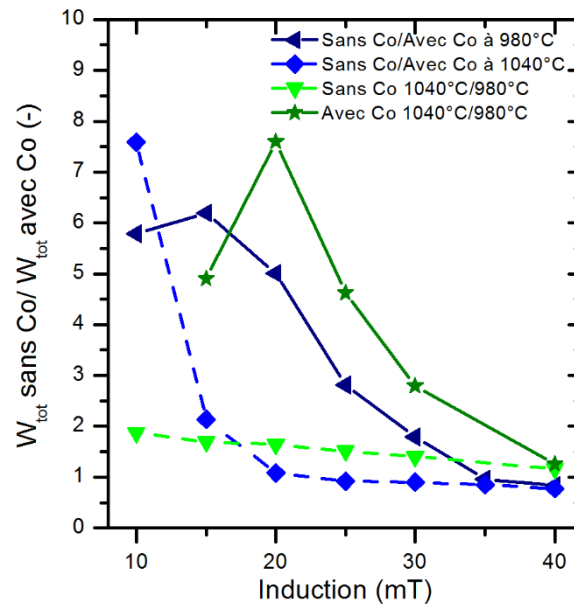


Figure 5.15 – Dépendance du rapport de l'énergie dissipée par cycle à 1MHz entre  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.94-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  avec  $x=0$  ou  $x=0,02$  frittés à 1040°C et 980°C en fonction du niveau d'induction

Le Tableau 5.4 permet de présenter le facteur multiplicatif des pertes en fonction du changement de microstructure ou de teneur en cobalt pour trois niveaux d'induction. Dans le tableau, les échantillons monodomaines et avec cobalt sont les points que nous prendrons comme référence ; à titre d'exemple à 15mT, les pertes sont multipliées par

- 5 si l'échantillon est composé de gros grains et contient du cobalt
- 6 si l'échantillon est composé de petits grains et ne contient pas de cobalt
- 11 si l'échantillon est composé de gros grains et ne contient pas de cobalt

Tableau 5.4 – Facteur multiplicatif des pertes en fonction des microstructures et de la présence de cobalt pour trois niveaux d'induction (15mT, 25mT et 40mT) ; (Mesures effectuées à 1MHz)

	15mT		25mT		40mT	
	Avec Co	Sans Co	Avec Co	Sans Co	Avec Co	Sans Co
<b>Grains monodomaines</b>	①	6	①	2,8	①	0,8
<b>Grains multidomaines</b>	5	11	4,6	4,2	1,3	1

Le rapport des pertes à 1MHz dans les échantillons avec cobalt pour différentes températures de frittage montre une décroissance du rapport entre 20mT et 40mT, jusqu'à atteindre environ 1,3 à 40mT. Nous allons étudier cette courbe en nous basant sur l'analyse du rôle du Co et de la microstructure faite précédemment.

L'allure de la courbe vert-foncé (symboles : étoiles) peut être expliquée sur la base des courbes bleues. Cette interprétation s'appuie sur l'évolution des surfaces de parois déformables dans les échantillons.

Les courbes bleues permettent d'identifier l'effet du cobalt sur la stabilisation des parois dans les petits grains (courbe trait plein bleu) et dans les gros grains (courbe en pointillé bleu). Nous notons que les parois restent stabilisées sur une plus large plage d'inductions dans les échantillons composés de petits grains. A 15mT, il existe une stabilisation partielle des parois dans les gros



grains qui devient nulle à partir de 20mT. Cela signifie qu'à partir de 20mT, le cobalt n'est efficace pour la stabilisation des parois que dans les échantillons composés de petits grains. Cela se voit dans le Tableau 5.4, pour lequel les facteurs multiplicatifs des pertes, à 25mT, dans les échantillons gros grains contenant ou non du cobalt restent proches (4,6 avec Co contre 4,2 sans Co).

La décroissance observée sur la courbe vert-foncé après 20mT, Figure 5.15, est cohérente avec l'effet, déjà identifié, du cobalt dans les échantillons composés de petits grains. Il est lié au décrochage progressif des parois avec l'augmentation de l'induction appliquée.

A 40mT, nous atteignons un rapport final de 1,3. Ce rapport à haute induction est totalement compatible avec l'effet seul de la microstructure mis en évidence sur la courbe en tirets verts qui caractérise les échantillons exempts de cobalt. La différence avait été attribuée aux surfaces de parois déformables dues aux différentes tailles moyennes de grains entre les deux échantillons (980 – 1040°C avec Co). De plus, nous observons une diminution progressive des rapports des pertes des échantillons sans/avec Co. Il est notable que, pour les fortes inductions, les pertes sont inférieures dans les échantillons sans cobalt à celles des échantillons avec cobalt. Ce phénomène a un caractère général puisque nous l'avons observé pour deux températures de frittage différentes.

### 5.3.3 Conclusions

Les parties 5.2 et 5.3 ont permis de pouvoir dissocier l'impact du cobalt et de la microstructure de manière individuelle ou couplée sur les dissipations mesurées. L'ensemble des résultats et de nos analyses sont en accord avec un mécanisme de pertes lié au frottement des spins dans les parois. Le Tableau 5.5 résume les résultats obtenus en fonction de la microstructure, de la présence ou non de cobalt et les conséquences sur les pertes.

**Tableau 5.5 – Résumé des résultats obtenus en couplant la microstructure et la présence ou non de cobalt dans les ferrites NiZnCu de haute densité**

	Petits grains – haute densité	Gros grains – haute densité
<b>Sans Co</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>f_r</math> basse</li> <li>• Pas de stabilisation de parois</li> <li>• Surface de parois déformables modérée et/ou inclusion active à basse induction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>f_r</math> basse</li> <li>• Pas de stabilisation de parois</li> <li>• Surface de parois déformables grande</li> </ul>
	<b>Pertes qui augmentent rapidement quand <math>f &gt; 1\text{MHz}</math></b>	<b>Pertes élevées dès 1MHz (quasiment déjà la résonance) et qui augmentent très rapidement en fréquence ensuite</b>
<b>Avec Co</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>f_r</math> haute</li> <li>• Stabilisation de parois par Co (jusqu'à <math>\approx 25\text{mT}</math>)</li> <li>• Surface de parois déformables modérée et/ou inclusion active à basse induction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>f_r</math> haute</li> <li>• Stabilisation de parois par Co à très bas niveau d'induction (<math>B &lt; 15\text{mT}</math>)</li> <li>• Surface de parois déformables grande</li> </ul>
	<b>Pertes faibles jusqu'à 25mT (stabilisation)</b>	<b>Pertes élevées dès 1MHz mais évolution modérée en fréquence (stabilisation à basses inductions <math>B &lt; 15\text{mT}</math>)</b>

Ces résultats indiquent que, sans une microstructure dense et composée de petits grains, le cobalt ne présente que peu d'intérêt, surtout si l'induction est supérieure à 15mT.

## 5.4 EFFET DE PROCÉDE

Nous avons fait le choix de synthétiser des ferrites par une voie sol-gel. Cette voie permet normalement d'obtenir des microstructures plus homogènes et plus fines ce qui, d'après les expériences précédentes, limite les pertes. Dans le chapitre 4, nous avons étudié le procédé de synthèse et nous avons réalisé des tores à partir de la poudre issue de la synthèse par la méthode Pechini. Nous allons maintenant comparer les propriétés magnétiques obtenues pour cette voie de synthèse vis-à-vis de la voie céramique classique et faire une analyse des pertes.

### 5.4.1 Rappel des propriétés structurales des tores élaborés par synthèse Pechini et comparaison à la synthèse céramique

Dans cette partie nous allons comparer les propriétés magnétiques obtenues pour les tores synthétisés avec de la poudre de ferrite réalisée par la méthode Pechini à un tore réalisé avec de la poudre issue de la synthèse céramique.

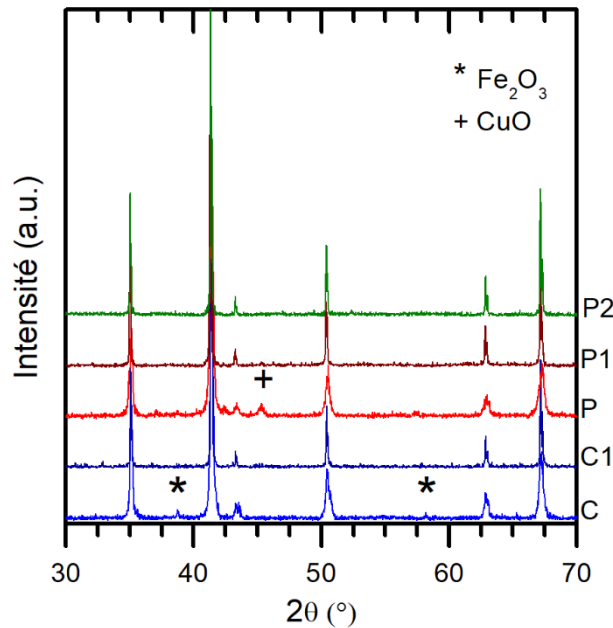
Les échantillons étudiés et leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau 5.6. Nous avons choisi dans cette partie de nous concentrer uniquement sur les deux tores issus de la synthèse Pechini ayant une densité supérieure à 90% de la densité théorique.

D'après les analyses ICP, les compositions des échantillons sont respectivement  $Ni_{0.32}Zn_{0.48}Cu_{0.21}Co_{0.016}Fe_{1.95}O_{4-y}$  pour l'échantillon issu de la synthèse céramique (C1) et  $Ni_{0.33}Zn_{0.48}Cu_{0.22}Co_{0.018}Fe_{1.92}O_{4-y}$  pour les échantillons issus de la synthèse Pechini (P1 et P2). Les compositions sont suffisamment proches de sorte que les effets constatés puissent être attribués seulement au procédé de synthèse.

*Tableau 5.6 – Echantillons et caractéristiques structurales de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.98}Co_{0.02}Fe_{1.95-8}O_{4-y}$  réalisés par deux méthodes de synthèse*

No.	Synthèse	T <sub>cal</sub> cinati on	Taille de cristallite s du plan (022)	Surface spécifi que	Cycle de frittage	d	d	Taille moyenn e de grains
		°C	nm	m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>		g.cm <sup>-3</sup>	%d <sub>th</sub>	µm
C1	Céramique	800	39	3,4	995°C-2h	5,01	93,6	1,3
P1	Pechini	600	20	10,3	975°C-915°C-6h	4,83	90,2	1,3
P2	Pechini	600	20	10,3	1000°C-940°C-6h	4,96	92,7	3

Les diffractogrammes X des poudres après calcination et des échantillons frittés sont présentés à la Figure 5.16. Nous pouvons voir apparaître quelques oxydes secondaires après calcination mais la phase est unique après frittage.



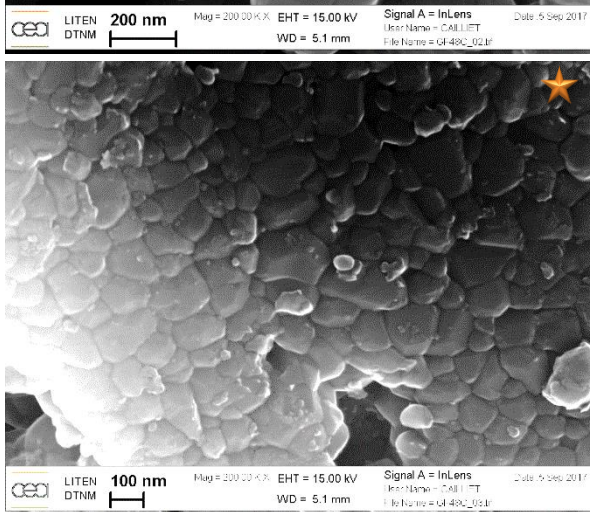
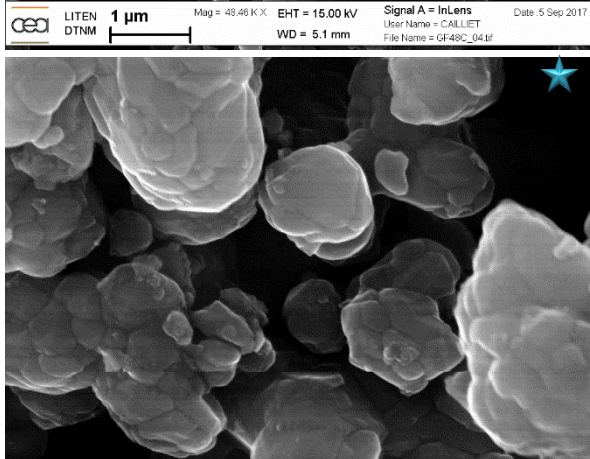
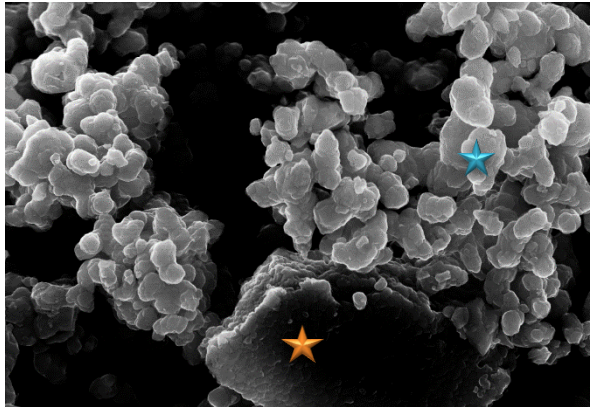
**Figure 5.16 – Diffractogrammes de rayons X ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ ) des poudres céramique (C) et Pechini (P) et des échantillons frittés céramique (C1) et Pechini (P1) (P2) de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$**

Les micrographies des poudres utilisées pour les tores sont présentées à la Figure 5.17. Les images montrent une poudre plus agglomérée dans le cas de la synthèse céramique.

La Figure 5.18 présente les micrographies des échantillons frittés. Les échantillons C1 et P1 ont des tailles de grains similaires de l'ordre de  $1,3\mu\text{m}$  alors que l'échantillon P2 a une taille de grains d'environ  $3\mu\text{m}$ . Les images à moins fort grandissement montrent la répartition de la porosité. Malgré des densités très proches pour C1 et P2, nous pouvons voir que la répartition des pores est différente suivant le mode de synthèse. La porosité dans l'échantillon C1 est petite et régulièrement répartie entre les grains. En revanche, l'échantillon P2 présente des zones très densifiées sans porosité et des zones avec des porosités intergranulaires importantes. Nous pouvons aussi voir apparaître de la porosité intragranulaire dans cet échantillon.

La répartition de la porosité dans les échantillons issus de la synthèse chimique a tendance à confirmer le mécanisme limitant que nous avons proposé sur la densification des poudres nanométriques. Il semble que des zones se densifient très bien et il est difficile de densifier ces zones entre elles sans entraîner le grossissement des grains.

## Poudre issue de la synthèse céramique (C)



## Poudre issue de la synthèse Pechini (P)

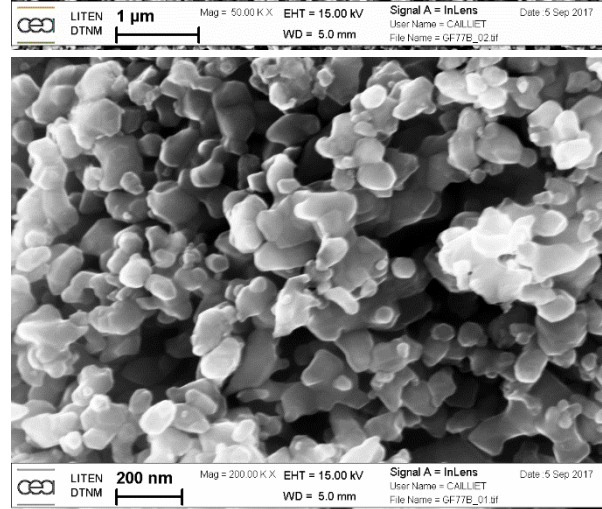
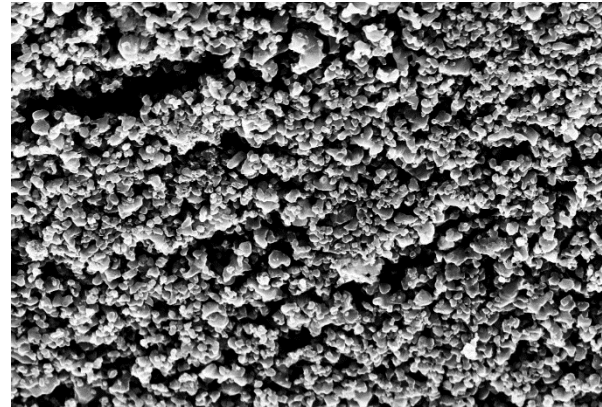


Figure 5.17 - Images MEB par électrons secondaires de la morphologie des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  issues de la synthèse céramique (C) (à gauche) et de la synthèse Pechini (P) (à droite)



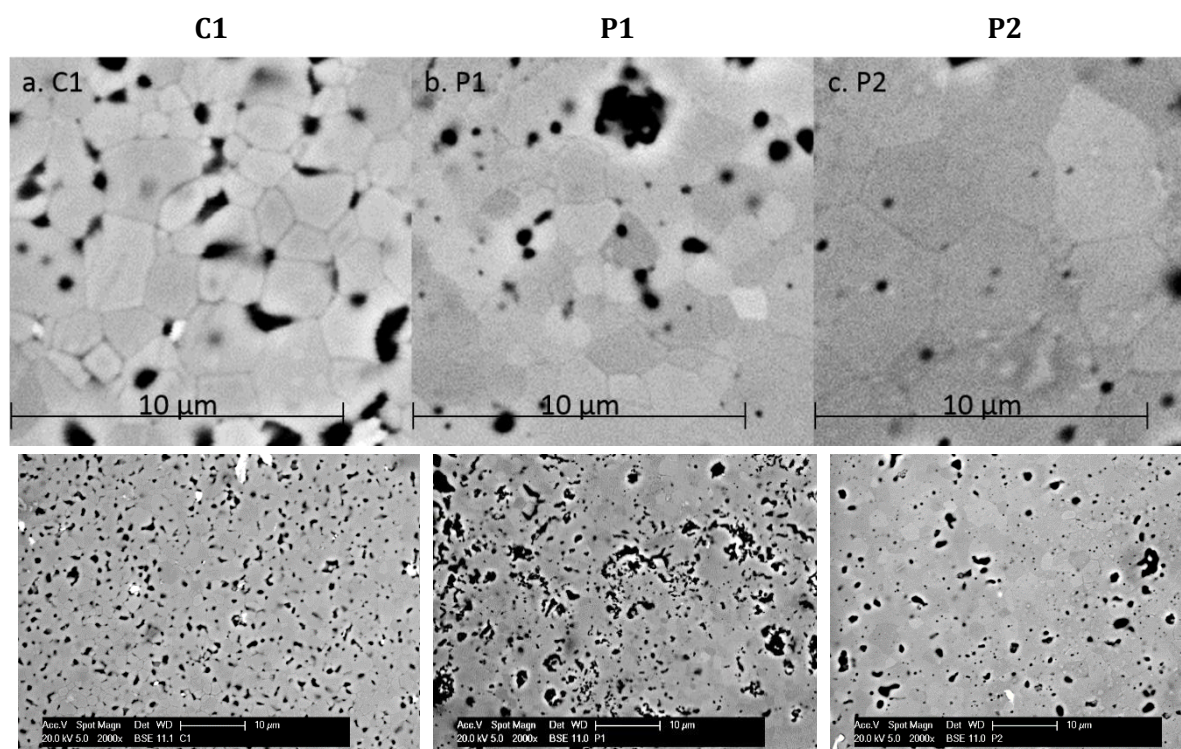


Figure 5.18 - Images MEB par électrons secondaires des microstructures des échantillons frittés céramique (C1) et Pechini (P1) (P2) de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95}\delta\text{O}_{4-\gamma}$

L'analyse thermomagnétique, présentée Figure 5.19, montre que pour la synthèse céramique, il n'y a pas de changement entre chauffage et refroidissement ( $T_c = 250^\circ\text{C}$ ). En revanche, la courbe de chauffage (en orange) sur la poudre calcinée issue de la synthèse Pechini est différente des courbes de refroidissement. Ces courbes diffèrent selon les températures de traitement ( $600^\circ\text{C}$  en bleu,  $800^\circ\text{C}$  en jaune et  $1000^\circ\text{C}$  en vert) pour la synthèse Pechini. Bien que seul le ferrite soit présent en diffraction X, la transition magnétique est très étalée ce qui est indicateur d'une gamme de ferrites de composition différente ou de répartition cationique inhomogène. Des travaux récents d'El-Sayed et al. [163] ont montré, avec la méthode de Bertaut [164], [165], qu'après traitement thermique à haute température sur  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , le ferrite inverse est obtenu alors que dans le cas de synthèses par voie citrate ou Pechini, ils obtiennent d'abord un ferrite mixte puis ils tendent vers un ferrite inverse en augmentant la température de traitement. Ce problème potentiel est particulièrement sévère pour la synthèse de type citrate mais reste limité pour les synthèses sol-gel ce qui est favorable à la synthèse Pechini retenue ici. Signalons que le caractère multi-substitué peut être défavorable à la mise en ordre cationique du ferrite comme l'attestent nos mesures. Il est remarquable que les traitements thermiques post-calcination donnent une phase homogène et ordonnée. Nous l'avons confirmé par la mesure une seconde fois de l'échantillon ayant déjà été traité à  $1000^\circ\text{C}$  (courbes bleu foncé et rouge Figure 5.19 droite) qui sont superposables. Après le cycle de frittage, il n'y a plus de changements de la température de Curie : la phase est complètement ordonnée. En revanche, en refaisant un cycle jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  (courbe bleue) de la poudre Pechini calcinée, nous avons pu voir que la température de Curie évoluait ce qui signifie que l'échantillon n'est pas dans un état stable à la fin de la calcination.

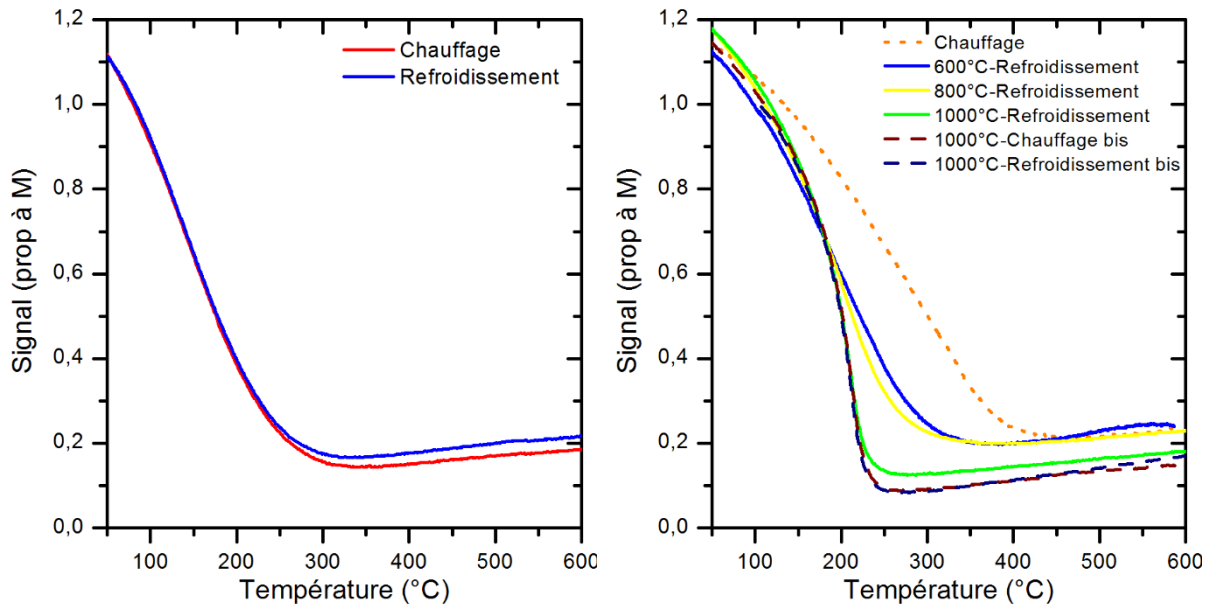


Figure 5.19 - Analyse thermomagnétique des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  réalisées par synthèse céramique (C) (gauche) et méthode Pechini (P) (droite)

#### 5.4.2 Propriétés magnétiques des tores élaborés par synthèse Pechini et comparaison à la synthèse céramique

L'aimantation a été mesurée entre 0T et 7T sur la poudre post-calcination et sur les échantillons frittés, Figure 5.20.

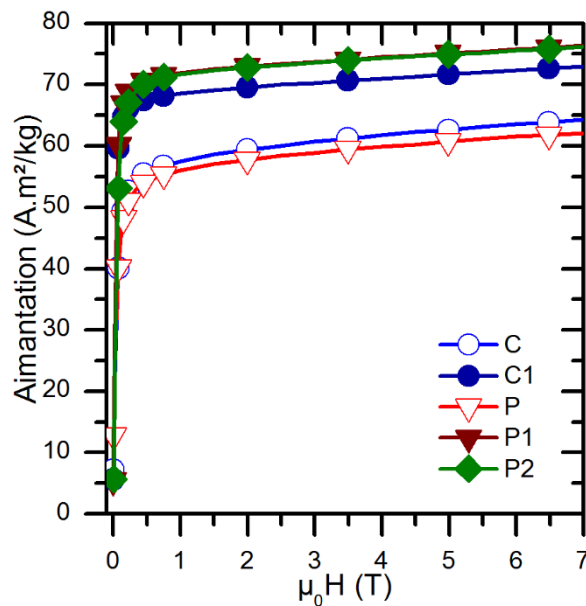
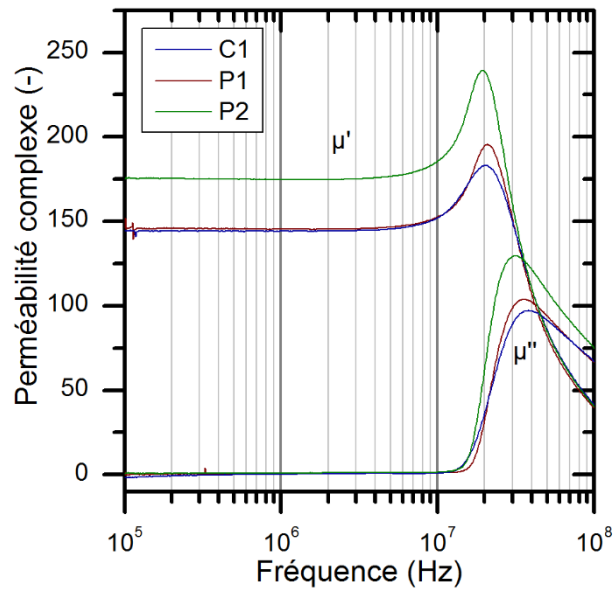


Figure 5.20 - Mesures d'aimantation à 20°C des poudres céramique (C) et Pechini (P) et des échantillons frittés céramique (C1) et Pechini (P1) (P2) de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

L'aimantation des poudres post-calcination est très proche malgré une température de calcination de seulement 600°C pour la synthèse Pechini contre 800°C pour les synthèses par voie solide. Après frittage, les aimantations de P1 et de P2 sont plus grandes que celle de C1. Cette différence pourrait s'expliquer par une composition plus homogène et/ou une répartition cationique différente suivant le mode de synthèse.

Les courbes de perméabilité complexe des trois échantillons sont présentées à la Figure 5.21.



**Figure 5.21 – Courbes de perméabilité complexe des échantillons frittés céramique (C1) et Pechini (P1) (P2) de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$**

La perméabilité statique de P2 est supérieure à celles de C1 et de P1. Ces résultats sont cohérents avec les tailles moyennes de grains mesurées  $3\mu\text{m}$  contre  $1,3\mu\text{m}$  [115]. Les courbes de perméabilité de C1 et P1 sont très similaires ce qui semble indiquer que la densité n'a pas d'impact sur la perméabilité. La production de ferrites présentant les mêmes courbes de perméabilité complexe est possible avec les deux voies de synthèse. Les mêmes propriétés sont obtenues pour des températures de frittage plus faibles : la température maximale atteinte par P1 est  $975^\circ\text{C}$ , inférieure de  $20^\circ\text{C}$  à la température maximale atteinte lors du frittage de C1. De plus, la température de palier de P1 est seulement de  $915^\circ\text{C}$  contre  $995^\circ\text{C}$  pour C1.

Nous remarquons que les courbes de perméabilité complexe des échantillons synthétisés par la méthode Pechini font apparaître un caractère résonant (via la hauteur du pic de  $\mu'$ ) plus prononcé que pour la synthèse céramique. Selon certaines études, une résonance forte pourrait traduire le caractère moins homogène de la structure granulaire ou la différence de porosité intragranulaire [115]. D'après les microstructures observées, les deux raisons peuvent expliquer ces différences. Le petit décrochement observé sur les courbes bleu et rouge à  $f=10^5$  Hz pourrait être indicatif d'un état pré-aimanté du matériau comme l'a suggéré R. Lebourgeois.

Les courbes d'hystérésis à basses fréquences ont été mesurées et sont tracées à la Figure 5.22. L'allure de la courbe d'hystérésis de C1 est différente de celles de P1 et de P2. La courbe de C1 est large et l'approche à saturation semble avoir lieu à une induction plus faible que pour P1 et P2. Le champ coercitif de C1 est plus grand que celui de P1 alors que C1 est plus dense et a la même taille moyenne de grains. Le champ coercitif de P2 est plus faible que celui de P1 ce qui est cohérent avec l'augmentation de la taille de grains. Le comportement magnétique de l'échantillon réalisé avec les poudres issues de la méthode Pechini est plus intéressant pour un matériau magnétique doux.



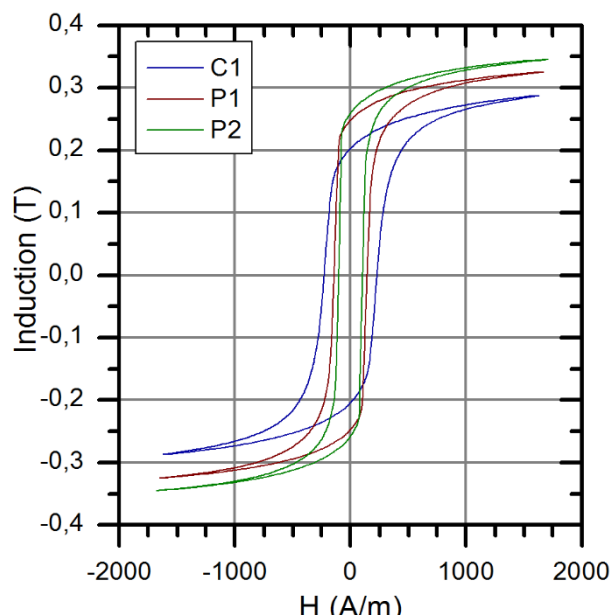


Figure 5.22 - Cycles d'hystérésis basses fréquences des échantillons frittés céramique (C1) et Pechini (P1) (P2) de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

Les pertes magnétiques ont été mesurées entre 1,5MHz et 5MHz pour des inductions s'étendant de 10mT jusqu'à 40mT, Figure 5.23.

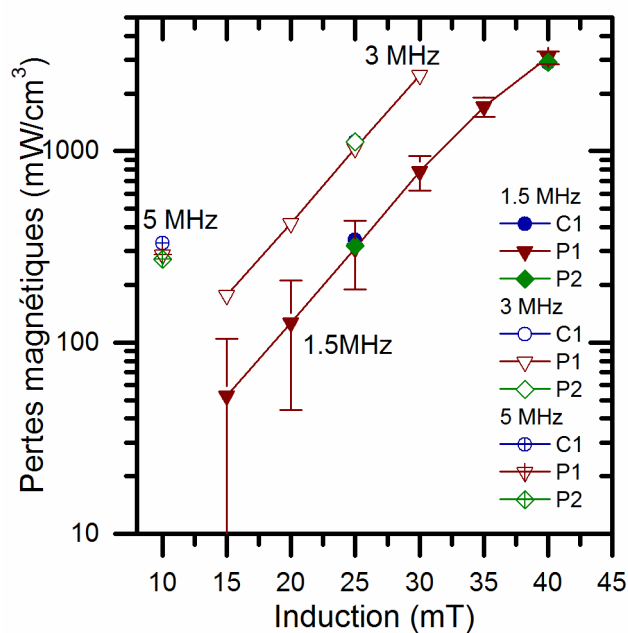


Figure 5.23 - Variation des pertes magnétiques en fréquence et en induction des échantillons frittés céramique (C1) et Pechini (P1) (P2) de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.95-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

Les pertes magnétiques sont similaires malgré des propriétés magnétiques différentes. Signalons que les pertes magnétiques sont faibles et comparables à celles de la littérature [8], [66], [166], [167].

Dans la prochaine partie, nous allons analyser les pertes obtenues par les deux voies de synthèse avec la méthodologie précédemment utilisée pour définir le comportement de ces échantillons et identifier un éventuel effet du procédé de synthèse.

### 5.4.3 Analyse des pertes

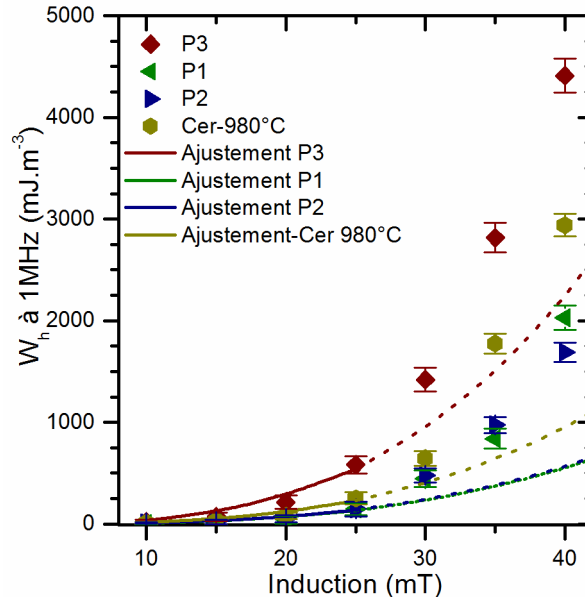
Avec la même méthodologie que précédemment, nous avons réalisé l'analyse des pertes sur les 3 tores issus de synthèse Pechini. Le Tableau 5.7 résume les caractéristiques obtenues.

**Tableau 5.7 – Rappel des propriétés structurales et magnétiques des échantillons étudiés et valeur d'ajustement à partir du modèle de Rayleigh**

	$T_f$ (°C)	$d$ (% $d_{th}$ )	$\phi_{moy}$ ( $\mu m$ )	$\mu s$ (-)	$H_c$ ( $A.m^{-1}$ )	Modèle de Rayleigh $W_h$ (en $mJ.m^{-3}$ ) $\eta B^3$
<b>77B3-P3</b>	950-890	83,5	<1.3 $\mu m$	86		$3,46*10^{-2}$
<b>77B4-P1</b>	975-915	90,3	1,3	145	144	$8,76*10^{-3}$
<b>77B2-P2</b>	1000-940	92,7	3	175	103	$8,51*10^{-3}$
<b>46J (Cér)</b>	980	94,2	<3 $\mu m$	140	147	$1,47*10^{-2}$
<b>46G (Cér)</b>	1040	97,6	>10 $\mu m$	143	63	$7,39*10^{-2}$

Dans le modèle de microstructure, nous avons défini les échantillons de type 1 qui sont composés de petits grains mais pas denses. L'échantillon 77B3 entre dans cette catégorie. L'analyse des pertes va nous permettre de connaître le comportement de ce type d'échantillons et de comparer les propriétés d'échantillons denses et petits grains produits par la méthode céramique ou la méthode chimique.

Nous avons mesuré les pertes à 1MHz des échantillons et avons fait les ajustements de Rayleigh, Figure 5.24. Il s'agit d'échantillons stabilisés par le cobalt donc l'ajustement est fait de 10 à 25mT.



**Figure 5.24 – Energie dissipée à 1MHz assimilée à  $W_h$  et ajustement des mesures pour les échantillons  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.98}Co_{0.02}Fe_{1.95-\delta}O_{4-\gamma}$  réalisés par la méthode Pechini ou la synthèse céramique**

L'échantillon P3 n'est pas dense et nous notons des pertes par hystérésis importantes. La porosité est très pénalisante sur les pertes même si la taille de grains est petite. Cela s'accorde bien avec une surface de parois déformables importante et le fait que la taille critique mono-multi domaines est plus petite que 3 $\mu m$  dans les échantillons peu denses.

Nous notons que le coefficient  $\eta$  dans l'échantillon P3 (Tableau 5.7) vaut  $\eta_{P3} = 0,035$  SI. Il est environ deux fois plus faible que pour des échantillons denses et gros grains ( $\eta_{46G} = 0,073$  SI). Il semble donc que la porosité soit moins pénalisante que les gros grains pour une induction où la stabilisation des parois par le cobalt est active.

La différence de taille de grains et de densité sur ces deux échantillons (P1 et P2) n'induit pas un changement de comportement. Les parois sont donc stabilisées par le cobalt et la surface des parois déformables semble identique. L'écart de densité semble donc suffisamment faible pour que les tailles critiques mono-multidomaines soient les mêmes. Entre 1,3 et 3 $\mu$ m, le champ de décrochage reste le même (environ 25mT).

Les pertes par hystérésis sont plus faibles dans le cas d'échantillons synthétisés par la méthode Pechini avec une densité supérieure à 90%. Les caractéristiques magnétiques  $\mu_s$  et  $H_c$  des échantillons P1 et 46J sont très proches mais l'échantillon P1 présente des pertes par hystérésis plus faibles alors qu'il est moins dense. Nous notons aussi que P2 et 46J présentent des densités et tailles moyennes de grains proches, pourtant le champ coercitif de P2 est inférieur à 46J. Il se peut que la différence soit liée à la répartition de la porosité. La porosité petite mais très répartie sur les échantillons céramiques crée de multiples défauts dans le réseau gênant le déplacement des parois. Cela entraîne une légère augmentation du  $H_c$  se révélant sur les pertes par hystérésis. En revanche, à plus hautes fréquences et inductions, les pertes résiduelles prennent une part prépondérante dans les dissipations ce qui explique les niveaux de pertes identiques vu à la Figure 5.23.

#### **5.4.4 Conclusions sur l'analyse des pertes vis-à-vis des effets microstructuraux et le procédé de synthèse par voie Pechini**

L'analyse et la comparaison des pertes sur les échantillons synthétisés par deux procédés différents nous ont permis de compléter les données sur le rôle de la microstructure. Les échantillons peu denses composés de petits grains présentent des pertes plus élevées que celles des échantillons denses et composés de petits grains, mais moins élevées que des échantillons gros grains pour des inductions où les parois sont stabilisées par le cobalt. Ces éléments confirment l'existence d'une densité de parois déformables dans les échantillons peu denses et montrent que la porosité est moins pénalisante que des gros grains jusqu'à 25mT.

Nous avons montré que les pertes par hystérésis étaient plus faibles dans le cas de la synthèse Pechini. Ce phénomène semble être lié à la répartition de la porosité au sein des échantillons et devient négligeable avec l'augmentation des pertes résiduelles lors de tests à des points de fonctionnement à plus hautes fréquences et niveaux d'induction.

Les performances obtenues sur les pertes magnétiques sont identiques pour les deux voies de synthèse. Les propriétés telles que la perméabilité statique et le champ coercitif des échantillons Pechini sont aussi (voire plus) intéressantes que celles des échantillons céramiques. Les mêmes propriétés sont obtenues à des températures de frittage plus basses ce qui rend le procédé intéressant pour du co-frittage à basse température LTCC (Low Temperature Co-firing Ceramics). Les résultats suggèrent que les ferrites synthétisés par la méthode Pechini peuvent être une

alternative à la voie classique céramique pour la réalisation de composants magnétiques à faibles pertes. Toutefois, un travail plus approfondi sur le frittage pourrait permettre d'améliorer encore les propriétés obtenues.

## 5.5 LIENS PERMEABILITE STATIQUE, CHAMP COERCITIF, PERTES MAGNETIQUES AVEC TAILLE DE GRAINS ET DENSITE : VALIDITE SUR L'ENSEMBLE DES ECHANTILLONS

L'analyse des pertes magnétiques nous a permis de confirmer un mécanisme de dissipation lié à l'amortissement des spins lors du déplacement des parois. Forts des liens obtenus entre les évolutions de paramètres microstructuraux (densité et taille moyenne de grains) et pertes magnétiques, nous allons étendre l'analyse sur l'ensemble des échantillons décrits dans les chapitres 3 et 4 pour lesquels les paramètres d'élaboration comme le temps de broyage (broyage) ou le mode de synthèse (Pechini) et la composition (cuivre et fer) ont pu varier (tous les échantillons contiennent du cobalt).

Nous avons tracé toutes les valeurs de perméabilité à 1MHz mesurées en fonction de la densité, d'une part, et de la taille moyenne de grains, d'autre part (Figure 5.25 gauche et droite respectivement).

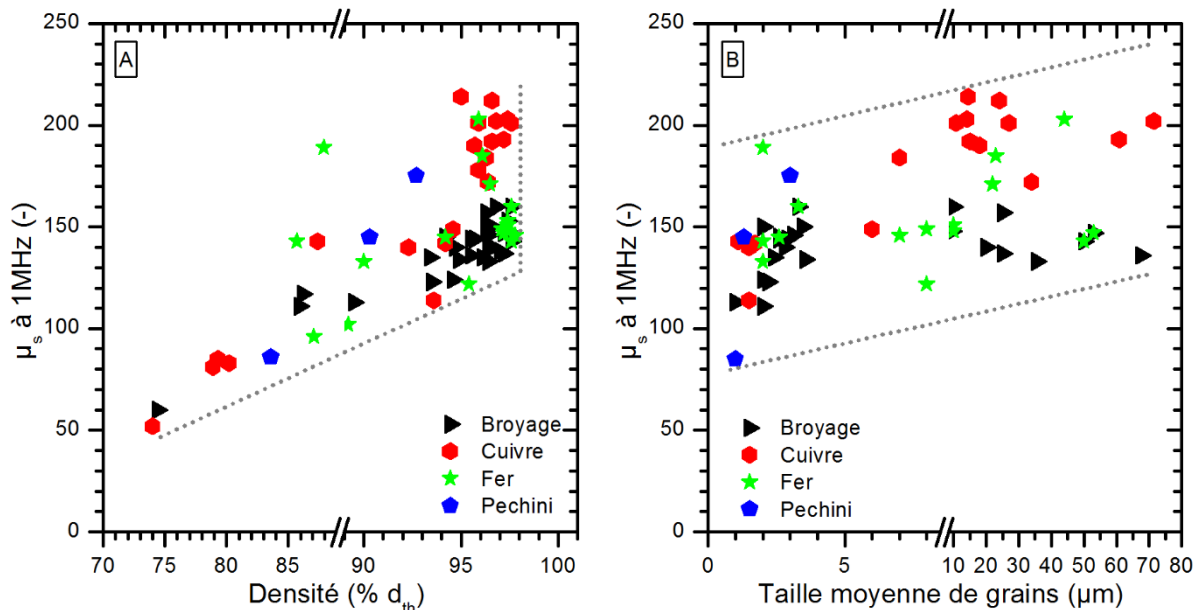
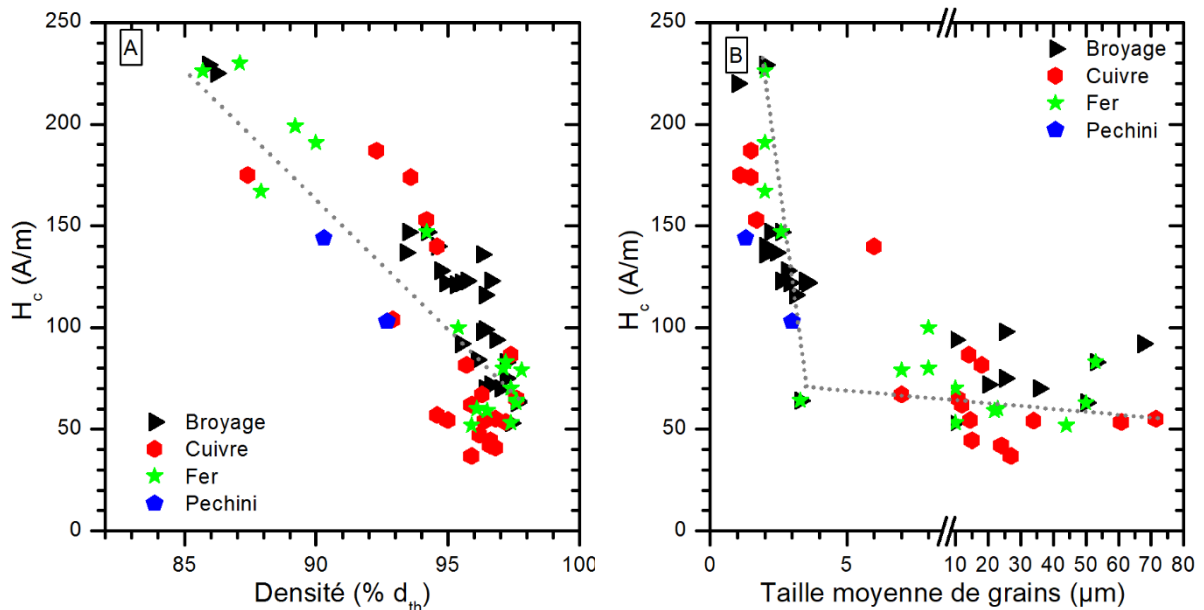


Figure 5.25 - Perméabilité à 1MHz en fonction de (A) la densité et (B) la taille moyenne de grains pour tous les échantillons élaborés

Nous retrouvons bien l'évolution de la perméabilité avec l'augmentation de la densité. La diminution de la porosité ouverte permet de tendre vers la valeur de la perméabilité intrinsèque de la phase. Sur la Figure 5.25.B, il apparaît difficile d'établir un lien entre taille moyenne de grains et perméabilité. Malgré des fortes variations de taille moyenne de grains, l'ensemble des points restent compris entre 100 et 200. Comme tous les échantillons contiennent du cobalt stabilisant les parois et que les mesures sont faites à bas niveau d'induction, seule la rotation des spins contribue à la perméabilité statique ce qui explique le peu de variation.

Nous avons tracé toutes les valeurs de champ coercitif mesurées en fonction de la densité et de la taille moyenne de grains sur la Figure 5.26.



**Figure 5.26 – Champ coercitif en fonction de (A) la densité et (B) la taille moyenne de grains pour tous les échantillons élaborés**

Le champ coercitif diminue quand la densité augmente. A partir de 90% de la densité théorique, il est compris entre 40 et 150 A.m<sup>-1</sup> sans pouvoir noter une relation marquée entre densité et taille moyenne de grains sur la Figure 5.26. Nous pouvons distinguer deux groupes sur le champ coercitif en fonction de la taille moyenne de grains. Les échantillons avec une taille moyenne de grains inférieure à 5 µm qui présentent un champ coercitif supérieur à 100 A.m<sup>-1</sup> environ et les échantillons avec une taille moyenne de grains supérieure à 5 µm qui ont un champ coercitif inférieur à 100 A.m<sup>-1</sup>. La diminution du champ coercitif avec l'augmentation de la taille moyenne de grains est le comportement attendu. Malgré la stabilisation du cobalt, nous voyons bien apparaître la variation du champ coercitif avec la taille de grains. D'après les expériences précédentes, cet effet est relié à la différence de surface de parois déformables dans les échantillons.

Ces deux mesures magnétiques indépendantes donnent des résultats qui ne se corrèlent pas à la taille moyenne de grains contrairement à ce qui est écrit dans la littérature [115]. Ces propriétés sont directement reliées à la mobilité des parois qui oscillent entre des points d'ancrage. Les points d'ancrage sont souvent considérés comme étant situés aux joints de grains. Le fait de ne pas voir de corrélations directes entre la taille de grains et la perméabilité statique ou le champ coercitif semble indiquer des points d'ancrage répartis avec une distance caractéristique qui ne dépend pas de la taille de grains. Il pourrait alors s'agir des lieux où se situe le cobalt distribué dans le ferrite.

Nous avons tracé toutes les valeurs de pertes magnétiques mesurées à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la densité et de la taille moyenne de grains sur la Figure 5.27.

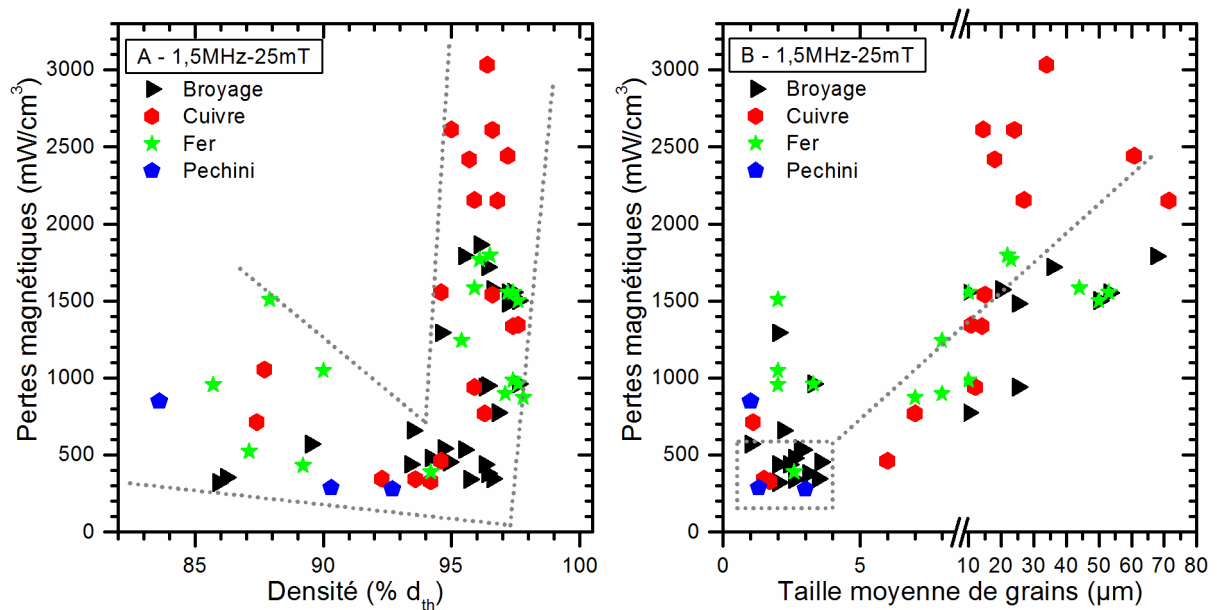


Figure 5.27 – Pertes mesurées à 1,5MHz et 25mT en fonction de (A) la densité et (B) la taille moyenne de grains pour tous les échantillons élaborés

Les résultats montrent que des pertes inférieures à  $500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$  peuvent être atteintes par différentes méthodes de synthèse et pour différentes compositions. Les résultats mettent en évidence les trois zones d'échantillons que nous avons identifiées dans la partie 5.3.1 :

- Zone 1 : pas denses et constitués de petits grains ce qui conduit à des pertes élevées
- Zone 2 : assez denses ( $d < 92\%$ ) et des petits grains ( $d_{\text{moy}} < 4 \mu\text{m}$ ) avec des pertes faibles inférieures à  $500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Zone 3 : denses et constitués de gros grains caractérisés par des pertes élevées

Nous retrouvons que les pertes les plus faibles sont obtenues pour les échantillons denses et composés de petits grains, propriétés structurales pour lesquelles la surface de parois, générées et déformables, est faible au point de mesure. Les résultats sont tout à fait cohérents avec le modèle proposé concernant le rôle de la microstructure sur la génération des parois.

Nous avons tracé toutes les valeurs de pertes magnétiques mesurées à 1,5MHz et 25mT en fonction du champ coercitif et de la perméabilité à 1MHz sur la Figure 5.28. Les résultats permettent de bien différencier deux comportements entre le champ coercitif et les pertes : des pertes élevées et un champ coercitif faible et des pertes faibles avec un champ coercitif élevé. Ces résultats sont bien en accord avec un mécanisme lié aux parois de domaine. Excepté les échantillons peu denses qui présentent des champs coercitifs élevés avec des pertes magnétiques élevées, il est préférable d'avoir un champ coercitif élevé pour limiter les pertes magnétiques. Ce champ coercitif élevé dans les échantillons stabilisés par le cobalt et denses est significatif d'une difficulté à déplacer les parois à basses fréquences. Il ressort de cette analyse qu'un champ coercitif de l'ordre ou supérieur à  $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  est une condition à satisfaire pour viser de faibles pertes magnétiques inférieures ou égales à  $500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$  environ.

Il y a très peu de dispersion sur les valeurs de perméabilité malgré des états microstructuraux des échantillons très variables. Il est difficile de donner une préconisation qui permettrait d'être sûr d'avoir des pertes faibles par la seule mesure de la perméabilité à 1MHz sur les échantillons stabilisés puisque nous observons principalement les mécanismes de rotation des spins.

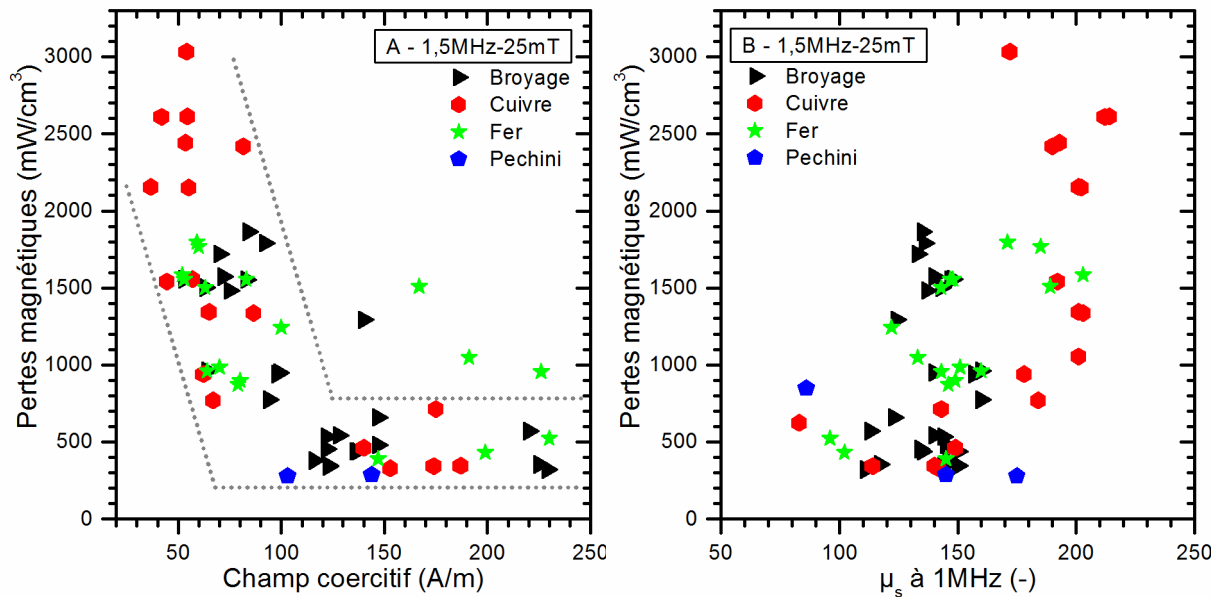


Figure 5.28 – Pertes mesurées à 1,5MHz et 25mT en fonction (A) du champ coercitif et (B) de la perméabilité à 1MHz pour tous les échantillons élaborés

## 5.6 DE LA POUDRE AU COMPOSANT : VERS L'APPLICATION

A l'issue de ce chapitre consacré à la discussion et l'analyse des résultats, nous concluons par un paragraphe dédié à un bilan et à une esquisse des perspectives de ces matériaux comme composants passifs.

### 5.6.1 Mécanisme de pertes

Les résultats présentés dans ce chapitre nous ont permis de montrer la cohérence entre les effets liés à la présence de cobalt, aux modifications structurales (densité et taille de grains) et aux mécanismes de pertes, proposés en accord avec les travaux de la littérature. Les résultats dans le domaine de fréquences et inductions étudié donnent des arguments pour valider un mécanisme de pertes lié à l'amortissement des spins dans les parois de domaine.

Le cobalt est essentiel pour stabiliser les parois et donc avoir moins de densité de parois déformables. Cela se reflète aisément sur les mesures de perméabilité dont la valeur chute lorsque le taux de cobalt croît.

Dans les compositions étudiées, un champ coercitif supérieur à  $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$  est un prérequis.

La taille de grains et la densité sont aussi deux paramètres importants impactant la densité de parois déformables suivant la fréquence et l'induction que nous souhaitons la plus faible possible. La densité du tore détermine la taille critique d'apparition des parois donc il est nécessaire d'être dense pour augmenter au maximum cette taille critique (taille critique maximale d'environ  $3 \mu\text{m}$ ). Il faut aussi avoir des grains de taille inférieure à la taille critique d'apparition des domaines. La répartition de la porosité est aussi importante mais son effet est de moins en moins prépondérant avec l'augmentation de la fréquence et de l'induction.



La morphologie des poudres de départ et le cycle de frittage sont donc des étapes importantes pour avoir les caractéristiques microstructurales souhaitées. De toutes ces expériences, il apparaît difficile de générer un ferrite sans paroi de domaine compte tenu des défauts que génèrent le procédé de synthèse et le frittage.

### **5.6.2 Optimisation de l'élaboration de la poudre jusqu'à son frittage**

Les chapitres 2 et 4 nous ont permis d'étudier l'élaboration de poudres de ferrite par deux voies de synthèse différentes : la voie solide classique et la méthode sol-gel Pechini. L'obtention du ferrite n'est pas difficile mais l'obtention d'une poudre monophasée densifiable qui permettra d'avoir des bonnes performances magnétiques requiert une bonne maîtrise des conditions d'élaboration et passe par une attention au protocole de synthèse. En effet, nous avons vite pu noter qu'une phase pure (ou quasi-pure) après le chamottage (ou la calcination) est essentielle quel que soit le type de synthèse utilisé. Une phase mal formée démarre sa densification à plus haute température. Cet écart de température correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour que la phase soit complètement formée. Les premières étapes pour former la phase sont donc primordiales pour obtenir l'homogénéité chimique de la phase. En outre, il ne faut pas non plus négliger les paramètres suivants : la granulométrie, la surface spécifique et la forme de la poudre qui doivent être maîtrisées. L'homogénéité de la microstructure obtenue est largement dépendante de ces paramètres.

L'ensemble des résultats obtenus permet de définir les paramètres importants des deux procédés de synthèse pour répondre au mieux aux critères d'homogénéité chimique et granulométrique. Les conditions de synthèse que nous avons sélectionnées sont présentées dans le Tableau 5.8.

Pour les deux protocoles de synthèse, le frittage est une étape essentielle sur laquelle il faudrait retravailler avec deux objectifs : d'une part, augmenter la densité sans avoir de grossissement de grains et d'autre part, diminuer suffisamment la température de frittage pour envisager du co-frittage. La microstructure finale dépend évidemment du cycle utilisé mais surtout des caractéristiques de la poudre.

Pour la synthèse céramique, le mélange avant calcination semble assez homogène puisque la phase obtenue présente souvent peu d'impuretés avec la composition choisie. L'étape limitante vis-à-vis du frittage semble être la réactivité de la poudre. Il faudrait utiliser un broyeur plus énergétique tel que l'attriteur pour augmenter la surface spécifique de la poudre. Nous pourrions aussi utiliser des précurseurs plus fins initialement pour limiter les temps de broyage qui peuvent être sources d'impuretés.

Pour la synthèse par voie Pechini, la poudre semble densifier par agglomérats donc un broyage avec un dispersant sur la poudre calcinée et/ou l'utilisation d'un procédé de mise en forme tel que le coulage en bande pourraient permettre d'obtenir une meilleure densification. Nous pourrions aussi revoir le procédé de synthèse et modifier la nature du complexant et du polyalcool pour voir si cela peut modifier la morphologie de la poudre.

Les modes de synthèse utilisés ne sont pas les seuls existants, peut-être que d'autres modes de synthèse comme la précipitation pourraient être efficaces.

Tableau 5.8 – Tableau simplifié des protocoles de synthèses et des différents paramètres retenus

	Voie solide/céramique	Voie sol-gel Pechini
<b>Etape 1</b>	<b>Premier mélange/broyage des précurseurs</b>	<b>Mélange des précurseurs et polymérisation</b>
Mélange	Précurseurs Type de broyage : planétaire Bol 250mL et billes en acier (19billes de 10mm et 13 billes de 20mm) Rapport $V_{bille}/V_{poudre} = 2,5 - m_{bille}/m_{poudre} = 3,5$ Temps de broyage >6h Vitesse du broyage : 250 tours.min <sup>-1</sup> Milieu humide : 140mL eau distillée Séchage de la poudre à l'étuve à 80°C une nuit Tamisage à 400µm	Réactifs (nitrates de métaux, acide citrique et éthylène glycol) Ratio molaire : M : AC : EG → 1 :3 :12 Concentration en métaux de la solution fixée Sans ajustement du pH Temps de reflux : 2h-130°C Séchage lent (1 nuit en étuve 80°C)
<b>Etape 2</b>	<b>Calcination de la poudre</b>	<b>Calcination du gel</b>
Calcination	Calcination à 800°C-2h (200°C.h <sup>-1</sup> ) Atmosphère : air	Atmosphère : air 250°C-30min puis 600°C-2h (60°C.h <sup>-1</sup> )
<b>Etape 3</b>	<b>Broyage et tamisage</b>	<b>Tamisage</b>
Post-calcination	Type de broyage : planétaire Bol 250mL et billes en acier (19billes de 10mm et 13 billes de 20mm) Rapport $V_{bille}/V_{poudre} = 2,5 - m_{bille}/m_{poudre} = 3,5$ Temps de broyage : 2h Vitesse du broyage : 250 tours.min <sup>-1</sup> Milieu humide : eau distillée Séchage de la poudre à l'étuve à 80°C Tamisage à 400µm	Tamisage à 80µm Broyage éventuel
<b>Etapas 4 et 5</b>	<b>Mise en forme et frittage</b>	
Paramètres fixés	Ajout de 2% de PVA (polyvinylalcool) si besoin et tamisage à 1mm Pressage uni-axial 150MPa Atmosphère : air Cycle de frittage : 300°C-2h (60°C.h <sup>-1</sup> ) puis 980°C-2h (200°C.h <sup>-1</sup> )	Pressage uni-axial 150MPa Atmosphère : air Cycle de frittage : 975°C-1min (200°C.h <sup>-1</sup> ) puis 915°C-6h (200°C.h <sup>-1</sup> )

### 5.6.3 Point de fonctionnement

Les résultats ont aussi montré que le cobalt stabilisait les parois et permettait de diminuer les pertes jusqu'à une induction de 25mT. Ensuite les parois sont mobiles et la perméabilité du matériau est modifiée. Cette modification de perméabilité entraîne une modification de la valeur de l'inductance dans le circuit ce qui peut poser des problèmes de stabilité importants. Il apparaît donc difficile d'imaginer des applications avec un point de fonctionnement ayant une induction supérieure à 25mT.

#### **5.6.4 Amélioration de la gestion thermique**

En plus des réductions des pertes intrinsèques du matériau par la composition et la microstructure et de la connaissance d'une gamme de points de fonctionnement fiable ( $B < 25\text{mT}$ ), il reste nécessaire de travailler sur la géométrie du composant pour augmenter la surface d'échange et dissiper la chaleur produite. Dans ce cadre, une méthode de dimensionnement originale a été développée au laboratoire qui prend en compte les pertes magnétiques du matériau et la puissance volumique à transférer [168]. Cette méthode de dimensionnement testée sur une poudre commerciale est robuste et fiable. Elle a vocation à être appliquée sur des matériaux plus performants tels que ceux élaborés dans cette thèse. De plus, les procédés de métallurgie des poudres comme le coulage en bandes et le PIM (Powder Injection Moulding) se révèlent très intéressants pour la fabrication de formes complexes.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La thèse a permis d'apporter une contribution expérimentale à la compréhension des liens entre la microstructure et les propriétés magnétiques statiques et dynamiques de ferrites  $(\text{Ni,Zn,Cu,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  de structure spinelle. Cette démarche s'inscrivant dans l'objectif de fabriquer des matériaux et composants, les travaux ont donc naturellement permis de fournir des recommandations pour les procédés d'élaboration.

Nous ambitionnions d'avoir des matériaux constitués de grains monodomains avec une densité élevée. Pour les deux modes de synthèse mis en œuvre, nous avons réussi à maîtriser l'élaboration et la mise en ordre et à obtenir une microstructure contrôlée composée de grains de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et de forte densité ( $d > 92\% d_{\text{th}}$ ).

Ayant constaté que peu de travaux dans la littérature reportaient des études complètes allant de l'élaboration aux mesures de pertes en fréquence, nous avons caractérisé de manière systématique les échantillons élaborés en effectuant des mesures de pertes apportant une étude expérimentale à la caractérisation de ces matériaux.

L'analyse des pertes magnétiques en fonction de la présence ou non de cobalt et de la microstructure a permis de discriminer les effets respectifs de chacun. Il ressort que, sans cobalt, il est impossible d'envisager d'avoir de très faibles pertes. Le cobalt permet de stabiliser les parois de domaine et la fréquence de résonance des parois apparaît à plus hautes fréquences. Les changements de tailles de grains, sur échantillons denses sans cobalt, ne modifient que très peu les dissipations. En revanche, l'effet de piégeage des parois par le cobalt est différent suivant la microstructure. Nous avons montré que le champ de dépiégeage est franchi seulement pour une dizaine de mT pour des échantillons composés de grains de taille supérieure à environ  $3\mu\text{m}$  contre une vingtaine de mT pour des échantillons composés de grains de taille inférieure à  $3\mu\text{m}$ . Cette étude a permis de montrer que l'ensemble des résultats obtenus était compatible avec un mécanisme de dissipation lié à l'amortissement des spins dans les parois.

Ces résultats justifient la réalisation de pièces massives composées de petits grains contenant du cobalt pour obtenir de faibles pertes sur une large plage d'induction (jusqu'à environ 25mT).

Nos travaux ont montré que la réalisation de ce type de microstructures n'est pas forcément aisée. Il n'existe pas de procédé universel, il est nécessaire de l'adapter aux caractéristiques des précurseurs, à la composition du ferrite et au matériel disponible.

L'étude du procédé de synthèse de poudre par la voie solide nous a permis d'identifier que l'étape importante du procédé mis en place était le premier mélange/broyage. C'est cette étape qui détermine la morphologie et l'homogénéité chimique de la poudre post-calcination. Il faut viser une phase la plus homogène possible dès le chamottage pour avoir un frittage à basse température en une étape unique. Dans notre cas, une durée de 6h paraît adaptée avec les précurseurs et les conditions de broyage utilisés. Outre le procédé, nous avons pu confirmer qu'une sous-stoechiométrie en fer et la présence de cuivre sont importantes pour permettre aussi bien d'améliorer l'homogénéité chimique de la poudre calcinée que de promouvoir la densification.

En parallèle, nous avons développé la synthèse des poudres par une voie sol-gel selon la méthode Pechini. Les résultats montrent que la synthèse de ferrites par cette voie est possible et donne des résultats reproductibles. Nous avons apporté une contribution sur les mécanismes opérants sur les différentes étapes de la solution jusqu'au gel. Les performances magnétiques obtenues sur les tores avec des poudres issues de la voie sol-gel sont similaires à celles des tores faits à partir des poudres céramiques. Même si nous nous sommes heurtés à des problèmes pour densifier les pièces massives tout en conservant de petits grains, les premiers résultats obtenus permettent d'envisager une étude plus approfondie de cette voie de synthèse.

Sur nos échantillons, les pertes magnétiques les plus faibles obtenues sur la phase synthétisée sont au mieux d'environ  $300\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  à 1,5MHz et 25mT sur des compositions :  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.94\pm 0,2}\text{O}_{4-\gamma}$ . En réponse à l'objectif initial de cette thèse, ce niveau de performance permet d'envisager l'intégration de ces ferrites dans des inductances qui devront travailler au maximum à 25mT. Ce choix est fait pour éviter l'emballement thermique dû aux dissipations et une modification de la valeur de perméabilité (suite au dépiégeage des parois) qui change la valeur d'inductance.

Les perspectives à l'issue de cette thèse sont nombreuses et à plusieurs niveaux.

Les travaux réalisés sur le procédé de synthèse par la méthode Pechini ont permis d'améliorer la compréhension des mécanismes se produisant en solution. Les résultats montrent qu'il pourrait être intéressant de réduire les quantités de produits organiques utilisés. Cependant, cela requiert d'étudier plus finement le lien entre les conditions de synthèse et la morphologie de la poudre produite. Enfin, il faudra être capable de définir un cycle de frittage adapté pour tendre vers les microstructures denses et composées de petits grains. Cela implique de comprendre la limitation du mécanisme de densification des poudres nanométriques et d'utiliser des procédés de mise en forme plus optimisés à ce type de poudre.

Les pertes magnétiques sont diminuées par la présence de cobalt dans des ferrites NiZnCu denses et composés de petits grains. Le mécanisme d'action du cobalt reste tout de même imparfaitement compris. Une étude plus approfondie de certains points comme un champ de dépiégeage des parois différent suivant la taille de grains ou l'allure des cycles d'hystérésis à hautes fréquences, pourrait permettre de mieux comprendre le rôle du cobalt. Une étude microscopique mettant en évidence l'emplacement des parois en fonction de la taille des grains, de la teneur en cobalt et du champ magnétique pourrait être envisagée.

Les mesures de propriétés magnétiques dynamiques ne sont pas si aisées et demandent une attention particulière pour limiter les incertitudes. Dans ce cadre, il serait intéressant de pouvoir appliquer la méthode de compensation des énergies réactives. L'application fiable de cette méthode implique la réalisation de la décomposition harmonique des signaux.

En aval de cette étude, nous souhaiterions être capables de faire des mesures avec une polarisation correspondant au fonctionnement normal d'une inductance. L'objectif est de

connaître les conséquences d'une telle polarisation sur les pertes. Cette mesure est assez délicate car les cycles sont très raides ce qui entraîne une polarisation variable pendant la mesure. Cette étude permettrait ensuite d'étudier les leviers pour limiter les pertes et/ou de définir des zones de fonctionnement des inductances. Pour connaître les pertes précises au point de fonctionnement de l'inductance, les mesures de pertes magnétiques en température seront utiles. Enfin, il serait intéressant de faire les mesures de perméabilité complexe à plus hautes fréquences pour identifier plus facilement la fréquence de résonance gyromagnétique (utile dans les ajustements des courbes de perméabilité). Cela nécessite cependant des équipements électroniques adaptés à ces mesures (analyseur de réseau + ligne hyperfréquence/coaxiale) dont nous ne disposons pas.

En complément des travaux sur la composition et la microstructure, la réalisation de pièces avec une géométrie adaptée sera nécessaire pour limiter l'échauffement des composants. L'objectif est d'augmenter au maximum la surface d'échange avec la réalisation de formes planaires. Des procédés de mise en forme par métallurgie des poudres comme le coulage en bandes ou le PIM (Powder Injection Moulding) sont adaptés à la réalisation de ces formes. Le dimensionnement et la réalisation d'une inductance planaire par coulage en bandes à partir de poudre commerciale ont déjà été réalisés en parallèle de cette thèse [168]. Des inductances, à partir des poudres synthétisées les plus performantes, sont en cours de réalisation par procédés de métallurgie des poudres.





## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Marz, A. Schletz, B. Eckardt, S. Egelkraut, and H. Rauh, 'Power electronics system integration for electric and hybrid vehicles', in *2010 6th International Conference on Integrated Power Electronics Systems (CIPS)*, 2010, pp. 1–10.
- [2] J.-C. Perron, 'Matériaux ferromagnétiques amorphes et nanocristallins', *Tech. Ing.*, no. D2150, 1997.
- [3] R. Lebourgeois, 'Ferrites doux pour l'électronique de puissance', *Tech. Ing.*, no. N3260, 2005.
- [4] F. C. Lee and Q. Li, 'High-Frequency Integrated Point-of-Load Converters: Overview', *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, no. 9, pp. 4127–4136, Sep. 2013.
- [5] R. Lebourgeois, 'Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles.', *Tech. Ing.*, no. E1760-v2, 2014.
- [6] Y. Liu and S. He, 'Development of low loss Mn–Zn ferrite working at frequency higher than 3 MHz', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 23, pp. 3318–3322, Dec. 2008.
- [7] R. Matz, D. Götsch, R. Karmazin, R. Männer, and B. Siessegger, 'Low temperature cofirable MnZn ferrite for power electronic applications', *J. Electroceramics*, vol. 22, no. 1–3, pp. 209–215, Sep. 2007.
- [8] Ferroxcube, 'Soft Ferrites And Accessories, Data Handbook'. 2013.
- [9] E. Brun, 'Etude et mise au point de composants magnétiques multicouches pour intégration en électronique de puissance', phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2014.
- [10] R. Lebourgeois, J. Ageron, J. C. Bremaud, G. Peyresoubes, and W. Rebernak, 'Radio-frequency core losses of spinel ferrites', presented at the Proceedings of Iter. Conf. on Ferrites 8.
- [11] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Les Ferrites: les propriétés physiques des oxydes ferrimagnétiques en relation avec leurs applications techniques*. Dunod, 1961.
- [12] H. Pascard, *Matériaux ferrimagnétiques*, Ed. 1998. Ecole Polytechnique, 1998.
- [13] W. H. Bragg, *Nature*, no. 95, p. 561, 1915.
- [14] S. Nishikawa, 'Proc. Tokyo Math.', *Phys Soc*, no. 8, pp. 199–209, 1915.
- [15] J. Lorimier, F. Bernard, O. Isnard, J. C. Niepce, and J. F. Bérrar, 'Anomalous Valence Contrast of Metal Transition in Nanocrystalline Ferrite', *Mater. Sci. Forum*, vol. 378–381, pp. 594–599, 2001.
- [16] J. Lorimier, F. Bernard, J.-C. Niepce, N. Guigue-Millot, O. Isnard, and J.-F. Bérrar, 'Mixed valences in nanometric ferrites investigated by resonant powder diffraction', *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, no. 2, pp. 301–307, Apr. 2003.
- [17] J. Ageron, 'Ferrites NiZnCu à basse temperature de frittage pour composants h-vhf intégrés', INP GRENOBLE, 1999.
- [18] A. Lucas, 'Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence', phdthesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2010.
- [19] H. A. Kramers, 'L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique', *Physica*, vol. 1, no. 1–6, pp. 182–192, 1934.
- [20] J. B. Goodenough, *Magnetism And The Chemical Bond*. John Wiley And Sons, 1963.
- [21] A. B. V. Groenou, J. A. Schulkes, and D. A. Annis, 'Magnetic Anisotropy of Some Nickel Zinc Ferrite Crystals', *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 1133–1134, Mar. 1967.
- [22] J. K. Galt, W. A. Yager, J. P. Remeika, and F. R. Merritt, 'Crystalline Magnetic Anisotropy in Zinc Manganese Ferrite', *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 470–470, Feb. 1951.
- [23] D. Stoppels, 'Relationship between magnetocrystalline anisotropy, including second-order contribution, and initial magnetic permeability for monocrystalline MnZn ferrous ferrite', *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 5, pp. 2789–2794, May 1980.
- [24] J.-H. Nam, W.-G. Hur, and J.-H. Oh, 'The effect of Mn substitution on the properties of NiCuZn ferrites', *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 4794–4796, Apr. 1997.
- [25] J. L. Snoek, 'Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s', *Physica*, vol. 14, no. 4, pp. 207–217, May 1948.
- [26] A. Globus, Université de Paris, 1963.

- [27] *Magnétisme. Tome 1, Fondements - Etienne Du Tremolet De Lacheisserie*. Collection Grenoble Sciences chez EDP sciences éditeur.
- [28] I. Mikami, 'Role of Induced Anisotropy in Magnetic Spectra of Cobalt-Substituted Nickel-Zinc Ferrites', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 5, p. 678, May 1973.
- [29] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism*, 2. ed., 1. publ. in paperback. Oxford: Oxford Univ. Press, 2009.
- [30] K. Kondo, T. Chiba, S. Yamada, and E. Otsuki, 'Analysis of power loss in Ni-Zn ferrites', *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 6229–6231, May 2000.
- [31] H. Su, H. Zhang, X. Tang, and Y. Jing, 'Influence of microstructure on permeability dispersion and power loss of NiZn ferrite', *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 093903, May 2008.
- [32] E. Otsuki and J. S. Kim, 'Analysis of power loss in Ni-Cu-Zn ferrites', in *Magnetics Conference, 2005. INTERMAG Asia 2005. Digests of the IEEE International*, 2005, pp. 1489–1490.
- [33] J. C. Slonczewski, 'Origin of magnetic anisotropy in cobalt-substituted magnetite', *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 6, p. 1341, 1958.
- [34] J. C. Slonczewski, 'Anisotropy and Magnetostriction in Magnetic Oxides', *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. S253, 1961.
- [35] P. J. Wojtowicz, 'The Nature of One-Ion Models of the Ferrimagnetic Anisotropy', in *Proceedings of the Seventh Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Springer, Boston, MA, 1962, pp. 1121–1122.
- [36] F. J. Schnettler and F. R. Monforte, 'Effect of Cobalt on the Relaxation Frequency of Nickel-Zinc Ferrite', *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 3, pp. 477–478, Mar. 1958.
- [37] J. G. M. De Lau and A. Broese Van Groenou, 'HIGH-FREQUENCY PROPERTIES OF Ni-Zn-Co FERRITES IN RELATION TO IRON CONTENT AND MICROSTRUCTURE', *J. Phys. Colloq.*, vol. 38, no. C1, pp. C1-17-C1-22, Apr. 1977.
- [38] W. Simonet, 'Stabilisations des parois de domaines magnétiques par anisotropie induite', *Phys Stat Sol A*, no. 22, pp. 231–238, 1974.
- [39] R. Lebourgeois, F. A. Le, and C. Rohart, 'Ferrite with low losses within 1MHz and 100 MHz and manufacturing process', FR2747228 (B1) Abstract of corresponding document: EP0800183 (A1), 17-Jul-1998.
- [40] T. Y. Byun, S. C. Byeon, K. Sun Hong, and C. K. Kim, 'Factors affecting initial permeability of Co-substituted Ni-Zn-Cu ferrites', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 35, no. 5, pp. 3445–3447, Sep. 1999.
- [41] A. Lucas, R. Lebourgeois, F. Mazaleyrat, and E. Laboure, 'Temperature dependence of spin resonance in cobalt substituted NiZnCu ferrites', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 182502, Nov. 2010.
- [42] T. T. Ahmed, I. Z. Rahman, and M. A. Rahman, 'Study on the properties of the copper substituted NiZn ferrites', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 153–154, pp. 797–803, Nov. 2004.
- [43] J. J. Shrotri *et al.*, 'Effect of Cu substitution on the magnetic and electrical properties of Ni-Zn ferrite synthesised by soft chemical method', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 59, no. 1, pp. 1–5, Apr. 1999.
- [44] R. Lebourgeois, J. Ageron, J. C. Bremaud, G. Peyresoubes, and J. P. Joulain, 'Ferrites with low losses', FR2795855 (B1) Abstract of corresponding document: EP1065676 (A1), 05-Oct-2001.
- [45] R. Lebourgeois and G. Peyresoubes, 'Ferrites a Faibles Pertes Et a Permeabilite Reglage Pour Applications Forte Puissance Et Large Bande En Radiofrequences (0.5-600 Mhz)', FR2841372 (A1), 03-Sep-2004.
- [46] R. Lebourgeois, M. Pate, and P. Thomas, 'Ferrite material with little loss and low sintering temperature, manufacturing method and magnetic compound comprising said ferrite material', FR2899579 (B1) Abstract of corresponding document: EP1842837 (A1), 04-Jul-2008.
- [47] R. Lebourgeois and A. Lucas, 'Materiau Ferrite a Faibles Pertes Pour Fonctionnement a Haute Frequence Et Dans Une Large Gamme De Temperature', FR2952752 (A1), 18-Nov-2011.

- [48] X. Tang, H. Zhang, H. Su, Z. Zhong, and F. Bai, 'Influence of Microstructure on the DC-Bias-Superposition Characteristics of NiZn Ferrites', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 10, pp. 4332–4335, Oct. 2011.
- [49] O. F. Caltun, L. Spinu, and A. Stancu, 'Magnetic properties of high frequency Ni-Zn ferrites doped with CuO', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, no. 4, pp. 2353–2355, Jul. 2001.
- [50] K. Kondo, T. Chiba, and S. Yamada, 'Effect of microstructure on magnetic properties of Ni-Zn ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 254–255, pp. 541–543, Jan. 2003.
- [51] X.-L. Tang, H. Su, and H.-W. Zhang, 'Tailoring the Microstructure of NiZn Ferrite for Power Field Applications', *Chin. Phys. Lett.*, vol. 29, no. 8, p. 087501, Aug. 2012.
- [52] J. Hanuszkiewicz, D. Holz, E. Eleftheriou, and V. Zaspalis, 'Materials processing issues influencing the frequency stability of the initial magnetic permeability of MnZn ferrites', *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, p. 103907, May 2008.
- [53] P. J. van der Zaag, P. J. van der Valk, and M. T. Rekveldt, 'A domain size effect in the magnetic hysteresis of NiZn-ferrites', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 19, pp. 2927–2929, Nov. 1996.
- [54] P. J. V. der Zaag, A. Noordermeer, and P. J. V. D. Valk, 'Sintered transformer or inductor core of NiZn ferrite material', US5871662 A, 16-Feb-1999.
- [55] T. Nakamura, 'Low-temperature sintering of Ni-Zn-Cu ferrite and its permeability spectra', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 168, no. 3, pp. 285–291, Apr. 1997.
- [56] C. A. Stergiou and V. Zaspalis, 'Analysis of the complex permeability of NiCuZn ferrites up to 1 GHz with regard to Cu content and sintering temperature', *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, Part A, pp. 357–366, Jan. 2014.
- [57] C. A. Stergiou and V. Zaspalis, 'Impact of Ferrite Shield Properties on the Low-Power Inductive Power Transfer', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 8, pp. 1–9, Aug. 2016.
- [58] K. Sun *et al.*, 'Contribution of magnetization mechanisms in nickel-zinc ferrites with different grain sizes and its temperature relationship', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 175, pp. 131–137, Jun. 2016.
- [59] A. Barba *et al.*, 'Study of NiZn Ferrite Complex Permeability - Effect of Relative Density and Microstructure', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 7, pp. 1314–1318, Jul. 2004.
- [60] C. Clausell, A. Barba, L. Nuño, and J. C. Jarque, 'Effect of average grain size and sintered relative density on the imaginary part -  $\mu''$  of the complex magnetic permeability of (Cu<sub>0.12</sub>Ni<sub>0.23</sub>Zn<sub>0.65</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system', *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 3, pp. 4256–4261, Feb. 2016.
- [61] K. Kawano, M. Hachiya, Y. Iijima, N. Sato, and Y. Mizuno, 'The grain size effect on the magnetic properties in NiZn ferrite and the quality factor of the inductor', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 16, pp. 2488–2493, Aug. 2009.
- [62] K. Kawano, M. Kotsugi, and T. Ohkochi, 'Microstructure effect on magnetization and domain structure in Ni<sub>0.49</sub>Zn<sub>0.49</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>1.90</sub>O<sub>x</sub> ferrite', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 361, pp. 57–60, Jun. 2014.
- [63] E. Du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme (Tome II) - Matériaux et Applications*, EDP Sciences. .
- [64] B. Ahmadi, K. Zehani, M. LoBue, V. Loyau, and F. Mazaleyrat, 'Temperature dependence of magnetic behaviour in very fine grained, spark plasma sintered NiCuZn ferrites', *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 07A510, Apr. 2012.
- [65] F. Fiorillo, C. Beatrice, M. Coisson, and L. Zhemchuzhna, 'Loss and Permeability Dependence on Temperature in Soft Ferrites', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, no. 10, pp. 4242–4245, Oct. 2009.
- [66] A. Lucas, R. Lebourgeois, F. Mazaleyrat, and E. Labouré, 'Temperature dependence of core loss in cobalt substituted Ni-Zn-Cu ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 6, pp. 735–739, Mar. 2011.
- [67] L. G. V. Uitert, 'High-Resistivity Nickel Ferrites—the Effect of Minor Additions of Manganese or Cobalt', *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 2, pp. 306–310, Feb. 1956.
- [68] J.-H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin, and J. H. Oh, 'The effect of Cu substitution on the electrical and magnetic properties of NiZn ferrites', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 31, no. 6, pp. 3985–3987, Nov. 1995.

- [69] O. F. Caltun, L. Spinu, A. Stancu, L. D. Thung, and W. Zhou, 'Study of the microstructure and of the permeability spectra of Ni-Zn-Cu ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242–245, Part 1, pp. 160–162, Apr. 2002.
- [70] D. Sakellari, V. Tsakaloudi, E. K. Polychroniadis, and V. Zaspalis, 'Microstructural Phenomena Controlling Losses in NiCuZn-Ferrites as Studied by Transmission Electron Microscopy', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 2, pp. 366–371, Feb. 2008.
- [71] K. O. Low and F. R. Sale, 'Electromagnetic properties of gel-derived NiCuZn ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 30–35, Apr. 2002.
- [72] K. O. Low and F. R. Sale, 'The development and analysis of property–composition diagrams on gel-derived stoichiometric NiCuZn ferrite', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 256, no. 1–3, pp. 221–226, Jan. 2003.
- [73] M. Qin, Q. Shuai, G. Wu, B. Zheng, Z. Wang, and H. Wu, 'Zinc ferrite composite material with controllable morphology and its applications', *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 224, pp. 125–138, Oct. 2017.
- [74] F. J.-M. Haussonne, D. Houviet, and J. Bernard, 'Céramiques pour composants électroniques', *Tech. Ing.*, no. E1820, 2012.
- [75] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, and P. Kishan, 'Magnetic properties of nickel–zinc ferrites prepared by the citrate precursor method', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 208, no. 1–2, pp. 13–19, Jan. 2000.
- [76] K. Zehani, 'Etude du ferrite NiZnCu nanostructuré produit par SPS: des propriétés physiques à la réalisation de composants monolithiques intégrés', phdthesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2011.
- [77] A. Hajalilou and S. A. Mazlan, 'A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties', *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 7, Jul. 2016.
- [78] X. Wu, S. Yan, W. Liu, Z. Feng, Y. Chen, and V. G. Harris, 'Influence of particle size on the magnetic spectrum of NiCuZn ferrites for electromagnetic shielding applications', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 1093–1096, Mar. 2016.
- [79] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, and R. G. Gupta, 'High-resistivity nickel–zinc ferrites by the citrate precursor method', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 271–276, Feb. 1999.
- [80] A. Verma and D. C. Dube, 'Processing of Nickel–Zinc Ferrites Via the Citrate Precursor Route for High-Frequency Applications', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 3, pp. 519–523, Mar. 2005.
- [81] S. Zahi, M. Hashim, and A. R. Daud, 'Preparation of Ni-Zn-Cu ferrite particles by sol-gel technique', *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 23, pp. 2803–2806, Oct. 2006.
- [82] S. Zahi, A. R. Daud, and M. Hashim, 'A comparative study of nickel–zinc ferrites by sol-gel route and solid-state reaction', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 2–3, pp. 452–456, Dec. 2007.
- [83] P. K. Roy and J. Bera, 'Characterization of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders synthesized by sol-gel auto-combustion method', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 197, no. 1–3, pp. 279–283, Feb. 2008.
- [84] A. M. Kumar, M. C. Varma, C. L. Dube, K. H. Rao, and S. C. Kashyap, 'Development of Ni-Zn nanoferrite core material with improved saturation magnetization and DC resistivity', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 14, pp. 1995–2000, Jul. 2008.
- [85] E. Oumezzine, S. Hcini, M. Baazaoui, E. K. Hlil, and M. Oumezzine, 'Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Zn<sub>0.6</sub> – xNi<sub>x</sub>Cu<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method', *Powder Technol.*, vol. 278, pp. 189–195, Jul. 2015.
- [86] D. R. S. Gangaswamy, M. C. Varma, S. Bharadwaj, K. S. Rao, and K. H. Rao, 'Comparison Study of Structural and Magnetic Properties of Magnesium-Substituted Nickel–Zinc Ferrites Synthesized by Solid-State and Sol-Gel Routes', *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, no. 12, pp. 3599–3606, Aug. 2015.
- [87] L. Sun, R. Zhang, Z. Wang, L. Ju, E. Cao, and Y. Zhang, 'Structural, dielectric and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared via sol-gel auto-combustion method', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 421, pp. 65–70, Jan. 2017.

- [88] S. Duguey, 'Étude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés', phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007.
- [89] T. T. Le, 'Étude du procédé de fabrication de noyaux ferrimagnétiques complexes par mise en forme isostatique: application aux transformateurs intercellulaires', Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2016.
- [90] T. T. Le, Z. Valdez-Nava, T. Lebey, and F. Mazaleyrat, 'Influence of cold isostatic pressing on the magnetic properties of Ni-Zn-Cu ferrite', *AIP Adv.*, vol. 8, no. 4, p. 047806, Apr. 2018.
- [91] R. Lebourgeois, E. Labouré, Y. Lembeye, and J.-P. Ferrieux, 'LTCC magnetic components for high density power converter', *AIP Adv.*, vol. 8, no. 4, p. 047901, Apr. 2018.
- [92] J. Gutiérrez-López *et al.*, 'Microstructure, magnetic and mechanical properties of Ni-Zn ferrites prepared by powder injection moulding', *Powder Technol.*, vol. 210, no. 1, pp. 29–35, Jun. 2011.
- [93] J. Gutierrez Lopez, 'Caracterización de ferritas Ni-Zn obtenidas mediante compactación uniaxial y moldeo por inyección de polvos', 2014.
- [94] A. Barba, C. Clausell, C. Felú, and M. Monzó, 'Sintering of  $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.50})\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrite', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 4, pp. 571–577, Apr. 2004.
- [95] A. Barba, C. Clausell, M. Monzó, and J. C. J. Fonfría, 'Ciclo térmico para la obtención de una ferrita de Ni-Zn:(I): diseño de la etapa de sinterización', *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 47, no. 1, pp. 13–23, 2008.
- [96] A. Barba, C. Clausell, M. Monzó, and J. C. J. Fonfría, 'Ciclo térmico para la obtención de una ferrita de Ni-Zn:(II) Influencia de la etapa de enfriamiento', *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 47, no. 2, pp. 101–104, 2008.
- [97] H. Su, X. Tang, H. Zhang, Z. Zhong, and J. Shen, 'Sintering dense NiZn ferrite by two-step sintering process', *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07A501, Mar. 2011.
- [98] X.-H. Wang *et al.*, 'Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO<sub>3</sub> and Ni-Cu-Zn Ferrite', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 438–443, Feb. 2006.
- [99] B. Yang and Z. Wang, 'The structure and magnetic properties of NiCuZn ferrites sintered via a two-step sintering process', *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, no. 3, pp. 840–847, Dec. 2016.
- [100] I.-W. Chen and X.-H. Wang, 'Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth', *Nature*, vol. 404, no. 6774, pp. 168–171, Mar. 2000.
- [101] A. Mercier, 'Contributions à l'étude et la réalisation de composants magnétiques monolithiques réalisés par PECS/SPS et à leurs applications en électronique de puissance', Paris-Saclay et ENS Cachan, 2016.
- [102] R. Valenzuela, T. Gaudisson, and S. Ammar, 'Severe reduction of Ni-Zn ferrites during consolidation by Spark Plasma Sintering (SPS)', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 400, pp. 311–314, Feb. 2016.
- [103] F. Mazaleyrat, K. Zehani, V. Loyau, and E. Labouré, 'Method for Producing a Monolithic Electromagnetic Component and Associated Monolithic Magnetic Component', WO2015028389 (A1), 05-Mar-2015.
- [104] T. Nakamura, 'Snoek's limit in high-frequency permeability of polycrystalline Ni-Zn, Mg-Zn, and Ni-Zn-Cu spinel ferrites', *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 1, pp. 348–353, Jul. 2000.
- [105] 'CCP14 Homepage - Tutorials and Examples - LMGP suite for Windows by Jean Laugier and Bernard Bochu - Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system'. [Online]. Available: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>. [Accessed: 13-Apr-2017].
- [106] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, 'Effective ionic radii in oxides and fluorides', *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, no. 5, pp. 925–946, May 1969.
- [107] M. Penchal Reddy *et al.*, 'Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of NiCuZn and MgCuZn ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 19, pp. 2819–2823, Oct. 2010.
- [108] S. R. Murthy, 'Low temperature sintering of NiCuZn ferrite and its electrical, magnetic and elastic properties', *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, no. 8, pp. 657–660, Apr. 2002.

- [109] H.-I. Hsiang and J.-L. Wu, 'Copper-rich phase segregation effects on the magnetic properties and DC-bias-superposition characteristic of NiCuZn ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 374, pp. 367–371, Jan. 2015.
- [110] H.-I. Hsiang, W.-C. Kuo, and C.-S. Hsi, 'Sintering and cooling atmosphere effects on the microstructure, magnetic properties and DC superposition behavior of NiCuZn ferrites', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 5, pp. 2123–2128, May 2017.
- [111] A. Barba, C. Clausell, J. C. Jarque, and M. Monzó, 'ZnO and CuO crystal precipitation in sintering Cu-doped Ni–Zn ferrites. I. Influence of dry relative density and cooling rate', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2119–2128, Oct. 2011.
- [112] A. Barba, C. Clausell, L. Nuño, and J. C. Jarque, 'ZnO and CuO crystal precipitation in sintering Cu-doped Ni–Zn ferrites. II. Influence of sintering temperature and sintering time', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 1, pp. 169–177, Jan. 2017.
- [113] M. Fujimoto, 'Inner Stress Induced by Cu Metal Precipitation at Grain Boundaries in Low-Temperature-Fired Ni–Zn–Cu Ferrite', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 11, pp. 2873–2878, 1994.
- [114] J. Mürbe and J. Töpfer, 'Ni–Cu–Zn Ferrites for Low Temperature Firing: I. Ferrite Composition and its Effect on Sintering Behavior and Permeability', *J. Electroceramics*, vol. 15, no. 3, pp. 215–221, Dec. 2005.
- [115] A. Globus and P. Duplex, 'Separation of susceptibility mechanisms for ferrites of low anisotropy', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 2, no. 3, pp. 441–445, Sep. 1966.
- [116] A. Globus, 'I.-Magnetization mechanisms some physical considerations about the domain wall size theory of magnetization mechanisms', *J. Phys. Colloq.*, vol. 38, no. C1, pp. C1–1, 1977.
- [117] M. Guyot, T. Merceron, V. Cagan, and A. Messekher, 'Mobility and/or damping of the domain wall', *Phys. Status Solidi A*, vol. 106, no. 2, pp. 595–612, Apr. 1988.
- [118] J. G. M. De Lau, 'Influence of chemical composition and microstructure on high-frequency properties of Ni–Zn–Co ferrites', Technological University Eindhoven., 1975.
- [119] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, 'The evolution of "sol-gel" chemistry as a technique for materials synthesis', *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [120] 'Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor'.
- [121] T. O. L. Sunde, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, 'Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films', in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds. Springer International Publishing, 2016, pp. 1–30.
- [122] S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 2005.
- [123] L. Dimesso, 'Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications', in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds. Springer International Publishing, 2016, pp. 1–22.
- [124] R. S. da Silva, M. I. B. Bernardi, and A. C. Hernandez, 'Synthesis of non-agglomerated Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders by a modified polymeric precursor method', *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 173–179, May 2007.
- [125] R. S. da Silva, A. C. Hernandez, and J.-C. M'Peko, 'Effect of pH-induced nanopowder deagglomeration on sintering, microstructure and dielectric properties of Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics', *Mater. Res.*, vol. 15, no. 4, pp. 522–529, Aug. 2012.
- [126] L.-W. Tai and P. A. Lessing, 'Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors', *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 02, pp. 502–510, 1992.
- [127] L.-W. Tai and P. A. Lessing, 'Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders', *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 511–519, Feb. 1992.
- [128] G. Charlot, *Les Réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions (7 éd.)*. 1983.

- [129] M. Joulié, E. Billy, R. Laucournet, and D. Meyer, 'Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes', *Hydrometallurgy*, vol. 169, no. Supplement C, pp. 426–432, May 2017.
- [130] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, 1963.
- [131] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. CRC Press, 2004.
- [132] B. R. Lakhmanan, 'Infrared Absorption spectrum of sodium citrate', *J. Indian Inst. Sci.*, vol. 39, no. 1, p. 27, 1957.
- [133] K. Krishnan and R. S. Krishnan, 'Raman and infrared spectra of ethylene glycol', *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, vol. 64, no. 2, p. 111, Aug. 1966.
- [134] P. Buckley and P. Gugière, 'Infrared studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol', *Can. J. Chem.*, vol. 45, p. 397, 1967.
- [135] S. M. Tsimbler, L. L. Shevchenko, and V. V. Grigor'eva, 'The IR absorption spectra of the tartrate and citrate complexes of nickel, cobalt, and iron', *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 11, no. 3, pp. 1096–1101, 1972.
- [136] J.-D. Tsay, T.-T. Fang, T. A. Gubiotti, and J. Y. Ying, 'Evolution of the formation of barium titanate in the citrate process: the effect of the pH and the molar ratio of barium ion and citric acid', *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 14, pp. 3721–3727, Jul. 1998.
- [137] J. D. . Fernandes *et al.*, 'Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO<sub>3</sub> perovskite via Pechini method', *Mater. Lett.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 122–125, Mar. 2002.
- [138] T. J. Strathmann and S. C. B. Myneni, 'Speciation of aqueous Ni(II)-carboxylate and Ni(II)-fulvic acid solutions: Combined ATR-FTIR and XAFS analysis 1 1Associate editor: G. Sposito', *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, no. 17, pp. 3441–3458, Sep. 2004.
- [139] K. Nakamoto, 'Applications in Coordination Chemistry', in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 1–273.
- [140] C.-Y. Zhang, X.-Q. Shen, J.-X. Zhou, M.-X. Jing, and K. Cao, 'Preparation of spinel ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fibres by organic gel-thermal decomposition process', *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 95–100, Apr. 2007.
- [141] V. Kassabova-Zhetcheva, 'Characterization of the citrate precursor, used for synthesis of nanosized Mg-Zn ferrites', *Open Chem.*, vol. 7, no. 3, Jan. 2009.
- [142] M. Stefanescu, M. Stoia, C. Caizer, and O. Stefanescu, 'Preparation of x(Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/(100 - x)SiO<sub>2</sub> nanocomposite powders by a modified sol-gel method', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 342–348, Jan. 2009.
- [143] K. Bhattacharjee, C. K. Ghosh, M. K. Mitra, G. C. Das, S. Mukherjee, and K. K. Chattopadhyay, 'Novel synthesis of Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) nanoparticles and their dielectric properties', *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 739–750, Feb. 2011.
- [144] L. Predoana, A. Jitianu, M. Voicescu, N. G. Apostol, and M. Zaharescu, 'Study of formation of LiCoO<sub>2</sub> using a modified Pechini aqueous sol-gel process', *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 406–418, May 2015.
- [145] V. A. Suárez-Toriello, C. E. Santolalla-Vargas, J. A. de los Reyes, A. Vázquez-Zavala, M. Vrinat, and C. Geantet, 'Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts', *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 404–405, pp. 36–46, Aug. 2015.
- [146] G. B. Deacon and R. J. Phillips, 'Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination', *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 227–250, 1980.
- [147] J. Tsay and T. Fang, 'Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-Decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1409–1415, Jun. 1999.
- [148] M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló, and F. Díaz, 'Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd and Yb)', *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 79–88, Feb. 2007.
- [149] M. Srivastava, S. Chaubey, and A. K. Ojha, 'Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 1, pp. 174–180, Nov. 2009.



- [150] A. S. Teja and P.-Y. Koh, 'Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles', *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 22–45, Mar. 2009.
- [151] R. A. Borzi *et al.*, 'Effect of ion doping on CuO magnetism', *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 4870–4872, May 2000.
- [152] M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, and G. R. Blake, 'Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and Neel temperature', *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 1061–1068, Oct. 2015.
- [153] J. L. Pierre and I. Gautier-Luneau, 'Iron and citric acid: A fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance', *Biometals*, vol. 13, no. 1, pp. 91–96, Mar. 2000.
- [154] I. Gautier-Luneau *et al.*, 'New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators', *Chem. – Eur. J.*, vol. 11, no. 7, pp. 2207–2219, Mar. 2005.
- [155] W.-J. Lee and T.-T. Fang, 'The effect of the molar ratio of cations and citric acid on the synthesis of barium ferrite using a citrate process', *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 17, pp. 4349–4354, Sep. 1995.
- [156] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, and A. Rousset, 'Powder synthesis of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via a polymerization route', *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 12, pp. 2083–2101, Oct. 2001.
- [157] D. Stoppels, 'Developments in soft magnetic power ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 160, pp. 323–328, 1996.
- [158] F. Fiorillo and C. Beatrice, 'A comprehensive approach to broadband characterization of soft ferrites', *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.*, vol. 48, no. 2,3, pp. 283–294, Jun. 2015.
- [159] F. Fiorillo, M. Coisson, C. Beatrice, and M. Pasquale, 'Permeability and losses in ferrites from dc to the microwave regime', *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07A517, Apr. 2009.
- [160] F. Fiorillo, E. Ferrara, M. Coisson, C. Beatrice, and N. Banu, 'Magnetic properties of soft ferrites and amorphous ribbons up to radiofrequencies', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 9–12, pp. 1497–1504, May 2010.
- [161] C. Beatrice, V. Tsakaloudi, S. Dobák, V. Zaspalis, and F. Fiorillo, 'Magnetic losses versus sintering treatment in Mn-Zn ferrites', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 429, pp. 129–137, May 2017.
- [162] J.-L. Mattei, E. Le Guen, A. Chevalier, and A.-C. Tarot, 'Experimental determination of magnetocrystalline anisotropy constants and saturation magnetostriction constants of NiZn and NiZnCo ferrites intended to be used for antennas miniaturization', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 374, pp. 762–768, Jan. 2015.
- [163] K. El-Sayed, M. B. Mohamed, S. Hamdy, and S. S. Ata-Allah, 'Effect of synthesis methods with different annealing temperatures on micro structure, cations distribution and magnetic properties of nano-nickel ferrite', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 423, no. Supplement C, pp. 291–300, Feb. 2017.
- [164] L. Weil, F. Bertaut, and L. Bochirol, 'Propriétés magnétiques et structure de la phase quadratique du ferrite de cuivre', *J Phys Radium*, vol. 11, no. 5, pp. 208–212, 1950.
- [165] E. F. Bertaut, 'Sur quelques progrès récents dans la cristallographie des spinelles, en particulier des ferrites', *J. Phys. Radium*, vol. 12, no. 3, pp. 252–255, 1951.
- [166] L. Liu, Y. Yan, K. D. Ngo, and G.-Q. Lu, 'NiCuZn ferrite cores by gelcasting: Processing and properties', in *Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2016 IEEE*, 2016, pp. 1–5.
- [167] 'ferrite\_ni-zn\_material\_characteristics\_en.pdf', *TDK - Datasheet Ferrite Ni-Zn*. [Online]. Available: [https://product.tdk.com/info/en/catalog/datasheets/ferrite\\_ni-zn\\_material\\_characteristics\\_en.pdf](https://product.tdk.com/info/en/catalog/datasheets/ferrite_ni-zn_material_characteristics_en.pdf). [Accessed: 11-Oct-2017].
- [168] G. Frajer *et al.*, 'Dimensioning and shaping of inductors for power converters', *EPE J.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–8, Oct. 2017.
- [169] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996.

- [170] P. Scherrer, 'Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen', *Nachr Ges Wiss Gött*, vol. 2, pp. 96–100, 1918.
- [171] 'Granulomètre Malvern Mastersizer 2000'. [Online]. Available: <http://www.malvern.com/fr/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000/>. [Accessed: 13-Apr-2017].
- [172] 'SETSYS Evolution TMA - SETARAM Instrumentation'. [Online]. Available: <http://www.setaram.fr/setaram-products/analyse-thermique/analyse-thermomecanique-tma-dilatometrie/setsys-evolution-tma-2/>. [Accessed: 13-Apr-2017].
- [173] 'STA 449 F1 Jupiter® - Netzsch Analyses & Tests'. [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/produits-solutions/analyse-thermique-simultanee/sta-449-f1-jupiter/>. [Accessed: 13-Apr-2017].
- [174] 'Bruker: VERTEX 70/70v - Vue d'ensemble', *Bruker.com*. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/fr/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-research-spectrometers/vertex-series/vertex-7070v/overview.html>. [Accessed: 13-Apr-2017].
- [175] H. Mayot, 'Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques R-Co-B et R-Fe-B (R: élément de terres rares)', Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [176] B. V. Neamțu, 'Matériaux compacts magnétiques doux obtenus à l'état nanocristallin à partir de poudres d'alliages Ni-Fe-X issues de mécanosynthèse', Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2010.
- [177] M. Mu, F. C. Lee, Q. Li, D. Gilham, and K. D. Ngo, 'A high frequency core loss measurement method for arbitrary excitations', in *Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), 2011 Twenty-Sixth Annual IEEE*, 2011, pp. 157–162.
- [178] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Third Edition*, 3 edition. Boca Raton: CRC Press, 2015.

## NOMENCLATURE

---

### Liste des acronymes utilisés

- AC : Acide Citrique
- $\emptyset$  moyen estimé : diamètre moyen des grains estimé
- DRX : Diffraction des Rayons X
- $d_{th}$  : densité théorique
- DW : parois de domaine magnétique (Domain Walls en anglais)
- EG : Ethylène Glycol
- ICP : Inductive Coupled Plasma
- IR : InfraRouge
- LLG : Landau Lifshitz Gilbert
- LTCC : Low Temperature Co-firing Ceramics
- M : cations métalliques
- MEB : Microscope Electronique à Balayage
- NiZn : des ferrites de type  $Ni_xZn_yFe_{2-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x+y=1$
- NiZnCu : des ferrites de type  $Ni_xZn_yCu_zFe_{2-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x+y+z=1$
- NiZnCuCo : des ferrites de type  $Ni_xZn_yCu_zCo_aFe_{2-\delta}O_{4-\gamma}$  avec  $x+y+z+a=1$
- PIM : Powder Injection Moulding
- PVA : Poly(Acétate de Vinyle) (PolyVinyl Acetate en anglais)
- SP : rotation des SPins
- SPS : Spark Plasma Sintering
- $T_f$  : température de frittage

# ANNEXES

## TABLE DES MATIERES

A.	Caractérisations et Méthodes expérimentales .....	212
A.1	Caractérisations physico-chimiques et structurales .....	212
A.1.1	Diffraction des rayons X.....	212
A.1.2	Diffraction des rayons X en température.....	213
A.1.3	Granulométrie.....	214
A.1.4	Surface spécifique BET .....	214
A.1.5	Densité.....	214
A.1.6	Dilatométrie .....	214
A.1.7	Microstructure – Analyse MEB + EDX .....	215
A.1.8	DSC/ATG.....	215
A.1.9	Spectroscopie infrarouge (IR) .....	216
A.1.10	Analyse Thermo-magnétique .....	216
A.1.11	Analyse ICP.....	217
A.2	Caractérisations Magnétiques .....	218
A.2.1	Aimantation.....	218
A.2.2	Perméabilité complexe .....	219
A.2.3	Champ coercitif.....	220
A.2.4	Détermination des pertes magnétiques à hautes fréquences .....	221
B.	Paramètres des procédés de broyage en bol de broyage en acier ou en zircon pour comparer les effets de compositions.....	225
C.	Etudes expérimentales de certains paramètres de procédé de la méthode pechini.....	227
C.1	Quantité d'eau .....	227
C.2	Temps de reflux.....	228
C.3	Volume calciné .....	230
D.	Modèle mathématique de pertes [26], [28], [174] .....	234
D.1	Modèle de Rayleigh .....	234
D.1.1	Equations .....	234
D.1.2	Modèle microscopique .....	235
D.2	Equation Landau Lifshitz Gilbert (LLG).....	236
D.2.1	Précession gyroscopique.....	236
D.2.2	Précession forcée avec amortissement : forme linéarisée de l'équation LLG .....	237
D.3	Modèle de déplacement balistique des parois en régime dynamique .....	238
E.	Liste des publications .....	240

## A. CARACTERISATIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

### A.1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CIMIQUES ET STRUCTURALES

#### A.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour suivre les phases formées lors des différents traitements thermiques et cycles de frittage. Les diffractogrammes ont été réalisés sur le diffractomètre Siemens D5000 en réflexion de l'Institut Néel à Grenoble. Le diffractomètre utilise les radiations Co  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,792850 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes ont été mesurés sur l'intervalle angulaire  $2\theta = 20-80^\circ$  pour tous les échantillons.

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau de rayons X, chacun des atomes le constituant diffuse, c'est-à-dire qu'il est la source d'une onde plane de faible amplitude se propageant dans toutes les directions. Ces ondes vont interférer entre elles et produisent des rayons X diffractés dans des directions déterminées par le réseau cristallin. Ainsi, des interférences constructives seront observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg (A1.1) [169]:

$$n\lambda = 2.d_{hkl} . \sin \theta \quad (\text{A1.1})$$

Avec :

- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- $d$  : distance entre deux plans réticulaires,
- $\theta$  : angle d'incidence des rayons X,
- $n$  : multiplicité du plan hkl.

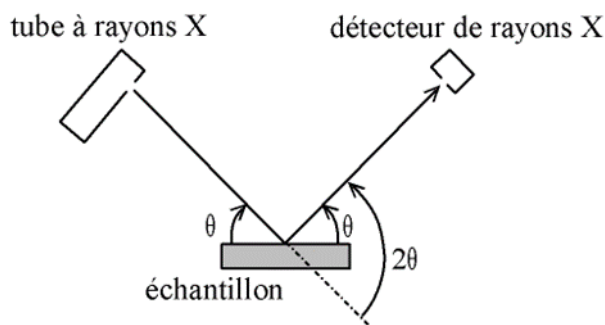


Figure A.1 – Représentation schématique du montage du diffractomètre  $\theta/2\theta$  en mode réflexion

Pour connaître les phases en présence, les diffractogrammes sont analysés grâce au logiciel EVA et à la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), Tableau A.1.

Tableau A.1 – Exemple de cartes JCPDS utilisées pour identifier les phases

Phase	N°carte JCPDS	Phase	N°carte JCPDS
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	00-010-0325 (I)	CuO	00-045-0937 (*)
Ni <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	00-052-0279 (I) ou 00-052-0277 (N)	ZnO	00-036-1451 (*)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hématite)	00-033-0664 (*)	NiO	00-047-1049 (*)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (magnétite)	00-019-0629 (*)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	00-042-1467 (*)

Les diffractogrammes permettent aussi de définir la taille moyenne des cristallites et le paramètre de maille. La taille moyenne des cristallites est reliée à la largeur à mi-hauteur du pic selon la formule de Scherrer (A1.2) [170] :

$$\beta = \frac{k * \lambda}{d * \cos \theta} \rightarrow d = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \theta}$$

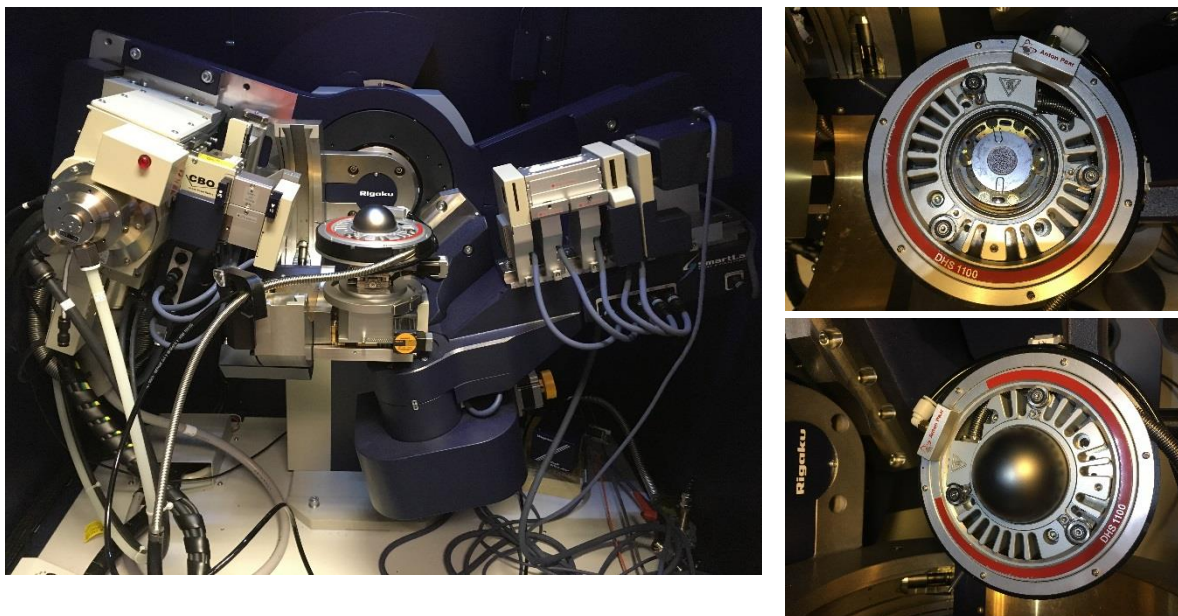
Avec :

- $k = 0,9$  pour les poudres
- $\langle \lambda \rangle =$  longueur d'onde -  $\text{Co} = 0,179026 \text{ nm}$  (A1.2)
- $\theta =$  angle de mesure en radian =  $(2\theta * \pi) / (2 * 180)$
- $\beta =$  largeur du pic à mi-hauteur en radian =  $(((2\theta + x) - (2\theta - x)) * \pi) / 180$
- $d =$  diamètre des cristallites en nm

Le paramètre de maille est calculé par affinement des moindres carrés grâce au logiciel CelRef [105] où les pics sont indexés manuellement puis le paramètre de maille et le décalage du zéro sont ajustés.

### A.1.2 Diffraction des rayons X en température

Le principe de la mesure est exactement le même que celui décrit dans la partie A.1.1. Cet appareil présente l'avantage de pouvoir appliquer un cycle thermique et de suivre l'évolution de la phase en fonction de ce cycle. La Figure A.2 montre le montage utilisé. Le dôme en graphite permet de garantir la température souhaitée et laisse passer les rayons X pour faire la mesure.



*Figure A.2 – Appareil de DRX utilisé pour les analyses de DRX en température*

Les diffractogrammes ont été réalisés sur le diffractomètre Rigaku en réflexion co-appartenant à l'Institut Néel et l'INAC à Grenoble. Le diffractomètre utilise une anode tournante en Cu avec la radiation  $K_{\alpha 1}$  avec la longueur d'onde  $\lambda = 1,548 \text{ \AA}$ . Les mesures sont réalisées en géométrie Bragg-Brentano sur l'intervalle angulaire  $2\theta = 25 - 65^\circ$  avec une vitesse de scan de  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  et un filtre en nickel pour tous les échantillons.

### A.1.3 Granulométrie

La distribution granulométrique des poudres est déterminée par granulométrie laser à l'aide d'un équipement Malvern Mastersizer 2000 [171]. La mesure de granulométrie s'effectue en voie liquide dans l'éthanol avec au préalable deux minutes d'ultrasons pour assurer la dispersion des particules. La mesure est reproduite 6 fois afin d'avoir des résultats plus fiables. Cela permet d'estimer la reproductibilité des résultats et d'éliminer une éventuelle mesure aberrante. L'indice de réfraction, choisi d'après le catalogue du fournisseur, vaut 2,420.

Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau laser cela crée des zones d'extinction et de diffusion. La variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de mesure permet de déterminer la taille des particules selon la théorie de Mie. La principale limite de cette technique est que les poudres sont supposées sphériques.

### A.1.4 Surface spécifique BET

La surface spécifique des poudres est déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) à l'aide d'un équipement Beckman Coulter SA 3100 Surface Area Analyzer. Les échantillons de poudres sont pesés à l'aide d'une balance de précision  $10^{-4}$  g. Les poudres subissent un dégazage préliminaire à 300°C pendant environ 240 min. Les isothermes d'adsorption de diazotes sont réalisés à 77 K (azote liquide). Les isothermes relient la quantité de diazotes adsorbée à la pression relative d'équilibre. La valeur de surface spécifique des poudres est déduite de ces isothermes.

### A.1.5 Densité

La densité volumique apparente des échantillons massifs est déterminée par la méthode d'Archimède. La mesure s'effectue dans l'éthanol dont la masse volumique est déterminée avec les mesures des masses sèches ( $m_{s\_quartz}$ ) et immergées ( $m_{i\_quartz}$ ) du quartz (dense à 100%). L'échantillon est pesé pour déterminer sa masse sèche ( $m_s$ ) puis il est mis dans un dessiccateur pompé sous vide. L'échantillon est immergé dans l'éthanol et les masses immergées ( $m_i$ ) et humides ( $m_h$ ) sont mesurées. La masse volumique de l'éthanol et la densité sont déterminées d'après les formules (A1.3) :

$$\rho_{\text{éthanol}} = d_{\text{éthanol}} * \frac{m_{s\_quartz} - m_{i\_quartz}}{m_{s\_quartz}} \rightarrow d = \frac{m_s * \rho_{\text{éthanol}}}{m_h - m_i} \quad (\text{A1.3})$$

Ces mesures nous permettent aussi d'avoir une idée de la répartition des porosités ouverte ou fermée (A1.4).

$$P_{\text{ouverte}} = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \text{ et } P_{\text{fermée}} = 1 - P_{\text{ouverte}} \quad (\text{A1.4})$$

### A.1.6 Dilatométrie

Le frittage des échantillons mis en forme par pressage uniaxial est suivi sur un dilatomètre vertical (Setaram Setsys Evolution TMA) [172]. Une pastille de 8mm de diamètre initial compressée à



150MPa est placée entre deux plaques d'alumine. La variation de la hauteur de la pastille est mesurée par le déplacement d'un palpeur en alumine appliquant une charge d'environ 5 cN sur l'échantillon. Un flux d'air de 40 mL.min<sup>-1</sup> est maintenu durant la totalité du cycle thermique. Une correction est apportée afin de retirer la contribution de la dilatation de l'alumine pour obtenir les variations de l'échantillon uniquement.

Les courbes obtenues permettent de connaître l'évolution du retrait en fonction de la température ou du temps. La vitesse de retrait en fonction de la température ou du temps est obtenue en dérivant le retrait en fonction du temps.

#### **A.1.7 Microstructure – Analyse MEB + EDX**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) nous a permis de regarder les microstructures obtenues après frittage sur le dessus des pastilles ou sur des fractométries ou sur la morphologie des poudres issues de la synthèse chimique. Nous avons aussi réalisé des analyses EDX (microanalyse X à dispersion d'énergie) afin de caractériser la composition de certaines phases ou pour définir l'emplacement de certains atomes. Nous avons utilisé trois microscopes électroniques à balayage : le ZEISS Ultra + (à l'Institut Néel du CNRS, Grenoble), le XL30, produit par Phillips Oxford Instruments et le LEO 1530 FEG SEM (au CEA Grenoble).

Le principe de fonctionnement d'un MEB est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement du même faisceau d'électrons sur un écran cathodique sur lequel l'image va se former. Suite au bombardement de l'échantillon, les électrons secondaires (passage d'un électron près d'un atome pouvant entraîner l'ionisation de l'atome) ou rétrodiffusés (collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon) sont détectés. Ils sont ensuite amplifiés et interprétés pour reconstruire une image. La brillance du moniteur est modulée par le courant provenant des détecteurs spécifiques. Le choix du détecteur est important suivant la nature de l'analyse voulue. Les détecteurs d'électrons secondaires (In lens, SE) permettent d'observer les effets topographiques et les détecteurs d'électrons rétrodiffusés (ASB, ESB) de distinguer les contrastes chimiques.

L'interaction des électrons incidents avec l'échantillon génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de cœur de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier (attribuer chaque photon détecté à un élément) et compter les photons en fonction de leur énergie (analyse semi-quantitative).

#### **A.1.8 DSC/ATG**

Pour comprendre les différentes étapes/réactions se produisant lors de la calcination du gel issu de la synthèse chimique, nous avons réalisé des analyses couplées ATG/DSC. L'appareil utilisé est Jupiter de Netzsch [173] avec une canne permettant la mesure couplée ATG/DSC. L'étude a été effectuée pour des températures allant de 30 à 700°C. La vitesse de chauffage était de 5°C.min<sup>-1</sup> sous air.

L'ATG (Analyse Thermogravimétrique) permet de suivre l'évolution de la perte de masse en fonction du temps et de la température. La DSC (Analyse différentielle calorimétrie) consiste à mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon dans un creuset en alumine et un

creuset vide en alumine de référence pendant le cycle thermique. La variation de flux peut être endothermique (transition de phase par exemple) ou exothermique (combustion, réaction chimique).

### A.1.9 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge a été mise en œuvre pour identifier les liaisons chimiques obtenues durant les différentes étapes de la synthèse par voie Pechini. L'appareil utilisé est le vertex 70 de Bruker [174]. Les échantillons étaient aussi bien liquide, gel que solide. Les spectres de transmittance ont été mesurés entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $500\text{cm}^{-1}$ .

La spectroscopie IR repose sur l'interaction lumière-matière. Lors de la mesure un faisceau infrarouge traverse l'échantillon. L'analyse de la lumière transmise par le monochromateur permet de définir la quantité d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde. Il est alors possible de trouver dans la littérature les corrélations entre structures moléculaires et nombre d'onde et d'en déduire des informations sur la structure moléculaire de nos échantillons.

### A.1.10 Analyse Thermo-magnétique

L'analyse thermo-magnétique permet de détecter toute transition à caractère magnétique mettant en jeu une aimantation macroscopique. Nous avons utilisé une balance thermomagnétique de type Faraday pour déterminer la température de Curie et éventuellement la pureté des poudres (unicité de la phase magnétique par exemple). L'échantillon est préalablement réduit sous forme de poudre et scellé dans une ampoule de quartz sous vide.

La Figure A.3 est un schéma de principe de la manipulation.

L'échantillon, s'il présente un moment magnétique, est soumis à une force magnétique  $F$  créée par le gradient de champ de l'aimant  $\Delta H$  sur l'échantillon tel que (A1.5):

$$F = \mu_0 M \Delta H \quad (\text{A1.5})$$

Avec :

$F$  la force magnétique

$\mu_0$  : la perméabilité du vide

$M$  : l'aimantation macroscopique du composé

$\Delta H$  : le gradient de champ magnétique

Cette balance mesure l'amplitude du déplacement de la tige en fonction de la température. Le signal récupéré (amplitude de déplacement de la tige) est proportionnel à l'aimantation. Lorsqu'il y a un point d'inflexion cela indique une transition magnétique pour une phase.

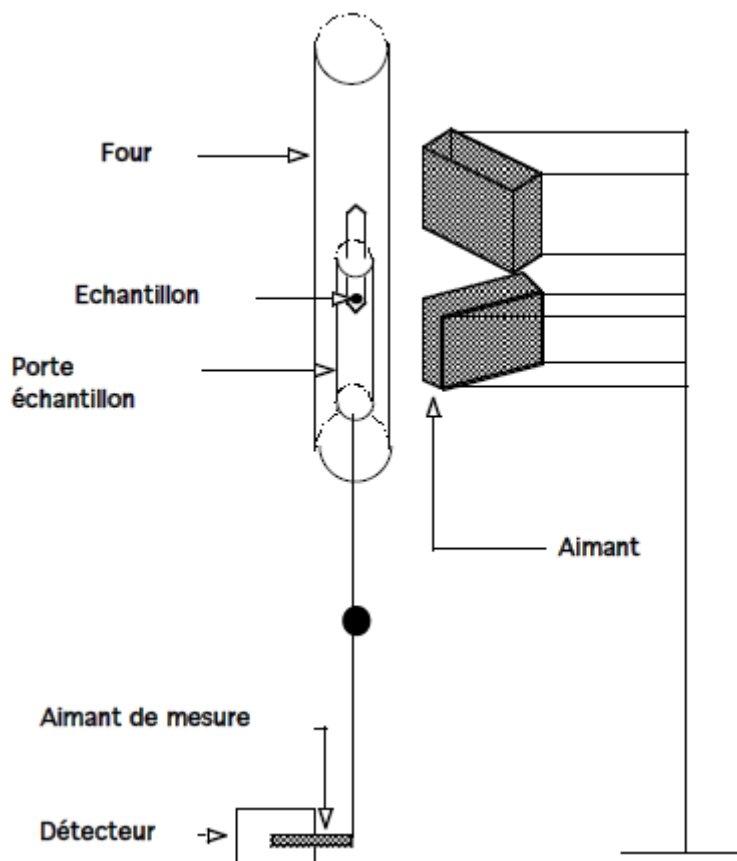


Figure A.3 – Schéma de principe de l'appareil permettant l'analyse thermo-magnétique (figures issues de [175])

#### A.1.11 Analyse ICP

Nous avons souhaité vérifier les compositions réalisées. Les concentrations sont mesurées sur l'ICP OES (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) présent au CEA. Au préalable, les échantillons sont mis en solution à l'aide d'un micro-onde digesteur. Cet appareil permet de monter en pression et en température pour dissoudre les échantillons en quelques heures en solution acide (7,5mL de  $\text{HNO}_3$  4M + 7,5mL d' $\text{HCl}$  4M). Ensuite, les échantillons sont dilués pour être compatibles avec la gamme d'étalonnage de l'ICP. Pour vérifier notre protocole, certains échantillons ont été confrontés à une mesure dans un laboratoire extérieur spécialisé en analyses. Cet appareil permet les analyses élémentaires de métaux en solution par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une flamme, extrêmement chaude, d'argon,  $\sim 8000^\circ\text{C}$ . Les électrons des atomes ionisés vont lors de leur relaxation vers l'état fondamental, émettre un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un réseau polychromateur. La Figure A.4 présente un schéma de principe simplifié.

Cet appareil permet de faire une analyse qualitative et quantitative des ions présents dans le milieu. Sa limite de détection quantitative basse est de 0,1ppm ; en dessous il est capable de détecter les espèces mais leur quantification est imprécise.

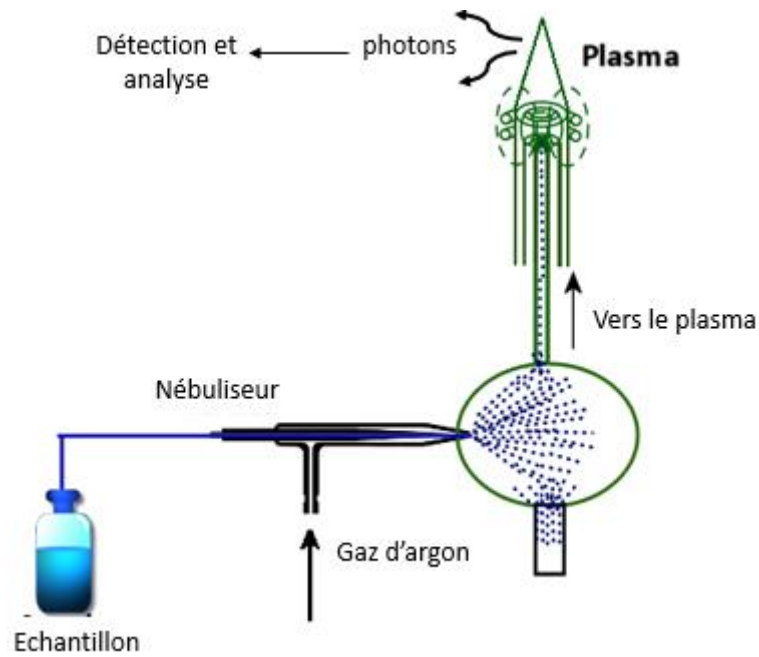


Figure A.4 – Schéma de principe de l'ICP-OES

## A.2 CARACTERISATIONS MAGNETIQUES

### A.2.1 Aimantation

Les mesures d'aimantation sont réalisées sur un magnétomètre à extraction axiale BS1 de l'Institut Néel. Cet appareil permet de faire des mesures d'aimantation de + ou - 7T pour une gamme de températures comprises entre 200 à 800K. Les mesures sont effectuées aussi bien sur la poudre que sur le matériau fritté (dans un porte échantillon en cuivre) à 293K entre 0 et 7T. Elles permettent de déterminer les aimantations spontanées des matériaux donnant une information sur l'avancement de la formation de la phase. Les aimantations spontanées sont déterminées à partir de l'extrapolation en champ nul de la partie linéaire de la courbe d'aimantation (pour des champs magnétiques supérieurs à 2 T).

Un schéma de l'appareil est présenté à la Figure A.5. Une bobine supraconductrice permet de générer le champ magnétique auquel l'échantillon sera soumis. La mesure de la tension dans une résistance de shunt connue permet de déterminer le courant dans la bobine et donc le champ magnétique. L'aimantation est déterminée par la variation de flux engendrée lors du déplacement de l'échantillon. Quand les conditions de température et de champ magnétique sont atteintes pour la mesure, l'échantillon est déplacé entre les centres de deux bobines de détection dans un champ homogène. Ce déplacement crée une variation de flux induisant une force électromotrice  $e = -d\Phi/dt$  aux bornes des bobines de détection. La variation du flux intégrée sur le déplacement de l'échantillon est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. La sensibilité du magnétomètre est typiquement de  $10^{-7} \text{A.m}^2$ . Dans le cas de BS1, la température est réglée par un four résistif et régulée par un régulateur commercial [176].

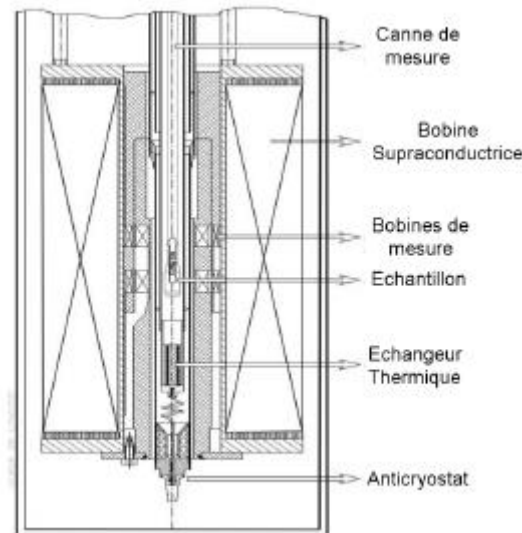


Figure A.5 – Schéma de principe du magnétomètre à extraction BS1 (Institut Néel-Grenoble) (figure issue de [176])

### A.2.2 Perméabilité complexe

Les spectres de perméabilité complexe sont déduits de mesures d'impédance à l'aide d'un analyseur d'impédance Agilent 4294A installé au G2Elab. Les échantillons toriques sont caractérisés dans une cellule de mesure coaxiale (Keysight 16454A Magnetic Material Test Fixture) pour des fréquences comprises entre 20Hz et 120MHz. Après une procédure de calibration de l'appareil et des borniers, les mesures d'impédance en module  $Z$  et en phase  $\theta$  sont effectuées entre 10kHz et 100MHz. Le module et la phase sont reliés par la formule (A2.1)

$$Z(f) = M(f) e^{-\frac{i\theta(f)\pi}{180}} \quad (\text{A2.1})$$

La valeur de perméabilité complexe s'en déduit selon (A2.2)

$$\mu^* = \frac{2\pi * Z(M)}{i * 2\pi f * \mu_0 * H * \ln \frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}}} + 1 \quad (\text{A2.2})$$

avec  $\phi_{ext}$  : le diamètre extérieur et  $\phi_{int}$  : le diamètre intérieur

Il suffit ensuite d'identifier les parties réelle (A2.3) et imaginaire (A2.4) de la perméabilité complexe,

$$\mu' = Re(\mu^*) \quad (\text{A2.3})$$

$$\mu'' = Im(\mu^*) \quad (\text{A2.4})$$

A partir des courbes de perméabilité, nous pouvons également tracer le facteur de pertes magnétiques qui est égal à (A2.5) :

$$\frac{\tan \delta_m}{\mu'} = \frac{\mu''}{\mu'} = \frac{\mu''}{\mu'^2} \quad (\text{A2.5})$$

### A.2.3 Champ coercitif

Pour déterminer la valeur du champ coercitif sur les ferrites, il faut mesurer le cycle d'hystérésis à basses fréquences pour être dans un état quasi stationnaire (0,5Hz dans notre cas). La méthode la plus simple consiste en une mesure fluxmétrique de l'induction et du champ d'excitation moyens. Le tore est bobiné avec un nombre déterminé de spires  $N_p$  au primaire et  $N_s$  au secondaire. Il est intégré au circuit électrique selon la Figure A.6.

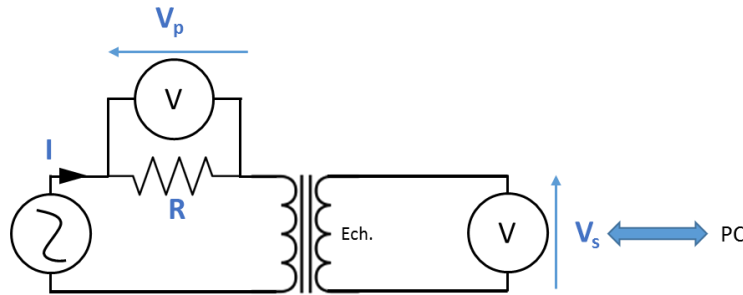


Figure A.6 - Schéma du circuit électrique de mesure du cycle d'hystérésis basses fréquences

Il s'agit de mesurer :

- la tension aux bornes d'une résistance (dont la valeur est connue) au primaire, grâce à un voltmètre, pour déterminer le courant au primaire ( $I=V_p/R$ ). Cette mesure permet de déterminer le champ magnétique  $H$  d'après le théorème d'Ampère (A2.6):

$$H = \frac{N_p * I}{l_m} \text{ avec } l_m = \pi \frac{\phi_{ext} + \phi_{int}}{2} \quad (\text{A2.6})$$

Le champ d'excitation varie en  $1/\phi$  entre  $\phi_{ext}$  et  $\phi_{int}$  et seule la valeur au périmètre moyen du circuit magnétique est considérée. Les échantillons toriques présentent une géométrie avec un rapport  $\phi_{ext}/\phi_{int}$  de 1,73 pour limiter cette variation (cas idéal 1,1-1,2).

- la tension au secondaire pour déterminer l'induction magnétique  $B$  d'après la loi de Faraday (A2.7) :

$$B = \frac{1}{N_s * S} \int V_s dt \text{ avec } S = \frac{\phi_{ext} - \phi_{int}}{2} * H \quad (\text{A2.7})$$

Avec ces mesures, nous pouvons reconstruire le cycle d'hystérésis obtenu. Le champ coercitif est la valeur à laquelle l'induction magnétique devient nulle (cf. Figure A.7).

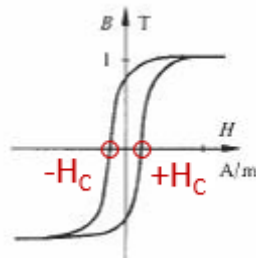


Figure A.7 - Détermination de la valeur de  $H_c$

### A.2.4 Détermination des pertes magnétiques à hautes fréquences

Les pertes magnétiques à une fréquence et une induction fixées sont données par l'aire du cycle d'hystérésis mesurée dans ces conditions. La mesure s'effectue de la même manière que précédemment (fluxmétrique). Les équipements permettent de faire des mesures de pertes jusqu'à 10MHz sur une large plage d'induction. Les mesures sont réalisées avec un oscilloscope R&S RT01024 à échantillonnage simultané (10 GSa.s<sup>-1</sup>). Le schéma de principe du circuit électrique et des points de mesure est présenté sur la Figure A.8.

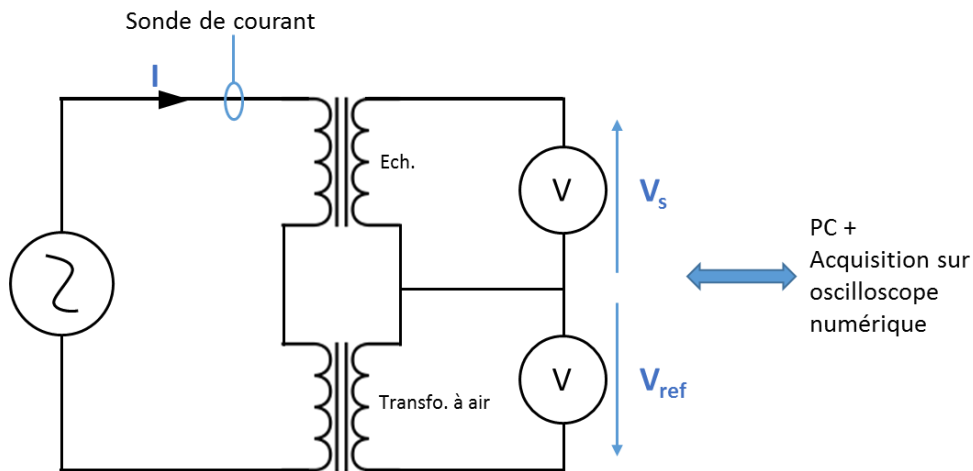


Figure A.8 - Schéma du circuit électrique de mesure de pertes HF

Les mesures de pertes à ces fréquences sont très difficiles et requièrent outre les appareillages performants, un protocole de mesure spécifique de manière à compenser les sources d'imprécisions. En effet, les pertes se traduisent par le déphasage  $\varphi$  entre deux grandeurs, le courant au primaire et la tension au secondaire. Sans perte, ce déphasage est de  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  et diminue lorsque les pertes sont plus importantes.

Pour des grandeurs sinusoïdales  $V = \hat{V} * \sin(\omega t)$  et  $I = \hat{I} * \sin(\omega t - \varphi)$ , les pertes s'écrivent comme l'intégrale sur une période du produit du courant et de la tension (A2.8) :

$$P = f \int_0^T \hat{V} * \sin(\omega t) * \hat{I} * \sin(\omega t - \varphi) dt = \frac{\hat{V} * \hat{I}}{2} * \cos(\varphi) \quad (\text{A2.8})$$

L'incertitude sur la valeur des pertes s'écrit alors à l'aide de la différentielle en fonction des incertitudes sur les valeurs d'amplitude et de phase suivant (A2.9).

$$\begin{aligned} dP &= \frac{\partial P}{\partial \hat{I}} d\hat{I} + \frac{\partial P}{\partial \hat{V}} d\hat{V} + \frac{\partial P}{\partial \varphi} d\varphi \\ \frac{dP}{P} &= \frac{d\hat{I}}{\hat{I}} + \frac{d\hat{V}}{\hat{V}} - \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} \\ \frac{\Delta P}{P} &= \frac{\Delta \hat{I}}{\hat{I}} + \frac{\Delta \hat{V}}{\hat{V}} + \tan \varphi \end{aligned} \quad (\text{A2.9})$$

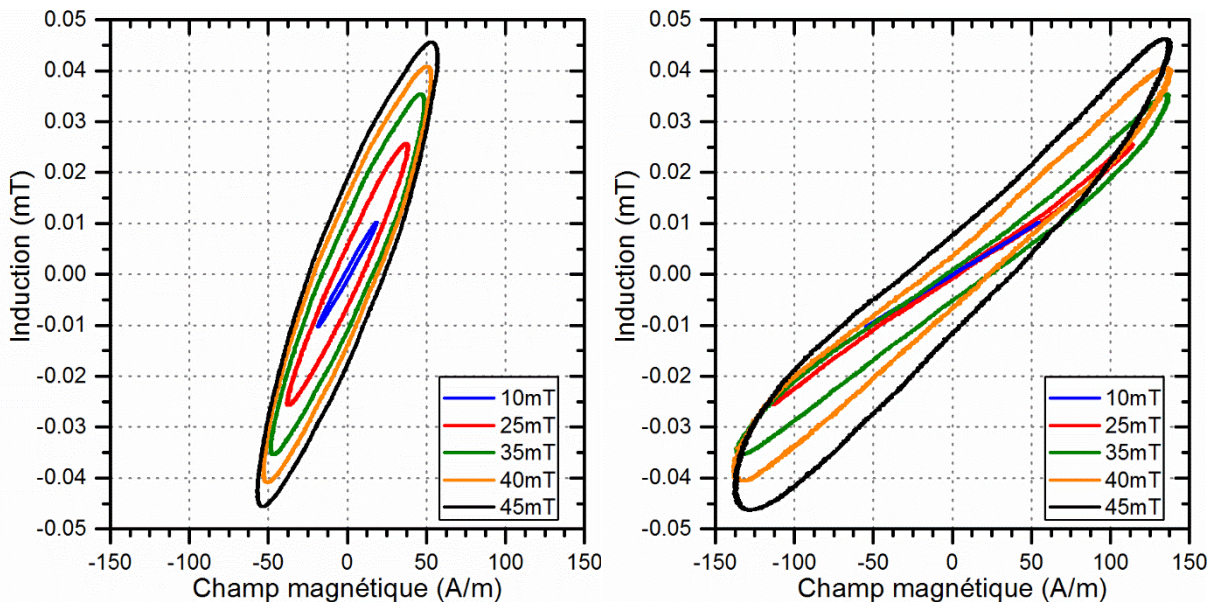


Il s'en déduit que la mesure du déphasage est une source importante d'incertitude pour des valeurs de déphasage proches de  $\varphi = \pi/2$ . Pour les inductances qui présentent un facteur de qualité très grand, c'est-à-dire pour des échantillons qui présentent très peu de pertes en regard de leur valeur inductive, le déphasage est très proche de  $\pi/2$  et la précision des mesures est critique : 0,1 ns d'écart entre les grandeurs mesurées dues à un délai d'acquisition entraîne une erreur relative de 150% pour  $\tan(\varphi) = 80$ . De manière à réduire le plus possible cette source d'imprécision, plusieurs points ont prévalu lors du choix des appareillages et du protocole de mesure.

Pour minimiser les délais d'acquisition, nous utilisons un oscilloscope R&S RTO1024 à échantillonnage simultané de  $10 \text{ GSa.s}^{-1}$  (sur chaque voie). L'utilisation de sondes avec des câbles coaxiaux entraîne un délai d'acquisition qu'il faut déterminer pour ensuite le compenser. Pour déterminer ce délai, nous avons choisi de faire une mesure fluxmétrique sur un transformateur à air. Normalement, il s'agit d'un composant sans dissipation donc il ne devrait pas y avoir d'hystérésis lors de la mesure fluxmétrique. Nous estimons donc que l'hystérésis généré lors de la mesure vient des délais introduits par la chaîne d'acquisition.

Notons que pour que cette compensation soit correcte, il a été vérifié que la fréquence de résonance du système était suffisamment élevée et le bobinage au secondaire a été effectué avec un fil très fin pour limiter au maximum les courants induits. Ces deux éléments sont nécessaires pour rester dans un système seulement inductif (et limiter au maximum une surcompensation). Une des difficultés de compensation de ces délais d'acquisition réside dans le fait qu'ils varient en fonction de la fréquence ce qui requiert d'adapter la compensation à chaque changement de fréquence.

La Figure A.9 présente le type de cycle d'hystérésis obtenu à 1MHz pour des ferrites NiZnCu avec et sans cobalt.

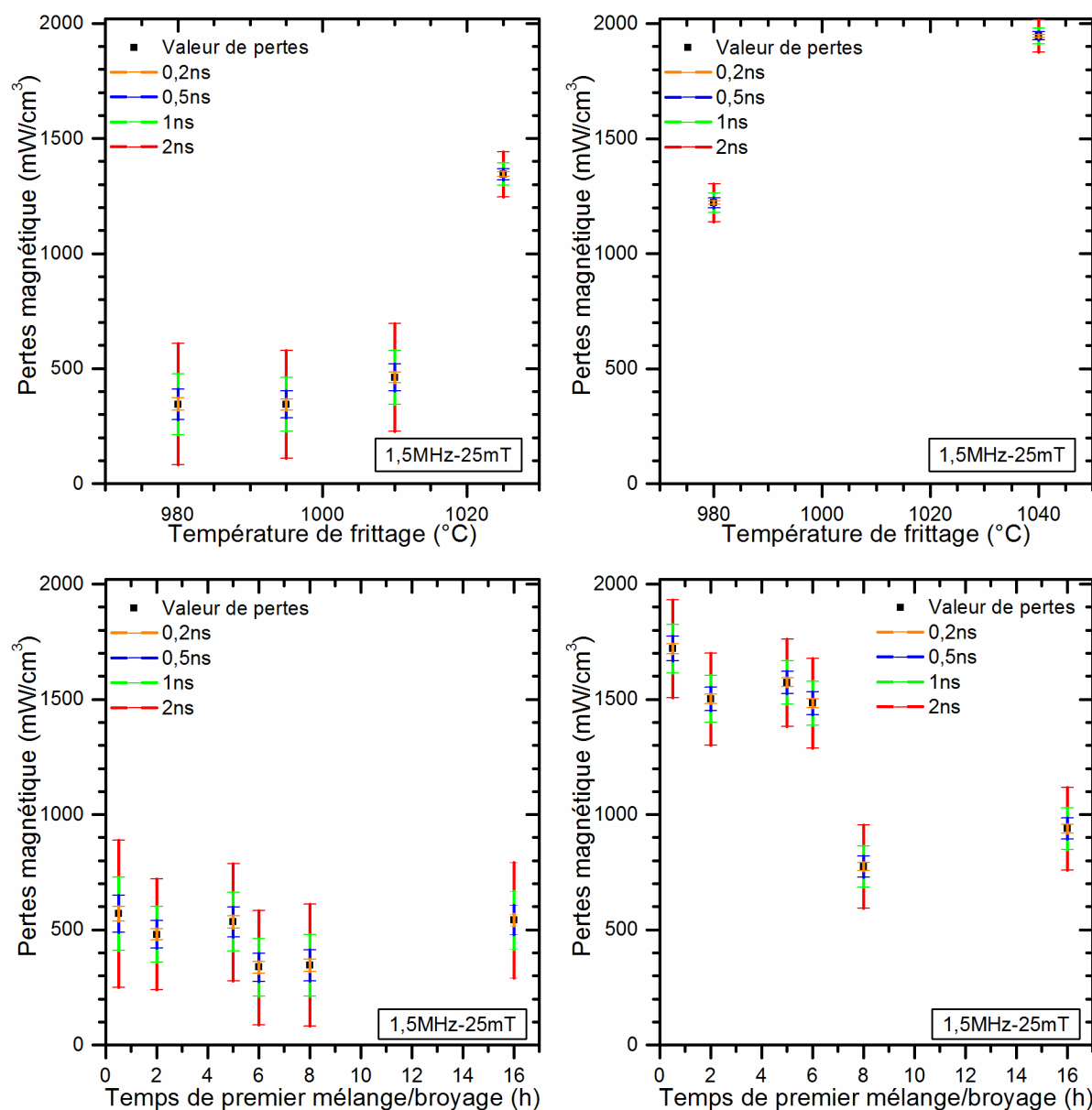


**Figure A.9 – Cycle d'hystérésis à 1MHz pour différentes inductions de  $(\text{Ni}_{0.30}\text{Zn}_{0.48}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.94-\delta}\text{O}_{4-y}$  avec  $x=0$  (à gauche) ou  $0,02$  (à droite) frittés à  $980^\circ\text{C}$**

Nous avons souhaité illustrer ce que le retard peut représenter comme incertitudes sur les mesures de pertes magnétiques en fréquence. Pour estimer l'incertitude, nous avons donc décalé numériquement le signal de la tension au secondaire ( $V_s$ ) par rapport au signal du courant au

primaire (I) d'un nombre de nanosecondes définies. Ensuite, nous avons refait les calculs pour obtenir le nouveau cycle d'hystérésis, connaître les nouvelles valeurs de pertes (aire du cycle) et déterminer l'incertitude. Le nombre de nanosecondes de décalage correspond au retard « résiduel » après toutes les précautions prises sur le montage. Ce nombre de nanosecondes est difficile à déterminer. Comme l'échantillonnage est de  $10\text{GSa}\cdot\text{s}^{-1}$ , nous pouvons difficilement considérer une précision de moins de  $0,2\text{ns}$  et pour le cas le plus pessimiste, nous avons considéré  $2\text{ns}$  de retard.

Nous avons choisi de calculer les incertitudes pour  $0,2\text{ns}$ ,  $0,5\text{ns}$ ,  $1\text{ns}$  et  $2\text{ns}$  pour différentes séries de mesures faites à  $1,5\text{MHz}$  et  $25\text{mT}$  présentées dans le manuscrit, Figure A.10.



**Figure A.10** – Barres d'erreur pour  $0,2\text{ns}$ ,  $0,5\text{ns}$ ,  $1\text{ns}$  et  $2\text{ns}$  de décalage entre les signaux pour des mesures de pertes à  $1,5\text{MHz}$  et  $25\text{mT}$  pour  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$  (haut gauche),  $\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  (haut droite) en fonction des températures de frittage et pour  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_{4-\gamma}$  fritté à  $980^\circ\text{C}$  (bas gauche) et à  $1040^\circ\text{C}$  (bas droite) en fonction du temps de premier broyage.

Nous pouvons voir que suivant le retard choisi, les incertitudes peuvent varier 6,8% à 68% d'erreur relative pour respectivement 0,2ns et 2ns de retard sur des pertes de l'ordre de  $350\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\mu_s \approx 140$ ) alors qu'elles ne représentent plus que de 0,7% à 7,2% d'erreur relative pour respectivement 0,2ns et 2ns de retard sur des pertes de l'ordre de  $1400\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $\mu_s \approx 150$ ). Les mesures sont effectuées de la même manière pour tous les échantillons (mêmes sondes, échantillonnage, banc de mesure ...) donc il est correct de considérer que le retard est identique sur toutes les mesures. Cet élément est important puisqu'il signifie qu'il existe une incertitude sur la valeur réelle des pertes magnétiques mais si le même retard est appliqué sur tous les échantillons, l'ordre des échantillons n'en est pas changé comme nous pouvons le voir sur les courbes. Cela ne change donc pas les interprétations que nous pouvons faire.

Une fois toutes ces précautions prises et la chaîne d'acquisition calibrée de cette manière, un protocole de compensation de l'énergie réactive est ensuite établi. En effet, pour limiter l'incertitude, le plus efficace reste de mesurer des grandeurs en phase et non en quadrature. Cette méthode de compensation est décrite par Mu et al. dans [177].

Pour cette méthode, l'inductance et le transformateur à air utilisé pour la calibration sont mis en série. Le même courant traverse les deux composants et les tensions de sortie sont mesurées aux bornes de chaque composant.

La tension secondaire du transformateur à air qui est en théorie en quadrature avec le courant est soustraite de la tension secondaire mesurée sur l'échantillon. Si l'échantillon et le transformateur à air présentent la même inductance, ne reste alors que la tension d'origine résistive, en phase avec le courant. L'estimation des pertes n'est alors plus soumise à l'incertitude importante associée au déphasage. Ce point suppose par contre que le transformateur à air soit adapté à chaque échantillon pour permettre par soustraction des tensions de supprimer la tension d'origine inductive. Dans la pratique, nous avons choisi de faire une compensation numérique et de multiplier la tension au secondaire du transformateur à air par un facteur  $k$  qui diffère d'une mesure à l'autre.

Le facteur  $k$  est alors déterminé pour minimiser la somme des écarts entre la tension  $V_s$  mesurée aux bornes du secondaire du transformateur sous test et la tension  $k V_{ref}$  avec  $V_{ref}$  la tension aux bornes du secondaire du transformateur à air selon (A2.10). La recherche du critère se fait numériquement et le coefficient de compensation est défini comme le minimum de l'intégrale sous la courbe (A2.11).

$$V_{s\text{énergie dissipative}} = V_s - k * V_{ref} \quad (\text{A2.10})$$

$$k \rightarrow \min\left(\int V_s - k * V_{ref}\right) \quad (\text{A2.11})$$

Cette dernière méthode se heurte encore à quelques difficultés liées notamment aux harmoniques présents sur les mesures de tension et au fait que le déphasage à compenser ne s'avère pas constant quelle que soit la fréquence. Les résultats présentés dans la thèse sont donc présentés sans cette compensation. Ces travaux seront poursuivis en faisant la décomposition des signaux avec les différentes harmoniques pour pouvoir appliquer de manière plus fiable la compensation numérique.

## B. PARAMETRES DES PROCEDES DE BROYAGE EN BOL DE BROYAGE EN ACIER OU EN ZIRCON POUR COMPARER LES EFFETS DE COMPOSITIONS

Nous avons réalisé une étude complète sur les temps de broyage en bol acier. Cette étude nous a permis de choisir un protocole permettant de retrouver quasiment les mêmes caractéristiques structurales que les ferrites qui avaient préalablement été synthétisés dans un bol en zircone. Le Tableau B.1 résume les conditions de broyage utilisées dans chaque bol. Le Tableau B.2 résume les principales caractéristiques obtenues et la Figure B.1 montre l'évolution des densités pour différentes températures de frittage sur ces deux échantillons.

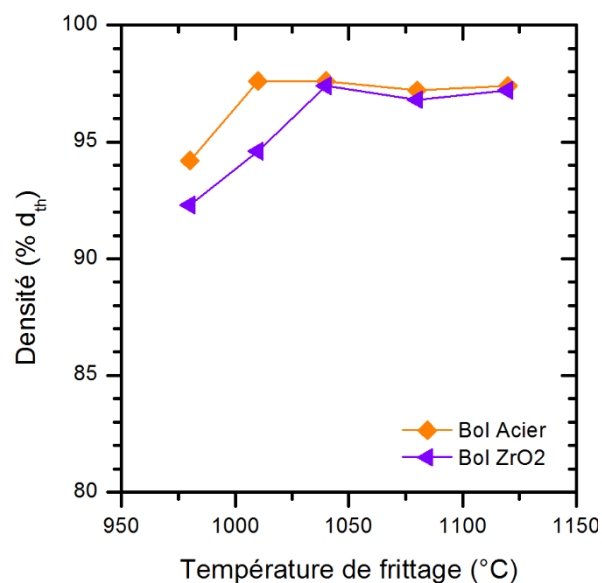
**Tableau B.1 - Conditions de synthèse dans les deux bols de broyage**

	Acier	ZrO <sub>2</sub>
<b>Bol</b>	250mL	500mL
<b>Masse bille</b>	492g	208g
<b>Masse synthétisée</b>	140g	100g
<b>Japp</b>	41,36%	11,16%
<b>V<sub>bille</sub>/V<sub>poudre</sub></b>	2,47	1,87
<b>m<sub>bille</sub>/m<sub>poudre</sub></b>	3,5	2,08
<b>1<sup>er</sup> broyage</b>	250rpm - 2h	400rpm - 4h
<b>Traitement thermique</b>	800°C - 2h	800°C-2h
<b>2<sup>nd</sup> broyage</b>	250rpm - 2h	400rpm - 2h
<b>Mise en forme et frittage</b>	Pressage axial Four sous air	Pressage axial Four sous air

**Tableau B.2 - Principales caractéristiques structurales obtenues**

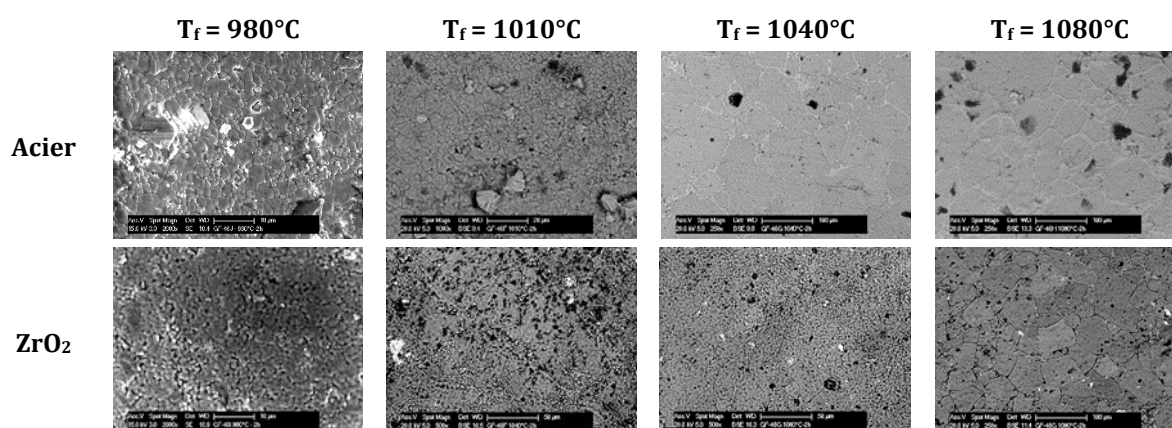
	Acier	ZrO <sub>2</sub>
<b>Composition (analyse ICP)</b>	Ni <sub>0.313</sub> Zn <sub>0.475</sub> Co <sub>0.022</sub> Cu <sub>0.190</sub> Fe <sub>1.879</sub> O <sub>3.985-y</sub>	Ni <sub>0.306</sub> Zn <sub>0.469</sub> Co <sub>0.02</sub> Cu <sub>0.205</sub> Fe <sub>1.859</sub> O <sub>3.985-y</sub>
<b>Température de vitesse de retrait max</b>	1036	1039
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	3,93	3,42
<b>Granulométrie</b>	1,2 μm, 2,98μm, 7,8μm	0,89μm, 2,2μm, 5,6μm

Nous pouvons voir que les ferrites semblent totalement densifiés dès 1010°C. Ces deux échantillons n'ont pas tout à fait les mêmes caractéristiques mais la température de vitesse de retrait max est similaire et la densification semble suivre le même comportement. C'est pourquoi nous avons choisi de réaliser nos échantillons avec l'un de ces deux protocoles.



**Figure B.1 – Evolution des densités en fonction de la température de frittage pour des pastilles constituées de poudres élaborées dans des bols de broyage en acier ou en ZrO<sub>2</sub>**

Les microstructures sont présentées sur la Figure B.2. Pour les deux types d'échantillon, nous pouvons voir un grossissement anormal des grains dès 1040°C. L'apparition d'une phase très riche en cuivre en surface (980, 1010°C) et aux joints de grains pour des températures supérieures à 1010°C a pu être observée par analyse EDX. Plus la température augmente, plus la porosité intragranulaire devient importante. A 980°C et 1040°C, la microstructure de l'échantillon réalisé en bol zircone semble plus fine. A 1010°C, la microstructure en bol zircone semble bimodale avec des grains très fins et d'autres grains plus gros. En bol acier la microstructure est plus homogène mais la taille moyenne de grains est largement plus grande que monodomaine. A 1080°C, les microstructures semblent équivalentes : grossissement anormal et cuivre aux joints de grains.



**Figure B.2 – Images MEB par électrons secondaires ou rétrodiffusés des microstructures des différents échantillons frittés à différentes températures ( $T_f$ ) et synthétisés à partir de poudres broyées en bol acier ou ZrO<sub>2</sub>**

En conclusion, nous avons réussi à établir deux protocoles de synthèse qui permettent de produire des ferrites avec des caractéristiques structurales proches pour ne comparer que des changements de compositions.

## C. ETUDES EXPERIMENTALES DE CERTAINS PARAMETRES DE PROCEDE DE LA METHODE PECHINI

### C.1 QUANTITE D'EAU

Nous avons réalisé des expériences avec le ratio 1 :3 :12. Nous avons mesuré le volume de la solution finale. En fixant la masse de ferrite à synthétiser, nous avons défini le rapport volume de solution par gramme de poudre. Parmi les expériences réalisées (indiquées dans le Tableau C.1), nous avons pu séparer les solutions en deux groupes : celles avec un rapport inférieur à 21mL.g<sup>-1</sup> et celles avec un rapport supérieur à 30mL.g<sup>-1</sup>.

Tableau C.1 – Lots comparés pour connaître l'influence de la quantité d'eau

Lot	V solution finale	Masse à synthétiser	Volume de solution/g de poudre synthétisée
73	400mL	20g	20 mL.g <sup>-1</sup>
83B	83mL	4g	20,75 mL.g <sup>-1</sup>
78F	~70mL	2g	35 mL.g <sup>-1</sup>
80H	135mL	4g	33,75 mL.g <sup>-1</sup>
83C	140mL	4g	35 mL.g <sup>-1</sup>

Les diffractogrammes X des poudres calcinées à 600°C-2h sont présentés à la Figure C.1.

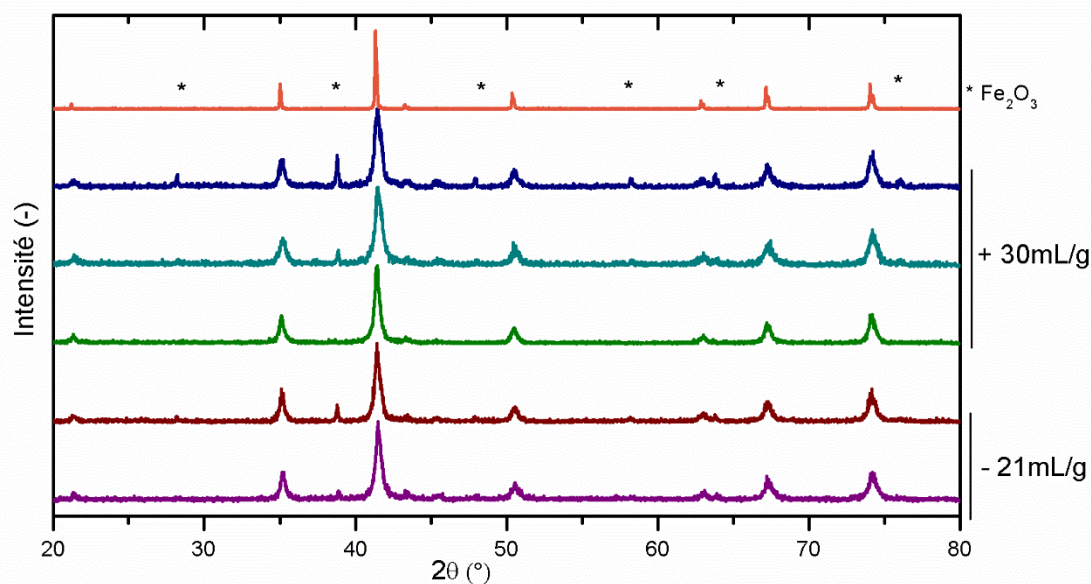


Figure C.1 – Diffractogrammes de rayons X ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ ) des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h avec un ratio M : AC : EG = 1 :3 :12 et des volumes de solution de moins de 21mL.g<sup>-1</sup> ou plus de 30mL.g<sup>-1</sup>

Les lots avec - de 21mL.g<sup>-1</sup> ne présentent pas de différences significatives sur les diffractogrammes obtenus. La phase spinelle n'est pas unique et quelques pics relatifs à l'oxyde de fer sont présents. En revanche, les diffractogrammes des lots avec +30mL.g<sup>-1</sup> sont plus variables d'une expérience à une autre.

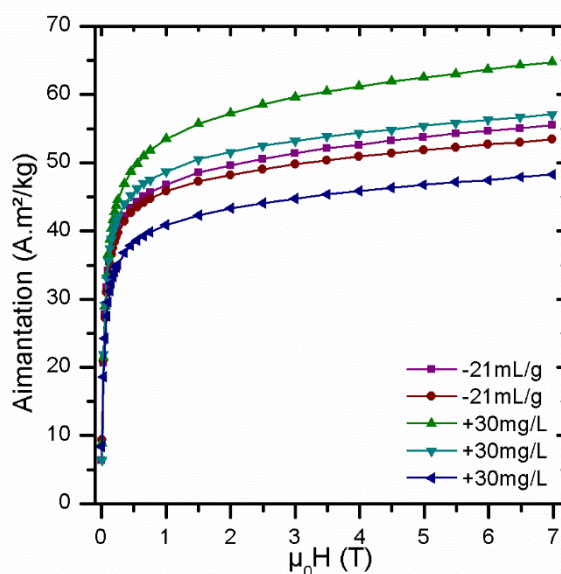
La mesure de la taille des cristallites pour les différents cas est présentée dans le Tableau C.2.



**Tableau C.2 – Tailles des cristallites des poudres  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  calcinées à 600°C-2h en fonction du volume d'eau distillée**

Ech.	Volume de solution/ g de poudre synthétisée	Taille de cristallites (nm ± 4nm)		
		022 (35°)	004 (50°)	333/115 (67°)
73A	20 mL.g <sup>-1</sup>	18	15	14
83B	20,75 mL.g <sup>-1</sup>	19	17	15
78F	35 mL.g <sup>-1</sup>	17	19	16
80H	33,75 mL.g <sup>-1</sup>	15	15	13
83C	35 mL.g <sup>-1</sup>	19	16	13

La quantité d'eau ne semble pas avoir une grande influence sur la taille des cristallites obtenue. Les mesures d'aimantation réalisées sur les différents lots sont présentées à la Figure C.2.



**Figure C.2 – Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique à 20°C des poudres de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h pour le ratio M : AC : EG=1 :3 :12 et différents volumes d'eau distillée**

Les mesures d'aimantation montrent des résultats très proches pour les solutions – de 21mL.g<sup>-1</sup> et des résultats variables pour des solutions avec plus de 30mL.g<sup>-1</sup>.

Lors de la polyestérification, l'objectif est d'enlever l'eau pour déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation du polyester. Une quantité d'eau importante à enlever peut avoir deux inconvénients : une partie des réactifs peut aussi s'évaporer et la formation de vapeur d'eau peut détruire le polyester qui se forme [127]. En conclusion, la quantité d'eau n'est pas primordiale mais le fait de limiter cette quantité peut permettre d'être plus reproductible d'une expérience à une autre et de mieux s'affranchir des problèmes de formation du polyester.

## C.2 TEMPS DE REFLUX

Nous avons ensuite regardé l'impact du temps de reflux 2h-4h-6h sur des solutions avec le ratio M : AC : EG → 1 :3 :12. Les diffractogrammes des poudres calcinées à 600°C-2h et les tailles de cristallites obtenues sont présentés respectivement sur la Figure C.3 et le Tableau C.3.

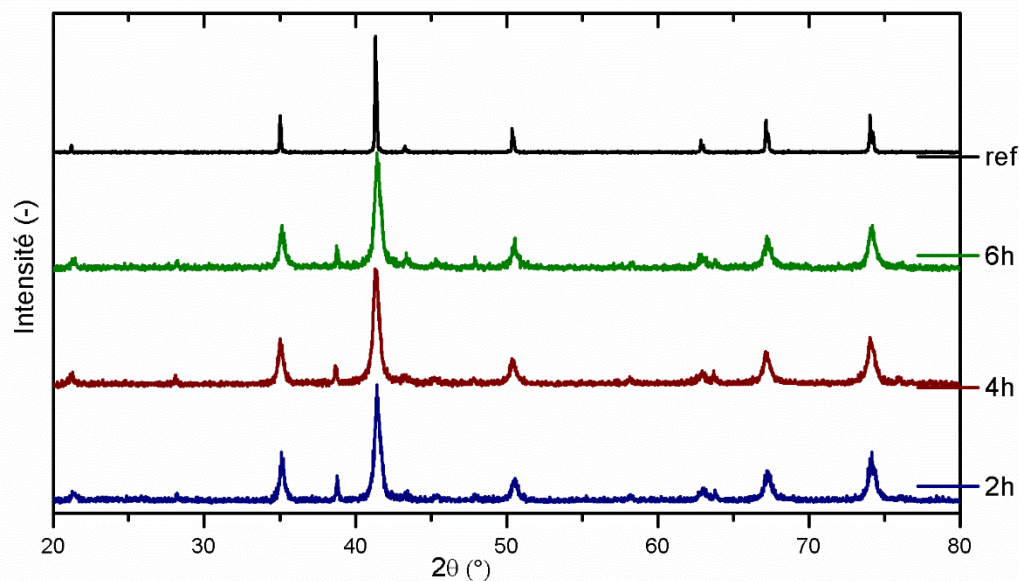


Figure C.3 - Diffractogrammes de rayons X ( $\lambda=1,791 \text{ \AA}$ ) des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-y}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}$ -2h avec un ratio  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$  et différents temps de reflux

Tableau C.3 - Taille des cristallites sur les poudres  $\text{Ni}_{0.303}\text{Zn}_{0.480}\text{Cu}_{0.196}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-y}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}$ -2h pour les différents temps de reflux

Ech.	Taille de cristallites (nm $\pm$ 4nm)		
	022 (35°)	004 (50°)	333/115 (67°)
83B- 2h	19	17	15
83D- 4h	19	16	15
83E- 6h	17	16	14

Les mesures d'aimantation réalisées sur les différents lots sont présentées à la Figure C.4.

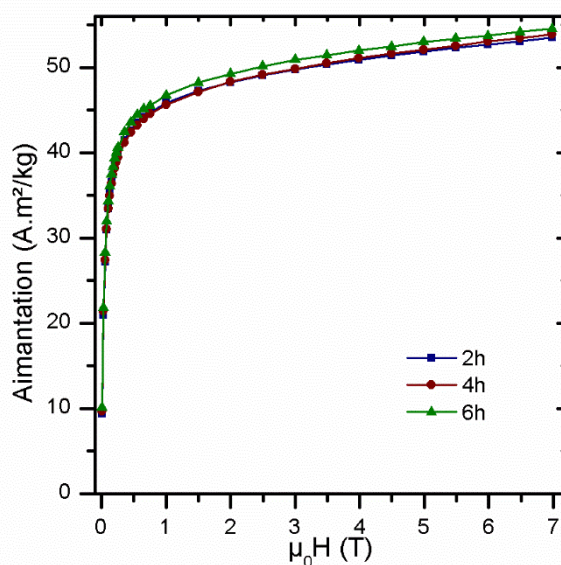
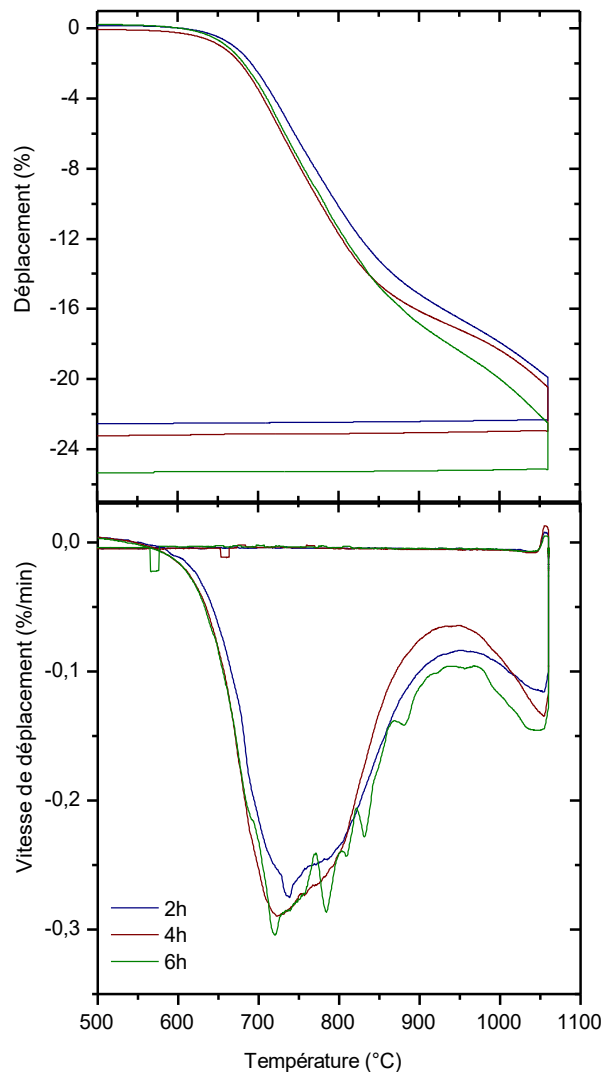


Figure C.4 - Evolution de l'aimantation à  $20^\circ\text{C}$  en fonction du champ magnétique des poudres de  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-y}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}$ -2h pour le ratio  $M : AC : EG=1 : 3 : 12$  et différents temps de reflux



La densification des trois échantillons a été comparée à la Figure C.5.



**Figure C.5 – Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour des poudres  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^{\circ}C-2h$  avec un ratio  $M : AC : EG = 1 : 3 : 12$  et différents temps de reflux**

Toutes les mesures réalisées ici montrent la similitude de comportement pour les trois durées de reflux testées. L'ensemble des résultats ne permet pas de mettre en évidence un effet significatif du temps de reflux. Ce paramètre n'est pas critique, il semble qu'un régime stable ait été atteint à partir de 2h comme l'indique la stabilité du pH observé au-delà de cette durée dans la solution post-reflux.

### C.3 VOLUME CALCINE

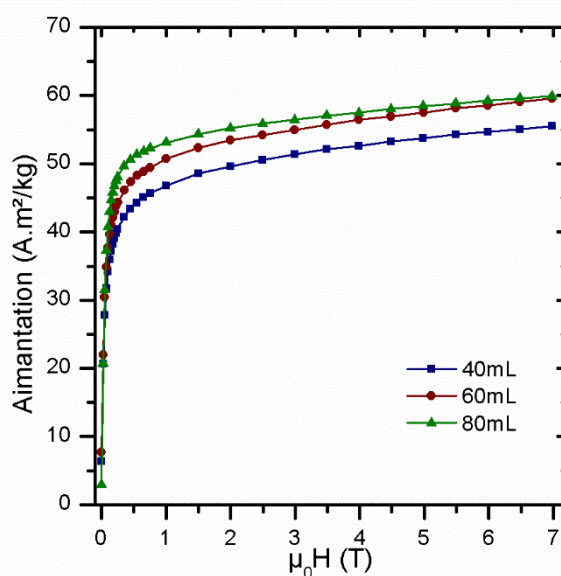
Nous avons fait des calcinations en utilisant 40, 60 ou 80mL de solution sur le ratio 1 : 3 : 12. Le Tableau C.4 présente les tailles de cristallite mesurées pour les différents échantillons.

**Tableau C.4 – Echantillons réalisés et taille des cristallites mesurée en fonction du volume de solution calciné**

Ech.	V <sub>cal</sub> (mL)	Taille de cristallites (nm ± 4nm)		
		022 (35°)	004 (50°)	333/115 (67°)
GF-73A	40	18	15	14
GF-73G	60	18	17	16
GF-73E	80	26	20	16

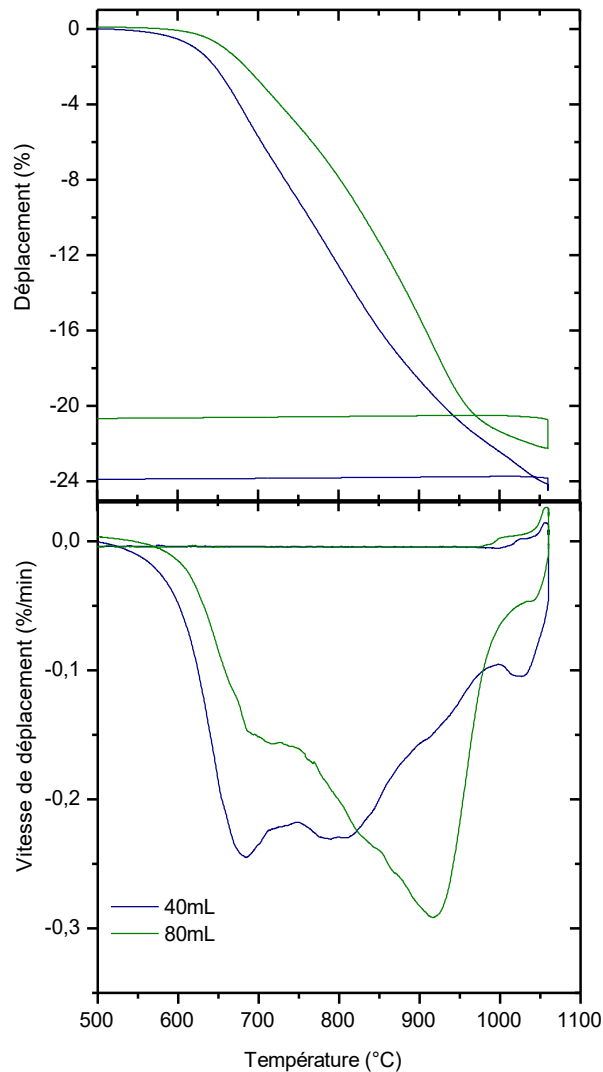
Nous pouvons noter un grossissement de la taille des cristallites avec l'augmentation du volume calciné. Nous attribuons cet effet au mécanisme suivant : la combustion d'un volume plus important peut générer une température locale plus élevée favorisant ainsi la croissance des cristaux.

Les mesures d'aimantation réalisées sur les différents lots sont présentées à la Figure C.6.



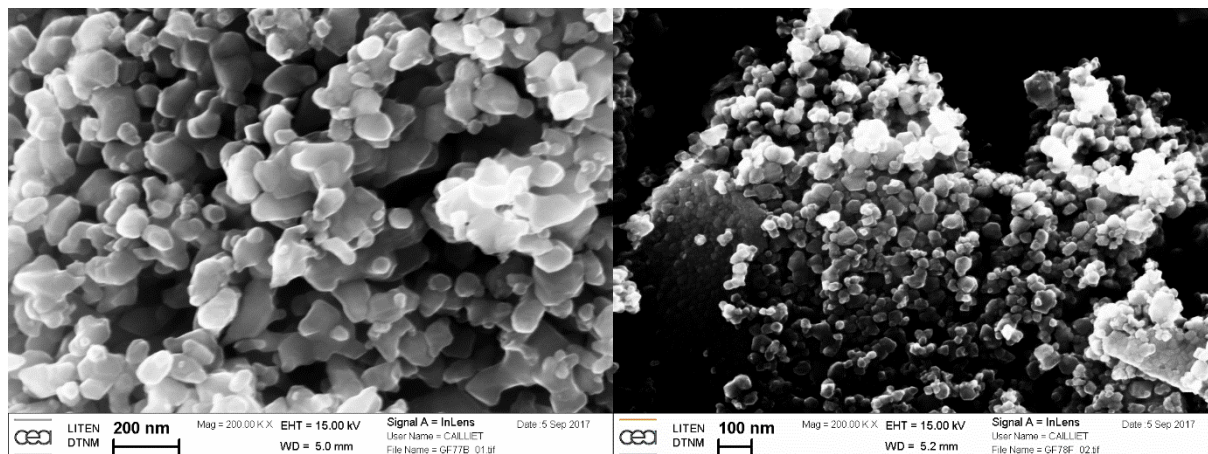
**Figure C.6 – Evolution de l'aimantation à 20°C en fonction du champ magnétique des poudres de  $(Ni_{0.31}Zn_{0.49}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.985}O_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h pour le ratio M : AC : EG=1 :3 :12 et différents volumes de solution calcinés**

La densification des échantillons a été comparée à la Figure C.7. La densification diffère entre une calcination de 40 et 80mL. Elle s'amorce à légèrement plus haute température lorsque le volume calciné est de 80mL. Le pic de vitesse se déplace aussi de 700°C vers 900°C. L'évolution des courbes s'accorde avec l'augmentation de la taille des cristallites et tend à conforter notre interprétation précédente.



**Figure C.7 – Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à 600°C-2h avec un ratio M : AC : EG = 1 : 3 : 12 et différents volumes de solution calcinés**

Nous avons réalisé sur deux autres échantillons des images MEB des poudres, l'une pour obtenir 3g de poudres après calcination et l'autre pour obtenir 0,75g. Les images MEB obtenues sont présentées à la Figure C.8.



**Figure C.8 - Images MEB par électrons secondaires de la morphologie des poudres  $(\text{Ni}_{0.31}\text{Zn}_{0.49}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.985}\text{O}_{4-\gamma}$  issues des gels calcinés à  $600^\circ\text{C}-2\text{h}$  pour une masse finale après un cycle de calcination de 3g (gauche) et 0,75g (droite)**

Ces images confirment bien le grossissement des poudres avec le volume calciné. La taille des particules paraît avoir au moins doublé entre les deux échantillons. Avec ce changement, nous pouvons aisément comprendre que le cycle de densification ne sera pas exactement identique ensuite pour densifier ces deux poudres.

Le volume calciné n'apparaît pas essentiel sur la formation de la phase ferrite ; par contre il semble modifier la taille des particules. Pour avoir un procédé reproductible et pouvoir ensuite définir un cycle de frittage adapté et efficace des poudres, il faut donc toujours calciner le même volume.

## D. MODELE MATHEMATIQUE DE PERTES [27], [29], [178]

### D.1 MODELE DE RAYLEIGH

#### D.1.1 Equations

L'allure du cycle d'hystérésis, à basses fréquences et à bas niveau d'induction, à deux branches elliptiques du modèle de Rayleigh et décrite Figure D.1, peut être interprétée en considérant le modèle de parois piégées sur des défauts du matériau.

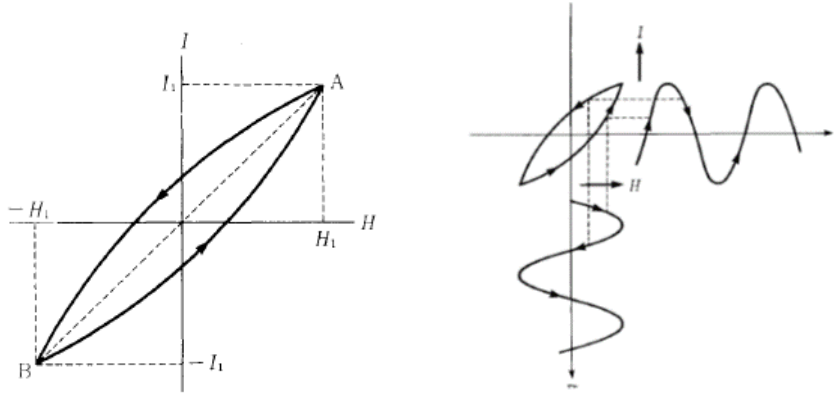


Figure D.1 – Cycle d'hystérésis dans le modèle de Rayleigh, d'après [29]

Les boucles sont des ellipses dont chacune des 2 branches est décrite par les relations suivantes (D1.1). Le champ appliqué  $H$  varie entre  $-H_1 + H_1$ .

$$\begin{aligned} \text{Branche ascendante : } M &= (\chi_a + \eta H_1)H + \frac{1}{2}\eta(H^2 - H_1^2) \\ \text{Branche descendante : } M &= (\chi_a + \eta H_1)H - \frac{1}{2}\eta(H^2 - H_1^2) \end{aligned} \quad (D1.1)$$

Il est possible de réécrire ces relations sous la forme de relations entre l'induction  $B$  et le champ appliqué  $H$  ( $H_m$  remplace  $H_1$  et désigne toujours l'amplitude de  $H$ ).

$$\begin{aligned} \text{Branche ascendante : } B(H) &= \mu_0(\mu_i + \alpha_R H_m)H + \frac{1}{2}\alpha_R(H^2 - H_m^2) \\ \text{Branche descendante : } B(H) &= \mu_0(\mu_i + \alpha_R H_m)H - \frac{1}{2}\alpha_R(H^2 - H_m^2) \end{aligned} \quad (D1.2)$$

Avec ce changement de notations, l'aire du cycle d'hystérésis (énergie dissipée par cycle et par unité de volume) peut être déterminé sous la forme :

$$W_h = \int_0^{B_m} H dB = \frac{4}{3}\mu_0\alpha_R H_m^3 \quad (D1.3)$$

Cette énergie est donc proportionnelle au cube de l'amplitude du champ magnétique  $H_m$ . Or les données expérimentales sur les pertes sont données en fonction de l'amplitude de l'induction magnétique  $B_m$ . Les deux grandeurs sont reliées dans le modèle de Rayleigh par :

$$B_m = \mu_0(\mu_i + \alpha_R H_m)H_m \quad (D1.4)$$

Cette relation n'est pas linéaire, ce qui affecte la dépendance des pertes par hystérésis avec l'amplitude de l'induction.

L'inversion de la relation (D1.4) conduit à l'expression de  $H_m$  :

$$H_m = \frac{\mu_i \left( \sqrt{1 + 4\alpha_R B_m / \mu_0 \mu_i^2} - 1 \right)}{2\alpha_R} \quad (D1.5)$$

Nous distinguons 2 cas :

$$\text{si } 4\alpha_R B_m / \mu_0 \mu_i^2 \ll 1 \text{ alors } H_m = \frac{B_m}{\mu_0 \mu_i} \quad (D1.6a)$$

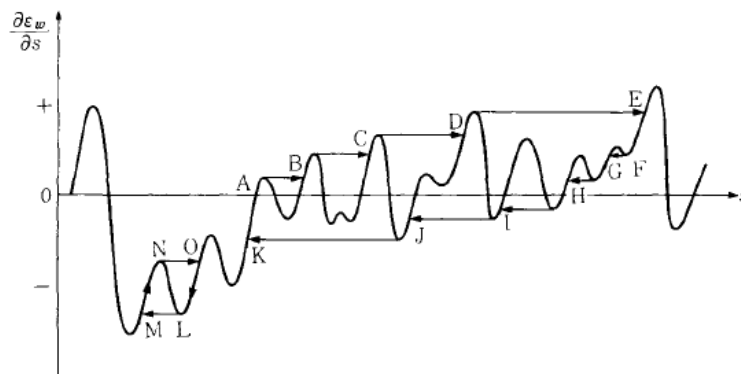
$$\text{si } 4\alpha_R B_m / \mu_0 \mu_i^2 \gg 1 \text{ alors } H_m = \sqrt{\frac{B_m}{\mu_0 \alpha_R}} - \frac{\mu_i}{2\alpha_R} \quad (D1.6b)$$

Dans le premier cas (D1.6a), l'induction est proportionnelle au champ et donc l'énergie par cycle reste proportionnelle à  $B_m^3$ . C'est cette relation qui a été appliquée. Dans le second cas (D1.6b), pour des valeurs plus élevées d'induction, le terme  $B_m$  intervient avec un exposant égal à 3/2 et la loi précédente surestime les valeurs de pertes. Nous pouvons donc essayer d'ajuster les valeurs de pertes par une loi en  $B^3$  (pour les faibles inductions) puis utiliser la valeur de  $\alpha_r$  issue de la relation (D1.3) pour décrire la loi complète (D1.5). Pour cela, la valeur de  $\mu_i$  est fixée par hypothèse =  $\mu_s$  à 1 MHz.

### D.1.2 Modèle microscopique

L'allure du cycle d'hystérésis, à basses fréquences et à bas niveau d'induction, à deux branches elliptiques du modèle de Rayleigh, Figure D.1, peut être interprétée en considérant le modèle de parois piégées sur des défauts du matériau. Pour cela, nous considérons que l'énergie potentielle des parois  $\varepsilon_o$  présente une forme continue et dérivable avec une succession de minima locaux répartis tout au long de la distance parcourue par une paroi. La dérivée  $d\varepsilon_o/dz$  en fonction de la position de la paroi présente alors une forme générale tracée sur la Figure D.2. L'avancée de la paroi conduit à une évolution de l'aimantation proportionnelle à la distance  $z$  parcourue. En d'autres termes, l'axe des ordonnées de cette courbe correspond au champ appliqué  $H$  et l'axe des abscisses à l'aimantation  $M$ . L'aimantation  $M$  évolue avec le champ  $H$ , appliqué lentement à partir de l'état désaimanté, selon une forme polynomiale d'ordre 2 (D1.7).

$$M = M_{rev} + M_{irr} = \chi_a H + \frac{1}{2} \eta H^2 \quad (D1.7)$$



**Figure D.2 - Allure de la dérivée de l'énergie potentielle de paroi en fonction de la position de la paroi**

## D.2 EQUATION LANDAU LIFSHITZ GILBERT (LLG)

### D.2.1 Précession gyroscopique

A l'échelle atomique, le moment magnétique de spin  $M$  porté par un électron (responsable du magnétisme à l'échelle macroscopique dans les ferrites) est relié à son moment cinétique  $L$  par la relation suivante faisant intervenir le rapport gyromagnétique  $\gamma$ :

$$\vec{M} = -\gamma \vec{L}$$

$$\vec{M} = -\frac{gq}{2m} \vec{S} \quad (\text{avec } g = 2 \text{ pour l'électron}) \quad (\text{D2.1})$$

(dans la suite nous utiliserons toujours la définition  $\gamma = q/m = 1.7608.10^{11} \text{ s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ ; dans certaines publications anciennes, nous trouvons comme définition  $\gamma = q/2m/2\pi$  ce qui permet d'utiliser les fréquences au lieu des pulsations dans les formules).

L'électron peut être vu comme un solide de révolution en rotation autour de son axe (gyroscope). Son moment cinétique  $L$  est alors relié à la vitesse de rotation  $\omega$  et son moment d'inertie  $I$  par :

$$\vec{L} = I\vec{\omega} \quad (\text{D2.2})$$

Le gyroscope peut avoir son axe de révolution qui tourne autour d'un axe fixe  $z$  sous l'effet d'un couple extérieur appliqué  $\Gamma_o$  sur son point fixe, Figure D.3.

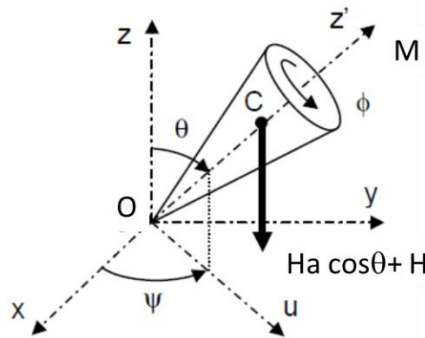


Figure D.3 – Modèle du gyroscope magnétique

La relation fondamentale de la dynamique s'applique dans ce cas pour décrire le lien entre le couple appliqué et la dérivée temporelle du moment cinétique :

$$\left[ \frac{d\vec{L}}{dt} \right]_o = \vec{\Gamma}_o \quad (\text{D2.3})$$

Ces expressions générales peuvent être appliquées au cas où le couple extérieur est d'origine magnétique. Le paragraphe suivant permet d'exprimer le couple résultant d'un champ magnétique extérieur constant (précession libre) puis résultant d'un champ périodique (précession forcée). Ces modèles permettront d'exprimer l'évolution de l'aimantation par rotation de spin en régime dynamique et donc la valeur de la perméabilité de spin en fonction de la fréquence.



## D.2.2 Précession forcée avec amortissement : forme linéarisée de l'équation LLG

Nous considérons que le champ appliqué  $H$  est la somme du champ statique  $H_s$  et d'un champ variable dans le temps  $h$  :  $\vec{H} = \vec{H}_s + \vec{h}$  non porté par l'axe  $z$ .

En l'absence d'amortissement l'équation du mouvement angulaire est :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\vec{M} \wedge (\vec{H}_s + \vec{h}) \quad (\text{D2.4})$$

La position initiale du moment magnétique est celle correspondant au repos (selon l'axe  $z$ ,  $M=M_s$ ). Sous l'influence du champ  $H$ , le moment magnétique s'écarte de l'axe  $z$  selon un vecteur  $m$  tel que :  $\vec{m} = \vec{M} - \vec{M}_s$ .

En supposant que les perturbations  $h$  et  $m$  sont faibles en amplitude devant  $M$  et  $H$  et que l'angle  $\theta$  reste petit ( $H_s = H_A + H_0$ ), l'équation du mouvement (D2.4) s'écrit sous la forme (D2.5) :

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma\mu_0(\vec{M}_s \wedge \vec{h} + \vec{m} \wedge \vec{H}_s) \quad (\text{D2.5})$$

Les projections de (D2.5) sur chacun des axes du repère Oxyz de la Figure D.3 conduisent au système d'équations sur les coordonnées des vecteurs  $m$  et  $h$  :

$$\frac{dm_x}{dt} + \gamma\mu_0 H_s m_y = \gamma\mu_0 M_s h_y \quad (\text{D2.6a})$$

$$\frac{dm_y}{dt} - \gamma\mu_0 H_s m_x = -\gamma\mu_0 M_s h_x \quad (\text{D2.6b})$$

$$\frac{dm_z}{dt} = 0 \quad (\text{D2.6c})$$

En décrivant chaque composante des vecteurs  $h$  et  $m$  sous une forme complexe :  $h = h_0 e^{j\omega t}$  et  $m = m_0 e^{j\omega t}$  nous obtenons un système d'équations linéaires en  $(m_x, m_y$  et  $m_z)$  et en introduisant les pulsations :

$$\omega_H = \gamma\mu_0 H_s \quad (\text{D2.7a})$$

$$\omega_M = \gamma\mu_0 M_s \quad (\text{D2.7b})$$

La solution du système devient :

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} K & jV & 0 \\ -jV & K & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{pmatrix} \quad (\text{D2.8})$$

Avec :  $K = \omega_H \omega_M / (\omega_H^2 - \omega^2)$  et  $V = \omega \omega_M / (\omega_H^2 - \omega^2)$ .

Les éléments non nuls  $K$  et  $V$  de cette matrice définissent la matrice 2 x 2 de Polder.

Cas particulier : nous supposons la composante  $h_x$  non nulle et  $h_y = h_z = 0$ .

Les deux composantes non nulles du vecteur moment magnétique (partie réelle) sont :  $Re(m_x) = Kh_0 \cos \omega t$  et  $Re(m_y) = -Vh_0 \sin \omega t$ . L'extrémité du vecteur  $m$  décrit alors une ellipse de demi-axes  $Kh_0$  et  $Vh_0$  alignés sur Ox et Oy. Pour  $\omega = \omega_H$  les valeurs des longueurs des axes divergent, c'est le phénomène de résonance.

La susceptibilité magnétique mesurée correspond à la valeur d'aimantation dans la direction du champ appliqué :  $K = m_x/h_x$ . Son expression sera développée plus loin dans le cas où l'amortissement est pris en compte.

En considérant maintenant le terme d'amortissement, le couple de frottement s'écrit en petites perturbations :

$$\vec{\Gamma}_f = -\frac{\alpha}{\gamma M_s} \left[ \vec{m} \wedge \frac{d\vec{m}}{dt} + \vec{M}_s \wedge \frac{d\vec{m}}{dt} \right] \quad (D2.9)$$

En négligeant le premier terme d'ordre 2 nous obtenons :

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma\mu_0(\vec{M}_s \wedge \vec{h} + \vec{m} \wedge \vec{H}_s) + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}_s \wedge \frac{d\vec{m}}{dt} \quad (D2.10)$$

En remplaçant le terme  $\omega_H$  par  $(\omega_H + j\alpha\omega)$ , la résolution conduit aux expressions de  $K$  et de  $V$  suivantes :

$$K = \omega_M(\omega_H + j\alpha\omega)/(\omega_H^2 - \alpha^2\omega^2 - \omega^2 + 2j\alpha\omega\omega_H) \quad (D2.11a)$$

$$V = \omega\omega_M/(\omega_H^2 - \alpha^2\omega^2 - \omega^2 + 2j\alpha\omega\omega_H) \quad (D2.11b)$$

La susceptibilité ( $K = m_x/h_x$ ) est alors un nombre complexe  $K = K' - jK''$  avec comme parties réelles et imaginaires :

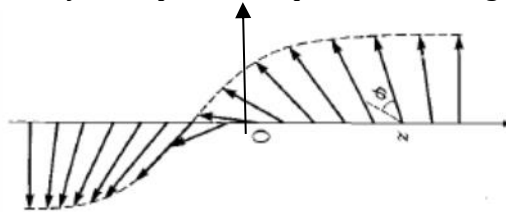
$$K' = \frac{\omega_M\omega_H[(\omega_H^2 - \omega^2(1 - \alpha^2))]}{[(\omega_H^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))^2 + 4\alpha^2\omega^2\omega_H^2]} \quad (D2.12a)$$

$$K'' = \frac{\omega\omega_M\alpha[(\omega_H^2 + \omega^2(1 + \alpha^2))]}{[(\omega_H^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))^2 + 4\alpha^2\omega^2\omega_H^2]} \quad (D2.12b)$$

Le mouvement de l'extrémité du vecteur  $M$  est toujours décrit par une ellipse autour de  $z$ , mais dans ce cas, les forces de frottement s'opposent à ce mouvement ce qui se traduit par l'apparition de boucles dans les cycles d'aimantation et donc de pertes irréversibles.

### D.3 MODELE DE DEPLACEMENT BALISTIQUE DES PAROIS EN REGIME DYNAMIQUE

Nous considérons une paroi à  $180^\circ$  dans le plan  $(xy)$  normal à l'axe  $z$  et une direction de facile aimantation dirigée selon l'axe  $Oy$  telle que celle représentée en Figure D.4.



**Figure D.4 – Evolution du vecteur aimantation dans une paroi perpendiculaire à l'axe  $z$  (axe  $y$  vertical) d'après [29]**

Un champ  $h$  est appliqué dans la direction  $Ox$ , c'est-à-dire que  $h$  est aligné selon le vecteur  $M_s$ . Le champ  $h$  crée un couple nul dans chacun des deux domaines situés de part et d'autre de la paroi mais non nul dans la paroi. Ce couple entraîne un mouvement de précession de  $M$  autour de  $Ox$  avec une fréquence  $\omega = \mu_0\gamma h$ . Pour des temps courts ( $t < 2\pi/\omega$ ), le vecteur  $M$  positionné

initialement dans le plan Oxy, acquiert du fait de sa précession autour de  $x$  une composante dans la direction  $z$  :  $M_z = M_s \sin \theta \sin \omega t$ .

Cette aimantation  $M_z$  n'est pas constante selon  $z$ , ce qui se traduit par l'apparition d'un champ démagnétisant dans la direction  $z$ . Ce nouveau champ provoque une précession de  $M$  autour de l'axe Oz. Si le champ  $h$  est supprimé après un temps  $t_0$ , la précession autour de l'axe Ox est stoppée mais la précession autour de l'axe Oz se poursuit. Cette précession se traduit par une translation de la paroi dans la direction Oz. Nous pouvons montrer que ce mouvement de translation s'effectue à vitesse constante (D3.1):

$$v = (\mu_0 \gamma_e)^2 h M_s \delta t_0 \quad (\text{D3.1})$$

Nous pouvons considérer que le champ  $h$  exerce une pression sur la paroi  $P_h = 2\mu_0 M_s h$  et que le quotient  $v/t_0$  correspond à l'accélération de la paroi pendant la durée  $t_0$  d'application de la pression. Le mouvement de la paroi est alors décrit selon la relation fondamentale de la dynamique en associant à la paroi une masse  $m_p$  (par unité de surface de paroi) (D3.2):

$$m_p = \frac{P_h}{v/t_0} = \frac{2}{(\mu_0 \gamma_e)^2 \delta} \quad (\text{D3.2})$$

Si nous prenons en compte maintenant l'amortissement de la précession, nous pouvons montrer que la vitesse de translation de la paroi ne dépend plus de  $t_0$  comme dans (D3.2) mais du paramètre d'amortissement  $\alpha$  introduit dans l'équation LLG (D3.3) :

$$v = \frac{\mu_0 \gamma_e \delta}{\alpha} h \quad (\text{D3.3})$$

Cette relation est équivalente au mouvement d'un point matériel soumis à une force visqueuse. La viscosité de la paroi est obtenue par (D3.4) :

$$\eta_p = \frac{P_h}{v} = \frac{2\alpha M_s}{\gamma_e \delta} \quad (\text{D3.4})$$

Cette relation montre bien que le terme de dissipation lié au mouvement des parois est relié au coefficient d'amortissement du mouvement de précession.

## **E. LISTE DES PUBLICATIONS**

---

### **Articles dans revues internationales avec comité de lecture**

G. Frajer, M. Salaün, G. Delette, H. Chazal, and O. Isnard, 'Study of magnetic properties of NiZnCu ferrite synthesized by Pechini method and solid-state reactions', *AIP Advances*, vol. 8, no. 4, p. 047801, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4994035>

G.Frajer, G. Delette, C. Rado, H. Chazal, P. Périchon, O. Isnard, F. Servant, 'Dimensioning and shaping of inductors for power converters', *EPE Journal (European Power Electronics and Drives)*, pp. 1-8, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/09398368.2017.1388623>

G.Frajer et al., '*Chemical and physical investigations of NiZnCu ferrites synthesized by sol-gel Pechini method*', en cours de redaction.

### **Présentations en conférences internationales**

Oral: G.Frajer, M. Salaün, G. Delette, H. Chazal, and O. Isnard, 'Study of magnetic properties of NiZnCu ferrite synthesized by Pechini method and solid-state reactions', *présenté à la conférence Soft Magnetic Materials (SMM 2017), Seville, Espagne 9-13 septembre 2017*

Affiche: G.Frajer, G. Delette, H. Chazal, and O. Isnard, 'Study of magnetic properties of NiZnCu ferrite synthesized by Pechini method and solid-state reactions', *présentée à la conférence Soft Magnetic Materials (SMM 2017), Seville, Espagne 9-13 septembre 2017*

Affiche: G. Frajer, G. Delette, O. Isnard, H. Chazal, P. Périchon, F. Servant, 'Effect Of Sintering Temperature On High Frequency Core Loss Of NiZn', *présentée à la conférence Magnetism and Magnetic Materials (MMM) 2016, Nouvelle Orléans, Louisiane, USA, 31 octobre au 4 novembre 2016.*

### **Présentations en conférences nationales**

Oral: G. Frajer, G. Delette, C. Rado, H. Chazal, P. Périchon, O. Isnard, F. Servant, '*Dimensionnement et mise en forme d'inductances pour convertisseurs de puissance*', présenté au Symposium de Génie Electrique (SGE 2016), 2016, Grenoble, France, 7-9 juin 2016, article accepté dans les actes de congrès : [http://actes.sge-conf.fr/2016/articles/article\\_86929.pdf](http://actes.sge-conf.fr/2016/articles/article_86929.pdf)

Affiche: G. Frajer, M. Salaün, H. Chazal, G. Delette, O. Isnard, F. Servant, '*Elaboration et caractérisation de matériaux magnétiques doux pour inductances fonctionnant à haute fréquence*', présentée à la conférence Rayons X et Matière 2015, Grenoble, France, 1-4 décembre 2015, actes de congrès p128-129.



## RESUME

---

Les gains sur la vitesse de commutation des composants actifs actuels offrent la possibilité de faire fonctionner les convertisseurs de puissance à des fréquences de découpage supérieures à 1 MHz. Le principal verrou à la montée en fréquence des convertisseurs provient des matériaux magnétiques des composants passifs qui sont le siège de dissipations thermiques. Les matériaux magnétiques utilisés, présentant un niveau de pertes acceptable entre 1 et 5 MHz, sont des ferrites de structure spinelle de type  $(\text{Ni,Zn,Cu,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ . L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution expérimentale à la compréhension des liens entre la microstructure et les propriétés magnétiques statiques et dynamiques.

Nous avons étudié deux procédés de synthèse des ferrites spinelles Ni-Zn-Cu  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , d'une part par voie solide classique et, d'autre part, par la méthode sol-gel Pechini. Les propriétés structurales et magnétiques des échantillons produits ont été caractérisées de manière systématique et corrélées. Nous avons réussi à maîtriser l'élaboration et la mise en ordre et à obtenir une microstructure contrôlée de grains de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et de forte densité ( $d > 92\% d_{\text{th}}$ ). Les résultats suggèrent que les ferrites synthétisés par la méthode Pechini peuvent être une alternative à la voie classique céramique pour la réalisation de composants magnétiques à faibles pertes.

L'analyse des pertes magnétiques en fréquence a permis de montrer que l'ensemble des résultats obtenus était compatible avec un mécanisme de dissipation lié à l'amortissement des spins dans les parois. Ces résultats justifient la réalisation de pièces massives denses composées de petits grains avec du cobalt pour obtenir de faibles pertes sur une large plage d'induction (jusqu'à environ 25mT).

*Mots clés: Ni-Zn-Cu ferrites, synthèse par voie solide, sol-gel: Pechini, frittage, propriétés magnétiques statiques et dynamiques, pertes magnétiques à hautes fréquences*

## ABSTRACT

---

The high commutation rate of the wide gap semiconductor (GaN) allows operating with switching frequency above 1MHz in power converters. However, current magnetic materials comprising passive components in power converters cannot sustain the rise in the operating frequency, especially above 1 MHz. The main limitation comes from the sharp increase in power losses creating thermal dissipation inside the magnetic core. The core-losses are due to dynamic magnetization process (including domain wall movement and spin rotation) and they increase with the frequency.  $(\text{Ni,Zn,Cu,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite is currently the best magnetic material with limited core-losses. The objective of the Ph.D. is to experimentally contribute to the understanding of the link between the microstructure and the static and dynamic magnetic properties.

Synthesis process of  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite such as solid-state reaction and Pechini method were studied. The structural and magnetic properties were systematically measured and correlated together. We managed to master the elaboration and produce high density ferrite with controlled grain size (about few  $\mu\text{m}$ ) and high density ( $d > 92\% d_{\text{th}}$ ). Results suggest that ferrites synthesized by Pechini method can be considered as an interesting basis for the design of low-loss magnetic components alternatively to the conventional route.

The analysis on core-loss showed that the results are compatible with a dissipation mechanism linked to spin damping inside domain walls. It justifies the production of well-densified massive pieces composed of small grains and cobalt to obtain low core-loss for large amplitude excitation (up to 25mT).

*Key words: Ni-Zn-Cu ferrites, solid-state reactions, Pechini method, sintering, static and dynamic magnetic properties, high-frequency core-losses.*