Synthèse, caractérisation et modélisation de matériaux multiferroiques (magnétoélectriques) composites massifs

Alex Aubert

▶ **To cite this version:**

Alex Aubert. Synthèse, caractérisation et modélisation de matériaux multiferroiques (magnétoélectriques) composites massifs. Energie électrique. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLN036 . tel-01909416

HAL Id: tel-01909416
https://theses.hal.science/tel-01909416

Submitted on 31 Oct 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.

université PARIS-SACLAY

école normale supérieure paris-saclay

NNT : 2018SACLN036

Thèse de doctorat

Synthèse, caractérisation et modélisation de matériaux multiferroiques (magnétoélectriques) composites massifs

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à École Normale Supérieure de Paris-Saclay

Ecole doctorale n°575 Electrical, optical, bio-physics and engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat : Génie Électrique

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 19/10/2018, par

ALEX AUBERT

Composition du Jury :

Souad Ammar Professeur des Universités, Paris Diderot (ITODYS), FRANCE	Présidente
José Manuel Barandiarán Professeur des Universités, University of the Basque Country (UPV/EHU) (BCMaterials), ESPAGNE	Rapporteur
Nicolas Tiercelin Chargé de Recherche CNRS, École Centrale de Lille (IEMN), FRANCE	Rapporteur
Massimiliano Marangolo Professeur des Universités, Sorbonne Université (INSP), FRANCE	Examinateur
Philippe Lecoeur Professeur des Universités, Paris Sud (C2N), FRANCE	Examinateur
Brahim Dkhil Maître de Conférences, CentraleSupélec (SPMS), FRANCE	Examinateur
Martino LoBue Chargé de Recherche CNRS, ENS Paris-Saclay (SATIE), FRANCE	Directeur de thèse
Vincent Loyau Maitre de Conférence, ENS Paris-Saclay (SATIE), FRANCE	Examinateur

"Qui cherche trouve toujours. Il ne trouve pas nécessairement ce qu'il cherche, moins encore ce qu'il faut trouver. Mais il trouve quelque chose de nouveau à rapporter à la chose qu'il connait déjà."

— Jacques Rancière, *Le Maître Ignorant*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire SATIE de l'ENS Paris-Saclay de 2015 à 2018, et je remercie tout d'abord le directeur Pascal Larzabal de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Durant cette période, j'ai eu la chance d'avoir de nombreuses personnes autour de moi qui ont très largement contribué à ce travail et sans qui cette thèse n'aurait pas pu aboutir. Je souhaite donc exprimer toute ma gratitude à ces personnes dans ces premières lignes.

Mes premiers remerciements s'adressent naturellement à mon encadrement qui m'a formé, soutenu et guidé pour accomplir ce doctorat. Je souhaite donc remercier mon directeur de thèse, Martino LoBue, qui, par son expérience scientifique, son sens de l'analyse et ses connaissances m'a initié au monde de la recherche de manière complète. Je remercie également mon encadrant, Vincent Loyau, qui a été très investi dans ce projet, qui a supporté mes incessantes questions et grâce à qui j'ai énormément appris tant sur le plan théorique qu'expérimental. J'ai eu la chance d'avoir un encadrement ouvert, qui m'a laissé aller au bout de mes idées et avec qui les discussions étaient faciles et enrichissantes.

Je remercie également les membres de l'équipe qui ont participé à cette thèse. En premier lieu Frédéric Mazaleyrat, qui a été très impliqué dans ce travail et qui a été précieux par ces judicieuses analyses ; et également Aleksandr Pasko (Sasha) qui m'a beaucoup aidé sur les aspects cristallographiques de la thèse.

Je profite également de ces quelques lignes pour remercier mon jury de thèse, dont j'ai apprécié l'honnêteté et les questions durant la soutenance.

Merci à Gérard Chaplier, Ingénieur de Recherche au SATIE, pour son assistance sur les aspects électroniques et capteurs de la thèse. Je remercie également Marc Bonnet, Ingénieur d'Études au laboratoire LMT de l'ENS Paris-Saclay, de m'avoir initié à l'EBSD et aux techniques de polissage. Bien sûr, mes remerciements vont également au laboratoire ICMPE à Thiais qui m'a permis d'utiliser la plateforme SPS, essentielle pour la synthèse de mes échantillons.

Je remercie ensuite particulièrement les doctorants de l'équipe, et notamment les anciens avec qui j'ai pu discuter et qui m'ont fait part de leur expérience de thésard ; Andras, Adrien, Muriel, Oussama, Giulia et Tayssir, merci. J'ai, grâce à vous, profité de la très bonne ambiance au bureau, et je remercie également les doctorants plus jeunes pour ça, Amina et Smail, merci à tous.

Je remercie également trois doctorants qui ont particulièrement contribué à la thèse, Yoann, qui m'a accompagné sur de nombreux aspects de l'électronique et qui a été très patient avec moi ; Thomas, qui a su m'aider sur la théorie et la simulation concernant les matériaux piézoélectriques ; et Salim, qui m'a initié à la modélisation éléments finis par FEMM et Ansys.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude au personnel et à tous les doctorants du SATIE que j'ai côtoyés et qui font régner une excellente ambiance au sein du laboratoire. C'était un réel plaisir de venir chaque jour.

D'une manière plus générale, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu durant la thèse, et notamment mes amis les Bikers, de la Dream-cassos, les Susu, de l'ASE, et les Charo. Enfin, je remercie également ma famille qui m'a beaucoup soutenu et encouragé.

Eskerrik asko danoi !

Alex

Table des matières

Introduction générale **11**

I Aspects théoriques et état de l'art **13**

1 Généralité sur le magnétisme & matériaux magnétostrictifs **15**
1.1 Histoire du magnétisme 16
1.2 Origine du magnétisme 16
1.3 Classification des matériaux magnétiques 16
1.4 Les ferrites 19
1.5 Phénoménologie du magnétisme 20
1.6 Anisotropie magnétique 29
1.7 Magnétostriction 30
1.8 Piézomagnétisme 39
1.9 Sensibilité de la déformation 41
Bibliographie 48

2 Matériaux piézoélectriques **49**
2.1 Histoire de la piézoélectricité 50
2.2 Origine de la piézoélectricité 50
2.3 Classification des matériaux piézoélectriques 50
2.4 L'ordre ferroélectrique 51
2.5 L'effet piézoélectrique 52
2.6 Les matériaux piézoélectriques 57
Bibliographie 59

3 Matériaux multiferroïques et magnétoélectriques **61**
3.1 Histoire de la magnétoélectricité 62
3.2 Origine de la magnétoélectricité 62
3.3 Effet magnétoélectrique extrinsèque 63
3.4 Choix des matériaux 73
3.5 Applications de la magnétoélectricité 75
Bibliographie 85

4 Présentation des dispositifs expérimentaux **87**
4.1 Dispositifs pour la fabrication des échantillons 88
4.2 Dispositifs pour la caractérisation des échantillons 93
Bibliographie 102

II Les ferrites doux et leur utilisation dans les composites magnétoélectriques **103**

5 Préparation et caractérisation des ferrites doux **107**
5.1 Introduction 108

5.2 Effet piézomagnétique dans le ferrite de nickel 108
5.3 Fabrication et caractérisation du ferrite de Ni-Co-Zn (NCZFO) 113
5.4 Effets démagnétisants dans les multicouches magnétiques 117
5.5 Conclusion 129
Bibliographie 132

6 Composites magnétoélectriques laminaires à base de ferrites doux et leurs applications 133
6.1 Introduction 134
6.2 Optimisation de l'effet magnétoélectrique des composites tricouches NCZFO/PZT/NCZFO134
6.3 Applications des composites NCZFO/PZT : capteur de courant AC 143
6.4 Conclusion 154
Bibliographie 156

III Les ferrites semi-durs et leur utilisation dans les composites magnétoélectriques 157

7 Préparation, caractérisation et anisotropie induite dans le ferrite de cobalt (semi-dur) 161
7.1 Introduction 162
7.2 Fabrication du $CoFe_2O_4$ 162
7.3 Caractérisation du $CoFe_2O_4$ 164
7.4 Origine de l'anisotropie magnétique uniaxe induite par une réaction sous pression uniaxe dans le ferrite de cobalt 174
7.5 Effet de l'anisotropie uniaxe sur le couplage magnétoélectrique 178
7.6 Conclusion 181
Bibliographie 184

8 Magnétostriciton dynamique dans les matériaux semi-durs et applications 185
8.1 Introduction 186
8.2 Influence de la magnétostriction dynamique sur l'effet magnétoélectrique dans le ferrite de cobalt 186
8.3 Optimisation de l'effet magnétoélectrique dans les composites CFO/PZT 195
8.4 Applications des composites CFO/PZT : capteur de courant AC sans champ de polarisation 203
8.5 Conclusion 206
Bibliographie 208

Conclusion générale et perspectives 209

IV Annexe 217

Annexe A Méthodes de mesure de la magnétostriction 219
A.1 Jauge à fil résistant 219
A.2 Jauge semi-conductrice 219
A.3 Dilatomètre de type tube 220
A.4 Capacité à trois terminaux 220
A.5 Interféromètre optique 220
A.6 Méthode des rayons X 220
A.7 Méthodes indirectes 221

Annexe B Notations en piézoélectricité 223

Annexe C Calcul de l'admittance en mode radial **225**

Annexe D Composites particulaires **227**
D.1 Choix des matériaux 227
D.2 Composites NFO/BTO avec TMAOH 227
D.3 Composites NFO/PZT avec TMAOH 229

Annexe E Propriétés du ferrite de Ni-Co-Zn avant recuit sous air **231**
E.1 La diffraction de rayons X 231
E.2 La magnétostriction 231

Annexe F Applications des composites NCZFO/PZT : réception d'énergie sans fil **233**
F.1 Composites NCZFO/PZT 233
F.2 Bobine à noyau magnétique 234

Annexe G Propriétés du ferrite de cobalt fritté au SPS après recuit sous air **237**
G.1 La diffraction de rayons X 237
G.2 La magnétostriction 238

Annexe H Substitution par du zinc du ferrite de cobalt **239**
H.1 La diffraction de rayons X 239
H.2 Magnétostriction, anisotropie et recuit 240
H.3 Effet magnétoélectrique 240

Introduction générale

Les matériaux multiferroïques, caractérisés par la coexistence d'au moins deux des trois ordres ferroïques (ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique) sont au centre d'une recherche active pour leur possible utilisation comme matériaux multifonctionnels. Les matériaux magnétoélectriques, dans lesquels coïncident l'ordre ferromagnétique et ferroélectrique, montrent un fort potentiel dans les domaines de l'électronique, de la spintronique et du génie électrique. En effet, ils permettent de contrôler l'état d'aimantation du matériau en agissant avec un champ électrique ou inversement, de modifier les propriétés électriques par le biais d'un champ magnétique. De nombreuses applications exploitant ce couplage magnétoélectrique ont été envisagées et la recherche de matériaux magnétoélectriques à une seule phase, où la mulitiferroïcité est une propriété intrinsèque du matériau, s'oriente principalement vers des systèmes antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques tels que certains types d'hexaferrite ou du $BiFeO_3$.

En revanche, les effets observés jusque là dans les multiferroïques "intrinsèques" ne sont pas à la hauteur des applications envisagées. Tout d'abord, les multiferroïques sont assez rares et tous ne présentent pas de couplage magnétoélectrique. Les polarisations magnétiques et électriques ainsi que leurs couplages sont encore beaucoup trop faibles pour concurrencer les matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques utilisés actuellement. Les effets les plus importants se produisent de plus dans des conditions particulières : très basse température, forts champs appliqués nécessaires, polarisations non permanentes etc. Tous ces problèmes font que les multiferroïques intrinsèques n'ont pour le moment pas réussi à s'imposer dans le domaine des applications, bien que restant un important sujet de recherche du point de vue fondamental.

La recherche sur les effets magnétoélectriques n'a pas été abandonnée pour autant. Une parade consiste à concevoir des matériaux composites qu'on qualifie de multiferroïques "extrinsèques", et qui combinent des matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques. Un couplage est ensuite créé grâce à un paramètre intermédiaire, généralement la contrainte mécanique. L'idée la plus répandue est de lier mécaniquement un matériau piézoélectrique à un matériau magnétostrictif. Ainsi, en appliquant un champ magnétique, le matériau magnétostrictif se déforme, transmet une contrainte au matériau piézoélectrique qui voit sa polarisation changer. On obtient donc une tension électrique aux bornes du piézoélectrique qui est l'image du champ magnétique appliqué. Inversement, une tension appliquée sur les électrodes du matériau piézoélectrique modifie l'état d'aimantation du matériau magnétique via la contrainte mécanique. De ce fait, on peut visualiser les variations de propriétés magnétiques en relevant une tension électrique (application de type capteur) ou contrôler les propriétés magnétiques à l'aide d'un champ électrique (application de type inductance variable).

Les applications envisagées pour les matériaux magnétoélectriques sont essentiellement de deux types. Premièrement une application mémoire (avec écriture électrique et lecture magnétique), parfaitement adaptées aux couches minces. Ces types de matériaux sont étudiés dans de nombreux laboratoires (en particulier UMR Thales en France). D'un autre côté, les matériaux massifs (couches d'épaisseur millimétrique) pour lesquels il existe de nombreuses applications potentielles en génie électrique et qui sont relativement peu étudiés en France. De tels matériaux peuvent servir de capteur de champ magnétique AC ou DC ainsi que de capteur de courant. C'est dans ce dernier contexte que se sont déroulés les travaux de cette thèse.

Les matériaux piézoélectriques du type PZT ($PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$) ont des performances qui ont atteint un niveau d'optimisation important. Ceci n'est pas forcément vrai pour les ferrites de compositions standards, qui possèdent un couplage magnéto-mécanique (ou un effet

piézomagnétique) relativement faible. Au cours de la thèse précédente au SATIE, de nombreux efforts ont été fournis pour développer des ferrites avec de bons effets piézomagnétiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un ferrite de nickel-cobalt-zinc (Ni-Co-Zn) de composition $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ qui est fritté réactivement au SPS (Spark Plasma Sintering). La technique SPS, qui consiste à presser (100 MPa) et à chauffer (850°C) simultanément le ferrite en cours de fabrication permet d'obtenir des échantillons très bien densifiés avec de bonnes propriétés mécaniques. Dans cette thèse, nous avons donc poursuivi ces recherches en s'intéressant principalement au couplage magnétoélectrique qui emploie ces matériaux. Au cours de cette thèse, nous avons également souhaité remplacer le ferrite de Ni-Co-Zn par du ferrite de cobalt, dont les propriétés magnéto-mécaniques sont très prometteuses pour obtenir théoriquement un fort couplage magnétoélectrique. Néanmoins, pour le moment, de faibles effets magnétoélectriques expérimentaux ont été rapporté dans la littérature avec ce ferrite, sans réellement comprendre l'origine de l'écart avec les effets attendus.

Dans ce manuscrit, les travaux de thèses sont présentés en trois parties principales (auxquelles il faut ajouter les Annexes). La première partie, qui comporte quatre chapitres, sera consacrée à l'aspect théorique et à l'état de l'art des matériaux utilisés. En effet, nous rappellerons dans le Chapitre 1 quelques généralités sur le magnétisme, avant d'exposer les propriétés des matériaux magnétostrictifs et les différents paramètres qui influencent les propriétés magnéto-mécaniques. Ensuite, dans le Chapitre 2, nous détaillerons le fonctionnement des matériaux piézoélectriques d'un point de vue théorique et pratique. Dans le Chapitre 3, un état de l'art sur les matériaux magnétoélectriques, et principalement les composites magnétoélectriques (i.e. les magnétoélectriques extrinsèques) sera présenté. Nous détaillerons les paramètres clés dont dépend le couplage magnétoélectrique, puis nous exposerons notre choix des matériaux utilisés pour cette thèse. Nous présenterons également les différentes applications possibles pour ce type de matériaux dans le domaine du génie électrique. Enfin, dans le Chapitre 4, nous introduirons les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour fabriquer et caractériser nos échantillons.

La deuxième partie, composée de deux chapitres, sera une étude focalisée sur les composites magnétoélectriques utilisant le ferrite de Ni-Co-Zn (ferrite doux) couplés au PZT. Dans le Chapitre 5, nous présenterons d'abord le processus de fabrication et la caractérisation des ferrites de Ni-Co-Zn. Nous développerons également un modèle permettant de prendre en considération l'effet démagnétisant pour des multicouches (stack) magnétiques, et qui sera validé par une modélisation par éléments finis ainsi que par différentes expérimentations. Ensuite, dans le Chapitre 6, nous optimiserons l'effet magnétoélectrique utilisant ces matériaux en exploitant les résultats mis en avant précédemment. Nous montrerons notamment l'influence du champ démagnétisant des multicouches sur le couplage magnétoélectrique. Nous mettrons également en avant l'effet du couplage mécanique sur le couplage magnétoélectrique. Enfin, nous présenterons deux applications de ces matériaux, une première comme capteur de courant et une seconde en tant que récepteur d'énergie sans fil.

La troisième partie, fractionnée en deux chapitres, sera consacrée à une étude sur les composites magnétoélectriques utilisant le ferrite de cobalt (ferrite semi-dur) couplé au PZT. Tout d'abord, dans le Chapitre 7, nous présenterons la fabrication de ce ferrite de cobalt utilisant trois procédés différents de la voie solide. Nous montrerons qu'un des procédés utilisant le SPS permet d'induire une anisotropie magnétique uniaxe dans nos céramiques, ce qui fera l'objet d'une étude approfondie. De plus, nous optimiserons le procédé de fabrication de manière à renforcer l'anisotropie magnétique venant ainsi modifier les propriétés magnéto-mécaniques (magnétostriction) du ferrite de cobalt et donc le couplage magnétoélectrique. Ensuite, dans le Chapitre 8, nous mettrons en avant l'influence de l'effet piézomagnétique (i.e. de la magnétostriction dynamique) sur le couplage magnétoélectrique de ces matériaux semi-durs. Enfin, après une optimisation géométrique du composite, nous présenterons une application de ces matériaux comme capteur de courant n'utilisant pas de champ de polarisation (qui est normalement nécessaire dans le cas des composites magnétoélectriques utilisant les ferrites doux).

Enfin, une série de résultats venant compléter nos travaux principaux seront présentés en Annexe.

Première partie

Aspects théoriques et état de l'art

Chapitre 1

Généralité sur le magnétisme & matériaux magnétostrictifs

Sommaire

1.1 Histoire du magnétisme 16
1.2 Origine du magnétisme 16
1.3 Classification des matériaux magnétiques 16
1.4 Les ferrites 19
1.5 Phénoménologie du magnétisme 20
1.5.1 Procéssus d'aimantation et cycle d'hystérésis 20
1.5.2 Les susceptibilités magnétiques 21
1.5.2.1 Susceptibilité statique 22
1.5.2.2 Susceptibilité dynamique 22
1.5.3 Le champ démagnétisant 23
1.5.3.1 Observations 23
1.5.3.2 Origine et applications 24
1.6 Anisotropie magnétique 29
1.7 Magnétostriction 30
1.7.1 Origine de la magnétostriction 30
1.7.2 Coefficient de magnétostriction 30
1.7.3 Magnétostriction des ferrites spinelles 32
1.7.4 Magnétostriction et anisotropie 32
1.7.4.1 Magnétostriction et précontrainte 32
1.7.4.2 Conséquence de la relation anisotropie-magnétostriction sur le cycle d'hystérésis 33
1.7.4.3 Magnétostriction et compositions/substitutions 34
1.7.4.4 Magnétostriction et anisotropie de l'état désaimanté 35
1.7.4.5 Magnétostriction et recuit sous champ magnétique 35
1.7.4.6 Magnétostriction et compaction magnétique pré-frittage 38
1.8 Piézomagnétisme 39
1.8.1 Définition 39
1.9 Sensibilité de la déformation 41
1.9.1 Définition 41
1.9.2 Approximation et confusion avec le piézomagnétisme 41
1.9.3 Amélioration de la sensibilité de la déformation 42
Bibliographie 48

1.1 Histoire du magnétisme

L'histoire du magnétisme débute avec le ferrite de fer, couramment appelé magnétite (Fe_3O_4), qui fût le premier matériau magnétique découvert par l'homme dans l'antiquité.[1] La première vraie étude scientifique du magnétisme fût réalisée par le britannique William Gilbert au XVI$^{\text{ème}}$ siècle, et il publia le premier livre consacré à la science du magnétisme en 1600, *De Magnete*.[2] Il traita notamment de l'étude des aimants en fer et mit en avant le champ magnétique terrestre. En 1820, Hans Christian Ørsted montre qu'un courant électrique peut induire un champ magnétique et le premier électroaimant apparût cinq ans plus tard. Grâce à cette découverte, la recherche des matériaux magnétiques a pu s'étendre à de nombreux matériaux, car les niveaux de champs atteints par les électroaimants étaient bien plus élevés que ceux générés par les aimants naturels. Depuis, les différentes propriétés magnétiques des matériaux et leurs applications ont contribué à de grandes avancées technologiques.

1.2 Origine du magnétisme

La manifestation macroscopique du magnétisme se traduit par la force d'attraction ou de répulsion qui existe entre deux aimants. D'un point de vue microscopique, chaque atome possède deux moments magnétiques : orbitale $\overrightarrow{\mathcal{M}_{\mathcal{L}}}$ et de spin $\overrightarrow{\mathcal{M}_{\mathcal{S}}}$. Le premier vient du mouvement de rotation de l'électron autour du noyau de l'atome, tandis que le second est une propriété propre à l'électron. Ces moments dépendent du remplissage des couches électroniques d'après le principe de Pauli. Comme nous le verrons par la suite, ces deux moments sont couplés au sein de l'énergie d'interaction *spin-orbit*.

Dans la matière, à l'échelle atomique et localement, ces deux moments permettent de créer des moments magnétiques élémentaires $\overrightarrow{\mathcal{M}}_{elem}$. Or, en magnétostatique et d'après l'équation de Maxwell-Ampère, un moment magnétique peut s'exprimer par une densité de courant (appelé courants ampériens), autrement dit : $\overrightarrow{\mathcal{M}}_{elem} = I\,\overrightarrow{S}$ en A.m^2. La somme de la totalité de ces moments donne le moment magnétique résultant $\overrightarrow{\mathcal{M}} = \sum \overrightarrow{\mathcal{M}}_{elem}$. Cependant, on peut noter que le moment magnétique orbitale ne contribue pas au magnétisme collectif (sauf cas particulier des alliages terres-rares en configuration $4f$) du fait des blocages des orbitales. De plus, le moment magnétique des noyaux atomiques (protons et neutrons) qui portent un spin est également négligeable à cause de leur masse élevée (le moment magnétique est inversement proportionnelle à la masse de la particule élémentaire).

Ainsi, l'action d'un champ magnétique sur un matériau magnétique se traduit par un changement d'amplitude et d'orientation de ce moment magnétique résultant. D'un point de vue macroscopique, on peut alors définir *l'aimantation* $\overrightarrow{M}$ par la densité de moment magnétique : $\overrightarrow{M} = \frac{\overrightarrow{\mathcal{M}}}{volume}$, exprimé en A.m^{-1}.

Lorsqu'un champ magnétique $\overrightarrow{H}$ est appliqué, on peut définir la densité de flux magnétique $\overrightarrow{B}$, également appelé *induction*, par :

$$\overrightarrow{B} = \mu_0(\overrightarrow{H} + \overrightarrow{M}) \tag{1.1}$$

où μ_0 est la perméabilité dans le vide qui est égale à $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m.

Ainsi, l'induction $\overrightarrow{B}$ inclut le champ externe $\mu_0\overrightarrow{H}$ dû aux courants extérieurs macroscopiques et la réponse du matériau $\mu_0\overrightarrow{M}$ due aux courants microscopiques.

1.3 Classification des matériaux magnétiques

Toute matière présente une certaine réponse au champs magnétique appliqué $\overrightarrow{H}$. Cette sensibilité peut être classée au sein de différents ordres magnétiques. En première approximation, elle rend compte de la proportionnalité linéaire liant l'aimantation du matériau en fonction du

champ magnétique appliqué [i] :

$$\overrightarrow{M} = \chi \cdot \overrightarrow{H} \tag{1.2}$$

avec χ la susceptibilité magnétique. En fonction du signe et/ou de la valeur de cette susceptibilité, différents ordres magnétiques peuvent être définis. Chaque ordre correspond à une certaine réponse magnétique du matériau en fonction du champ magnétique appliqué.

Diamagnétisme

Un matériau diamagnétique est en quelque sorte un matériau *anti-magnétique* et il ne porte pas de moments magnétiques élémentaires (e.g. l'eau ou le graphite). Cet ordre se manifeste macroscopiquement par l'action de répulsion de la matière vers les zones de faible champ. Celle-ci s'oppose donc à la pénétration du champ magnétique au sein de son corps, d'où une susceptibilité négative :

$$-10^{-3} < \chi_{dia} < -10^{-6} \tag{1.3}$$

La susceptibilité diamagnétique ne dépend ni du champ magnétique, ni de la température et elle est présente dans tous les matériaux. Néanmoins, elle peut être masquée par d'autres effets, plus forts, tels que le ferromagnétisme ou le paramagnétisme.

Paramagnétisme

Un matériau paramagnétique (e.g. l'aluminium ou le magnésium) porte des moments magnétiques mais ne possède pas d'aimantation spontanée, car chaque moment magnétique prend une direction aléatoire de l'espace (il n'y a pas de couplage entre les moments). En effet, dans ces matériaux, les moments magnétiques ne sont pas couplés (ni par les interactions d'échange ni par les interactions dipolaires) et sont orientés aléatoirement à cause de l'agitation thermique, donnant un moment résultant nul.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à la substance, les moments tendent à s'aligner en direction de ce champ, induisant ainsi une aimantation. Ce phénomène reste néanmoins très faible car la présence de l'agitation thermique empêche toute forme d'interaction magnétique entre atomes. En conséquence, les matériaux paramagnétiques ne possèdent pas de cycle d'hystéresis, donc pas d'aimantation rémanente, et la susceptibilité est positive mais faible :

$$10^{-8} < \chi_{para} < 10^{-4} \tag{1.4}$$

Cette susceptibilité ne dépend pas du champ appliqué.

Ferromagnétisme

Dans le cas du ferromagnétisme, chaque moment magnétique interagit avec les moments alentours, et cette interaction prend le pas sur l'agitation thermique, qui était prédominante dans le cas du paramagnétisme. L'énergie associée à ce couplage a été introduite par Heisenberg en 1929 et est appelée interaction d'échange. Cette énergie tend à orienter les spins dans la même direction, soit en configuration parallèle soit en configuration anti-parallèle. Dans le premier cas, ceci mène à un alignement des moments de spins, induisant ainsi un moment magnétique global non-nul. Ce phénomène persiste même sans champ magnétique appliqué. La susceptibilité pour ces matériaux est donc positive et peut atteindre des valeurs élevées :

$$10^{0} < \chi_{ferro} < 10^{6} \tag{1.5}$$

Pour les ferromagnétiques (e.g. le fer ou le cobalt), la susceptibilité va dépendre du champ appliqué. En effet, pour un certain niveau de champ appliqué, tous les moments sont alignés selon la direction du champ et l'aimantation dans le matériau a atteint sa saturation (cf. Phénoménologie du Magnétisme). Dans ce cas la susceptibilité est très faible, alors qu'initialement, i.e. à l'état désaimanté, celle-ci était élevée.

i. En réalité, la susceptibilité est définie à partir du champ interne et non du champ appliqué (cf. § 1.5.3 p. 23)

L'ordre ferromagnétique dépend également fortement de la température car au dessus d'un certain niveau de température, l'agitation thermique sera prépondérante par rapport à l'interaction d'échange, et le matériau sera alors paramagnétique. Cette dépendance a été quantifiée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \tag{1.6}$$

avec C la constante de Curie et T_C le point de Curie ferromagnétique, c'est-à-dire la température à partir de laquelle l'aimantation spontanée disparait.

On peut remarquer qu'une fois le point de Curie dépassé, le matériau se trouve dans une situation désaimanté une fois de retour à la température ambiante. De même, pour certains matériaux ferromagnétiques, dit doux, ils perdent leurs aimantation une fois le champ magnétique appliqué retiré. Ceci s'explique par l'hypothèse de Weiss selon lequel un matériau se décompose en plusieurs domaines, qui sont des régions dans lesquelles l'aimantation possède une seule direction qui, de part leurs orientations, annulent l'aimantation globale du matériau afin de minimiser l'énergie magnétostatique. Les domaines sont séparés par des parois de Bloch et on peut distinguer deux type de parois : les parois à 90°, qui séparent des domaines perpendiculaire (i.e. ayant une aimantation orienté à 90° l'une de l'autre) et les parois à 180°, qui séparent des domaines anti-parallèles (i.e. ayant une aimantation orienté à 180° l'une de l'autre). Afin de minimiser l'énergie à l'interface des domaines, les parois sont en réalité constituées d'une succession de moments qui changent leur orientation progressivement pour s'aligner selon l'aimantation du domaine.

Antiferromagnétisme

Pour un matériau antiferromagnétique, on retrouve le phénomène d'interaction d'échange, bien que les moments de spins soient ici alignés de manière anti-parallèle. D'un point de vue macroscopique, on a donc un phénomène semblable au paramagnétisme : la résultante des moments magnétiques s'annule. De plus, les spins étant parfaitement alignés, l'application d'un champ magnétique ne permet quasiment pas une réorientation des spins, d'où une susceptibilité très faible :

$$10^{-5} < \chi_{anti-ferro} < 10^{-2} \tag{1.7}$$

Cette susceptibilité va donc dépendendre de la température. En effet, celle-ci va dans un premier temps augmenter avec la température, car le désordre des spins permet une réorientation des moments avec application d'un champ magnétique, d'où une susceptibilité plus élevée. Ceci est vrai jusqu'à une température critique, dite de Néel Θ_N, où la susceptibilité sera maximum. Ensuite, avec l'augmentation de la température, l'agitation thermique et le caractère paramagnétique du matériau sera prédominant, diminuant ainsi la susceptibilité magnétique.

On peut noter que l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et le ferrite de bismuth ($BiFeO_3$) sont tous les deux des matériaux antiferromagnétiques qui possèdent la propriété magnétoélectrique intrinsèque.

Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques possèdent un arrangement de spins équivalent aux matériaux antiferromagnétiques, c'est-à-dire de manière anti-parallèles, sauf que la résultante des moments magnétiques est non-nulle. Ces matériaux présentent une aimantation spontanée à température ambiante, et une susceptibilité positive et conséquente :

$$10^{0} < \chi_{ferri} < 10^{4} \tag{1.8}$$

Comme pour les matériaux ferromagnétiques, la susceptibilité dépend à la fois du champ appliqué et de la température du matériau. Le ferrimagnétisme est considéré comme une classe magnétique à part depuis les travaux de Louis Néel en 1948,[3] car il était au préalable compris dans l'ordre ferromagnétique. On retrouve notamment cet ordre dans le cas des ferrites, qui sont

des céramiques composées d'oxydes magnétiques à base de fer et d'oxygène, bien que tous les ferrites ne soient pas ferrimagnétique (e.g. ferrite de bismuth). Dans notre cas, c'est particulièrement le ferrimagnétisme qui va nous intéresser car c'est l'ordre magnétique correspondant aux ferrites de cobalt et de nickel ; matériaux qui font l'objet d'une étude dans cette thèse.

1.4 Les ferrites

Les ferrites ont particulièrement été étudiés à partir des années 1930 par Snoek et ses associés du Philips Research Laboratory aux Pays-Bas, notamment pour leurs propriétés intéressantes dans les technologies hautes fréquences. La description théorique des ferrites est principalement attribuée aux travaux de Louis Néel. Tous ces résultats seront réunis dans un même livre rédigé par les physiciens Smit et Wijn "*Les Ferrites*" parût en 1959.[4] Aujourd'hui, c'est la société Ferroxcube qui a récupérée l'héritage et le savoir de l'ancien laboratoire de Philips, ce qui en fait le leader du marché des ferrites céramiques.

À haute fréquence, ces matériaux sont couramment employés dans les noyaux magnétiques au sein des inductances et des transformateurs, car leur forte résistivité leur permet de présenter de faibles pertes par courants de Foucault.[5] Certains ferrites sont également utilisés comme aimants permanents car leur cycle d'hystérésis présente un fort champ coercitif et une forte rémanence.[6] Ces caractéristiques magnétiques peuvent également être intéressantes pour les utiliser dans des blindages magnétiques.[7] Les propriétés des ferrites viennent de la structure cristalline du matériau, qui peut être classée en deux groupes : la structure cubique et la structure hexagonale. La première se rapporte aux ferrites doux si on excepte le ferrite de cobalt qui est plutôt classé en tant que matériau semi-dur. La structure hexagonale, quant à elle, permet d'obtenir des ferrites durs possédant une forte anisotropie magnétocristalline qui peuvent être utilisés comme aimants. Dans cette thèse, on s'intéressera particulièrement aux ferrites cubiques.

Les ferrites cubiques

Il existe deux catégories de ferrites cubiques : les grenats et les spinelles. Les premiers possèdent une structure plutôt complexe, et le matériau le plus répandu est le YIG : $Y_3Fe_5O_{12}$ qui est utilisé dans les applications magnéto-optiques.[8]

Les spinelles, quant à eux, présentent la formule chimique générale exprimée par : $MO \cdot Fe_2O_3$, où M représente un ion métallique divalent, (e.g. Mn, Ni, Fe, Co, Mg etc), et Fe est un ion fer trivalent. Cette structure peut également être représentée par la formule chimique $M^{2+}Fe_2{}^{3+}O_4{}^{2-}$, qui peut être vu comme une molécule composé de sept ions. Une unité cellulaire comporte 8 molécules, c'est à dire 56 ions (24 métalliques et 32 oxygènes), répartis en un arrangement cubique en face centré des atomes d'oxygènes qui sont relativement gros et rapprochés (rayon ~ 0.13 nm), et où les ions métalliques plus petits (rayon ~ 0.07 nm) vont occuper une partie des sites interstitiels résultants. Ces espaces sont de deux types : les sites A, également appelés sites tétraédriques, où les ions O forment un réseau tétraédrique (4 triangles) ; et les sites B, également appelés sites octaédriques, où les ions O forment un réseau octaédrique (8 triangles). Ces deux espaces sont représentés Fig. 1.1, avec les ions O en rouge, les sites A en bleu et les sites B en vert. Dans une cellule unitaire, 32 oxygènes permettent de faire 64 sites A et 32 sites B. Sachant qu'il y a 24 ions métalliques dans une unité cellulaire, seul 1/4 des sites disponibles sont donc remplis.

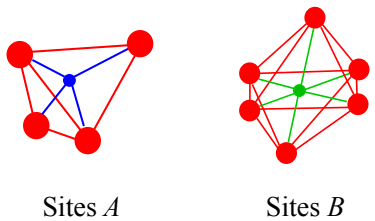


FIGURE 1.1 – Structure spinelle et leurs sites (en bleu : sites A, en vert : sites B, en rouge : ions oxygènes)

Dans les spinelles, on distingue ensuite deux types d'occupations des ions métalliques dans les différents sites :

- normales :
  - M^{2+} occupent 8 sites interstitiels de sites A (1/8 remplis)
  - Fe^{3+} occupent 16 sites interstitiels de sites B (1/2 remplis)
- inverses :
  - $(1/2)Fe^{3+}$ occupent 8 sites interstitiels de sites A (1/8 remplis)
  - $(1/2)Fe^{3+}$ et M^{2+} occupent 16 sites interstitiels de sites B (1/2 remplis)

Le couplage magnétique des moments du site A et B est anti-parallèle dans le cas des ferrimagnétiques, il l'est donc également pour la plupart des ferrites. Ainsi, le moment résultant ($\overrightarrow{\mathcal{M}}$) est la différence de la somme des moments du sites B ($\overrightarrow{\mathcal{M}_\mathcal{B}}$) et de la somme des moments du sites A ($\overrightarrow{\mathcal{M}_\mathcal{A}}$) :

$$\overrightarrow{\mathcal{M}} = \sum \overrightarrow{\mathcal{M}_\mathcal{B}} - \sum \overrightarrow{\mathcal{M}_\mathcal{A}} \tag{1.9}$$

Dans le cas des spinelles inverses, ce sont donc les ions divalents des sites B (M^{2+}) qui sont à l'origine du moment magnétique résultant, car les moments des ions trivalents (Fe^{3+}) s'annulent. C'est notamment le cas pour le ferrite de cobalt.

En pratique, les spinelles purement normales ou inverses sont rares, et l'occupation des sites est généralement intermédiaire. La distribution des ions dans la maille peut également être changée ou induite par un traitement (thermique, magnétique, mécanique etc) ou par un ajout d'ions non-magnétique (e.g. zinc), changeant ainsi les propriétés magnétiques de ces matériaux. On peut également noter que les ferrites peuvent être composés de différents ions divalents, e.g. $(Ni,Zn)O \cdot Fe_2O_3$, et ils sont communément appelés *ferrites mixés*.

1.5 Phénoménologie du magnétisme

1.5.1 Procéssus d'aimantation et cycle d'hystérésis

Après avoir synthétisé les matériaux magnétiques, ceux-ci se trouvent généralement dans un état désaimanté (M=0 et H=0 dans la Figure 1.2). Dans cet état, la somme des moments au sein des domaines résulte en un moment magnétique nul, afin de minimiser l'énergie magnétostatique.

En appliquant un faible champ magnétique, les parois de Bloch bougent de manière a étendre le volume des domaines qui sont dans la direction la plus proche du champ appliqué. En conséquence, ce sont principalement les parois à 180° qui se déplacent dans un premier temps. Ensuite,

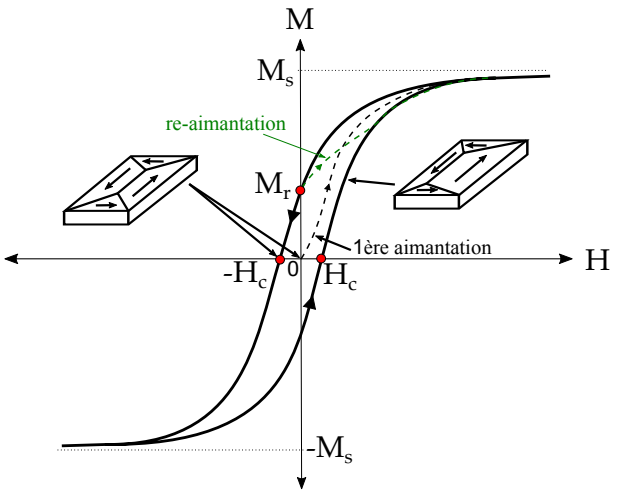


FIGURE 1.2 – Cycle d'hystéresis d'un matériau magnétique

si on continue d'augmenter le champ appliqué, ce sont les parois 90° qui se mettent en mouvement jusqu'à obtenir une direction d'aimantation unique dans le matériau. Enfin, cette aimantation unique peut subir une rotation afin de s'aligner parfaitement dans la direction du champ magnétique appliqué. Lorsque le champ atteint une amplitude suffisamment élevée pour achever le processus de mouvement de parois et de rotation de l'aimantation, on dit que l'échantillon est dans un état de saturation magnétique $\overrightarrow{M_S}$. On appelle le passage de l'état désaimanté à l'état de saturation *courbe de première aimantation* (cf. Figure 1.2).

Lorsqu'on diminue le champ appliqué, c'est donc le processus inverse qui s'opère. D'abord, l'aimantation tourne pour s'aligner selon son axe de facile aimantation, et cette rotation est réversible, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de pertes induites par ce mécanisme et donc pas d'hystérésis. En réduisant encore le champ appliqué, les parois de domaines se mettent alors en mouvement. Cependant, ces mouvements ne se font pas de manière linéaires et continues mais plutôt par petits sauts discontinues, c'est ce qu'on appelle l'effet Barkhausen. En conséquence, on perd de l'énergie chaque fois qu'une paroi saute d'un minimum local d'énergie au suivant, on dit alors que le mouvement de paroi est un processus irréversible qui engendre des pertes, et qui est à l'origine de l'hystérésis. D'un point de vue de l'aimantation, ce processus implique qu'une partie des moments magnétiques restent orientés dans la direction du champ malgré sa diminution, on parle alors de *pinning* de moments magnétiques, c'est-à-dire un piégeage des moments qui se traduit par l'irréversibilité de l'aimantation. Ainsi, lorsque le champ appliqué décroit jusqu'à ce qu'il devienne nul, il reste une certaine aimantation dans le matériau, que l'on appelle *aimantation rémanente* positive $\overrightarrow{M_R}$.

En appliquant ensuite un champ magnétique dans la direction opposé, on trouve un nouveau point singulier pour lequel l'aimantation s'annule ($\overrightarrow{M} = 0$). Le champ nécessaire pour annuler cette aimantation est appelé *champ coercitif* $\overrightarrow{H_C}$. Celui-ci rend compte de la difficulté à désaimanté un matériau. En effet, plus $\overrightarrow{H_C}$ sera élevé et plus le champ nécessaire à appliquer pour désaimanter le matériau sera élevé. C'est donc généralement à partir des valeurs de ce champ que l'on détermine si un matériau est dur ($H_C > 1000$ kA/m), doux ($H_C < 100$ A/m), ou semi-dur ($100 < H_C < 1000$ kA/m).

En continuant d'augmenter le champ négatif, on atteint la saturation négative de l'aimantation. Puis, en diminuant le champ négatif, on repasse par une rémanence qui est cette fois négative, due à l'effet hystérétique du matériau. En ré-appliquant un champ positif, on trouve un champ coercitif positif avant d'atteindre une nouvelle fois la saturation positive. Dans le cas des ferro et ferrimagnétiques, la courbe qui représente l'aimantation $\overrightarrow{M}$ en fonction du champ appliqué $\overrightarrow{H}$ présente un cycle d'hystérésis plus ou moins large. L'aire de ce cycle correspond à l'énergie par unité de volume perdue pendant un cycle d'aimantation du matériau, également appelé les *pertes par hystérésis*. D'une certaine façon, le cycle d'hystérésis permet également de nous donner des informations sur l'anisotropie d'un matériau : plus le cycle sera large ($\overrightarrow{M_R}$ et $\overrightarrow{H_C}$ élevé) et plus l'anisotropie sera forte. C'est pourquoi on peut trouver des définitions de matériaux doux ou durs à partir du champ d'anisotropie.

Dans la suite du manuscrit, on définira également la courbe de re-aimantation (aussi appelé *recoil curve* en anglais dans le lexique des matériaux durs) comme étant la courbe qui démarre de l'aimantation rémanente positive $\overrightarrow{M_R}$ pour atteindre la saturation positive $\overrightarrow{M_S}$.

1.5.2 Les susceptibilités magnétiques

Nous avons vu précédemment que la susceptibilité magnétique permettait de caractériser la sensibilité magnétique du matériau face à un champ appliqué. Cependant, la relation qui lie $\overrightarrow{M}$ et $\overrightarrow{H}$ peut être exprimée de différentes manières. Pour lever toute ambiguïté sur la définition des susceptibilités employées dans la suite du manuscrit, nous les définissons dans la section qui suit.

1.5.2.1 Susceptibilité statique

Dans la Figure 1.3 (a), on a représenté une courbe de 1ère aimantation classique OB avec un cycle mineur CC'. À partir de ces courbes, on peut définir quatre différentes susceptibilités. Si on considère un matériau excité à faible champ ($H < 0.4$ A/m), on observe alors généralement une réponse quasi linéaire et réversible de l'aimantation. C'est le cas dans la région OA de la courbe, et on appellera cette susceptibilité la *susceptibilité initiale* notée χ_a. Au delà de cette région, le processus d'aimantation est considéré comme irréversible. Si on considère maintenant le segment OB, on peut alors définir ce qui est couramment appelé la susceptibilité différentielle notée $\chi_{diff} = \frac{dM}{dH}|_{H_0}$, qui correspond à la pente de la courbe de 1ère aimantation sur n'importe quel point de OB noté H_0, autrement dit la dérivée de $\overrightarrow{M}$ en fonction de $\overrightarrow{H}$. Dans cette thèse, on emploiera le terme χ_{diff} pour désigner la pente de la courbe de re-aimantation (et non la courbe de 1ère aimantation). Sur ce même tracé OB, on peut également définir une susceptibilité liant $\overrightarrow{M}$ et $\overrightarrow{H}$ de manière linéaire, et qui est définie par la pente qui lie chaque point du segment OB à l'origine O. On nomme cette dernière la susceptibilité totale $\chi_{tot} = \frac{M}{H}$. En considérant le cycle mineur CC', on peut définir la *susceptibilité réversible* χ_{rev}, qui correspond à la pente du segment CC'. Toutes ces susceptibilités ont un point commun : elles sont définies à partir d'une aimantation $\overrightarrow{M}$ et d'un champ $\overrightarrow{H}$ quasi-statique, et sont donc des susceptibilités statiques.[9] Il faut noter que dans la littérature, il est parfois considéré que la susceptibilité différentielle fait référence à un comportement dynamique du matériau, ceci est une approximation qu'il faut éviter, notamment dans le cadre des applications dynamiques de la magnétostriction (piézomagnétisme) comme on le verra par la suite (cf. § 1.8 p. 39).

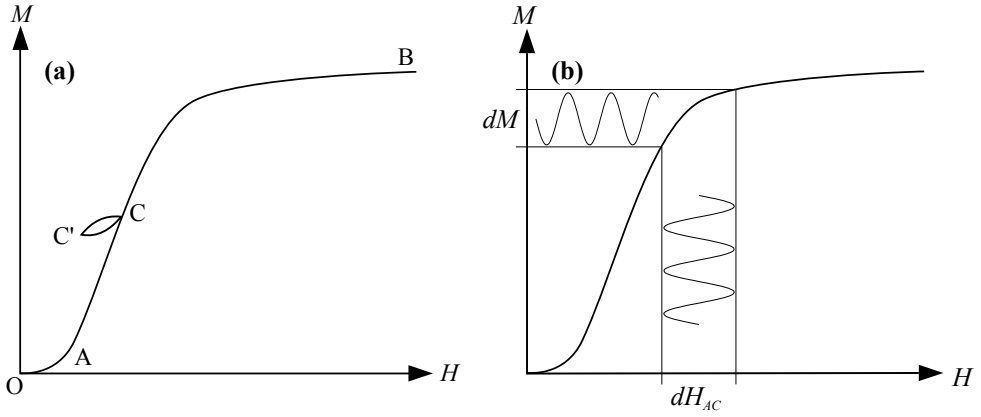


FIGURE 1.3 – Courbe de 1ère aimantation (a) en statique (b) en dynamique

1.5.2.2 Susceptibilité dynamique

Pour étudier le comportement dynamique du matériau, il ne suffit pas d'appliquer un champ magnétique statique, il faut soit utiliser un champ dynamique H_{AC}, soit superposer ce champ dynamique à un champ statique. C'est cette deuxième situation que nous avons représenté Figure 1.3 (b). La *susceptibilité dynamique* χ_{AC} est définie comme étant la réponse dynamique de l'aimantation à un champ alternatif pour une fréquence et une amplitude données.[10] Le champ alternatif peut ainsi être modélisé par :

$$H_{AC}(t) = H_0 + h\cos(\omega t) \tag{1.10}$$

avec H_0 la valeur du champ statique, $\omega = 2\pi f$ la pulsation, et où f et h sont respectivement la fréquence et l'amplitude du champ alternatif. En considérant dans un premier temps une très petite excitation $H_{AC}(t)$, donc une faible valeur de h, on peut alors présupposer que l'aimantation en réponse à ce champ d'excitation est linéaire. L'aimantation liée à $H_{AC}(t)$ est donc donnée

par l'équation suivante :

$$M(t) = M_0 + m(\omega)\cos(\omega t - \theta) \tag{1.11}$$
$$= M_0 + m(\omega)\cos(\theta)\cos(\omega t) + m(\omega)\sin(\theta)\sin(\omega t)$$
$$M(t) = M_0 + h\chi'\cos(\omega t) + h\chi''\sin(\omega t) \tag{1.12}$$

avec M_0 l'aimantation statique induite par H_0, $m(\omega)$ l'amplitude de l'aimantation dynamique qui dépend de la fréquence, θ le retard de l'aimantation $M(t)$ sur le champ alternatif $H_{AC}(t)$, et où :

$$\chi' = \frac{m(\omega)\cos\theta}{h} \quad and \quad \chi'' = \frac{m(\omega)\sin\theta}{h} \tag{1.13}$$

D'après l'équation (1.12), il apparait clairement que la susceptibilité dynamique peut être décomposée en deux susceptibilités. La première (χ') est en phase avec le champ AC car elle est modulé par $cos(\omega t)$; tandis que la seconde (χ'') est en quadrature de phase avec le champ AC car elle est modulé par $sin(\omega t)$. On appelle couramment la première *dispersion magnétique* et la seconde *absorption magnétique*. La seconde est la conséquence des effets de relaxations magnétiques (pertes) qui viennent introduire le déphasage θ, ce qui peut être défini par :

$$\tan\theta = \frac{\chi''}{\chi'} \tag{1.14}$$

Il est donc possible de donner une notation complexe à χ_{AC} pour faciliter les calculs mathématiques mais elle n'est pas introduite ici car elle ne nous servira pas. On peut simplement estimer que la susceptibilité dynamique χ_{AC} est le module de χ' et χ''.

À très basse fréquence, on peut également considérer que χ' est égale à la susceptibilité statique réversible χ_{rev} tandis que χ'' est nulle car il n'y a pas de déphasage entre l'aimantation et le champ alternatif appliqué.

Il faut également préciser que l'équation 1.12 développée ici est valide pour des champs alternatifs de faible amplitude. Néanmoins, comme nous le verrons au cours de cette thèse, il peut être intéressant d'appliquer un champ d'excitation à forte amplitude. Dans ce cas, la réponse de l'aimantation au champ dynamique appliqué ne sera plus considérée linéaire, et les harmoniques auront un rôle majeur, ce qui peut être exprimé par la relation :

$$M(t) = M_0 + h\sum\left(\chi'_n\cos(n\omega t) + \chi''_n\sin(n\omega t)\right) \tag{1.15}$$

avec χ'_n et χ''_n les n^{th} susceptibilités en phase et en déphasage respectivement. Les susceptibilités sont non linéaires à partir de $n = 2$.

1.5.3 Le champ démagnétisant

1.5.3.1 Observations

Si on mesure l'aimantation dans un matériau polycristallin ferromagnétique ayant une forme rectangulaire, on observera une réponse magnétique différente en fonction de la direction du champ appliqué (cf. 1.4 (a)). En effet, le niveau de champ magnétique à appliquer pour atteindre la saturation magnétique (i.e. tous les moments magnétiques alignés selon la direction du champ) n'est pas le même : il est plus facile d'aimanter un matériau lorsque son pôle nord et son pôle sud sont éloignés plutôt que rapprochés, c'est l'effet du *champ démagnétisant*. Par contre, quelque soit la forme de l'objet, l'aimantation à saturation sera la même.

Une autre observation en conséquence du champ démagnétisant peut être faite en utilisant des aimants. Considérons deux aimants de même volume, de composition chimique égale mais d'aspect différents : l'un cylindrique de faible épaisseur mais large tandis que l'autre de grande épaisseur mais fin (cf. 1.4 (b)). Si on mesure le champ produit par ces aimants à une distance équivalente du pôle magnétique, on remarquera que le cylindre fin et long produit un champ plus fort que le cylindre court et épais.

Finalement, l'effet démagnétisant et sa dépendance à la forme de l'objet peut être visualisé de manière quantitative (et sera démontré de manière qualitative dans la section qui suit). Considérons qu'un matériau aimanté se rapporte à un assemblage de dipôles magnétiques que l'on peut assimiler à de petits aimants. Il paraît intuitif de voir qu'il faudra fournir plus d'énergie pour placer ces dipôles en position adjacentes les uns aux autres dans le cas où ils ont la même orientation (cf. Figure 1.5 (a)) que dans le cas où ces dipôles sont assemblés tête-bêche (cf. Figure 1.5 (b)).

1.5.3.2 Origine et applications

Dans la communauté du magnétisme de la matière, le champ démagnétisant est une question épineuse qui suscite de nombreux débats. Il existe différentes approches pour tenter d'en connaitre l'origine ou le fonctionnement. La plus classique est d'utiliser l'analogie électrostatique (i.e. le champ dépolarisant). En effet, on peut dire que lorsqu'un objet magnétique (non saturé) de taille finie est aimanté par un champ extérieur, les pôles libres magnétiques apparaissant à ses extrémités (pôle nord et pôle sud) donnent naissance à un champ dipolaire dans tout l'espace, aussi bien à l'extérieur du matériau (nommé champ d'interaction) qu'à l'intérieur (champ démagnétisant). Le champ magnétique étant orienté du pôle nord vers le pôle sud, celui-ci s'oriente donc dans le sens opposé à l'aimantation dans le matériau magnétique, d'où l'origine de son nom, champ *dé*-magnétisant (cf. Figure 1.6). De plus, on peut dire qu'il possède une intensité proportionnelle à $\overrightarrow{M}$, de sorte que :

$$\overrightarrow{H_d} = -N_m \cdot \overrightarrow{M} \tag{1.16}$$

avec $\overrightarrow{H_d}$ le champ démagnétisant, $\overrightarrow{M}$ l'aimantation, et N_m le coefficient démagnétisant qui dépend de la forme de l'objet, de sa susceptibilité et de sa température. Excepté quelques formes géométriques particulières (ellipse, sphère), l'aimantation n'est pas uniforme dans le matériau et par conséquent le champ démagnétisant non plus. Néanmoins, on considère généralement l'aimantation volumique moyenne pour calculer le champ démagnétisant moyen :

$$\langle\overrightarrow{H_d}\rangle = -N_m \cdot \langle\overrightarrow{M}\rangle \tag{1.17}$$

en faisant l'approximation que $\overrightarrow{H_d} \equiv \langle\overrightarrow{H_d}\rangle$.

L'utilisation de l'analogie électrostatique est pratique car elle permet de visualiser de manière assez simple un phénomène plutôt complexe et abstrait. Toutefois, cette vision reste une analogie et elle n'est pas réelle d'un point de vue physique dans la mesure où elle sous-entend que le dipôle magnétique agit comme si deux monopôles magnétiques interagissait. Hors, d'après l'équation de Maxwell-flux, un monopôle magnétique n'existe pas car la divergence de l'induction est nulle ($\mathrm{div}(\overrightarrow{B}) = 0$).

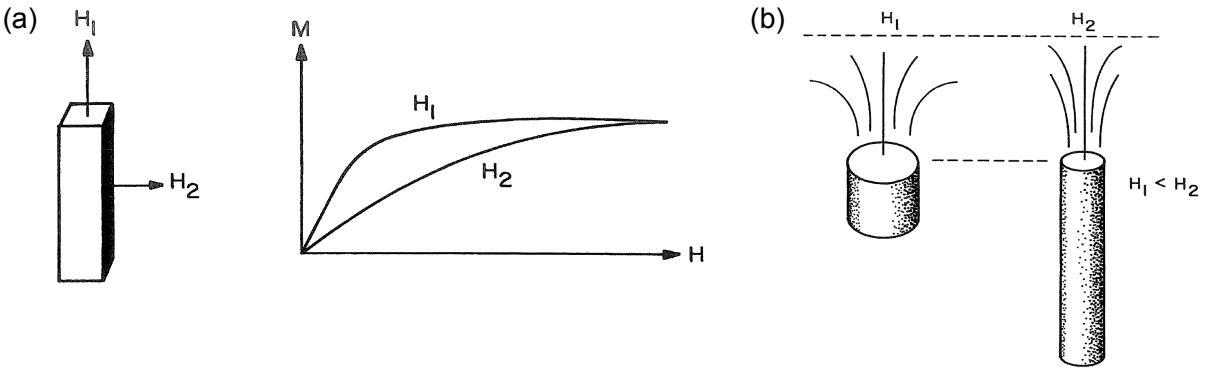


FIGURE 1.4 – (a) Réponse magnétique (aimantation M) d'un matériau ferromagnétique polycristallin en fonction de la direction du champ appliqué et (b) Influence de la géométrie de deux aimants de volume équivalent sur le champ H produit à une même distance par les deux aimants *(d'après O'Handley p. 30)*[11]

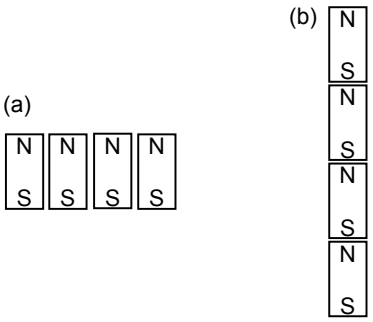


FIGURE 1.5 – Assemblages de dipôles magnétique en configuration (a) forte énergie et (b) basse énergie *(d'après O'Handley p. 30)*[11]

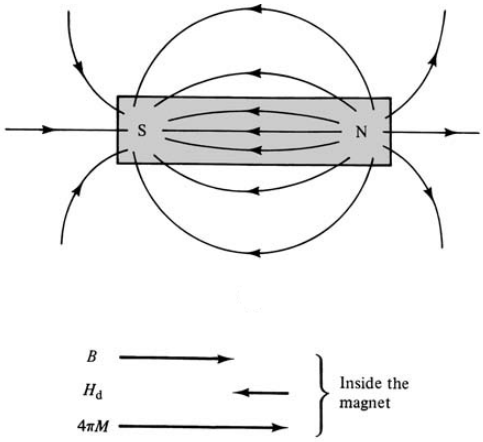


FIGURE 1.6 – Champ magnétique dans l'espace créé par un matériau magnétique aimanté *(d'après Cullity p. 65)*[1]

Cependant, d'un point de vue purement mathématique, l'analogie électrostatique à charge surfacique magnétique permet de calculer le champ H en tout point de l'espace. Pour cela, il faut repartir des équations de Maxwell-flux et de Maxwell-Ampère dans le cas magnétostatique ($\frac{\partial}{\partial t} = 0$), c'est-à-dire :

$$div(\overrightarrow{B}) = 0 \tag{1.18}$$

$$rot(\overrightarrow{B}) = \mu_0 \overrightarrow{j} \tag{1.19}$$

où $\overrightarrow{j}$ est la somme des courants ohmique $\overrightarrow{j}_\Omega$ (extérieur au matériau) et des courants ampériens $\overrightarrow{j}_M$ (ou courants d'aimantation qui sont intrinsèques au matériau). D'après l'équation (1.1), on peut dire que l'induction $\overrightarrow{B}$ prend en considération l'effet du champ magnétique $\overrightarrow{H}$ à partir des courants ohmiques tandis qu'il prend en considération l'effet de l'aimantation $\overrightarrow{M}$ à partir des courants ampériens. On peut également dire que l'aimantation $\overrightarrow{M}$ produit son propre champ magnétique que l'on notera $\overrightarrow{H_M}$ et dire que le champ magnétique en tout point de l'espace est le champ créé par l'aimantation $\overrightarrow{H_M}$ plus le champ créé par une source de courant (champ appliqué) $\overrightarrow{H_a}$.

Si on considère maintenant un matériau magnétique possédant une aimantation spontanée $\overrightarrow{M(r)}$ sans champ externe appliqué, on peut alors réécrire les équations de Maxwell :

$$div(\overrightarrow{B_M}) = 0 \tag{1.20}$$

$$rot(\overrightarrow{B_M}) = \mu_0 \overrightarrow{j_M} \tag{1.21}$$

car les courants ohmiques sont inexistants. De ce fait, on a alors $rot(\overrightarrow{H_a}) = 0$ et $rot(\overrightarrow{H_m}) = 0$.

En repartant de l'équation (1.1), on a :

$$\overrightarrow{B} = \mu_0(\overrightarrow{H} + \overrightarrow{M}) = \mu_0(\overrightarrow{H_a} + \overrightarrow{H_M} + \overrightarrow{M}) \tag{1.22}$$

En appliquant la divergence à cette équation et sachant que la divergence est nulle pour $\overrightarrow{B}$ et $\overrightarrow{H_a}$, on trouve :

$$div(\overrightarrow{B}) = \mu_0 \left(div(\overrightarrow{H_a}) + div(\overrightarrow{H_M}) + div(\overrightarrow{M}) \right) = 0 \tag{1.23}$$

$$div(\overrightarrow{H_M}) = -div(\overrightarrow{M}) = \rho_M \tag{1.24}$$

avec ρ_M les densités de charges magnétiques (grâce à l'analogie électrostatique). Sachant $rot(\overrightarrow{H_M}) = 0$, on peut définir un potentiel magnétique scalaire ϕ_M, défini par :

$$\overrightarrow{H_M} = -grad(\phi_M) \tag{1.25}$$

et qui obéit à la relation de Poisson :

$$grad(\phi_M)^2 = -\rho_M \tag{1.26}$$

En considérant que l'aimantation est nulle en dehors du volume, on trouve l'équation du potentiel scalaire qui est valable pour tout corps et en tout point de l'espace :

$$\phi_M(\overrightarrow{r}) = \frac{-1}{4\pi} \int_V \frac{div(\overrightarrow{M}(\overrightarrow{r'}))}{\mid \overrightarrow{r} - \overrightarrow{r'} \mid} d^3r' + \frac{1}{4\pi} \oint_S \frac{\overrightarrow{n} \cdot \overrightarrow{M}(\overrightarrow{r'}))}{\mid \overrightarrow{r} - \overrightarrow{r'} \mid} dA \tag{1.27}$$

où la première intégrale rend compte des courants ampériens volumiques (div($\overrightarrow{M}$)) tandis que la seconde rend compte des courants ampériens surfaciques ($\overrightarrow{M} \cdot \overrightarrow{n}$). On peut donc retrouver le champ en tout point de l'espace $\overrightarrow{H}(\overrightarrow{r})$ à partir de ce potentiel scalaire, bien que la solution ne soit pas facilement calculable pour tous les objets. On remarque également que le champ H_M, i.e. champ démagnétisant à l'intérieur du volume, est principalement une cause de la divergence surfacique et volumique de l'aimantation, et dépend principalement de la forme (volume et surface) du matériau.[11,12]

L'expression d'une mesure magnétique (que ce soit l'aimantation ou la magnétostriction) est donc relative à la forme de l'objet mais indépendante de sa taille relative (un disque de diamètre 5 mm et d'épaisseur 1 mm aura le même champ démagnétisant qu'un disque de diamètre 5 cm et d'épaisseur 1 cm). Pour comparer deux matériaux de composition différente, il est donc préférable de représenter leurs caractéristiques en fonction du champ interne, qui est défini en considérant la contribution du champ démagnétisant et donc indépendamment de la forme de l'objet :

$$\overrightarrow{H_{int}} = \overrightarrow{H_d} + \overrightarrow{H_a} \tag{1.28}$$

Il faut également noter que la susceptibilité est en réalité définie par rapport au champ interne, et non au champ appliqué. Si on considère l'approximation linéaire et non hystérétique, on peut alors écrire :

$$\overrightarrow{H_{int}} = \frac{\overrightarrow{M}}{\chi_{tot}} \tag{1.29}$$

L'équation (1.28) peut donc être réécrite de sorte que $\overrightarrow{H_{int}}$ dépende de $\overrightarrow{H_a}$, N_m et χ_{tot} :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{H_{int}} &= \overrightarrow{H_d} + \overrightarrow{H_a} \\ &= -N_m \cdot \overrightarrow{M} + \overrightarrow{H_a} \\ &= -N_m \cdot \chi \overrightarrow{H_{int}} + \overrightarrow{H_a} \\ \overrightarrow{H_{int}} &= \frac{\overrightarrow{H_a}}{1 + N_m \chi_{tot}} \end{aligned} \tag{1.30}$$

Nous avons vu que N_m désigne le coefficient démagnétisant. Il existe deux types de coefficient démagnétisant : le fluxmétrique N_f et le magnétométrique N_m. Il conviendra d'utiliser le premier dans le cas où la mesure magnétique s'effectue avec un fluxmètre, tandis que le second sera approprié pour les mesures au magnétomètre, ce qui sera notre cas. On peut également noter que, au vu de l'équation 1.30, le champ démagnétisant est particulièrement présent pour les matériaux doux ($\chi > 25$), et qu'il est en revanche négligeable dans la plupart des matériaux durs ($\chi < 5$). Voyons à présent comment calculer ce coefficient démagnétisant en fonction de la forme de l'objet.

Cas d'un Corps Magnétique Isolé Le coefficient démagnétisant peut être calculé analytiquement uniquement dans le cas de l'ellipsoïde car c'est la seule forme pour laquelle l'aimantation est uniforme dans l'objet. Ce calcul a été réalisé pour la première fois par Stoner et Osborn en 1945.[13,14] Pour toutes les autres formes, il faut considérer l'hypothèse d'un champ uniforme et le calcul analytique est beaucoup plus complexe. Les chercheurs ont ainsi pu établir des tables complètes de coefficients démagnétisant pour différentes formes telles que le cylindre,[12,15] le prisme rectangulaire,[16–18] et le disque,[19,20] qui sont les formes les plus usuelles. Ces coefficients dépendent donc des dimensions, i.e. du rapport d'aspect, et de la susceptibilité du matériau. Brug et Wolf ont également montré que les imperfections dans les matériaux frittés (craquelures, pores, rayures) pouvaient mener à un champ démagnétisant plus fort.[21]

Cependant, les tables établies restent limitées car elles ne traitent pas de tous les rapports d'aspect ni de toutes les susceptibilités. Pour remédier à ça, deux possibilités existent :

— utiliser un fit polynomial qui considère les valeurs des tables,[20]

— utiliser la simulation par éléments finis (FEM) qui résout les équations de Maxwell sur chaque éléments constituant l'objet discrétisé par un maillage.[20]

La méthode des éléments finis présente l'avantage de s'appliquer pour n'importe quelle forme et susceptibilité de l'objet magnétique étudié. Le calcul permettant de retrouver le coefficient démagnétisant à partir des résultats de simulation FEM est sans difficulté. En effet, après simulation, c'est le champ magnétique interne H_{int} qui est récupérée[ii], N_m peut alors être déduit de l'équation 1.30 :

$$N_m = \frac{H_a - H_{int}}{\chi \cdot H_{int}} \tag{1.31}$$

Chen[20] rapporte que l'erreur entre sa méthode de calcul analytique et la méthode des éléments finis est inférieur à 0.1 %.

Malgré ces différentes méthodes, la correction du champ démagnétisant reste toutefois difficile à effectuer dans certains cas, notamment si la susceptibilité magnétique du matériau n'est pas connue préalablement. En effet, on se retrouve alors dans la situation de l'ouroboros[iii] : pour utiliser correctement N_m il faut connaître χ, or χ est défini à partir de H_{int} donc défini *après* la correction démagnétisante c'est-à-dire en utilisant N_m. Dans la plupart des cas, on utilise par approximation la susceptibilité *avant* correction démagnétisante pour employer le N_m adéquat. En effet, bien que le coefficient démagnétisant dépende de la susceptibilité, l'influence de ce paramètre est mineure. Le coefficient démagnétisant dépend principalement de la dimension de l'objet (rapport d'aspect).[20] Néanmoins, pour être précis, une des solution est d'usiner l'objet en sphère (qui possède un coefficient N_m de 1/3 indépendamment de la susceptibilité,[14]) et d'en déduire le bon χ utilisable ensuite pour corriger la forme désirée. Il est également possible d'usiner le matériau en tore pour le caractériser, car cette forme permet d'annuler le champ démagnétisant (pas de divergence surfacique de l'aimantation).

Dans le cas où les mesures magnétiques sont effectuées sur de la poudre (et non sur un corps solide), le champ démagnétisant intervient également mais sa contribution est quasiment

ii. Il nous donne en réalité le champ interne intégré sur le volume $H_{int} \cdot V$, qu'il faut donc diviser par le volume pour obtenir H_{int}

iii. Le serpent qui se mord la queue

impossible à prévoir. En effet, le matériau n'étant pas dense, sa forme globale est inconnue et il existe de nombreux entres-fers présents, ce qui modifie la réponse magnétique de ce corps pour un champ appliqué.[21]

Cas de Deux Corps Magnétiques en Interactions En 2011, Christensen s'inspire du théorème de superposition des champs et propose un concept simple dans lequel il affirme que le champ démagnétisant est une notion qui existe aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du corps magnétique, qui est le champ dipolaire.[22] En plus du *champ démagnétisant* $\overrightarrow{H_d}$ qui est défini à partir du coefficient démagnétisant à l'intérieur du corps, il nomme le champ à l'extérieur du corps *champ du corps* $\overrightarrow{H_{corps}}$. De ce fait, chaque corps sera influencé par le $\overrightarrow{H_{corps}}$ de son voisin. Ceci est schématisé Figure 1.7. On peut dans un premier temps remarquer que dans le cas (a), le champ démagnétisant du corps seul sera nettement plus faible que dans le cas (b) due à l'orientation de l'objet en fonction du champ appliqué. Par contre, dans le cas (a), le corps marron vient grandement influencer les corps alentours contrairement au cas (b). Le champ démagnétisant induit par le corps marron sur ses voisins est donc plus fort dans le cas (a) que (b). Ce champ induit dépendra également des dimensions de ces corps et de la distance qui les sépare.

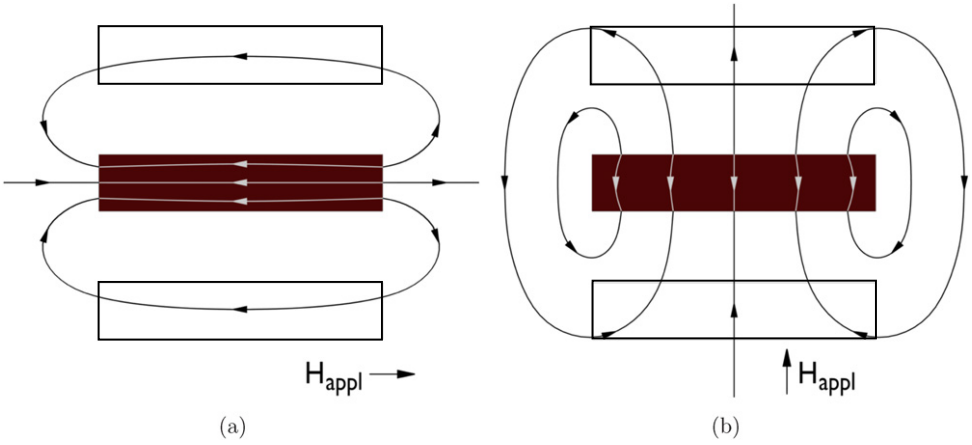


FIGURE 1.7 – Influence d'un corps magnétique sur ses plus proches voisins *(d'après Christensen)*[22]

La même année, Liverts propose une formule du coefficient démagnétisant pour deux pavés rectangulaires identiques et parallèles d'épaisseur t et séparés d'une distance e.[23] Ce coefficient, noté N_{2corps}, prend en compte le champ démagnétisant propre au corps seul ainsi que l'influence du corps voisin. Il dépend du rapport d'aspect du pavé, ainsi que de la distance qui sépare les deux objets. Il arrive à exprimer ce coefficient à partir d'une somme de coefficient démagnétisant de pavés seuls fictifs noté N_x, où x représente l'épaisseur du pavé :

$$N_{2corps} = N_t + \frac{e}{2t}N_e - \frac{t+e}{t}N_{e+t} + \frac{2t+e}{2t}N_{2t+e} \tag{1.32}$$

Les coefficients pour un corps seul que sont N_t, N_e, N_{e+t} et N_{2t+e} peuvent être déduits soit des tables de la littérature, soit par la méthode des éléments finis comme nous l'avons vu dans la section *Cas d'Un Corps Magnétique*. Ici, le coefficient N_{2corps} est valable aussi bien pour le corps 1 que le corps 2 à cause de la symétrie. Pour trouver cette formule, Liverts utilise la théorie de la perturbation dans l'équation de l'intégrale magnétostatique.[24]

Le coefficient démagnétisant N_{2corps} dépend de la distance qui sépare les couches et des dimensions de ces couches. Nous verrons comment, en considérant cet effet, il est possible d'optimiser les dimensions des multi-couches magnétoéléctriques pour améliorer leurs effets. De plus, au cours de cette thèse, nous avons pu exprimer analytiquement ce coefficient démagnétisant en utilisant une méthode simple de superposition de champ, inspiré par Christensen. Ceci nous permettra d'étendre cette formulation pour un grand nombre de couches (> 20).

1.6 Anisotropie magnétique

Nous avons vu que l'ordre ferro et ferrimagnétique tient son origine de l'énergie d'échange, c'est-à-dire de l'interaction spin-spin, et qu'elle est isotrope.[11] Pourtant, on sait que l'orientation relative des spins n'est pas aléatoire, c'est à dire qu'ils s'orientent selon une direction particulière préférée. En effet, l'aimantation d'un échantillon est toujours liée à une direction privilégiée appelée axe de facile aimantation (AFA) et c'est ce qu'on appelle l'anisotropie magnétique.[11] Ce comportement est décrit par une énergie d'anisotropie E_K qui apparait principalement dans les matériaux ferro et ferrimagnétiques.[4]

L'origine de l'anisotropie peut être diverse et elle dépend de l'échelle considérée. En effet, elle peut venir de la forme de l'objet, des contraintes mécaniques, d'un ordre atomique ou de la symétrie cristallographique. L'anisotropie de forme, qui apparaît à l'échelle macroscopique, tient son origine de l'énergie magnétostatique et des effets démagnétisants (que nous avons vu précédemment), d'où sa dépendance à la forme de l'objet considéré.[25] Dans certains matériaux, l'anisotropie magnétoélastique (ou de contrainte) peut jouer un rôle important et émane du couplage magnétoélastique, elle est donc liée à la déformation de la maille cristalline. Elle est généralement présente à l'échelle microstructurelle (grains) bien qu'elle puisse apparaitre à de plus grandes échelles. À l'échelle atomique, on peut citer l'anisotropie induite, qui peut apparaitre lorsqu'on effectue un traitement thermique d'un matériau. Cette anisotropie vient du fait que certains traitements peuvent mener à un réarrangement des atomes dans la maille.[9] Ces deux anisotropies (magnétoélastique et induite) seront détaillées dans la section Magnétostriction de la thèse (section suivante). Enfin, à l'échelle cristalline, il existe l'anisotropie magnétocristalline qui tient son origine de l'interaction spin-orbit, et que nous allons présenter dans la suite de cette section.

Anisotropie magnétocristalline Si un spin veut s'orienter en conséquence d'un champ appliqué, le moment orbital de ce spin tend également à s'orienter. Le moment orbital est fortement couplé à la maille cristalline qui est fixe, ce qui gêne la rotation de ce moment et bloque le spin dans une certaine direction. Il existe donc une direction privilégiée pour le spin, imposé par le moment orbital, donnant lieu à une anisotropie liée à la symétrie cristalline. Les interactions Spin-Orbite-Maille sont représentées Figure 1.8. L'énergie nécessaire pour permettre au spin de tourner, i.e. l'énergie nécessaire pour outrepasser le couplage spin-orbite, est l'énergie d'anisotropie. Dans le cas d'un matériau cubique non-contraint, elle est modélisée par :[1]

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \tag{1.33}$$

Avec K_1 et K_2 respectivement la première et deuxième constante d'anisotropie, α_1, α_2, et α_3 les cosinus directeurs de la direction de l'aimantation respectivement aux axes 1, 2 et 3 qui sont associés au réseau cubique cristallin.

Les matériaux présentant une aimantation rémanente et un champ coercitif élevé possèdent généralement une anisotropie élevée. Cette anisotropie peut être de différentes origines mais elle tient de l'alignement des moments magnétiques dans une direction préférentielle et stable.

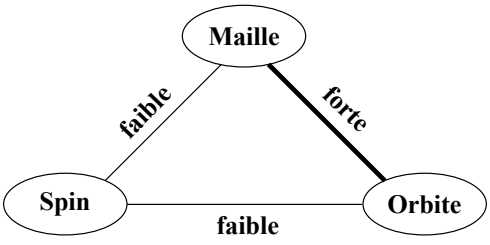


FIGURE 1.8 – Interactions Spin-Orbite-Maille

Dans le cas des ferrites cubiques à structure spinelle, l'anisotropie est généralement issue du champ cristallin présent au niveau des sites octaédriques. En effet, celui-ci peut présenter une

symétrie imparfaite du fait que certains sites tétraédriques soient occupés. Si la symétrie n'est pas parfaite, une anisotropie peut alors apparaitre. [4]

En règle générale et pour des questions de symétrie, l'anisotropie s'oriente selon l'axe $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. En prenant l'équation 1.33, on peut alors déterminer la condition qui lie K_1 et K_2 pour déterminer la direction privilégiée dans le cristal. On peut les résumer par : [4,5,9]

- AFA $\parallel \langle 100 \rangle$ et ADA $\parallel \langle 111 \rangle$ ssi $K_1 > 0$
- AFA $\parallel \langle 110 \rangle$ et ADA $\parallel \langle 111 \rangle$ ssi $0 > K_1 > -\frac{4}{9}K_2$
- AFA $\parallel \langle 111 \rangle$ et ADA $\parallel \langle 100 \rangle$ ssi $K_1 < -\frac{1}{9}K_2$

1.7 Magnétostriction

Le couplage spin-orbite est également à l'origine d'un phénomène qui va beaucoup nous intéresser au cours de cette thèse, à savoir la magnétostriction. Pour être précis dans la terminologie, il faudrait dire que ce couplage est à l'origine de l'effet magnéto-élastique, c'est-à-dire tout phénomène impliquant un couplage entre une énergie magnétique et une énergie mécanique. La magnétostriction, i.e. la modification de la taille d'un objet en conséquence à un champ magnétique appliqué, n'étant qu'un cas particulier de la magnétoélasticité. Néanmoins, c'est bien la magnétostriction qui fût découverte en premier par le célèbre physicien anglais Joule en 1842. Elle a été observée pour la première fois sur un barreau de fer soumis à un champ magnétique, qui à vu sa longueur augmenter en présence de ce champ. Il existe une multitude de techniques permettant de mesurer la magnétostriction (cf. Annexe A), la plus courante étant la jauge de déformation résistive.

1.7.1 Origine de la magnétostriction

L'origine de ce phénomène s'explique donc par le couplage spin-orbite. Lorsqu'un spin s'oriente dans la direction du champ magnétique, celui-ci peut induire une modification de la forme des orbites. Les orbites étant fortement couplés à la maille, ce changement de forme à pour conséquence directe une variation des distances interatomiques et donc une déformation de la maille. Ainsi, plus le couplage spin-orbite est fort, et plus le couplage magnéto-mécanique sera fort. La magnétostriction dépend également fortement de la composition des matériaux. En effet, celle-ci influe sur la structure cristalline, la taille des ions, leurs valences etc, ce qui peut modifier le couplage spin-orbit.

1.7.2 Coefficient de magnétostriction

La magnétostriction correspond à une déformation relative exprimée en m/m, et plus couramment en ppm (partie par million) [iv], caractérisée par le coefficient de magnétostriction noté λ, défini par :

$$\lambda = \frac{l_H - l_0}{l_0} \tag{1.34}$$

où l_H correspond à la longueur du matériau pour un champ appliqué H tandis que l_0 correspond à la longueur du matériau à $H = 0$. De ce fait, l'objet s'allonge lorsque le coefficient est positif, tandis qu'il se contracte lorsque le coefficient est négatif. Quand l'aimantation atteint la saturation, la magnétostriction l'atteint également et on parle alors de coefficient de magnétostriction à saturation λ_S. Pour les applications statiques de la magnétostriciton (e.g. actionneur statique), c'est la magnétostriction à saturation qui est le facteur de mérite.

Dans la littérature, on remarque l'emploi régulier de termes tels que magnétostriction longitudinale, parallèle et transverse. Ces termes doivent être traités avec précaution car la distinction entre perpendiculaire et transverse n'est pas toujours claire. Pour éviter toute confusion, il est préférable d'utiliser les notations tenseurs, noté λ_{xy}, où x correspond à la direction du champ magnétique appliqué et y correspond à la direction de mesure de la déformation. Si $x = y$, la

iv. Parfois exprimée en % avec 1 ppm = 10^{-4} %

mesure de déformation se fait dans la direction du champ magnétique appliqué. Dans le cas d'un disque, le repère cartésien formé des axes (1), (2) et (3) peut être représenté tels que Figure 1.9 (encart), et on définira les termes magnétostriction parallèle, perpendiculaire et transverse de la manière suivante :

— $\lambda_{11} \equiv$ parallèle,

— $\lambda_{21} \equiv$ perpendiculaire,

— $\lambda_{31} \equiv$ transverse.

Dans la Figure 1.9, la courbe classique de magnétostriction parallèle pour un échantillon de ferrite de cobalt polycristallin est représenté. On obtient donc une magnétostriction négative qui comporte un cycle d'hystérésis, également appelé *Rozing's effet*, qui est une conséquence directe de l'hystérésis présente dans les courbes M–H.

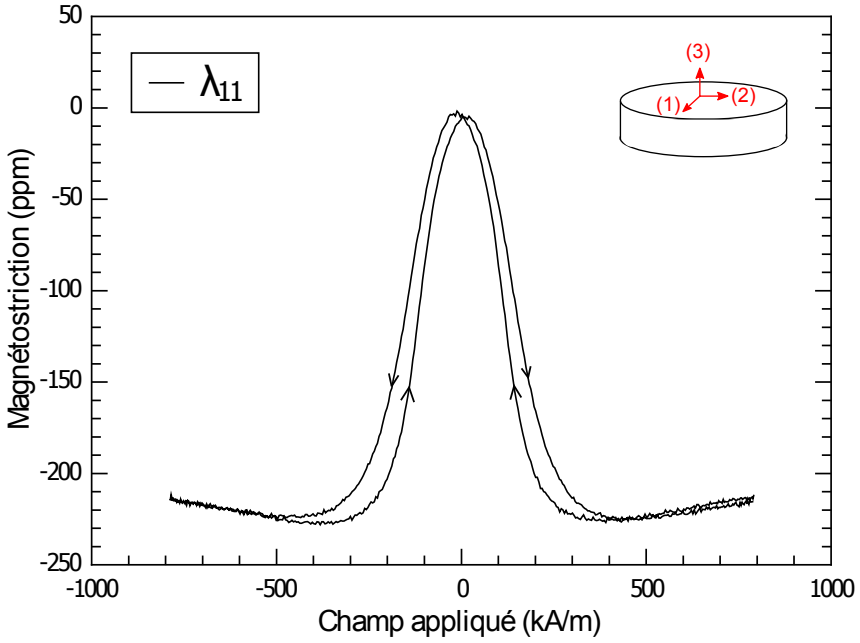


FIGURE 1.9 – Magnétostriction parallèle mesurée pour un ferrite de cobalt

Le coefficient de magnétostriction peut également être défini en fonction de la direction cristallographique d'un cristal [hkl], qui se note alors λ_{hkl} et où h, k et l représentent les indices de Miller.[26]

C'est Louis Néel qui développa pour la première fois un raisonnement permettant de déterminer analytiquement la magnétostriction.[27] Il considère deux énergies dont la somme est à minimiser afin de trouver la formule globale de la magnétostriction. La première est l'énergie magnétoélastique, qui comprend la déformation de la maille et la direction de l'aimantation dans le matériau. Cette énergie est contrebalancée par l'énergie élastique qui limite cette déformation. Ce raisonnement mène à la relation générale de la magnétostriction, valable pour tout cristal cubique :

$$\begin{aligned}\lambda_S =& \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}\right) \\ &+ 3\lambda_{111}\left(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_1\alpha_3\beta_1\beta_3\right)\end{aligned} \tag{1.35}$$

avec $\overrightarrow{\alpha}$ la direction de l'aimantation à saturation où α_1, α_2, α_3 sont les cosinus directeurs des angles que fait l'aimantation respectivement avec les axes 1, 2 et 3 qui sont associés au réseau cubique cristallin et avec $\overrightarrow{\beta}$ la direction de mesure de la magnétostriction avec les cosinus directeurs associés (β_1, β_2, β_3). Les paramètres λ_{100} et λ_{111} sont les deux constantes de la magnétostriction qui correspondent à la magnétostriction à saturation dans la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ respectivement.

Dans le cas d'un polycristal parfaitement isotrope (ce qui est très rarement le cas), les symétries permettent de simplifier cette relation à la saturation :

$$\lambda_S = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \tag{1.36}$$

1.7.3 Magnétostriction des ferrites spinelles

Certains ferrites ont la particularité de posséder des propriétés magnétostrictives intéressantes. Les constantes de magnétostriction λ_{100} et λ_{111} ont été données pour de nombreux ferrites spinelles par Chikazumi et une partie de ce tableau a été reproduit Table 1.1.[9] On remarque que la majorité des ferrites ont une constante λ_{100} négative, le contraire indiquant un matériau à forte présence de Fe^{2+}. Dans notre cas, ce sont particulièrement le ferrite de nickel et ferrite de cobalt qui vont nous intéresser dans cette thèse, car ces matériaux présentent, à température ambiante, un coefficient de magnétostriction et une sensibilité de la déformation élevés (cf. Chapitre 3).

1.7.4 Magnétostriction et anisotropie

Nous avons vu que l'anisotropie et la magnétostriction possèdent une origine commune, à savoir l'interaction entre le spin et la maille cristalline. En 1949, Kittel a réuni la magnétostriction et l'anisotropie au sein d'une même équation qui combine ces deux effets.[26] Pour cela, il développe l'énergie d'anisotropie précédemment exprimée (Eq. 1.33) en série de Taylor fonction de la magnétostriction. L'énergie d'anisotropie peut alors être modélisée par la formule :

$$E_K = (K_1 + \Delta K)(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) \tag{1.37}$$

avec $\overrightarrow{\alpha}$ la direction de l'aimantation à saturation, $\Delta K = \frac{9}{4}\left[(c_{11} - c_{12})\lambda_{100}^2 - 2c_{44}\lambda_{111}^2\right]$ et où c_{xy} représente les constantes d'élasticité du matériau. On peut remarquer que ΔK peut aussi bien augmenter que diminuer l'anisotropie du matériau.

1.7.4.1 Magnétostriction et précontrainte

Ainsi, la magnétostriction peut dépendre de la précontrainte mécanique appliquée au matériau étudié. Clark montre sur des alliages à magnétostriction géante (Terfenol-D) que ce phénomène, i.e. modification de la magnétostriction en fonction de la précontrainte, est induit par un changement d'anisotropie dans le matériau.[29] L'influence de la précontrainte sur la magnétostriction a donc fait l'objet de nombreuses études dans le cas du Terfenol-D. En effet, l'application d'une contrainte uniaxe permet d'augmenter la magnétostriction à saturation et dans certains cas la dérivée de la déformation.[28–32] Ce phénomène est appelé *Jump Effect* et un exemple est représenté Figure 1.10.

TABLE 1.1 – Tableau représentant les constantes de magnétostriction λ_{100} et λ_{111} pour de nombreux ferrites spinelles à température ambiante *(d'après Chikazumi p.362)*[9]

Composition	λ_{100} ($\times 10^{-6}$)	λ_{111} ($\times 10^{-6}$)
$MnFe_2O_4$	-31×10^{-6}	6.5×10^{-6}
Fe_3O_4	-20	78
$Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$	**-590**	**120**
$NiFe_2O_4$	**-42**	**-14**
$CuFe_2O_4$	-57.5	4.7
Mg_2O_4	-10.5	1.7
$Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$	-109	-38.6
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	-26	-3.8
$Ti_{0.56}Fe_{2.44}O_4$	170	92

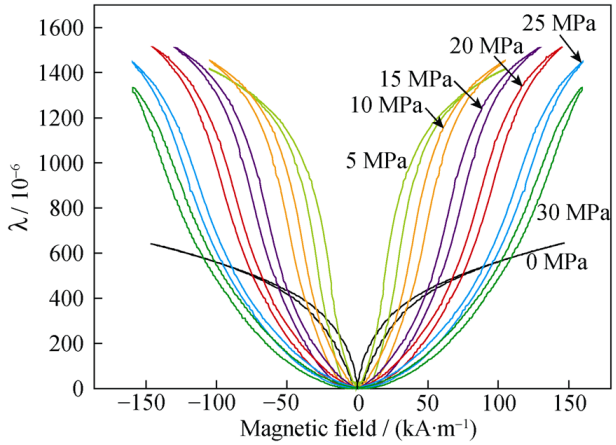


FIGURE 1.10 – Courbe de magnétostriction du $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.95}$ *(d'après Mu)*[28]

Néanmoins, la précontrainte peut également jouer le rôle opposé et diminuer la magnétostriction. Cela dépend du signe et de la direction de la précontrainte, ainsi que de la direction étudiée et de la direction du champ magnétique appliqué.

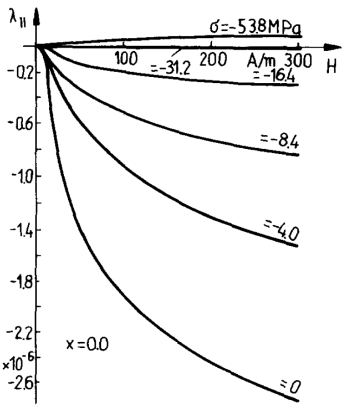


FIGURE 1.11 – Courbe de magnétostriction du $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ en fonction de la compression uniaxe *(d'après Bieńkowski)*[33]

En 1991, Bieńkowski publie la première étude faisant office d'une modification de la magnétostriction en fonction de la précontrainte appliquée sur des ferrites (de Ni-Zn).[33] Il a montré qu'en appliquant une contrainte suffisamment élevée ($\sim$ 500 MPa) il pouvait annuler la magnétostriction et même modifier son signe (cf. Figure1.11). Néanmoins, un an plus tard, il publiera un papier relativisant ses précédents résultats, estimant que les résultats étaient peu fiables.[34] À ma connaissance, c'est une des rares études qui portent sur les ferrites précontraints.

1.7.4.2 Conséquence de la relation anisotropie-magnétostriction sur le cycle d'hystérésis

La réponse magnétique d'un matériau dépend de son énergie magnétocristalline et magnétoélastique. De ce fait, le cycle d'hystérésis du matériau va dépendre de son état d'anisotropie et de sa magnétostriction. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des matériaux à faibles K_1. En effet, Gerald Dionne a montré qu'en substituant les ions fer Fe^{3+} par du manganèse Mn^{3+} dans le ferrite de nickel-zinc, le cycle d'hystérésis pouvait être complètement modifié (il a été reproduit Figure 1.12 (a)).[35] Par la substitution, le ferrite a doublé de rémanence, son champ coercitif a légèrement augmenté et sa magnétostriction a chutée. Cet effet a été attribué à la magnétostriction positive des ions Mn^{3+}, qui ont permis d'annuler la magnétostriction négative globale du ferrite de Ni-Zn et ainsi modifier son anisotropie, changeant ainsi ses propriétés magnétiques.

De ce fait, Dionne a pu établir un modèle schématique de courbes d'hystérésis en fonction de l'influence de l'anisotropie K_1 et/ou des déformations internes $\sigma\lambda_S$.[36] C'est ce qui est schématisé Figure 1.12 (b).

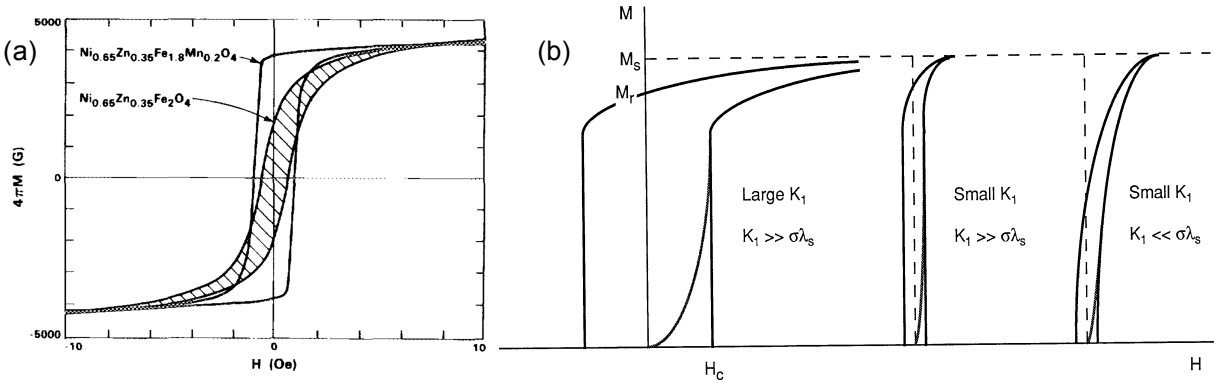


FIGURE 1.12 – (a) Comparaison des cycles d'hystérésis du ferrite de nickel-zinc avec ou sans substitution par le Mn *(d'après Dionne)*[35] et (b) Modèle de courbes d'hystérésis en fonction de l'influence de K_1 et λ_S *(d'après Dionne p.255)*[36]

1.7.4.3 Magnétostriction et compositions/substitutions

La composition permet de modifier l'anisotropie du matériau, elle influe donc directement sur la magnétostriction. Dès ses premières études, Bozorth avait mis en évidence la dépendance de la magnétostriction sur les éléments qui composent les alliages à base de fer.[37] Le Terfenol-D, quant à lui, fait son apparition à l'aide d'une substitution de l'ion Fe et Tb de l'alliage $TbFe_2$ par du dysprosium (Dy).[29]

Dans le cadre des ferrites, la substitutions par le zinc des ferrites de nickel, de cobalt ou de manganèse est connu pour améliorer la susceptibilité du matériau. Le zinc prenant la place du cation Fe^{3+}, il permet de réduire les interactions entre moments magnétiques et donc d'augmenter la sensibilité du matériau au champ extérieur. Si la substitution permet d'améliorer la susceptibilité, elle a souvent pour conséquence une diminution de la magnétostriction à saturation (car le Zn^{2+} n'est pas magnétique). Nous avons représenté Figure 1.13 l'influence de la substitution par le zinc pour un ferrite de cobalt sur (a) la courbe hystérésis et (b) la magnétostriction.[38] Un comportement similaire a été observé dans le ferrite de cobalt pour une substitution par l'ion Mn,[39] Ga,[40] ou Nb.[41]

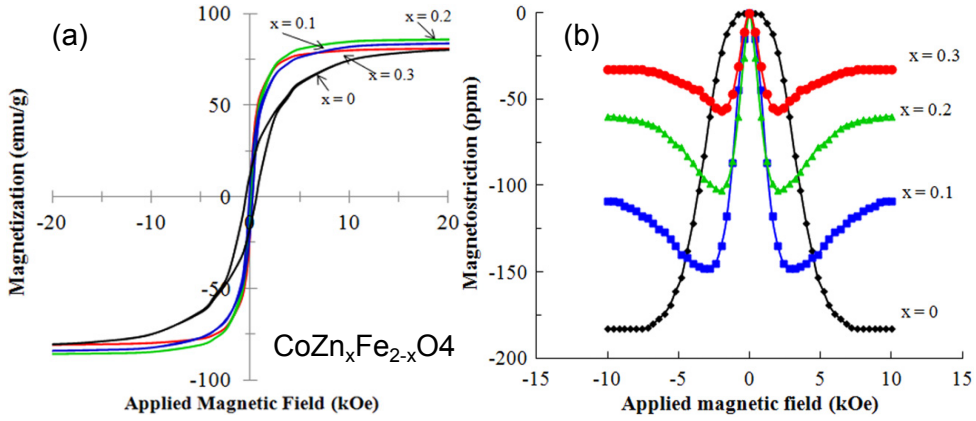


FIGURE 1.13 – Influence de la substitution par le zinc pour un ferrite de cobalt sur (a) la courbe hystérésis et (b) la magnétostriction *(d'après Somaiah)*[38]

Dans le cas du ferrite de cobalt, des études récentes ont montré que la substitution par certains éléments n'affectait pas la magnétostriction à saturation et qu'elle pouvait même l'améliorer, tout en augmentant la susceptibilité magnétique du matériau. Cet effet a notamment été

rapporté pour des substitutions de l'atome Fe par par l'ion Mg,[42,43] Al,[44] Ti,[45] Cu,[46,47] Zr,[48] In,[49] et également par certains éléments terre-rares.[50]

1.7.4.4 Magnétostriction et anisotropie de l'état désaimanté

Du Trémolet de Lacheisserie, dans son livre *Magnétisme - I Fondements*, présente l'influence de l'état d'anisotropie (isotrope ou anisotrope) du matériau sur ses propriétés magnétostrictives.[51] Pour montrer cela, il prend l'exemple du $Fe_{78}Si_9B_{13}$ qui est un ruban amorphe et pour lequel il mesure la magnétostriction parallèle et perpendiculaire pour différentes conditions initiales d'anisotropie du matériau, i.e. isotrope ou anisotrope selon un axe. Nous avons reproduit les résultats Figure 1.14. Dans le cas (a) on a bien isotropie avec $\lambda_{\parallel} = -2\lambda_{\perp}$. Dans le cas (b), l'AFA est perpendiculaire à la direction de mesure. De ce fait, $\lambda_{\perp}$ (le champ est appliqué selon l'AFA) est nulle car il n'y a pas de rotation de moments, ils sont tous préalablement alignés dans cette direction. En revanche, $\lambda_{\parallel}$ (le champ est appliqué selon l'ADA) est très fort car tous les moments doivent tourner de 90°. Dans le cas (c), on retrouve le même raisonnement avec l'AFA dans la direction parallèle de mesure. Il faut souligner que la magnétostriction nulle n'est possible que dans le cas où le matériau est parfaitement anisotrope. C'est très rarement le cas pour les polycristaux.

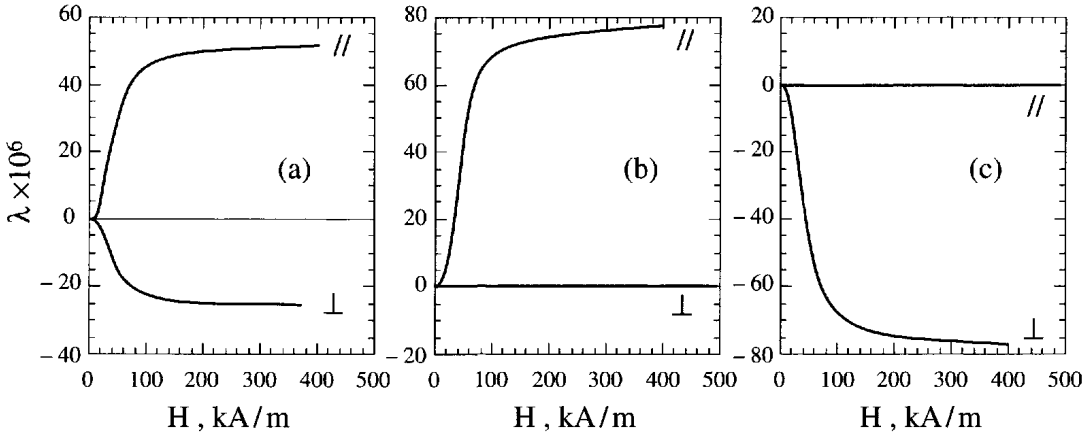


FIGURE 1.14 – Influence de l'anisotropie à l'état désaimanté sur les courbes de magnétostriction du FeSiB (a) Isotrope (b) AFA perpendiculaire à la direction de mesure (c) AFA parallèle à la direction de mesure *(d'après Du Trémolet p.365)*[51]

Ainsi, l'anisotropie et la magnétostriction sont complémentaires. L'axe de facile aimantation (AFA) sera associé à un axe de facile distorsion (AFD) (au sens de la sensibilité) mais de faible amplitude ($|\lambda| \sim 0$) tandis qu'un axe de difficile aimantation (ADA) sera associé à un axe de difficile distorsion (ADD) mais de forte amplitude ($|\lambda| >> 0$) :

$$AFA \equiv AFD \ + |\lambda| \sim 0$$
$$ADA \equiv ADD \ + |\lambda| >> 0$$

1.7.4.5 Magnétostriction et recuit sous champ magnétique

Nous venons de voir que l'anisotropie et la magnétostriction étaient liées et que les propriétés magnétostrictives pouvaient être améliorées ou dégradées en jouant sur l'état d'anisotropie du matériau. Pour induire une anisotropie uniaxe, on emploie généralement le recuit sous champ magnétique. Cette technique consiste à appliquer un champ magnétique au cours d'un recuit thermique du matériau massif. Si un matériau magnétique est chauffé en dessous de la température de Curie et de la température de cristallisation, mais à une température suffisamment élevée pour permettre la mobilité des atomes à faible échelle, la diffusion des atomes peut résulter en une reconfiguration atomique plus stable et orientée selon le champ magnétique (i.e.

l'aimantation dans le matériau) donnant lieu à une anisotropie induite.[11] Le point clé est la vitesse de refroidissement de ce recuit, qui doit être la plus lente possible.[37] On peut noter que l'anisotropie induite uniaxe peut également être induite par un recuit sous pression. Dans ce cas, contrairement au recuit sous champ, le recuit sous pression peut s'effectuer au delà de la température de Curie, indiquant que cet effet tient son origine de l'effet viscoélastique.

Dans les alliages, le recuit sous champ a été introduit pour la première fois en 1934 par Kelsall. Il a mis en évidence le changement de la perméabilité maximale de l'alliage Fer-Nickel après recuit sous champ magnétique.[52] En effet, la perméabilité a été améliorée dans la direction parallèle au champs de recuit, tandis qu'elle a diminuée dans la direction perpendiculaire. Le recuit permet donc d'induire une anisotropie uniaxe dans la direction du champ de recuit. Cette technique a ensuite été testée sur une multitude d'autres alliages comme le permalloy, le perminvar, et l'alnico 2 et 5, notamment par Richard Bozorth.[37] Dans le cas des alliage à forte perméabilité (permalloy et perminvar), il a été mis en évidence l'amélioration de la perméabilité maximale après recuit, comme Kelsall. En revanche, dans le cas des alliage à faible perméabilité, il a surtout été observée une amélioration de M_R et H_C dans la direction du champ de recuit, augmentant ainsi le produit $B \cdot H$.[37]

Pour les matériaux doux, cette technique permet d'obtenir une aimantation rémanente plus forte et donc une perméabilité plus élevée. Ainsi, cet effet a pour principale conséquence la modification du cycle d'hystérésis magnétique, qui peut s'apparenter au cycle mis en avant par Dionne à l'aide d'une substitution (cf. Figure 1.12).

Dans le cas des céramiques, et notamment des ferrites à structure cubique, le recuit sous champ magnétique permet également d'induire une anisotropie uniaxe.[4] L'anisotropie apparait si les ions du cristal ne présentent pas un ordre complet, c'est-à-dire que la structure possède des sites vides et que le point de Curie soit suffisamment élevé pour que la diffusion ionique puisse avoir lieu. Le champ magnétique appliqué ne doit pas nécessairement être fort, mais doit l'être suffisamment pour orienter l'aimantation au cours du recuit thermique.

Un des ferrites qui réunit les conditions nécessaires pour être sensible au recuit sous champ magnétique est le ferrite de cobalt. Il a été étudié pour la première fois par Bozorth en 1955, qui a montré l'influence du recuit sous champ sur la magnétostriction de monocristaux de ferrite de cobalt, ce qui est représenté Figure 1.15.[53] Avant recuit (Figure 1.15 (a)), on remarque que λ_{100} est négatif lorsque le champ appliqué est parallèle tandis qu'il est positif dans le cas perpendiculaire. Après recuit sous champ dans la direction [100] (Figure 1.15 (b)), la direction [100] est devenu un AFA ce qui se traduit par une magnétostriction quasiment nulle dans cette direction (cf. Fig.1.14 (c)). De plus, on obtient une amélioration de la magnétostriction perpendiculaire car c'est un axe de difficile aimantation après recuit magnétique. On retrouve les comportements observés par du Trémolet de Lacheisserie dans le $Fe_{78}Si_9B_{13}$ (Figure 1.14 (c)).

Avant de détailler l'origine de ce phénomène, on peut noter que pour le ferrite de cobalt, l'anisotropie intrinsèque est principalement due au champ cristallin des ions cobalt dans les sites B[54] car c'est un ferrite spinelle inverse. De plus, l'AFA est la direction [100] car son K_1 est positif.[53]

En 1957, Pennoyer attribue l'origine de l'anisotropie uniaxe du ferrite de cobalt à la migration des ions Co^{2+} sur certains sites B préférentiels, qui permettent de minimiser l'énergie d'interaction après recuit magnétique.[55] Les ions Co^{2+} se positionnant sur les sites de manières non-aléatoire, ils permettent la mise en place d'une anisotropie uniaxe. Dans le cas d'une structure spinelle inverse, il existe effectivement quatre sites B différents, chacun possédant une symétrie d'axe trigonale distincte : [111], [$\bar{1}$11], [1$\bar{1}$1] ou [$\bar{1}\bar{1}$1].[54] Dans la Figure 1.16 (a) est représentée le site B ayant pour symétrie d'axe [$\bar{1}$11]. Sachant que les ions Co^{2+} permettent une configuration électronique de type $3d^7$, on remplit alors les niveaux d'énergie selon la règle de Hund tel quel représenté Figure 1.16 (b). La présence du champ cristallin trigonal donne un moment angulaire $\overrightarrow{L} \neq 0$ selon un des axes trigonaux et le remplissage des électrons donne un moment de spin $S = 5/2 - 2/2 = 3/2$. Il existe donc une énergie de couplage spin-orbit $E_{SO} = -\Lambda LS$ où Λ représente le coefficient de couplage.

S'il n'y a pas de champ magnétique appliqué lors du recuit, le couplage spin-orbit de Co^{2+}

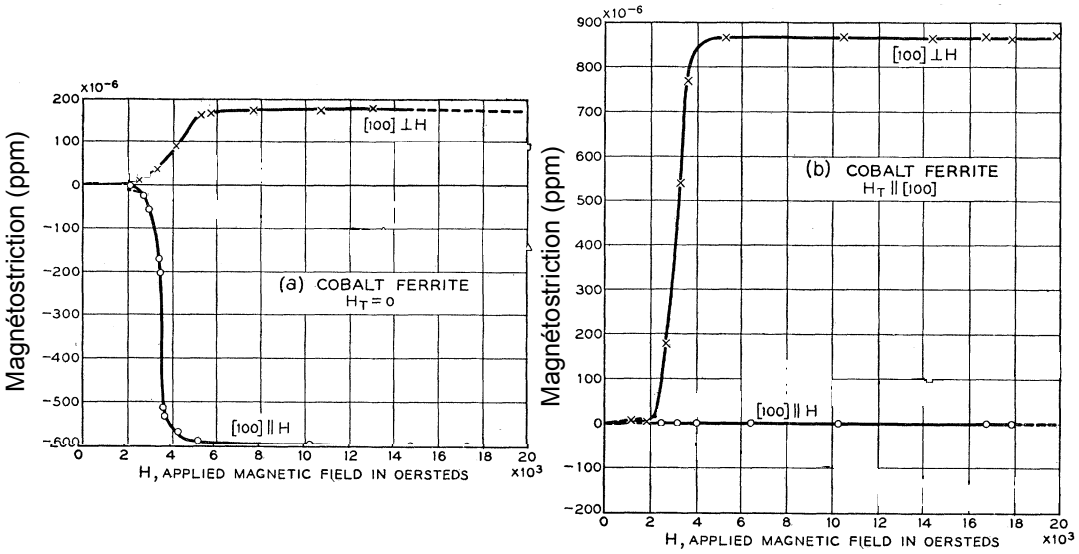


FIGURE 1.15 – Magnétostriciton d'un monocristal de ferrite de cobalt (a) avant et (b) après recuit magnétique dans la direction [100] *(d'après Bozorth)*[53]

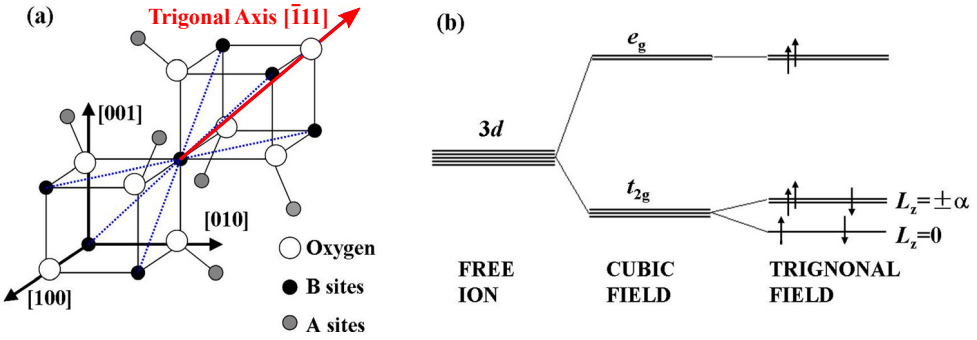


FIGURE 1.16 – (a) Structure spinelle illustrant le champ cristallin trigonal [1̄11] (en rouge) du site B central (b) Niveaux d'énergie des ions Co^{2+} du ferrite de cobalt montrant les niveaux libres des champs cubique et trigonal. Les électrons des ions Co^{2+} ($3d^7$) occupent ces niveaux d'énergie selon les règles de Hund.

est égal en énergie pour les quatre sites B [111], [1̄11], [11̄1] ou [1̄1̄1], donc les ions cobalt sont distribués de manières aléatoires dans ces sites. Par contre, lorsqu'un champ de recuit $\overrightarrow{H_t}$ est appliqué selon une direction $\overrightarrow{t}$, le moment $\overrightarrow{S}$ tend à s'aligner selon cette direction, et les sites B ayant l'axe de symétrie trigonale le plus proche de $\overrightarrow{H_t}$ seront énergetiquement favorable. Le spin $\overrightarrow{S}$ étant issue de Co^{2+}, ces ions se placent donc selon les sites B particuliers possédant l'axe de symétrie trigonale le plus proche de $\overrightarrow{H_t}$. Cette réorganisation des ions Co^{2+} résulte en une anisotropie uniaxe ajoutée :

$$E_U = -F\sum_i \alpha_i^2\beta_i^2 - G\sum_{i>j}\alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_j \tag{1.38}$$

avec α_i et β_i les cosinus directeurs respectivement de l'aimantation à saturation et du champ de recuit avec les axes du cristal, et où F et G sont des constantes positives. Ceci a été prouvée expérimentalement par Penoyer[55] et théoriquement par Sloncsewski.[54] Cette énergie uniaxe permet d'induire un axe d'anisotropie uniaxe selon un des axes $\langle 001\rangle$. En effet, avant recuit, il existe trois AFA qui sont les trois axes $\langle 001\rangle$. Après recuit, un seul AFA sera préféré, celui dont l'axe est le plus aligné avec H_t, les autres devenant alors secondaires. C'est la conséquence directe de la réorganisation des ions Co^{2+} au cours du recuit magnétique.

Cette théorie sera ensuite validée par Na en 1993, qui montre dans son étude par Mössbauer que les ions Co qui occupent les sites B migrent vers les sites A au cours du recuit, puis regagnent

de nouveaux sites B pendant le refroidissement. En effet, les sites B sur lesquels se positionnent les ions Co pendant le refroidissement sont différents de ceux avant recuit.[56] Cette théorie sera également très détaillée par Zheng en 2011.[57]

En 2005, Lo montra l'influence du recuit sous champ magnétique sur la magnétostriction du ferrite de cobalt polycristallin (cf. Figure 1.17).[58] Comme prévu, la magnétostriction fut améliorée dans la direction perpendiculaire au champ magnétique de recuit tandis qu'elle fut diminuée dans la direction parallèle au champ magnétique de recuit. En 2012,[59,60] plusieurs travaux montrent que le recuit sous champ peut également modifier le signe de la magnétostriction perpendiculaire et transverse, ce qui est représenté Figure 1.18. L'explication donnée pour justifier ce phénomène est peu détaillée et il est souvent fait état qu'il tient son origine des deux paramètres de magnétostriction λ_{100} et λ_{111}. Ces deux constantes définissent la magnétostriction globale d'un polycristal comme on l'a vu à l'Eq. 1.35. Ainsi, λ_{100} serait dominant à faible champ tandis que λ_{111} le serait à fort champ. Comme ces deux constantes ont des signes différents pour le ferrite de cobalt, le recuit magnétique modifierait la contribution de chacun dans la magnétostriction polycristalline, induisant un changement de signe de λ_S.

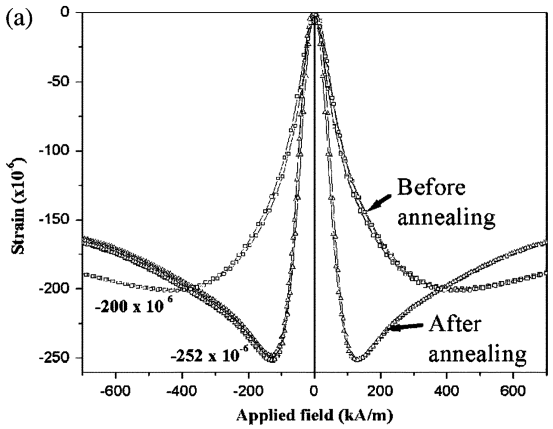


FIGURE 1.17 – Magnétostriction du ferrite de cobalt avant et après recuit magnétique (*d'après Lo*)[58]

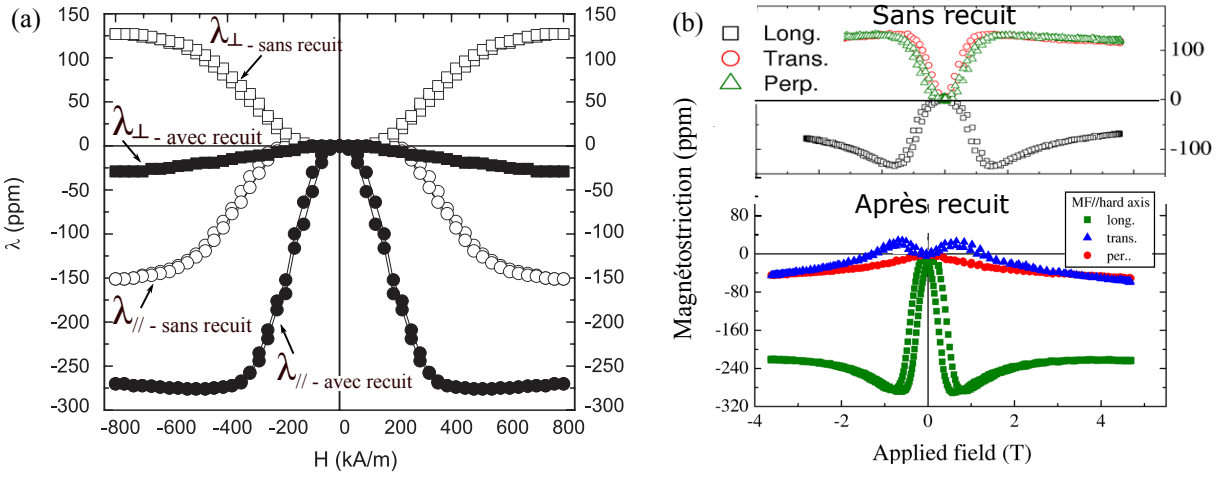


FIGURE 1.18 – Magnétostriction du ferrite de cobalt avant et après recuit magnétique dans la direction perpendiculaire *(d'après (a) Khaja Mohaideen[59] et (b) Muhammad[60])*

1.7.4.6 Magnétostriction et compaction magnétique pré-frittage

Pour les matériaux polycristallins, les propriétés magnétostrictives peuvent également être améliorées en orientant les cristaux selon une direction.[61] Dans ce cas, ce n'est pas l'anisotropie

magnétocristalline qui est à l'origine de l'anisotropie magnétique mais l'orientation des grains dans l'échantillon (texture). En effet, l'anisotropie étant une propriété directionelle, celle-ci dépend de l'orientation des grains. En imposant une certaine direction aux grains, on introduit une anisotropie. Cette technique est couramment employée dans le domaine des aimants permanents, et s'effectue par le biais de la compaction sous champ magnétique avant le processus de frittage.[62] En 2016, Wang *et al.* est le premier à utiliser cette technique pour orienter un ferrite de cobalt polycristallin. L'orientation des grains est visible grâce au diffractogramme de rayon X qui a été reproduit Figure 1.19 (a). En effet, la DRX permet de mettre en avant les plans diffractants à la surface de l'échantillon, donc plus l'intensité de certains pics est élevée plus la famille correspondante est orientée dans la direction de cette surface. Les grains dans l'échantillon ne sont donc pas orientés de manière isotrope. Wang a également mis en avant l'impact direct de cet effet sur le couplage magnéto-mécanique, puisque la magnétostriction à saturation a été améliorée de –140 ppm à –270 ppm (cf. Figure 1.19 (b)). Récemment, Reddy *et al.* ont employé cette technique pour le ferrite de cobalt substitué au Zr^{4+}, atteignant une magnétostriction à saturation de –380 ppm.[63]

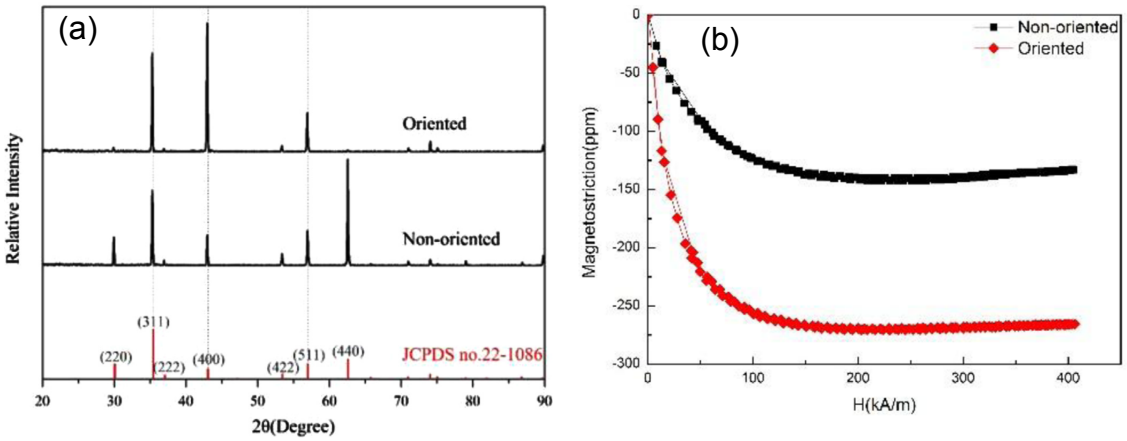


FIGURE 1.19 – (a) Diffractogramme de rayons X et (b) Magnétostriction des échantillons de ferrite de cobalt pressé avec champ magnétique (orienté) ou pressé sans champ (non-orienté) *(d'après Wang)*[61]

1.8 Piézomagnétisme

1.8.1 Définition

Le piézomagnétisme est une autre conséquence du couplage magnétoélastique. Pour les applications dynamique de la magnétostriction, c'est cet effet qui doit être considéré. Comme on le verra par la suite, l'effet magnétoélectrique extrinsèque repose sur le piézomagnétisme (cf. Chapitre 3). Le principe est le suivant : un champ alternatif H_{AC} est superposé à un champ de polarisation H_{DC}, ce qui permet d'obtenir une déformation dynamique linéaire et en phase avec le champ d'excitation. Etienne du Trémolet de Lacheisserie a défini le piézomagnétisme comme étant l'oscillation de déformation induite par le champ alternatif H_{AC} pour un champ de polarisation H_{DC} donné,[64] ce qui peut être exprimé par :

$$q^{AC} = \left(\frac{\partial \lambda_{AC}}{\partial H_{AC}}\right)_{H_{DC}} \tag{1.39}$$

avec q^{AC} le coefficient piézomagnétique, H_{AC} l'amplitude du champ alternatif et λ_{AC} la magnétostriction dynamique en chaque point de polarisation H_{DC}. La magnétostriction dynamique

peut être définie comme étant une déformation dynamique résultant d'un champ alternatif à un point de polarisation donné :

$$\lambda_{AC} = \frac{\Delta l_{AC}}{l_H} \tag{1.40}$$

avec Δl_{AC} la déformation dynamique et l_H la déformation statique pour un champ de polarisation H. Le piézomagnétisme étant un phénomène dynamique, il est donc lié à la susceptibilité dynamique du matériau χ_{AC}. Ces grandeurs sont représentées Figure 1.20 avec en rouge la déformation statique. On remarque qu'à $H = H_0$, la magnétostriction dynamique a une fréquence doublée par rapport au champ alternatif et une faible amplitude à cause de la forme quadratique de λ autour de $H = 0$. En revanche, à $H = H_1$, l'amplitude est élevée et la fréquence similaire. Cette représentation reste néanmoins simpliste car la magnétostriction dynamique aura rarement une amplitude égale à la déformation statique pour une variation de H égale à l'amplitude de H_{AC}. Ce point sera abordé au cours de la thèse.

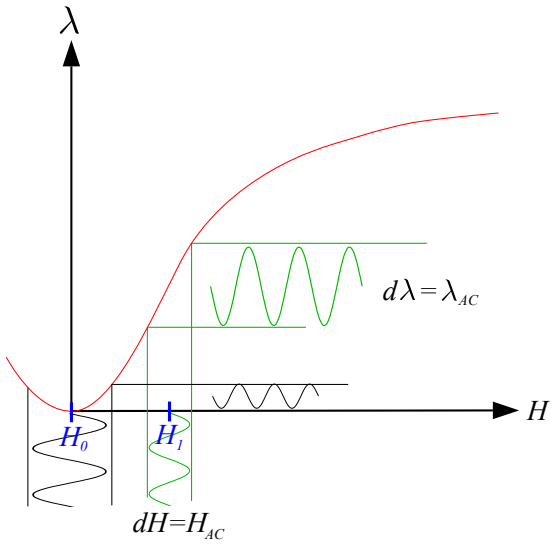


FIGURE 1.20 – Courbe de piézomagnétisme à $H_0 = 0$ et $H_1 \neq 0$

Le piézomagnétisme a pleinement été étudié dans le cas du Terfenol-D. En effet, ce matériau a un fort potentiel pour des applications de types sonar militaire. Son utilisation nécessitait donc d'étudier avec attention son comportement piézomagnétique. En 1991, Claeyssen montre que l'amplitude de la magnétostriction dynamique du Terfenol-D n'est pas limitée par la magnétostriction statique (cf. Fig. 1.21).[65] En effet, à la fréquence de résonance mécanique du Terfenol-D, la déformation dynamique est supérieure à la statique. Par contre, en dehors de cette résonance, la magnétostriction dynamique est nettement inférieure à la statique.

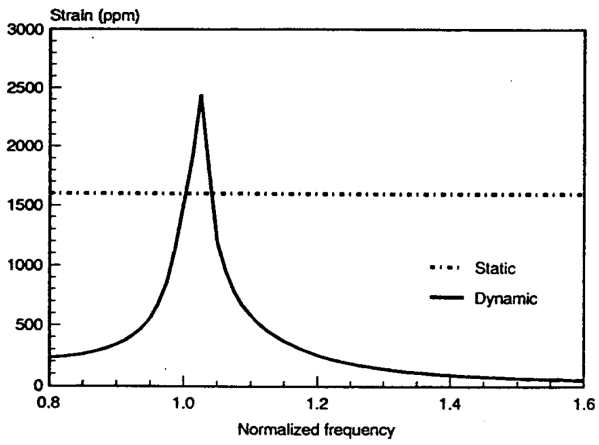


FIGURE 1.21 – Courbe de magnétostriction dynamique et statique en fonction de la fréquence (*d'après Claeyssen*)[65]

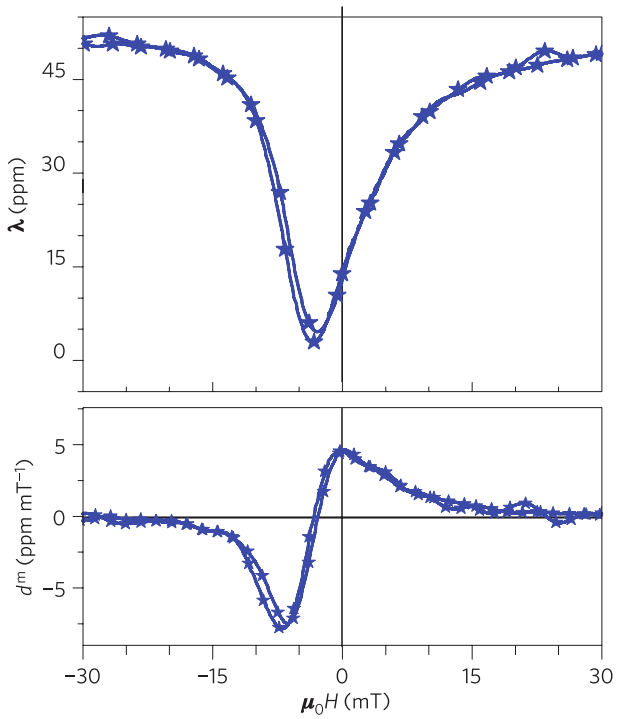


FIGURE 1.22 – Courbe de magnétostriction λ et sa dérivée associée notée d^m *(et nommée coefficient piézomagnétique dans la légende originale)* pour un alliage $Fe_{50}Co_{50}$ *(d'après Lage)*[67]

1.9 Sensibilité de la déformation

1.9.1 Définition

La sensibilité de la déformation est une autre caractéristique du couplage magnéto-mécanique. Elle rend compte de la variation de la déformation pour un champ magnétique quasi-statique. Elle est définie par la dérivée de la magnétostriction par rapport au champ magnétique statique H_{DC} (i.e. la pente de la courbe de magnétostriction statique), que l'on notera ici q^{DC} :

$$q^{DC} = \frac{\partial \lambda}{\partial H_{DC}} \tag{1.41}$$

Un exemple de la magnétostriction et de sa dérivée sont données en exemple Figure 1.22. Cet effet peut-être employé pour les applications quasi-statique de la magnétostriction, comme un capteur de torsion.[66] La dérivée de la magnétostriction étant un phénomène statique, elle est liée à la susceptibilité différentielle du matériau χ_{diff}.

1.9.2 Approximation et confusion avec le piézomagnétisme

La confusion entre coefficient piézomagnétique q^{AC} et sensibilité de la déformation q^{DC} est fréquente dans la littérature scientifique. En effet, on appelle couramment *coefficient piézomagnétique* la dérivée de la magnétostriction $\frac{\partial \lambda}{\partial H_{DC}}$. Dans la littérature sur l'effet magnétoélectrique, la confusion entre ces deux coefficients est presque systématique, même dans des articles très cités comme ceux de Srinivasan, Ryu et d'autres (e.g. Légende de la Figure 1.22).[68,69] Pourtant, comme on le verra dans le Chapitre 3, le couplage magnétoélectrique utilise un champ H_{DC} pour polariser le matériau magnétique et un champ H_{AC} pour induire une déformation dynamique. De ce fait, l'effet magnétoélectrique dépend du coefficient piézomagnétique q^{AC} (tel qu'il a été défini Section 1.8.1). Nous verrons quelles conséquences cet confusion peut avoir sur la modélisation analytique de l'effet magnétoélectrique.

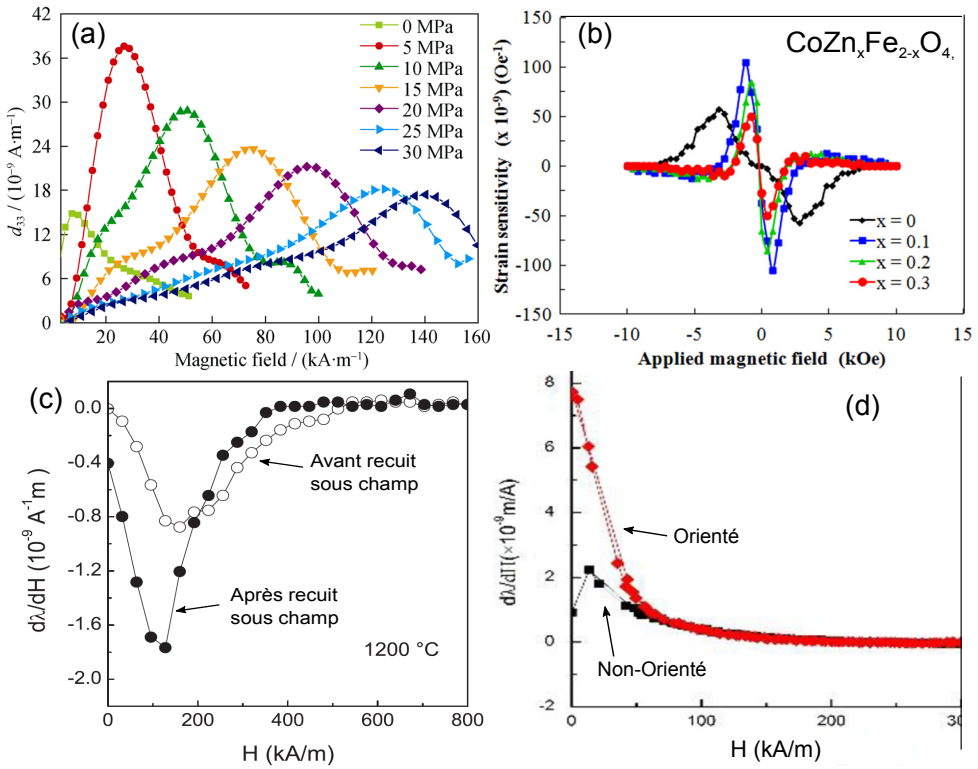


FIGURE 1.23 – Modification de la sensibilité de la déformation $d\lambda/dH$ par (a) pré-contrainte mécanique sur le Terfenol-D *(d'après Mu),*[28] (b) substitution sur le ferrite de cobalt *(d'après Somaiah),*[38] (c) anisotropie induite par recuit sous champ sur le ferrite de cobalt *(d'après Khaja)*[70] et (d) orientation des grains par compaction magnétique sur le ferrite de cobalt *(d'après Wang)*[61]

1.9.3 Amélioration de la sensibilité de la déformation

Nous avons vu que la sensibilité de la déformation dépend de la susceptibilité différentielle du matériau. Ainsi, cette sensibilité est liée à l'anisotropie du matériau. De ce fait, comme pour la magnétostriction, il est possible d'améliorer/réduire le coefficient q^{DC} en jouant sur différents paramètres qui influent sur l'anisotropie du matériau, tels que :

— les paramètres de synthèse/frittage (Température, Pression, Durée du traitement)

— la pré-contrainte mécanique

— les substitutions et la stœchiométrie de la composition

— l'anisotropie induite et la texture

Paramètres de synthèse/frittage Les paramètres utilisés au cours de la synthèse ou de du frittage peuvent influencer la susceptibilité du matériau. Ceci a été mis en évidence par Nlebedim dans le cas du ferrite de cobalt, qui a notamment étudié l'effet de la température,[71] de la durée et pression,[72] et de la taille des grains initiaux[73] sur les propriétés de magnétostriction, et notamment q^{DC}. Ces paramètres sont relatifs à la méthode de synthèse/frittage utilisée, c'est pourquoi je ne détaille pas les résultats ici.

Contrainte mécanique La pré-contrainte mécanique sur le matériau magnétostrictif peut également modifier l'état d'anisotropie du matériau. Cet effet peut donc résulter en une amélioration de la sensibilité de la déformation, ce qui a été vérifiée dans le cas du Terfenol-D par Mu *et al.* (Figure 1.23 (a)).[28]

Substitutions et stœchiométrie Dans le cas du ferrite de cobalt, nous avons vu que la substitution de l'ion Fe par différents ions permettait de modifier la magnétostriction à saturation

λ_S. D'une manière générale, il a été observée que la substitution du Fe^{3+} par un cation trivalent ou divalent (e.g. Zn^{2+}) permettait d'améliorer la sensibilité de la déformation mais de diminuer l'amplitude de la magnétostriction.[45] À titre d'exemple, nous avons représenté Figure 1.23 (b) l'influence de la substitution du Fe par le Zn sur la sensibilité de la déformation.

Nlebedim a également montré l'influence de la stœchiométrie du ferrite de cobalt sur ses propriétés magnétostrictives. Il a notamment mis en évidence que dans le cas du ferrite de cobalt polycristallin, la non-stœchiométrie réduisait la pente de la magnétostriction, aussi bien dans la cas d'excès de cobalt $Co_xFe_{3-x}O_4$(x = 1 à 2)[74] que dans le cas d'excès de fer $Co_xFe_{3-x}O_4$ (x<1).[75]

Anisotropie uniaxe induite et texture Nous avons vu qu'induire une anisotropie uniaxe permettait d'améliorer la magnétostriction à saturation des matériaux, notamment du ferrite de cobalt. Ce procédé permet également d'augmenter la pente de la magnétostriction q^{DC}, un effet qui a été systématiquement observé.[58–60,70] Nous avons représenté un exemple Figure 1.23 (c).[70]

Wang *et al.* ont également montré que l'orientation des grains pré-frittés par compaction magnétique permettait d'améliorer grandement la sensibilité de la déformation du ferrite de cobalt, ce que nous avons reproduit Figure 1.23 (d).[61]

Ces techniques permettent d'améliorer la susceptibilité magnétique des matériaux, on peut donc s'attendre à ce qu'elles aient également un effet bénéfique sur les propriétés piézomagnétiques du matériau, ce qui fera l'objet d'une étude durant cette thèse.

Bibliographie

[1] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials.* Addison-Wesley, 1972.

[2] W. Gilbert. *De Magnete (1st edition, in Latin).* Peter Short, London, 1600.

[3] L. Néel. Propriétées magnétiques des ferrites : Férrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique (Paris)*, 3 :137–198, 1948.

[4] J. Smit and H.P.J. Wijn. *Ferrites.* Philips Technical Library, 1959.

[5] A. Mercier. *Contribution à l'étude et à la réalisation de composants magnétiques monolithiques réalisés par SPS et à leurs applications en électronique de puissance.* Thèses, Université Paris-Saclay, 2016.

[6] M. Tyrman. *Vers une alternative aux aimants à base de terres rares : hexaferrites nanostructurés et alliages Mn-Al.* Thèses, Université Paris-Saclay, 2017.

[7] T. Ben Ghzaiel. *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques et diélectriques de nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l'absorption des micro-ondes.* Thèses, Université Paris-Saclay, 2017.

[8] Y. Shoji, T. Mizumoto, H. Yokoi, I.-W. Hsieh, and R.M. Osgood Jr. Magneto-optical isolator with silicon waveguides fabricated by direct bonding. *Applied Physics Letters*, 92 (7), 2008.

[9] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism.* International Series of Monographs on Physics. OUP Oxford, 2009.

[10] M. Bałanda, H.-A. Krug von Nidda, M. Heinrich, and A. Loidl. *Dynamic Susceptibility of Magnetic Systems*, pages 89–135. Springer Berlin Heidelberg, 2003.

[11] R. C. O'Handley. *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications.* John Wiley & Sons, Inc., 1999.

[12] D.-X. Chen, J. A. Brug, and R. B. Goldfarb. Demagnetizing factors for cylinders. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4) :3601–3619, 1991.

[13] E. C. Stoner. The demagnetizing factors for ellipsoids. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 36(263) :803–821, 1945.

[14] J. A. Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical Review*, 67 :351–357, 1945.

[15] L. Kraus. The demagnetization tensor of a cylinder. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 23(5) :512–519, 1973.

[16] R. I. Joseph and E. Schlömann. Demagnetizing field in nonellipsoidal bodies. *Journal of Applied Physics*, 36(5) :1579–1593, 1965.

[17] A. Aharoni. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of Applied Physics*, 83(6) :3432–3434, 1998.

[18] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez. Demagnetizing factors for rectangular prisms. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(6) :2077–2088, 2005.

[19] J. A. Brug and W. P. Wolf. Demagnetizing fields in magnetic measurements. i. thin discs. *Journal of Applied Physics*, 57(10) :4685–4694, 1985.

[20] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez. Fluxmetric and magnetometric demagnetizing factors for cylinders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(1) :135 – 146, 2006.

[21] J. A. Brug and W. P. Wolf. Demagnetizing fields in magnetic measurements. ii. bulk and surface imperfections. *Journal of Applied Physics*, 57(10) :4695–4701, 1985.

[22] D. V. Christensen, K. K. Nielsen, C. R. H. Bahl, and A. Smith. Demagnetizing effects in stacked rectangular prisms. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(21) :215004, 2011.

[23] E. Liverts, A. Grosz, B. Zadov, M. I. Bichurin, Y. J. Pukinskiy, S. Priya, D. Viehland, and E. Paperno. Demagnetizing factors for two parallel ferromagnetic plates and their applications to magnetoelectric laminated sensors. *Journal of Applied Physics*, 109(7) : 07D703, 2011.

[24] A. I. Akhiezer, V. G. Baryakhtar, S. V. Peletminskii, and A. Ilitch. *Spin waves*. North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1968.

[25] G. Bertotti. *Hysteresis in Magnetism*. Academic Press, 1998.

[26] C. Kittel. Physical theory of ferromagnetic domains. *Review of Modern Physics*, 21 : 541–583, 1949.

[27] L. Néel. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *Journal de Physique et Le Radium*, 15(4) :225–239, 1954.

[28] X. Mu, H.-J. Tang, X.-X. Gao, X.-Q. Bao, and J.-H. Li. Magnetostriction and magnetization of <110> oriented $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.95}$ alloys with different compressive prestresses. *Rare Metals*, pages 1–5, 2015.

[29] A. E. Clark, J. P. Teter, and O. D. McMasters. Magnetostriction jumps in twinned $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.9}$. *Journal of Applied Physics*, 63(8) :3910–3912, 1988.

[30] M. P. Schulze, R. D. Greenough, and N. Galloway. The stress dependence of k_{33}, d_{33}, λ and μ in $Tb_{0.3}$ $Dy_{0.7}$ $Fe_{1.95}$. *IEEE Transactions on Magnetics*, 28(5) :3159–3161, 1992.

[31] Y. Zhao, C. Jiang, H. Zhang, and H. Xu. Magnetostriction of <110> oriented crystals in the TbDyFe alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 354(1) :263 – 268, 2003.

[32] T. Ma, M. Yan, C. Zhang, Y. Pei, and C. Jiang. Stress influences on magnetization and magnetostriction in magnetically annealed $Tb_{0.36}$ $Dy_{0.64}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_2$ polycrystals. *Journal of Applied Physics*, 105(9) :093915, 2009.

[33] A. Bieńkowski and J. Kulikowski. Effect of stresses on the magnetostriction of Ni-Zn(Co) ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 101(1) :122 – 124, 1991.

[34] A. Bieńkowski. Some problems of measurement of magnetostriction in ferrites under stresses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 112(1) :143 – 145, 1992.

[35] G. F. Dionne and R. G. West. Nickel-zinc microwave ferrite with stress-insensitive square hysteresis loop. *Applied Physics Letters*, 48(21) :1488–1490, 1986.

[36] G. F. Dionne. *Magnetic Oxides*. Springer US, 2010.

[37] R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*. Wiley, 1993.

[38] N. Somaiah, T. V. Jayaraman, P. A. Joy, and D. Das. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites $CoFe_{2-x}Zn_xO_4$ (x=0, 0.1, 0.2, and 0.3). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(14) :2286 – 2291, 2012.

[39] G. S. N. Rao, O. F. Caltun, K. H. Rao, P. S. V. S. Rao, and B. P. Rao. Improved magnetostrictive properties of Co–Mn ferrites for automobile torque sensor applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341 :60 – 64, 2013.

[40] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy. High magnetostriction parameters of sintered and magnetic field annealed Ga-substituted $CoFe_2O_4$. *Materials Letters*, 192 :169 – 172, 2017.

[41] R. R. Kiran, R. A. Mondal, S. Dwevedi, and G. Markandeyulu. Structural, magnetic and magnetoelectric properties of Nb substituted Cobalt Ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 610 :517 – 521, 2014.

[42] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy. Enhancing the strain sensitivity of $CoFe_2O_4$ at low magnetic fields without affecting the magnetostriction coefficient by substitution of small amounts of Mg for Fe. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 :10516–10527, 2016.

[43] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy. Tuning of the magnetostrictive properties of cobalt ferrite by forced distribution of substituted divalent metal ions at different crystallographic sites. *Journal of Applied Physics*, 121(9) :093904, 2017.

[44] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy. Magnetic and magnetostrictive properties of aluminium substituted cobalt ferrite synthesized by citrate-gel method. *Journal of Materials Science*, 50(19) :6510–6517, 2015.

[45] I. C. Nlebedim and D. C. Jiles. Suitability of cation substituted cobalt ferrite materials for magnetoelastic sensor applications. *Smart Materials and Structures*, 24(2) :025006, 2015.

[46] X. Guoxi and X. Yuebin. Effects on magnetic properties of different metal ions substitution cobalt ferrites synthesis by sol–gel auto-combustion route using used batteries. *Materials Letters*, 164 :444 – 448, 2016.

[47] B. C. Sekhar, G. S. N. Rao, O. F. Caltun, B. D. Lakshmi, B. P. Rao, and P. S. V. S. Rao. Magnetic and magnetostrictive properties of Cu substituted Co-ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 398 :59 – 63, 2016.

[48] V. M. Reddy and D. Das. Influence of Zr doping on the structural, magnetic and magnetoelastic properties of cobalt-ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 634 :99 – 103, 2015.

[49] P. N. Anantharamaiah and P. A. Joy. Effect of size and site preference of trivalent nonmagnetic metal ions (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) substituted for Fe^{3+} on the magnetostrictive properties of sintered $CoFe_2O_4$. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(43) :435005, 2017.

[50] G. Bulai, L. Diamandescu, I. Dumitru, S. Gurlui, M. Feder, and O. F. Caltun. Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 390 :123 – 131, 2015.

[51] É. Du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme*. Grenoble Sciences. EDP Sciences, 2012.

[52] G. A. Kelsall. Permeability changes in ferromagnetic materials heat treated in magnetic fields. *Physics*, 5(7) :169–172, 1934.

[53] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams. Anisotropy and magnetostriction of some ferrites. *Physical Review*, 99 :1788–1798, 1955.

[54] J. C. Slonczewski. Origin of magnetic anisotropy in cobalt-substituted magnetite. *Physical Review*, 110 :1341–1348, 1958.

[55] R. F. Penoyer and L. R. Bickford. Magnetic annealing effect in cobalt-substituted magnetite single crystals. *Physical Review*, 108 :271–277, 1957.

[56] J.-G. Na, T.-D. Lee, E.-C. Kim, C.-S. Kim, and S.-J. Park. The migration path of Co ions in Co-substituted spinel ferrite thin films during magnetic annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(2R) :796, 1993.

[57] Y. X. Zheng, Q. Q. Cao, C. L. Zhang, H. C. Xuan, L. Y. Wang, D. H. Wang, and Y. W. Du. Study of uniaxial magnetism and enhanced magnetostriction in magnetic-annealed polycrystalline $CoFe_2O_4$. *Journal of Applied Physics*, 110(4) :043908, 2011.

[58] C. C. H. Lo, A. P. Ring, J. E. Snyder, and D. C. Jiles. Improvement of magnetomechanical properties of cobalt ferrite by magnetic annealing. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41 (10) :3676–3678, 2005.

[59] K. Khaja Mohaideen and P. A. Joy. High magnetostriction and coupling coefficient for sintered cobalt ferrite derived from superparamagnetic nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 101(7) :072405, 2012.

[60] A. Muhammad, R. Sato-Turtelli, M. Kriegisch, R. Grössinger, F. Kubel, and T. Konegger. Large enhancement of magnetostriction due to compaction hydrostatic pressure and magnetic annealing in $CoFe_2O_4$. *Journal of Applied Physics*, 111(1) :013918, 2012.

[61] J. Wang, X. Gao, C. Yuan, J. Li, and X. Bao. Magnetostriction properties of oriented polycrystalline $CoFe_2O_4$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401 :662 – 666, 2016.

[62] E. A. Olevsky, A. A. Bokov, G. Sh. Boltachev, N. B. Volkov, S. V. Zayats, A. M. Ilyina, A. A. Nozdrin, and S. N. Paranin. Modeling and optimization of uniaxial magnetic pulse compaction of nanopowders. *Acta Mechanica*, 224(12) :3177–3195, 2013.

[63] M. V. Reddy, A. Lisfi, S. Pokharel, and D. Das. Colossal piezomagnetic response in magnetically pressed Zr^{4+} substituted cobalt ferrites. *Scientific Reports*, 7 :7935, 2017.

[64] É. Du Trémolet de Lacheisserie. *Magnetostriction*. CRC Press, 1993.

[65] F. Claeyssen, D. Colombani, A. Tessereau, and B. Ducros. Giant dynamic magnetostrain in rare earth-iron magnetostrictive materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(6) : 5343–5345, 1991.

[66] Y. Chen, B.K. Kriegermeier-Sutton, J.E. Snyder, K.W. Dennis, R.W. McCallum, and D.C. Jiles. Magnetomechanical effects under torsional strain in iron, cobalt and nickel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 236(1) :131 – 138, 2001.

[67] E. Lage, C. Kirchhof, V. Hrkac, L. Kienle, R. Jahns, R. Knöchel, E. Quandt, and D. Meyners. Biasing of magnetoelectric composites. *Nature Materials*, 11(6) :523–529, 2012.

[68] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Yu. I. Bokhan, and V. M. Laletin. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. *Physical Review B*, 64 :214408, 2001.

[69] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H.-E. Kim. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*, 8(2) :107–119, 2002.

[70] K. Khaja Mohaideen and P.A. Joy. Studies on the effect of sintering conditions on the magnetostriction characteristics of cobalt ferrite derived from nanocrystalline powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(3) :677 – 686, 2014.

[71] I. C. Nlebedim, N. Ranvah, P. I. Williams, Y. Melikhov, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Effect of heat treatment on the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(14) :1929 – 1933, 2010.

[72] I. C. Nlebedim, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Dependence of the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite on processing parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(24) :3938 – 3942, 2010.

[73] I. C. Nlebedim and D. C. Jiles. Dependence of the magnetostrictive properties of cobalt ferrite on the initial powder particle size distribution. *Journal of Applied Physics*, 115(17) : 17A928, 2014.

[74] I. C. Nlebedim, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Non-stoichiometric cobalt ferrite : Structural, magnetic and magnetoelastic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343 :49 – 54, 2013.

[75] I. C. Nlebedim, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Anisotropy and magnetostriction in non-stoichiometric cobalt ferrite. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(11) :3084–3087, 2012.

Chapitre 2

Matériaux piézoélectriques

Sommaire

2.1 Histoire de la piézoélectricité 50
2.2 Origine de la piézoélectricité 50
2.3 Classification des matériaux piézoélectriques 50
2.4 L'ordre ferroélectrique 51
2.5 L'effet piézoélectrique 52
2.5.1 Microscopique 52
2.5.2 Macroscopique 52
2.5.3 Équations piézoélectriques 52
2.5.4 Modes de vibration 54
2.5.4.1 Modèle de vibration en quasi-statique 55
2.5.4.2 Modèle de vibration à résonance électro-mécanique 56
2.6 Les matériaux piézoélectriques 57
2.6.1 Les monocristaux 57
2.6.2 Les céramiques 57
2.6.3 Les polymères 58
2.6.4 Les composites 58
Bibliographie 59

2.1 Histoire de la piézoélectricité

La découverte de la piézoélectricité survient le même siècle que celle de la magnétostriction. C'est Pierre et Jacques Curie qui démontrent en 1880 l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle.[1] L'année suivante, Gabriel Lippmann prédit théoriquement l'effet inverse qui sera ensuite vérifié par les Curie. Le terme piézoélectricité tient du grec "piezin" qui signifie presser. La piézoélectricité permit d'établir de nombreux travaux théoriques sur les structures cristallines, qui aboutirent à la classification cristalline proposée par Voigt en 1910.[2] D'un point de vue pratique, la piézoélectricité ne fut utilisée que pour réaliser quelques instruments de laboratoire. C'est Paul Langevin qui développa une des premières application pratique des matériaux piézoélectriques. En effet, au cours de la 1ère Guerre Mondiale, il développa un sonar basé sur ces matériaux. Peu de temps après, au début des années 1920, le premier oscillateur à quartz est mis au point par Walter Cady. La piézoélectricité suscite alors un grand intérêt industriel et son application dans la vie de tous les jours devient omniprésente.

2.2 Origine de la piézoélectricité

La piézoélectricité est définie comme une interaction linéaire entre des propriétés mécanique et électrique. Autrement dit, c'est la conversion d'une énergie mécanique en une énergie électrique et vice-versa. L'origine de ce phénomène vient de la combinaison entre la maille cristalline et les valences des ions qui la composent. En soumettant une pression sur la maille cristalline, celle-ci induit une modification de la position du barycentre des charges positives et négatives. Si les barycentres ne sont pas confondus, il y a alors un champ électrique qui est créé localement, résultant en une polarisation électrique au sein du matériau.

2.3 Classification des matériaux piézoélectriques

Un cristal ne peut pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre de symétrie. L'existence d'une polarisation électrique n'est donc possible que pour certaines propriétés de symétrie de la structure cristalline du matériau. Sur les 32 classes cristallines, 20 sont piézoélectriques. Dans ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Leur polarisation spontanée varie avec la température, ces cristaux sont donc pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques enfin, certains seulement sont ferroélectriques. L'organisation de ces classes est représentée Figure 2.1.

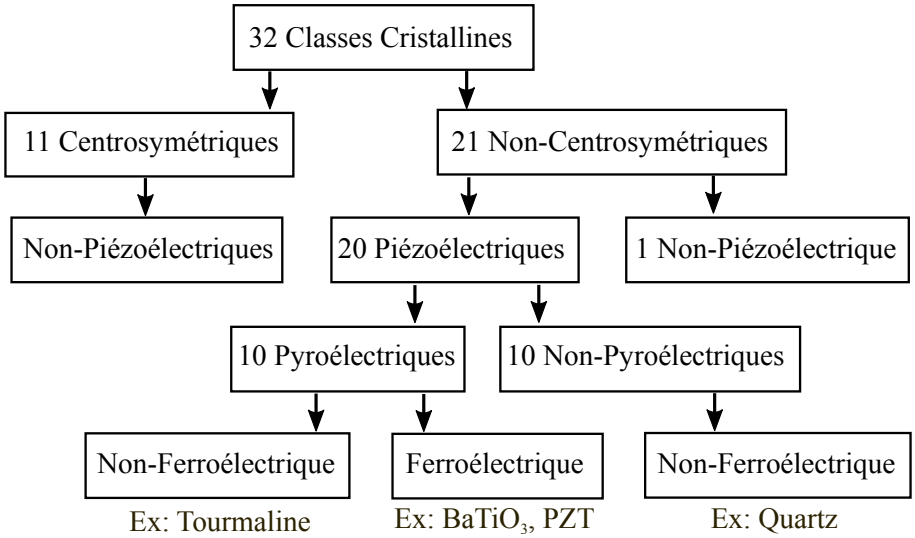


FIGURE 2.1 – Organigramme des différentes classes cristallines

2.4 L'ordre ferroélectrique

Avant d'expliquer plus en détail le phénomène de piézoélectricité, il faut d'abord s'intéresser au phénomène de polarisation électrique et donc à l'ordre ferroélectrique. Ce terme a été inspiré d'une analogie avec le ferromagnétisme, et il définit la capacité d'un matériau à présenter une polarisation électrique spontanée. Ceci peut s'accompagner d'un cycle d'hystérésis $D(E)$ et d'une structure en domaine. Lorsqu'un matériau ferroélectrique est synthétisé, il ne possède initialement pas de polarisation rémanente. En effet, tous les moments dipolaires sont orientés aléatoirement, donc dans toutes les directions cristallographiques, résultants en un moment global nul. En revanche, si un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisations se met en place. Ceci permet au matériau de maintenir une partie de ses moments alignés, même en l'absence de champ. C'est ce qui est représenté Figure 2.2 et on remarque également la présence d'un cycle d'hystérésis lié aux domaines ferroélectriques. Par analogie avec les matériaux magnétiques, on parle alors de polarisation à saturation P_S lorsque tous les moments sont alignés, de polarisation rémanente P_R lorsque le champ appliqué est nul. De même, le champ coercitif E_C correspond au champ à appliquer pour annuler la polarisation dans le matériau. Il est alors possible de lier l'induction électrique $\overrightarrow{D}$, avec le champ électrique $\overrightarrow{E}$ et la polarisation électrique $\overrightarrow{P}$:

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

avec ϵ_0 la permittivité du vide. Le phénomène de ferroélectricité est valable sous une certaine température critique, appelé la température de Curie T_C. Au delà de cette température, on opère une transition de phase de la ferroélectricité à la paraélectricité.

Le phénomène de piézoélectricité est quasi-nulle avant polarisation électrique. En effet, la structure en domaine est compensée : certains domaines vont se contracter et d'autres s'étirer en fonction de l'orientation des moments, résultant en une déformation globale dans le matériau quasi-nulle. En revanche, une fois les moments orientés, la piézoélectricité devient effective. Elle tient alors son origine de la déformation de la maille et de la rotation de la polarisation. Le contribution de la rotation sera d'autant plus élevée que le matériau sera doux.

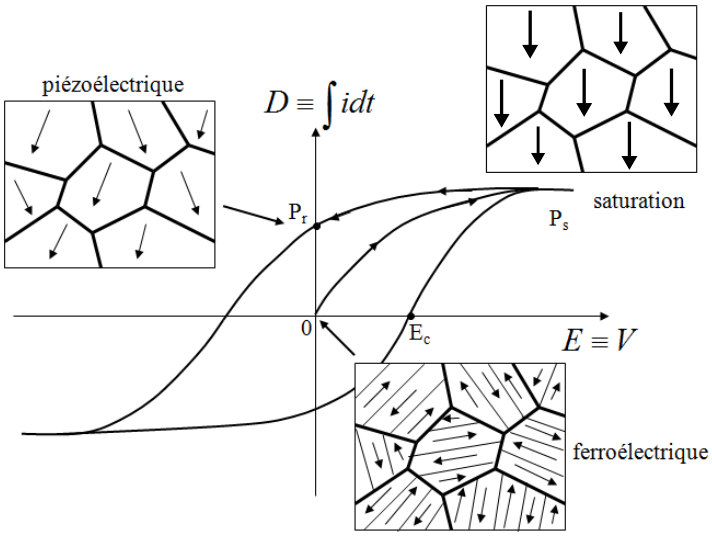


FIGURE 2.2 – Cycle d'hystérésis ferroélectrique

2.5 L'effet piézoélectrique

2.5.1 Microscopique

Les principaux matériaux piézoélectriques, i.e. les PZT, possèdent une structure cristalline perovskite définie par la formule $A^{2+}B^{4+}O_3{}^{2-}$. Dans le cas du PZT, c'est un mélange d'oxydes de plomb (Pb), zirconium (Zr) et titane (Ti) qui donne la formule proche de $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$.

Si $T > T_c$, nous avons vu que la polarisation rémanente du matériau était nulle. Dans ce cas, la structure perovskite est une structure cubique telle que représenté Figure 2.3 (a). En effet, le barycentre des charges positives (Ti/Zr et Pb) coïncide avec le barycentre des charges négatives. De ce fait, il n'y a pas de moment dipolaire et le matériau est paraélectrique. Ainsi, si une pression mécanique est appliqué sur ce matériau, aucun champ électrique ne sera induit, et l'effet piézoélectrique sera donc inexistant.

En revanche, lorsque $T < T_C$, la structure perovskite n'est plus cubique mais quadratique. Ceci est dû à l'ion titane qui trouve sa position d'équilibre en dehors du barycentre des charges négatives. Ce mouvement induit un déplacement des ions Pb et Ti/Zr, plus une déformation de l'axe c (hauteur du cube), résultant en une structure quadratique. C'est ce qui est représenté Figure 2.3 (b). Dans ce cas, une polarisation électrique locale apparaît alors. Si une pression mécanique est appliquée sur ce matériau, la maille cristalline sera modifiée et la position du titane vis-à-vis du barycentre négatif le sera également, induisant ainsi une modification du champ de polarisation local.

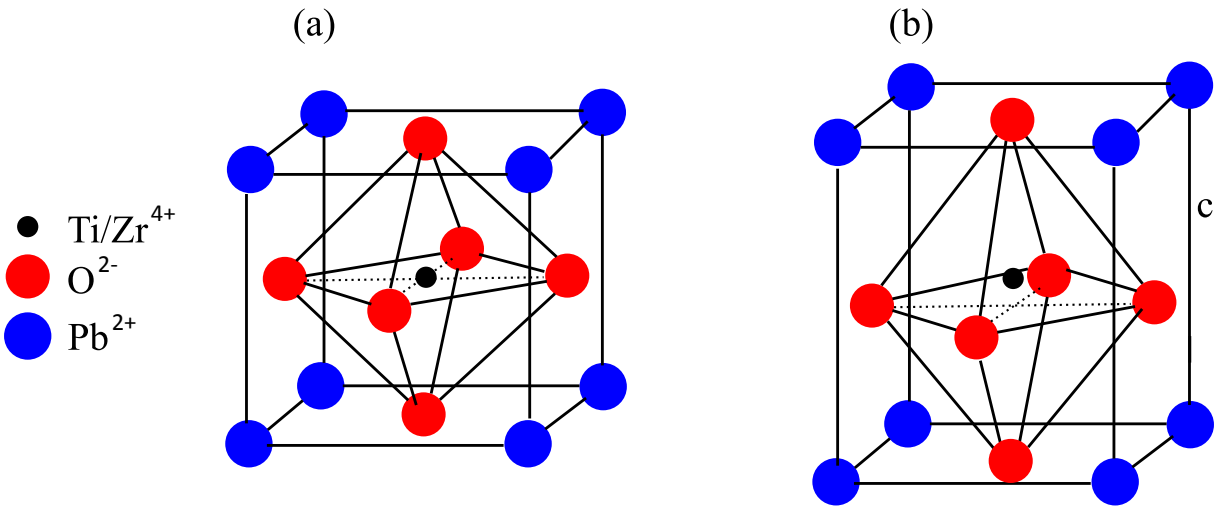


FIGURE 2.3 – Structure perovskite (a) $T > T_C$ (b) $T < T_C$

2.5.2 Macroscopique

L'effet piézoélectrique direct est le phénomène de variation de polarisation électrique, induite par l'application d'une contrainte mécanique. Cette polarisation est proportionnelle à la contrainte et change de signe avec elle. Ce phénomène est réversible : une variation de polarisation électrique résultant de l'application d'un champ électrique entraînera une déformation du même matériau. On parle alors d'effet piézoélectrique inverse. Ceci est représenté Figure 2.4.

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte mécanique et du champ électrique. Les différentes relations qui lient ces propriétés physiques sont représentées Figure 2.5.[3]

2.5.3 Équations piézoélectriques

Pour décrire le couplage piézoélectrique, on s'intéressera donc uniquement à l'interaction entre les propriétés électrique et mécanique. La relation qui lie les différentes grandeurs électriques a été donnée à l'équation 2.1. En mécanique, la déformation est défini par un allongement

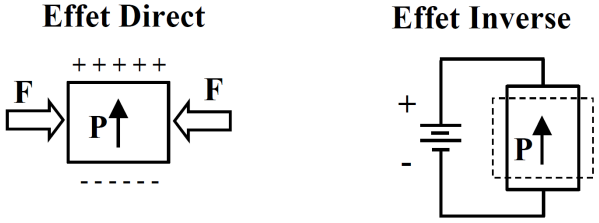


FIGURE 2.4 – Effet piézoélectrique direct et inverse

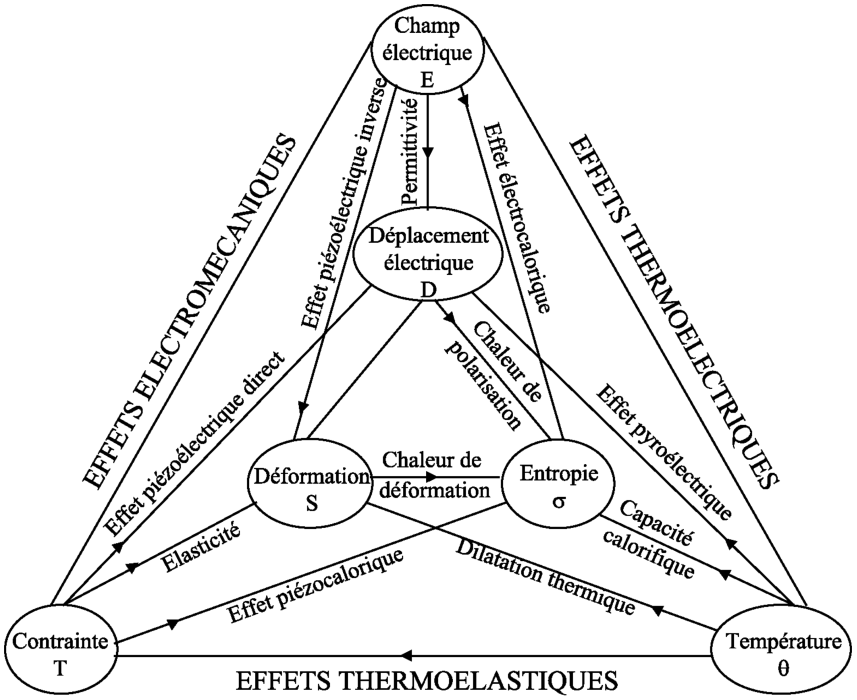


FIGURE 2.5 – Relations liant la pression, la thermique et l'électricité *(d'après Nye[3] p.171)*

∂u_1 dans la direction (1) pour le déplacement d'un élément ∂x_1,[4] noté :

$$S_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \tag{2.2}$$

La relation qui lie la déformation mécanique relative dans la direction α (S_α) et la contrainte mécanique dans la direction β (T_β) est décrite par la loi de Hooke et s'écrit en notations contractées de Voigt :

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta} T_\beta \tag{2.3}$$

avec $s_{\alpha\beta}$ le coefficient de souplesse qui est un tenseur d'ordre 4. S_α et T_β sont des tenseurs d'ordre 2 qui emploient la notation d'Einstein (cf. Annexe B).

L'inverse du coefficient de souplesse (au sens matriciel), nommé coefficient de rigidité, est noté $c_{\alpha\beta}$

$$c_{\alpha\beta} = (s_{\alpha\beta})^{-1} \tag{2.4}$$

Le module d'Young, également appelé module d'élasticité longitudinal, correspond au coefficient de rigidité longitudinale :

$$Y_{\alpha\alpha} = (s_{\alpha\alpha})^{-1} \tag{2.5}$$

Le rapport entre la déformation transverse et longitudinale est défini par le coefficient de Poisson ν :

$$\nu = -\frac{S_{11}}{S_{33}} \tag{2.6}$$

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif des symboles, définitions et unités des différents termes utilisés pour exprimer l'effet piézoélectrique.

Type	Symbole	Définition	Unité
Électrique	D	Induction électrique	C/m^2
	E	Champ électrique	V/m
	ϵ_r	Permittivité relative	F/m
Mécanique	S	Déformation relative	
	T	Contrainte	N/m^2
	s	Souplesse	m^2/N
Piézoélectrique	d	Coefficient piézoélectrique	C/N ou m/V

que l'on peut également exprimer en fonction des constantes de rigidité :

$$\nu = -\frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \tag{2.7}$$

Dans le cas d'un matériau piézoélectrique, il existe une relation linéaire entre le champ électrique et la déformation. Si on applique un champ électrique dans la direction (3) et qu'on s'intéresse à la déformation dans cette même direction, on peut alors écrire :

$$S_3 = d_{33} E_3 \tag{2.8}$$

avec d_{33} le coefficient piézoélectrique longitudinal en [m/V] qui est un élément du tenseur d'ordre 3 [d]. Si on s'intéresse maintenant à la déformation selon la direction (1) (S_1) pour un champ électrique selon la direction (3) (E_3), on obtient :

$$S_1 = d_{31} E_3 = -\nu d_{33} E_3 \tag{2.9}$$

avec d_{33} le coefficient piézoélectrique transverse.

D'une manière générale, on peut donc écrire :

$$S_\alpha = d_{i\alpha} E_i \tag{2.10}$$

Cette relation ne prend cependant pas en compte la relation entre contrainte et déformation, donc l'aspect mécanique (Eq. 2.3). La formule de l'effet piézoélectrique (inverse) global peut donc être formulée par :

$$S_\alpha = d_{i\alpha} E_i + s_{\alpha\beta} T_\beta \tag{2.11}$$

Et l'effet piézoélectrique (direct) global :

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + d_{i\alpha} T_\alpha \tag{2.12}$$

La définition et les unités de chacun des termes sont rappelées dans la Table 2.1.

2.5.4 Modes de vibration

Un matériau piézoélectrique possède différents modes de vibration, qui dépendent de la direction du champ électrique et de la direction des déformations mécaniques observées. Pour des matériaux à géométrie rectangulaire ou circulaire, et en considérant un champ appliqué dans la direction de polarisation, on peut décrire quatre modes de vibrations, qui sont représentés Figure 2.6. [5] Dans le cas des modes de vibrations longitudinal et épaisseur (a et c), c'est le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} qui rend compte du couplage électro-mécanique. En revanche, pour les modes de vibrations transverse et radial (b et d), c'est le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} qu'il faut considérer.

Dans notre étude, on s'intéressera particulièrement au cas des géométries circulaires et principalement au mode radial (d). Dans ce mode de vibration, on considère les déformations dans

le plan (1,2) (cf. Figure 2.6 (d)). Les vibrations longitudinales (selon l'axe (3)) ne sont pas considérées, car elles n'influencent pas les déformations dans le plan (1,2). Les conditions aux limites de la contrainte mécanique dans la direction (3) est fixée à zéro :

$$T_3 = 0 \tag{2.13}$$

De plus, on admet que le champ électrique est homogène dans les directions (1) et (2) de la surface X, ce qui mène à :

$$\frac{\partial E_3}{\partial X_1} = \frac{\partial E_3}{\partial X_2} = 0 \tag{2.14}$$

À partir de ces hypothèses, on peut réécrire les formules globales de piézoélectricité en coordonnées cylindriques. On peut ainsi en déduire l'admittance aux bornes du matériau piézoélectrique pour ce mode de vibration (cf. Annexe C).

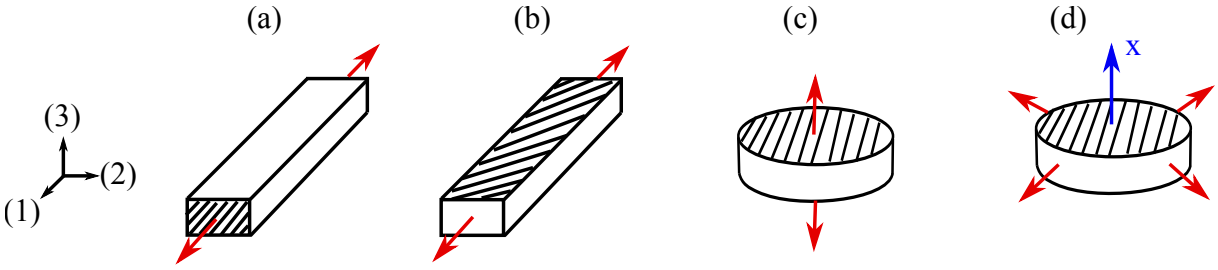


FIGURE 2.6 – Les modes de vibrations d'une géométrie rectangulaire : (a) longitudinal (b) transverse ; et circulaire (c) épaisseur (d) radial. La surface hachurée correspond à la surface sur laquelle la tension électrique est appliquée et la flèche correspond à la direction de la déformation induite *(d'après Ikeda[5] p. 111)*

2.5.4.1 Modèle de vibration en quasi-statique

L'amplitude d'une onde décroit en fonction de la distance parcourue et de la nature du milieu de propagation.[4] En quasi-statique, c'est-à-dire à une fréquence d'excitation relativement basse comparé à la résonance électro-mécanique, la superposition des ondes d'excitations donne une amplitude globale relativement faible. Électriquement, on peut donc assimiler un matériau piézoélectrique à un générateur de fonction associé en série avec une capacité et une résistance (en parallèle)(Cf. Figure 2.7).[6] Une résistance en série peut également être ajoutée. À basse fréquence, un matériau piézoélectrique agit donc comme un filtre passe-haut lorsqu'il est chargé par une résistance. La fréquence de coupure dépendra essentiellement de la capacité aux bornes du matériau piézoélectrique et de sa résistance. Un matériau piézoélectrique n'est donc pas utilisable en statique ($f = 0$), il faudra toujours l'exciter dynamiquement si on veut pouvoir mesurer une tension à ses bornes (en dehors d'une période transitoire).

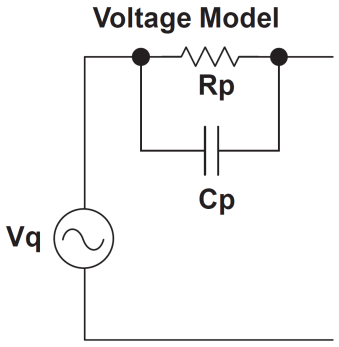


FIGURE 2.7 – Schéma électrique équivalent d'un matériau piézoélectrique cylindrique en mode radial à basse fréquence *(d'après Karki[6])*

2.5.4.2 Modèle de vibration à résonance électro-mécanique

Le phénomène de résonance apparaît quand les ondes aller-retours de même fréquence se superposent constructivement. Dans ce cas, l'amplitude globale s'amplifie jusqu'à atteindre un maximum à la fréquence de résonance. Afin de générer des déformations de grandes amplitudes dans le matériau piézoélectrique, la fréquence d'utilisation de l'excitation électrique peut être réglée pour qu'elle corresponde à la fréquence de résonance électro-mécanique du matériau.

En considérant une admittance purement imaginaire (c'est-à-dire sans amortissement mécanique), le phénomène de résonance apparait pour $Y \to \infty$ (donc $Z \to 0$) et le phénomène d'antirésonance pour $Y \to 0$ (donc $Z \to \infty$). Ainsi, on peut connaitre les fréquences de résonance en résolvant les équations de l'admittance (développées en Annexe C) qui vérifient les conditions ci-dessus dans le cas du mode radial.

La fréquence de résonance angulaire de l'ordre n vérifie alors :

$$\omega_{Rn} = \frac{R_n}{a}\sqrt{\frac{1}{\rho s_{11}(1-\nu^2)}} \tag{2.15}$$

avec R_n un paramètre qui est donné dans une table du livre de Takuro Ikeda[5] et qui dépend du coefficient de Poisson ν. Il est également donné dans le standard de la piézoélectricité de IEEE.[7]

Le circuit électrique équivalent d'une telle résonance peut alors être modélisé par une capacité en parallèle avec n inductance et capacité en série, telles que représenté sur la Figure 2.8. L'admittance s'exprime alors :

$$Y_{piezo} = \sum \frac{1}{j\left(\omega L_n - \frac{1}{\omega C_n}\right)} \tag{2.16}$$

Les éléments C_n et L_n sont donnés par :

$$C_n = p_n \frac{k_p^2}{1-k_p^2} C_0 \quad \text{et} \quad L_n = \frac{1}{\omega_{Rn}^2 C_n} \tag{2.17}$$

où p_n est un paramètre qui dépend également du coefficient de Poisson ν et qui peut être exprimé par :

$$p_n = \frac{2(1+\nu)}{R_n^2 - (1-\nu^2)} \tag{2.18}$$

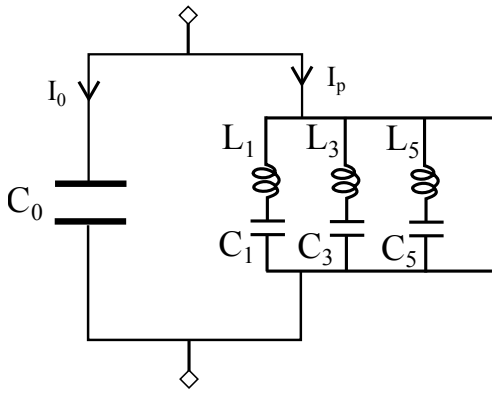


FIGURE 2.8 – Schéma électrique équivalent d'un matériau piézoélectrique cylindrique en mode radial à la résonance *(d'après Ikeda[5] p.84)*

En reprenant le même processus que pour la résonance, on peut exprimer la fréquence de l'antirésonance à l'ordre n par :

$$\omega_{An} = \frac{A_n}{a}\sqrt{\frac{1}{\rho s_{11}(1-\nu^2)}} \tag{2.19}$$

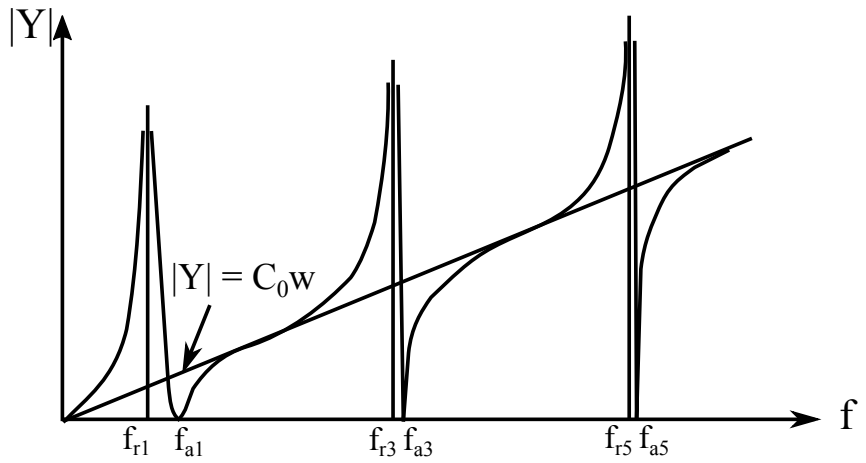


FIGURE 2.9 – Admittance d'un matériau piézoélectrique en fonction de la fréquence du signal d'excitation *(d'après Royer[4])*

La Figure 2.9 représente les fréquences de résonances et d'anti-résonance d'un matériau piézoélectrique.

En réalité, l'admittance n'est jamais nulle ou infinie car un amortissement mécanique vient inclure des pertes dans le matériau. C'est le facteur de qualité mécanique Q_m qui représente ces pertes.[8] Ces pertes peuvent également être modélisées par une souplesse et une permittivité complexe.[9]

2.6 Les matériaux piézoélectriques

Il existe différentes familles et nuances de matériaux piézoélectriques. Ils peuvent se présenter sous la forme de monocristaux, de céramiques, de polymères ou de composites. Ils sont choisis en fonction de l'application souhaitée.

2.6.1 Les monocristaux

Un monocristal est un matériau solide constitué d'un unique motif atomique qui se répète parfaitement. Il peut se trouver dans la nature (Quartz et niobate de lithium) ou être synthétisé. Les monocristaux ferroélectriques peuvent être orientés selon une direction de polarisation qui correspond à un axe cristallographique particulier. Leurs performances dépendent de la direction de coupe du cristal. Les monocristaux ont la particularité d'être non poreux (donc une densité relative de 100%). Ceci permet d'améliorer grandement leurs caractéristiques piézoélectriques, notamment à haute fréquence.[10]

Les monocristaux de composition PZNT,[11] PZN-PT et PMN-PT[12] présentent les coefficients piézoélectriques les plus élevés, tous types de matériaux confondus. Un monocristal de PMN-PT est représenté Figure 2.10 (a).

2.6.2 Les céramiques

Les céramiques sont des matériaux plus faciles à mettre en forme que les monocristaux. Une céramique peut être définie comme un matériau fritté à partir d'une poudre ou d'une pâte. Elle est donc généralement polycristallinne, c'est-à-dire constituée d'une multitude de cristaux orientés aléatoirement selon différentes directions cristallographiques. Ainsi, une céramique est composé de grains qui viennent modifier les propriétés du matériau en fonction de leur taille et orientation. Les inter-grains, joint de grains et murs de domaines qui les composent peuvent également influencer les propriétés piézoélectriques. Généralement, ce sont ces derniers qui sont responsables des pertes élastiques et électriques dans les céramiques.[13]

Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse étaient à base de titanate de barium ($BaTiO_3$) et sont apparus vers 1945. Le zirconium titanate de plomb (PZT), élaboré dès 1954 se répand très rapidement car leurs caractéristiques surpassent celles des autres matériaux piézoélectriques. Aujourd'hui, la recherche sur un matériau piézoélectrique aussi efficace que le PZT mais sans plomb est très active. Les matériaux les plus prometteurs dans ce domaine sont les $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ dopés et texturés et dans une moindre mesure, le $BaTiO_3$.[14,15] Une céramique de PZT est représenté Figure 2.10 (b).

2.6.3 Les polymères

Découverts par Kawai en 1969, les films polymères semicristalins de type polyfluorure de vinylidène (PVDF) présentent des propriétés piézoélectriques.[16] Ces matériaux ont l'avantage d'être peu onéreux, légers, de très grande flexibilité et faciles à intégrer dans les matériaux composites. Néanmoins, leurs coefficients de couplage reste plus faible que dans le cas des monocristaux et céramiques. Par ailleurs, il possède une faible permittivité relative ainsi que des pertes mécaniques et diélectriques élevées. Ces caractéristiques ont donc limiter son application pendant un moment. Aujourd'hui ces effets ont pu être améliorés, ce qui en fait un candidat potentiel pour les applications de génie électrique.[17] Un film de PVDF est représenté Figure 2.10 (c).

2.6.4 Les composites

Les composites sont des matériaux constitués d'éléments piézoélectriques noyés dans un matériau polymère isolant. La phase piézoélectrique couramment utilisée est du PZT. Un des composites les plus efficaces est le MFC (Macro Fibre Composite) mis au point par la NASA en 1999.[18]

Le MFC est constitué de barrettes piézoélectriques intercalées entre des couches de résine, des électrodes et un film de polyimide. Les électrodes sont fixées selon un motif interdigité, qui permet d'obtenir des déformations élevées ainsi qu'un niveau de champ électrique plus élevé. Le MFC est prometteur pour les applications de récupérations d'énergie issus de vibrations car il est très flexible mais son prix limite pour le moment son application. Un MFC est représenté Figure 2.10 (d).

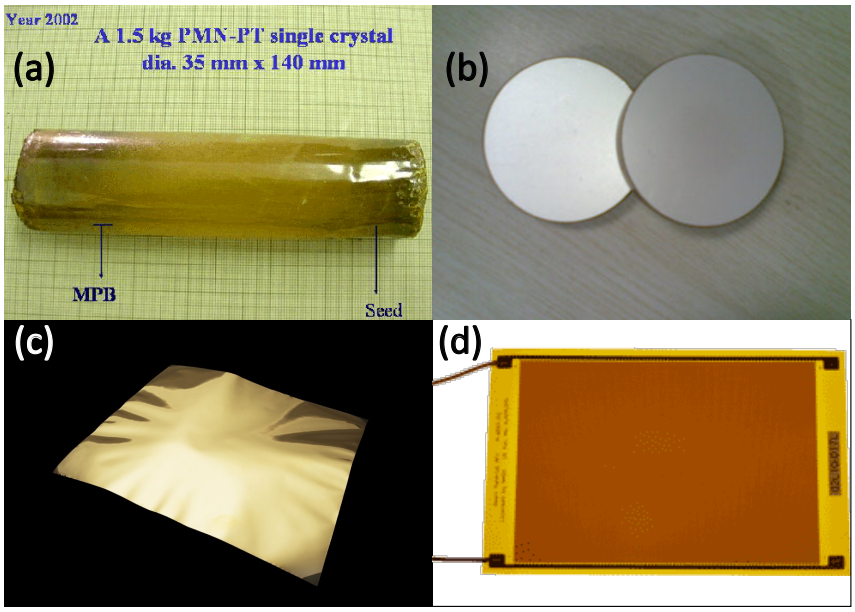


FIGURE 2.10 – (a) Monocristal de PMN-PT (b) Céramique PZT (c) Film PVDF et (d) MFC

Bibliographie

[1] J. Curie and P. Curie. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1880.

[2] W. Voigt. *Lehrbuch der kristallphysik*. 1910.

[3] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985.

[4] D. Royer and E. Dieulesaint. *Ondes Élastiques dans les Solides (Tome 1)*. Masson, 1996.

[5] T. Ikeda. *Fundamentals of Piezoelectricity*. Oxford : Oxford University Press, 1996.

[6] J. Karki. Signal conditioning piezoelectric sensors. Technical report, Texas Instruments, 2000.

[7] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI IEEE Std 176-1987, 1988.

[8] Ferroperm - Piezoelectricity, www.ferroperm-piezo.com/files/files/ferroperm catalogue.pdf.

[9] V. Loyau, Y. P. Liu, and F. Costa. Analyses of the heat dissipated by losses in a piezoelectric transformer. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 56 (8) :1745–1752, 2009.

[10] Q. Zhou, K. Ho Lam, H. Zheng, W. Qiu, and K. Kirk Shung. Piezoelectric single crystal ultrasonic transducers for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 66 :87 – 111, 2014.

[11] K. Harada, Y. Hosono, Y. Yamashita, and K. Miwa. Piezoelectric $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O_3$ single crystals with a diameter of 2inches by the solution Bridgman method supported on the bottom of a crucible. *Journal of Crystal Growth*, 229(1) :294 – 298, 2001.

[12] Z. Yang and J. Zu. Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting. *Energy Conversion and Management*, 122 :321 – 329, 2016.

[13] R. Briot. *Caractérisation des matériaux piézoélectriques : Modélisation des pertes aux joints de grains et aux parois de domaines*. Thèses, INSA Lyon, 1991.

[14] T. R. Shrout and S. J. Zhang. Lead-free piezoelectric ceramics : Alternatives for PZT ? *Journal of Electroceramics*, 19(1) :113–126, 2007.

[15] M. Bah. *Synthèse et propriétés fonctionnelles de céramiques et monocristaux piézoélectriques sans plomb (K,Na)NbO_3*. Thèses, Université Francois-Rabelais de Tours, 2014.

[16] H. Kawai. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7) :975, 1969.

[17] J. Gutiérrez, A. Lasheras, P. Martins, N. Pereira, J. M. Barandiarán, and S. Lanceros-Mendez. Metallic glass/PVDF magnetoelectric laminates for resonant sensors and actuators : A review. *Sensors*, 17(6) :1251, 2017.

[18] Smart Material - https ://www.smart-material.com/index.html.

Chapitre 3

Matériaux multiferroïques et magnétoélectriques

Sommaire

3.1 Histoire de la magnétoélectricité 62
3.2 Origine de la magnétoélectricité 62
3.3 Effet magnétoélectrique extrinsèque 63
3.3.1 Les composites dans la littérature scientifique 63
3.3.2 Définition et principes 63
3.3.3 Les différentes connectivités des composites 64
3.3.3.1 Composite particulaire (type 0–3) 64
3.3.3.2 Composite laminaire (type 2–2) 66
3.3.4 Modélisation des effets magnétoélectriques 67
3.3.4.1 Quasi-statique 67
3.3.4.2 Résonance 71
3.4 Choix des matériaux 73
3.4.1 Type 0–3 73
3.4.1.1 Matériaux piézoélectriques 73
3.4.1.2 Matériaux magnétostrictifs 73
3.4.2 Type 2–2 73
3.4.2.1 Matériaux piézoélectriques 73
3.4.2.2 Matériaux magnétostrictifs 74
3.5 Applications de la magnétoélectricité 75
3.5.1 Capteurs 75
3.5.1.1 Capteurs de champ magnétique 76
3.5.1.2 Capteurs de courant 76
3.5.1.3 Capteurs de position 78
3.5.2 Récupération et transmission d'énergie 78
3.5.3 Transformateurs et gyrateurs 79
3.5.4 Inductance variable 80
3.5.5 Technologie micro-ondes 80
3.5.6 Stockage d'information 80
Bibliographie 85

3.1 Histoire de la magnétoélectricité

L'histoire de la magnétoélectricité date également des recherches de Pierre Curie, qui assure en 1894 qu'il est possible pour une molécule asymétrique de se polariser électriquement sous l'influence d'un champ magnétique.[1] Moins d'un siècle plus tard, en 1960, Dzyaloshinskii prédit l'existence de la magnétoélectricité dans la substance antiferromagnétique Cr_2O_3 en se basant sur les travaux de Landau et Lifshitz de la même année.[2,3] La magnétoélectricité dans ce matériau fût confirmée expérimentalement par Astrov quelques mois plus tard, qui mesura une aimantation induite par un champ électrique alternatif.[4] L'année d'après, Rado et Folen détectent l'effet inverse, c'est-à-dire une polarisation électrique induite par un champ magnétique.[5] Dix ans plus tard, Van Suchetelenele – alors chercheur chez Philips – propose le concept des produits de propriétés, qui permet de reproduire l'effet ME en utilisant un couplage intermédiaire entre la phase ferroelectrique et ferromagnétique.[6]

3.2 Origine de la magnétoélectricité

Pour que cet effet existe, il est nécessaire d'avoir une interaction entre la phase magnétique et la phase électrique dans le matériau. Il peut donc y avoir deux types d'effet magnétoélectrique. Le premier, appelé effet magnétoélectrique intrinsèque, doit posséder une phase unique présentant un des ordres ferroélectrique/ferriélectrique/antiferroélectrique et un des ordres ferromagnétique/ferrimagnétique/antiferromagnétique conjointement, ce qui est rare. Dans ce cas, l'effet ME est dû à l'interaction locale entre les ordres magnétique et ferroélectrique dans la maille. Ceci a été mis en avant par Nicola Hill, qui montra que les électrons de la couche *d* nécessaire au magnétisme réduisent la tendance à avoir une phase non-centrosymétrique, nécessaire à la ferroélectricité.[7] Aujourd'hui, le matériau magnétoélectrique intrinsèque le plus en vue est le ferrite de bismuth ($BiFeO_3$) car il présente les effets ME les plus notables à température ambiante.[8] Le second type d'effet magnétoélectrique, appelé effet extrinsèque, résulte d'un couplage intermédiaire (généralement mécanique) entre une phase ferromagnétique et une phase ferroélectrique. Pour ce type d'effet, on utilise donc un matériau magnétostrictif couplé mécaniquement à un matériau piézoélectrique, ce qui recréé artificiellement l'effet ME.[9,10] On s'intéressera uniquement aux magnétoélectriques extrinsèques (également appelé composites magnétoélectriques) au cours de cette thèse. Dans la Figure 3.1 est représenté le diagramme de Venn pour les magnétoélectriques.[11]

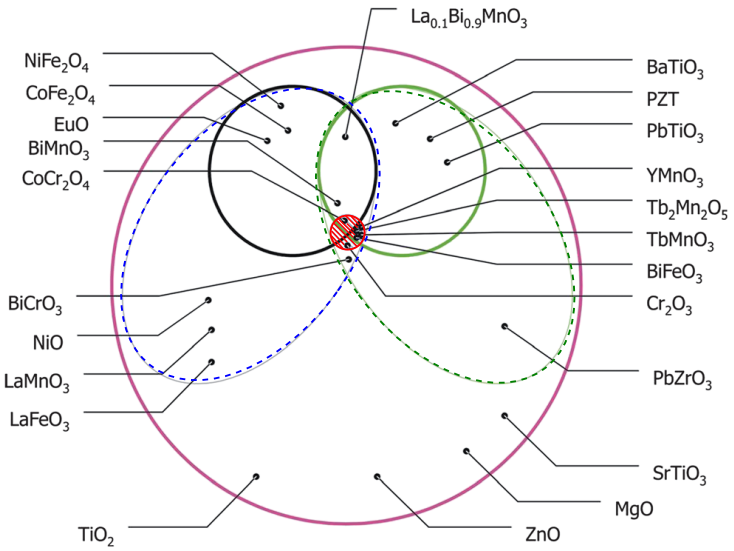


FIGURE 3.1 – Diagramme de Venn pour les magnétoélectriques et multiferroïques. Cercle noir : ferrimagnétique ; cercle vert : piézoélectrique ; l'intersection des deux : multiferroïque ; cercle hachuré en rouge : magnétoélectrique intrinsèque ; ovale bleu pointillé : antiferromagnétique ; ovale vert pointillé : antiferroélectrique *(d'après Scott[11])*

3.3 Effet magnétoélectrique extrinsèque

3.3.1 Les composites dans la littérature scientifique

Si on s'intéresse dans un premier temps aux publications scientifiques liées aux composites magnétoélectriques à partir des années 2000, on remarque qu'elles n'ont cessé d'augmenter jusqu'à 2009, avant de se stabiliser à hauteur de 200 publications par an depuis 2010 (cf. Figure 3.2). Ces résultats sont issus de Scopus avec pour mots clés "*magnetoelectric*" et "*composite*". Au total, 2700 articles sont recensés contre 10600 si on garde uniquement le mot clé "*magnetoelectric*". Les composites représentent donc 1/4 de la recherche sur les matériaux magnétoélectriques. À partir de la Figure 3.2, on remarque également que la Chine et les USA publient 80 % des articles sur ce sujet.

Concernant la France, une centaine d'articles ont été recensés entre 2000 et 2017. D'après `https://hal.archives-ouvertes.fr` et `www.theses.fr`, il semblerait qu'une dizaine de thèses aient également contribué au domaine des composites magnétoélectriques, la plupart dans des laboratoires de génie électrique.

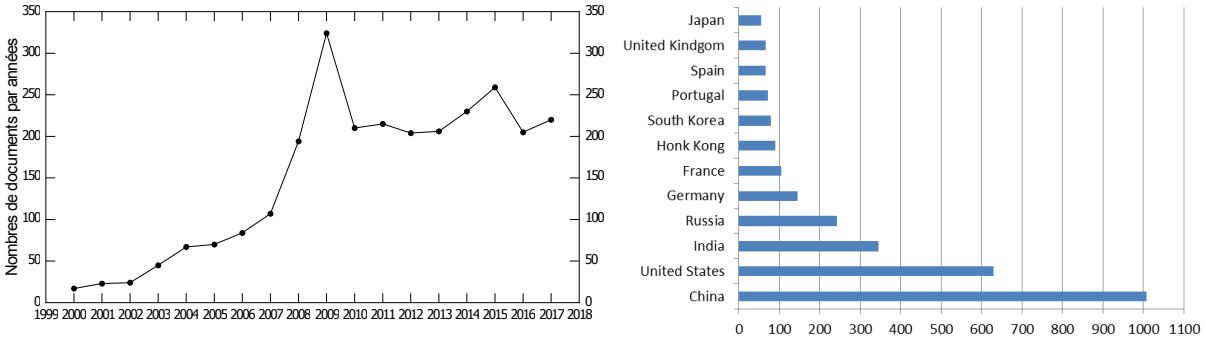


FIGURE 3.2 – Nombres de publications par années recensé par Scopus pour les mots clés "*magnetoelectric*" et "*composite*". Nombres de publications par pays pour ces mêmes mots clés sur la période 2000-2017.

3.3.2 Définition et principes

Au cours de cette thèse, nous nous sommes uniquement intéressés aux effets magnétoélectriques extrinsèques, car les effets sont beaucoup plus notables que dans les intrinsèques et permettent donc de les employer dans des applications pour le génie électrique.

Comme il a été mentionné précédemment, l'effet magnétoélectrique peut être défini comme l'apparition d'un champ électrique $\vec{E}$ induit par un champ magnétique $\vec{H}$. On parle alors d'effet ME direct, et le champ électrique est lié au champ magnétique par le coefficient magnétoélectrique α : $\vec{E} = \alpha\vec{H}$ et s'exprime donc en (V/m)/(A/m) en unité S.I (et V/(cm.Oe) pour les américains). On parle d'effet inverse si une aimantation $\vec{M}$ est induite par un champ électrique $\vec{E}$. Ces grandeurs physiques sont alors liées par le coefficient magnétoélectrique inverse α^T par la relation : $\vec{M} = \alpha^T\vec{E}$. Dans notre cas, seul l'effet direct sera étudié.

Dans le cas des matériaux composites, on utilise trois couplages pour reproduire l'effet magnétoélectrique : le couplage piézomagnétique, le couplage mécanique (qui est le couplage intermédiaire) et le couplage piézoélectrique. Pour que l'effet existe, il faut donc coupler mécaniquement les phases piézoélectrique et magnétostrictive, soit en les collant avec une colle epoxy soit en les co-frittant. Le mécanisme mis en jeu dans l'effet ME direct est donc le suivant (cf. Figure 3.3) : un champ magnétique alternatif H_{AC} vient exciter le matériau magnétostrictif et un champ de polarisation H_{DC} peut être superposé afin de se situer dans la plage de linéarité de la courbe de magnétostriction (*étape 1 et 2*). Le matériau magnétostrictif est donc excité magnétiquement et il se déforme mécaniquement à la même fréquence que ce champ dynamique (*étape 3*). Grâce au couplage mécanique, ces déformations se répercutent sur le matériau piézoélectrique (*étape 3*), qui se met à osciller mécaniquement. Par l'effet piézoélectrique, ces oscillations induisent une

polarisation électrique alternative et donc une tension électrique peut être mesurée aux bornes du matériau piézoélectrique (*étape 4*). On reproduit donc le couplage magnétoélectrique à l'aide d'un couplage mécanique intermédiaire .

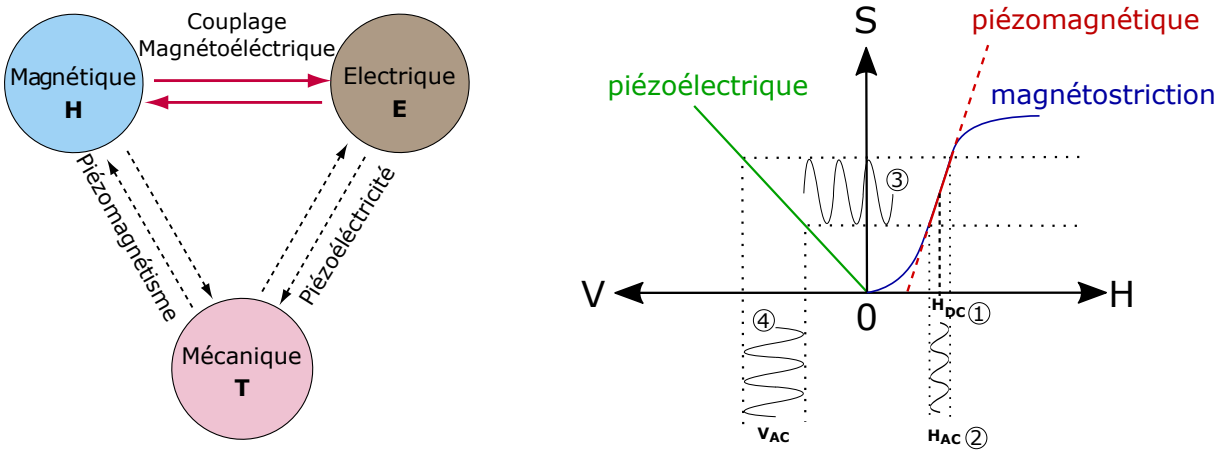


FIGURE 3.3 – Couplage Magnétoélectrique Extrinsèque

Le couplage magnétoélectrique pour les composites dépend donc fortement des propriétés intrinsèques de chacune des deux phases mais aussi du couplage mécanique à l'interface.

3.3.3 Les différentes connectivités des composites

En 1978, Newnham propose des schémas de connectivités pour les composites piézoélectriques qui rendent compte du couplage entre deux phases.[12] Dans le cas des matériaux ME, trois de ces connectivités font office d'intense recherche : 0–3, 2–2 et 1–3. Ces connectivités sont reproduites Figure 3.4. Le type 0–3, aussi appelé composite particulaire, est une connectivité employée essentiellement avec des oxydes magnétiques (isolant électrique) et piézoélectriques (où les particules vertes représentent la phase magnétique dans une matrice piézoélectrique en blanc). Elle requiert un mélange homogène avec des particules magnétiques relativement isolantes pour permettre de polariser correctement le matériau piézoélectrique.[13] Ceci limite donc la phase magnétique aux ferrites et exclut les alliages métalliques. La connectivité 2–2 dite laminaire, s'abroge du problème de conductivité car les lamelles de phases différentes sont simplement empilées. Enfin, le type 1-3 est une connectivité employée notamment dans les fibres nanocomposites, où une phase en forme de fibre est entourée par la seconde phase faisant office de matrice. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au composite de type 0–3 et 2–2.

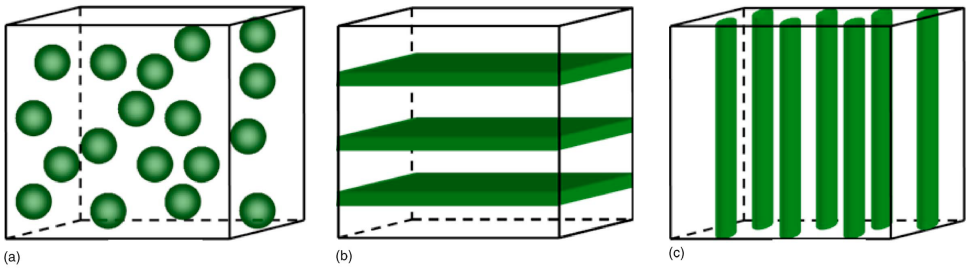


FIGURE 3.4 – Les différentes connectivités pour les composites ME (a) 0–3, (b) 2–2 et (c) 1–3 *(d'après Nan[14])*

3.3.3.1 Composite particulaire (type 0–3)

Les composites particulaires ont longtemps présentés des effets ME largement inférieurs aux composites laminaires.[14] Ceci est notamment dû à la difficulté d'obtenir un mélange des deux phases parfaitement homogènes, condition essentielle à la bonne polarisation du matériau piézoélectrique et donc aux bons effets ME. En 2010, une *review* portant sur les structures composites

TABLE 3.1 – Valeurs du coefficient magnétoélectrique (α) en fonction de la composition du composite particulaire (type 0–3), de l'amplitude et fréquence du champ d'excitation (H_{AC}), et de la méthode de frittage utilisée.

Composition	α (V/A)	H_{AC} (mT)	f (kHz)	Méthode	Réf.
0.4 $CoFe_2O_4$ - 0.6 BTO*	0.062	2	60	eutectic	[16]
0.2 $CoFe_2O_4$ - 0.8 BTO	3.175	0.5	160	one-pot	[17]
0.2 $CoFe_2O_4$ - 0.8 PZT	0.038	0.2	80	conventionnel	[18]
0.5 $CoFe_2O_4$ - 0.5 PMN-PT	0.018	1.6	0.1	conventionnel	[19]
0.5 $CoFe_2O_4$ - 0.5 BTO	0.225	—	—	SPS	[20]
0.4 $NiFe_{1.98}O_4$ - 0.6 BTO	0.315	0.1	0.1	conventionnel	[21]
0.2 $NiFe_2O_4$ - 0.8 PZT	0.244	0.1	1	conventionnel	[22]
0.3 $NiFe_2O_4$ - 0.7 PZT	0.00063	—	1	conventionnel	[23]
0.4 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ - 0.6 PZT	16.25	0.1	300	hot-pressing	[24]
0.5 NCCF* - 0.5 NBT†	0.829	1	—	SPS	[25]
0.5 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}O_4$ - 0.5 NBT	0.0011	—	—	SPS	[26]

*BTO : $BaTiO_3$; *NCCF : $Ni_{0.83}Co_{0.15}Cu_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$; †NBT : $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

TABLE 3.2 – Valeurs des meilleurs coefficients magnétoélectrique (α) en quasi-statique en fonction de la composition du composite laminaire (type 2–2), de sa forme et dimension (t pour épaisseur, $\oslash$ pour diamètre et l pour longueur), et de la méthode de collage utilisée.

Composition	α (V/A)	Forme (mm)	Méthode	Réf.
Terfenol-D/PZT	7.38	Disque (t=1/0.5/1 $\oslash$=10)	Colle epoxy	[27]
Terfenol-D/PMN-PT	12.88	Disque (t=1/0.5/1 $\oslash$=10)	Colle epoxy	[28]
$NiFe_2O_4$/PZT	1.88	? (t=0.04/0.04 (10x))	Tape Casting	[29]
$Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$/PZT	0.312	? (t=0.04/0.04 (10x))	Tape Casting	[30]
$NiCoZnFe_2O_4$/PZT	0.55	Disque (t=0.5/0.5/0.5 $\oslash$=10)	Colle epoxy	[31]
$NiCoZnFe_2O_4$/PZT	2	Tore (t=2/0.25 $\oslash$=5/10)	Colle epoxy	[31]
$NiCuZnFe_2O_4$/PZT	1	Disque (t_{tot}=3.25 $\oslash$=10)	Colle + CIP	[32]
$MnZnFe_2O_4$/PZT	3.25	Tore (t=2/1 $\oslash$=5/10)	Colle epoxy	[33]
Metglas/PVDF	26.88	Pavé (t=0.025/0.025 l=30x15)	Colle epoxy	[34]
Galfenol/PZT	8.75	? (t=20/400 nm)	PLD	[35]

à bases d'oxydes établit deux tableaux sur l'effet ME pour des matériau de type ferrite-$BaTiO_3$ ou ferrite-PZT.[15] Une partie des résultats de ces tableaux sont reproduits Table 3.1 et des références plus récentes y ont été ajoutées. On remarque une grande disparité des effets (de 0.00063 à 16.25 V/A). Les résultats obtenus ne sont pas toujours ceux escomptés : alors que le BTO est connu pour son coefficient piézoélectrique largement inférieur au PZT et PMN-PT, les effets ME obtenus ne sont pas toujours les plus élevés dans le cas des céramiques à base de plomb. Ceci peut être dû aux méthodes de frittages employées car on remarque que les méthodes de frittages non-conventionelles permettent à priori de meilleurs effets. La méthode de préparation de la poudre est également un des facteurs important à considérer. Ces résultats montrent également qu'il est quasiment impossible de modéliser correctement les effets ME et les résultats obtenus sont donc difficilement prévisibles. Ceci n'est pas le cas des composites 2–2.

Dans la thèse de V. Morin, une première approche avait été effectué en étudiant un ferrite de Ni-Co-Zn synthétisé par voie solide couplé avec du PZT dans un rapport volumique PZT/ferrite de 70/30 puis fritté au Spark Plasma Sintering (SPS) (cf. Figure 3.5 (a)).[13] On peut remarquer que l'effet ME produit est faible ($\sim$ 8 mV/A), ce qui a été attribué à la trop forte conductivité des composites et en particulier à cause de la phase magnétique, menant à une faible polarisation électrique des échantillons et donc de faibles effets ME. Cette conductivité était la conséquence d'une inhomogénéité du mélange, menant à des agglomérats de phase magnétique, créant ainsi

des chemins de conduction au sein de la matrice PZT. Ceci a notamment pu être observé à l'aide de micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) (cf. Figure 3.5 (b)) et confirmé ensuite par analyse dispersive en énergie (EDX).[13] Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas des composites à base de ferrite de nickel et cobalt commerciaux (Inframat).

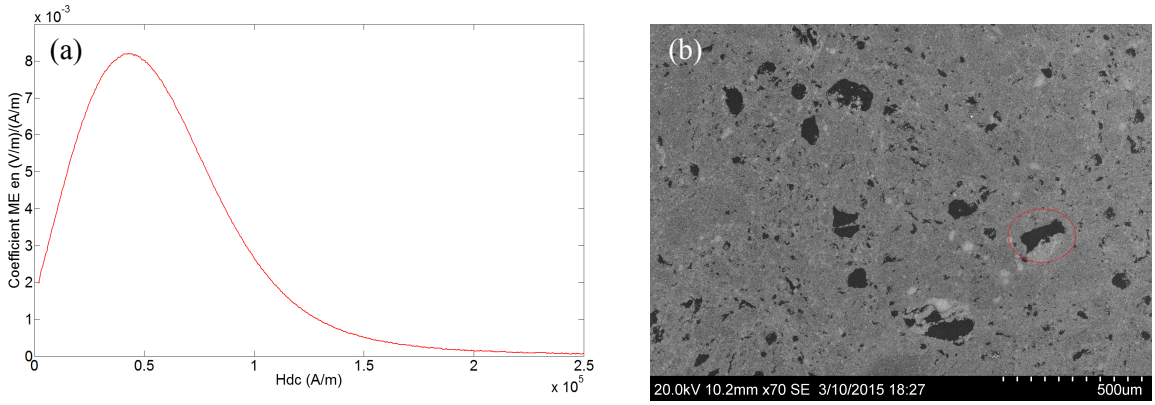


FIGURE 3.5 – (a) Évolution du coefficient ME pour un composite 0-3 PZT (70%)/Ferrite-NiCoZn(30%) et (b) Micrographie MEB d'un mélange PZ24(70%)/Ferrite de Cobalt(30%) avec en noir la phase magnétique et en blanc la phase piézoélectrique (*D'après Morin[13] p.83)*

3.3.3.2 Composite laminaire (type 2–2)

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la géométrie des composites laminaires (en empilement) présente l'avantage que la conductivité de la phase magnétique n'est pas préjudiciable pour la polarisation des matériaux piézoélectriques. Ceci permet d'obtenir des composites très efficaces car ils utilisent des alliages métalliques comme le Terfenol-D qui possèdent de fort couplage magnéto-mécanique. Dans le cas des types 2–2, un des points critiques sera le couplage mécanique à l'interface qui s'effectue soit par co-frittage ou collage.

Pour les composites laminaires, il existe plusieurs configurations permettant de travailler avec différents modes de vibration. En effet, dans le cas de l'effet ME direct, les modes dépendent de la direction de polarisation du matériau piézoélectrique et de la direction du champ magnétique appliqué. Ces modes sont représentés Figure 3.6. Dans notre cas, on s'intéressera particulièrement aux modes L–T et T–T pour la géométrie des disques (en effet, les modes L–L et T–L sont impossibles pour des disques car la polarisation des piézoélectriques ne peut pas se faire dans cette direction).

Comme dans le cas des composites particulaires, la composition et les méthodes de préparations des échantillons permettent d'obtenir des effets plus ou moins importants. Dans le cas 2–2, la caractérisation de chacune des phases séparément permet de modéliser les effets ME attendus. De ce fait, ce sont les matériaux à fort coefficient piézoélectrique et piézomagnétique qui permettent les meilleurs effets. C'est pourquoi les premières recherches à fort couplage ME laminaire au début des années 2000 ont utilisé principalement les matériaux magnétostrictifs de type $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et Terfenol-D tandis que les phases piézoélectriques utilisées sont le PZT et le PMN-PT. En 2001, Ryu rapporte un coefficient magnétoélectrique de 7.38 V/A en quasi-statique pour un tricouche Terfenol-D/PZT/Terfenol-D[27] et de 12.88 V/A pour un tricouche Terfenol-D/PMN-PT/Terfenol-D.[28] La même année, Srinivasan montre un coefficient magnétoélectrique de 1.88 V/A pour un multicouche composé de ferrite de nickel et de PZT.[29] En revanche, pour le ferrite de cobalt substitué au Zn et couplé à du PZT, le coefficient magnétoélectrique rapporté est faible (environ 0.312 V/A).[30]

Comme nous l'avons vu dans la Figure 3.2, la recherche sur les composites magnétoélectriques s'est accentuée entre 2000 et 2010, et notamment pour trouver de nouveaux matériaux susceptibles de convenir pour ce type d'applications. Un des matériaux qui montre d'importants effets aussi bien en quasi-static qu'à la résonance est l'alliage Metglas (FeBSi), qui a montré un

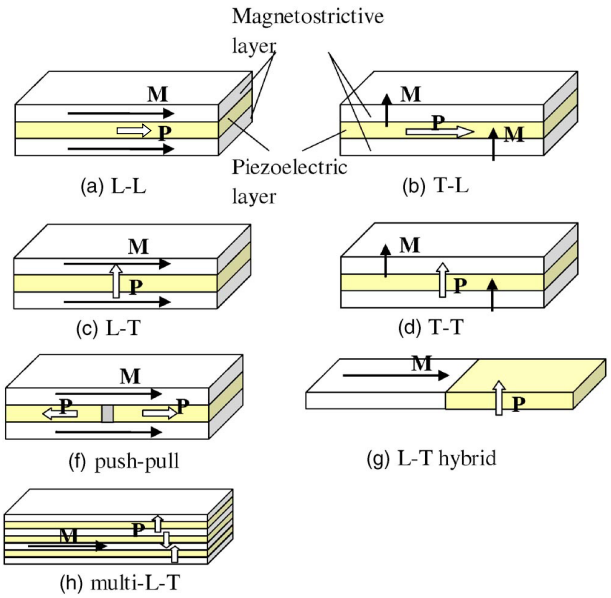


FIGURE 3.6 – Les différents modes de vibrations d'un composite laminaire (type 2–2) *(d'après Nan[14])*

fort coefficient ME de 9 V/A en étant couplé à du PVDF à basses fréquences.[36] Quelques années plus tard, ce couplage a été augmenté jusqu'à 26.88 V/A.[34] Plus récemment, l'alliage Galfenol (Fe-Ga) a également montré des coefficients ME intéressants de l'ordre de 8.75 V/A en étant couplé à du PZT.[35]

En ce qui concerne les céramiques magnétiques de type oxyde, les résultats rapportés ne sont pas aussi probants. En effet, rares sont les articles donnant un couplage supérieur à 0.625 V/A hors résonance.[37] Au sein de notre équipe, la thèse précédente a montré que le ferrite de Mn-Zn associé au PZT permet un fort coefficient de 3.25 V/A.[33] Une autre de leurs études portant sur du ferrite de Ni substitué au Co-Zn et couplé au PZT rapporte un effet de 0.55 V/A pour des disques, et qui est amélioré à 2 V/A dans le cas de tores bobinés.[31] Le ferrite de Ni substitué au Cu-Zn a également présenté des effets notoires de l'ordre de 1 V/A en l'associant à du PZT-PZN.[32] Un tableau récapitulatif des meilleurs effets ME obtenus dans le cas des composites laminaires est donné Table 3.2.

3.3.4 Modélisation des effets magnétoélectriques

Dès le début des années 2000, des modèles théoriques ont été établis afin de pouvoir optimiser les effets magnétoélectriques. Ces modèles prennent en compte les propriétés des matériaux (coefficient piézomagnétique, souplesse, permittivité), la fraction volumique FE/FM et les dimensions du composite ME. Comme il a été mentionné précédemment, seuls les modes de vibrations L–T et T–T seront développés ici et dans le cas particulier des composites en forme de disque. Le modèle dépend également de la fréquence utilisée car nous avons vu qu'à la résonance électromécanique du matériau piézoélectrique, c'est le facteur de qualité mécanique qui joue un rôle prépondérant, ce qui n'est pas le cas en quasi-statique.

3.3.4.1 Quasi-statique

Le modèle basses fréquences pour des composites laminaires en forme de disque a été traité durant la thèse de Victor Morin. Le point initial étant les équations d'état de la piézoélectricité également adaptées au piézomagnétisme. Le développement du modèle a été détaillé dans la thèse précédente.[13]

Dans le cas d'un mode de vibrations L–T, on modélise le coefficient magnétoélectrique trans-

verse, noté α_{31}, par :

$$\alpha_{31} = \frac{\eta(q_{11}^m + q_{21}^m)d_{31}^e}{\epsilon_{33}^T\left[(s_{11}^e + s_{21}^e) + \eta\gamma(s_{11}^m + s_{21}^m)\right] - 2(d_{31}^e)^2} \cdot \frac{1}{1 + N_r\chi} \tag{3.1}$$

où η est le couplage mécanique à l'interface qui peut être défini comme le ratio de la déformation moyenne entre la phase FE et FM $\langle S^e\rangle/\langle S^m\rangle$, q_{ij}^m sont les coefficients piézomagnétiques intrinsèques longitudinal et transverse, d_{31}^e est le coefficient piézoélectrique transverse, $\epsilon_{33}^T = \epsilon_0\epsilon_{r33}$ est la permittivité diélectrique, s_{ij} les souplesses, et $\gamma = \frac{\nu_e}{\nu_m} = \frac{t_e}{t_m}$ le ratio volumique, avec t_e et t_m les épaisseurs de la phase FE et FM respectivement, N_r le coefficient démagnétisant radial et χ la susceptibilité magnétique.

Dans le cas d'un mode de vibrations T–T, on modélise le coefficient magnétoélectrique longitudinal, noté α_{33}, par :

$$\alpha_{33} = \frac{\eta(2q_{31}^m)d_{31}^e}{\epsilon_{33}^T\left[(s_{11}^e + s_{21}^e) + \eta\gamma(s_{11}^m + s_{21}^m)\right] - 2(d_{31}^e)^2} \cdot \frac{1}{1 + N_z\chi} \tag{3.2}$$

où q_{31}^m correspond au coefficient piézomagnétique intrinsèque perpendiculaire et N_z le coefficient démagnétisant axial.

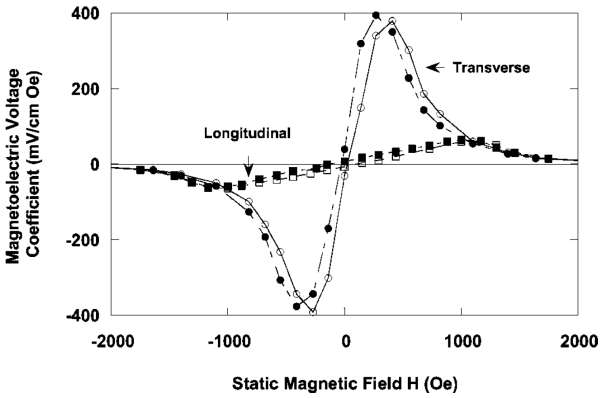


FIGURE 3.7 – Évolution du coefficient ME longitudinal et transverse en fonction du champ magnétique de polarisation appliqué pour un composite NFO/PZT *(d'après Srinivasan[29])*

Généralement, on trace le coefficient magnétoélectrique en fonction du champ magnétique de polarisation appliqué (cf. Figure 3.7). Ainsi, le coefficient atteint un maximum avant de s'annuler. Ceci est dû au comportement piézomagnétique du matériau, qui atteint un maximum pour un certain champ de polarisation avant de s'annuler lorsque le matériau est saturé magnétiquement. En Figure 3.7, nous avons reproduit les mesures faites par Srinivasan sur un composite ferrite de nickel/PZT.[29] On peut remarquer que l'effet transverse est généralement plus important que l'effet longitudinal dans le cas des composites laminaires massifs, notamment à cause des effets démagnétisants.[31]

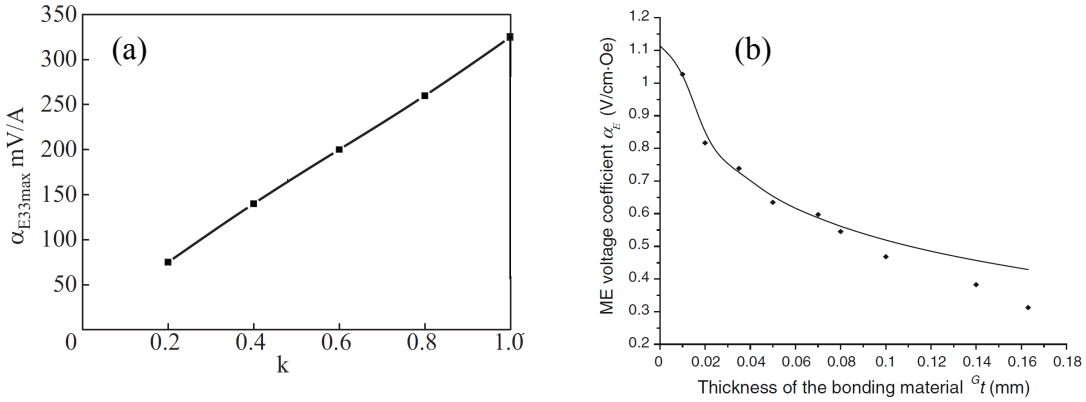


FIGURE 3.8 – Évolution du coefficient ME (a) en fonction du couplage mécanique pour un composite CFO/PZT (*D'après Bichurin*[38]) et (b) en fonction de l'épaisseur de l'interface sur un tricouche Permendur/PZT *(d'après Filipov*[39]*)*

Influence du Couplage à l'Interface sur l'effet ME Un paramètre clé qui peut difficilement être connu à l'avance est le couplage mécanique à l'interface, noté η, dont dépend le coefficient magnétoélectrique. En se basant sur le modèle ME, il apparait clairement que la diminution du couplage mécanique résulte en une décroissance de la tension ME (cf. Figure 3.8 (a)). Ce couplage mécanique dépend notamment de l'épaisseur de l'interface (couche de colle). Filippov l'a récemment mis en évidence sur un tricouche de Permendur/PZT, montrant une forte réduction de l'effet ME avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de colle à l'interface. Les résultats sont reproduits Figure 3.8 (b).[39] La contribution du couplage mécanique sur l'effet ME étant difficilement prévisible, on utilise généralement ce facteur pour permettre aux résultats théoriques de s'ajuster sur les courbes expérimentales.[30] Au cours de cette thèse, nous modéliserons le couplage a l'interface par la méthode des éléments finis (FEM).

De plus, en faisant varier l'épaisseur des phases FE et FM (tout en gardant la même fraction volumique γ), il a été montré par éléments finis que la déformation dans le matériau piézoélectrique n'était pas identiquement répartie (cf. Figure 3.9).[40]

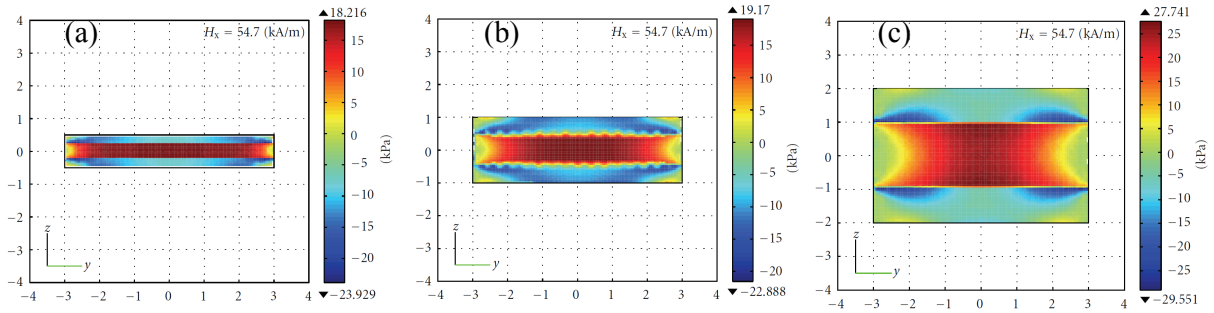


FIGURE 3.9 – Évolution du coefficient ME en fonction de l'épaisseur du composite pour un tricouche Ni/PZT d'épaisseur totale (a) 1 mm, (b) 2 mm et (c) 4 mm (*D'après Bichurin*[40]*)*

Srinivasan utilise ce couplage à l'interface pour justifier les faibles effets ME dans les composites à base de ferrite de cobalt comparé au ferrite de nickel, ce qui est représenté Figure 3.10. Nous verrons au cours de cette thèse que l'explication du faible coefficient ME dans le cas du ferrite de cobalt n'est en fait pas lié au coefficient de couplage.

Dans le cas du Terfenol-D, un faible coefficient de couplage ($\eta \sim 0.1$) a également du être inséré pour que les modèles théoriques rendent compte des résultats expérimentaux. Ce faible coefficient a été justifié par la faible rigidité du matériau devant les PZT.[31]

Influence de la Fraction Volumique sur l'effet ME Dans les Eq. (3.1) et (3.2), il apparait que le coefficient magnétoélectrique dépend de la fraction volumique de la phase FE et FM. Dans

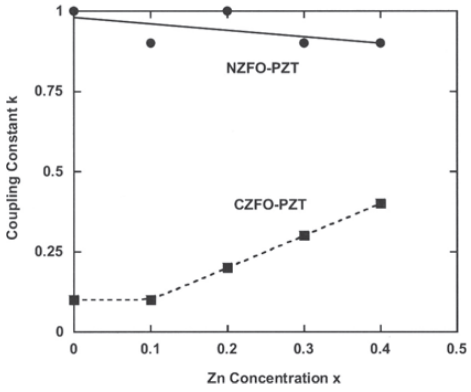


FIGURE 3.10 – Évolution du coefficient de couplage pour un composite NZFO/PZT ou CZFO/PZT (*D'après Srinivasan*[41])

le cas d'un composite laminaire CFO/BTO, Bichurin a simulé l'effet de la fraction volumique sur la tension ME.[42] C'est ce qui est reproduit dans la Figure 3.11.

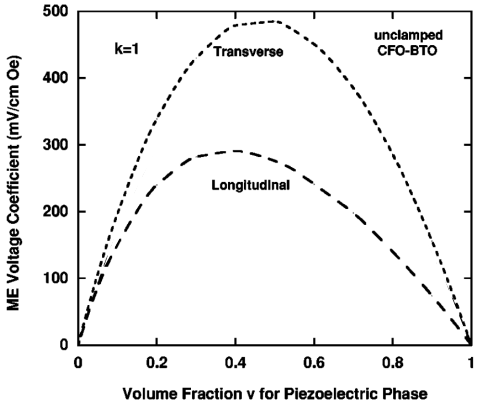


FIGURE 3.11 – Évolution du coefficient ME en fonction de la fraction volumique pour un composite CFO/BTO (*D'après Bichurin*[42])

Influence du Champ Démagnétisant sur l'Effet ME Nous avons vu que le champ démagnétisant dépend principalement de la forme de l'objet et qu'il peut être augmenté si deux objets magnétiques sont configurés en position parallèle. Le champ démagnétisant peut donc jouer un rôle sur l'effet ME en fonction de l'épaisseur des couches du composite. Dans la thèse de V. Morin, il a été montré que le maximum du coefficient ME était atteint pour des champ de polarisation magnétique beaucoup plus faible lorsque la phase magnétique était moins épaisse (cf. Figure 3.12 (a)). En effet, on remarque que lorsque l'épaisseur PZT/ferrite est de 1/2, le maximum est atteint pour un champ de 40 kA/m alors que dans le cas d'épaisseur 0.5/1 il est atteint pour un champ de 22 kA/m. Cet effet ne pouvait pas être attribué à la fraction volumique PZT/ferrite puisqu'elle était identique dans les deux cas ($\gamma = 0.5$). En revanche, alors que le modèle théorique prédit une amélioration de l'effet ME par diminution du champ démagnétisant (donc par diminution de l'épaisseur des couches magnétiques), les résultats expérimentaux montre un effet ME semblable quelque soit l'épaisseur de la couche magnétique (cf. Figure 3.12 (a)). Ceci a été attribué à la flexion des bicouches qui peut apparaitre si l'épaisseur du bicouche est faible et que le module de Young des deux couches est sensiblement différent, réduisant ainsi l'effet ME.[43] En revanche, l'effet démagnétisant est particulièrement notable dans le cas des tricouches (Figure 3.12 (b)) où on remarque une nette amélioration de l'effet ME pour un tricouche 0.5/0.5/0.5. Nous nous intéresserons particulièrement au phénomène démagnétisant dans les tricouches de ferrite de NiCoZn/PZT au cours de cette thèse, afin d'optimiser les effets ME.

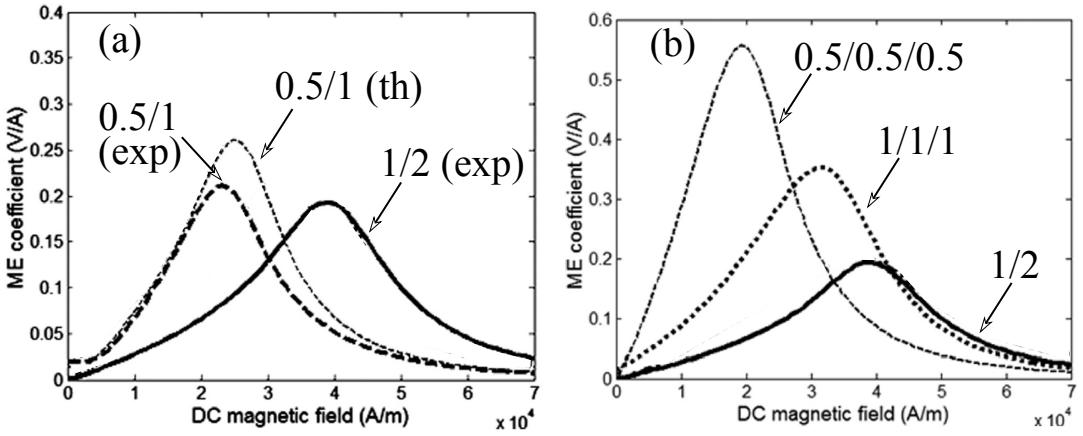


FIGURE 3.12 – Évolution du coefficient ME en mode L–T pour un PZT/ferrite de NiCoZn ($\gamma = 0.5$) dans un (a) bicouche d'épaisseur PZT/ferrite respectivement de 0.5/1 et 1/2 (mesure et calcul théorique) ; et dans un (b) tricouche de rapport ferrite/PZT/ferrite de 0.5/0.5/0.5 et 1/1/1 (mesures) *(d'après Morin[13] p.95)*

3.3.4.2 Résonance

À la résonance, le coefficient magnétoélectrique est largement amélioré en conséquence de la résonance mécanique du matériau piézoélectrique. Les modèles magnétoélectriques établis sont plus compliqués car ils doivent en plus tenir compte de l'amortissement mécanique globale, ce qui n'est pas facile à modéliser dans le cas de matériaux couplés par un collage. On peut néanmoins citer les travaux de Filippov,[44,45] Bichurin[46] et Wang[47], qui sont les premiers à avoir modélisé l'effet ME à la résonance.

Si on se réfère aux résultats présentés par Wang, il apparait que la modélisation de l'effet de résonance n'est pas toujours représentative de l'effet mesuré, et notamment sur l'amplitude de cet effet (cf. Figure 3.13).[47] Comme dans le cas quasi-statique, on peut remarquer que l'effet ME mesuré à la résonance pour un composite à base de ferrite de cobalt (CFO/PZT) est très inférieur aux valeurs obtenues par modélisation. L'erreur entre courbes théoriques et expérimentales est diminuée dans le cas du composite à base de ferrite de nickel (NFO/PZT).

Zhang a également montré qu'un composite tricouche présente deux fréquences de résonances alors qu'un bicouche une seule (cf. Figure 3.14 (a)).[43] Peu de temps après, Filippov attribue cet effet au facteur de couplage mécanique et estime que chacune de ces fréquences de résonance (f_1 et f_2) dépendent de ce facteur (cf. Figure 3.14 (b)).[45]

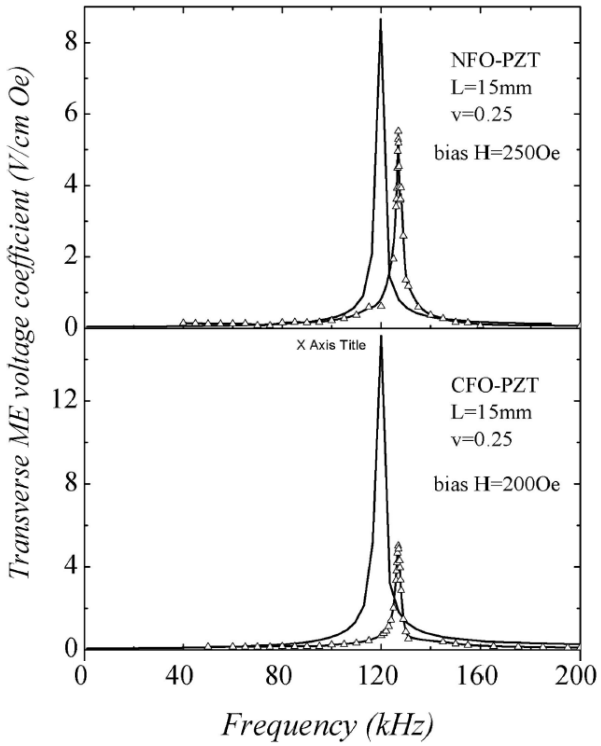


FIGURE 3.13 – Évolution du coefficient ME en fonction de la fréquence pour un composite bicouche NFO/PZT et CFO/PZT. Les symboles triangles montre l'effet mesuré et le trait continu représente l'effet simulé *(d'après Wang[47])*

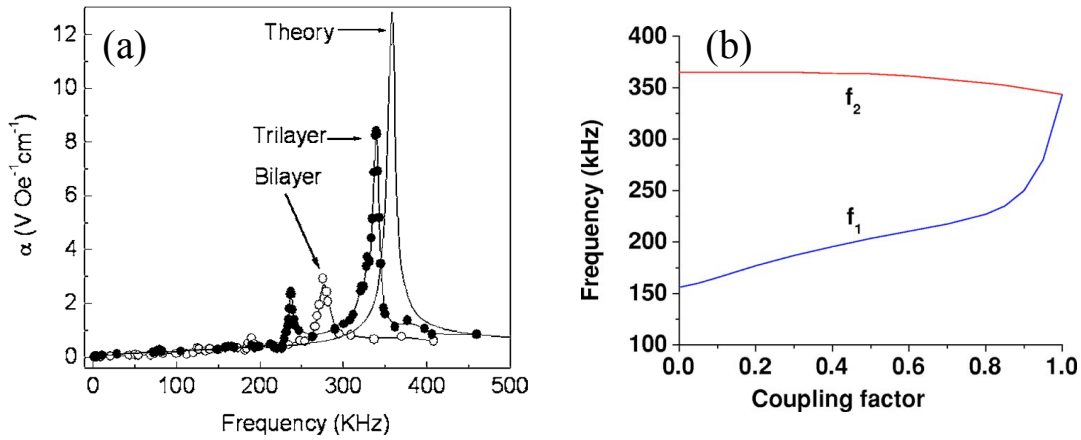


FIGURE 3.14 – (a) Évolution du coefficient ME en fonction de la fréquence pour un bicouche et un tricouche *(d'après Zhang[43])* (b) Évolution des deux fréquences de résonances pour un tricouche en fonction du couplage mécanique à l'interface *(d'après Filippov[45])*

3.4 Choix des matériaux

Dans ce paragraphe, nous présentons les matériaux piézoélectriques et magnétostrictifs utilisés au cours de cette thèse. Nous mettons également en avant les avantages des matériaux sélectionnés afin d'argumenter notre choix. Il est évident que le choix des matériaux est une des étapes clés permettant d'obtenir un fort couplage magnétoélectrique.

3.4.1 Type 0–3

Les résultats de cette partie seront présentés en Annexe D car l'étude effectuée au cours de la thèse n'a pas permit d'aboutir à des effets suffisamment important pour les inclure dans le travail de thèse.

3.4.1.1 Matériaux piézoélectriques

Dans le cas des composites 0–3, les matériaux du composites se limitent aux céramiques. Concernant les piézoélectriques et d'après la Table 3.1, c'est le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et le PZT qui sont les plus couramment employés, car ils présentent de bonnes caractéristiques électro-mécanique. De ce fait, ce sont ces deux matériaux que nous avons sélectionnés. La poudre PZT (PZ24 et PZ27) est obtenue chez Ferroperm tandis que le $BaTiO_3$ est acheté chez Inframat.

3.4.1.2 Matériaux magnétostrictifs

Concernant la phase magnétique pour les composites particulaires, nous avons orienté notre choix sur les deux matériaux les plus utilisés, à savoir le ferrite de cobalt et le ferrite de nickel (cf. Table 3.1). Dans cette thèse, nous avons repris les trois mêmes ferrites que nous avons également couplé avec du PZT, tout en essayant de rendre le mélange plus homogène avant frittage (notamment en y ajoutant un surfactant).

3.4.2 Type 2–2

3.4.2.1 Matériaux piézoélectriques

Dans le cas des composites 2–2, c'est le matériau $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ (PZT) qui est le plus attractif. En effet, c'est le matériau qui présente le ratio performance/coût le plus élevé. De plus, si on se réfère à la Table 3.2, on remarque que les performances ME les plus intéressantes sont obtenues avec le PZT. Ce matériau étant aujourd'hui particulièrement bien développé dans l'industrie, nous avons fait le choix de ne pas le synthétiser nous mêmes. Les PZT sont acheté chez des fabricants experts, à savoir Meggitt-Ferroperm.[48]

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux céramiques PZ26 et PZ27 de chez Ferroperm, dont les caractéristiques sont données Table 3.3. Le PZ27 était le matériau utilisé au cours de la thèse de V. Morin. Ce piézoélectrique avait présenté de bonnes performances, notamment en quasi-statique, grâce à son d_{31} élevé.[13] Néanmoins, celui-ci possède un facteur de qualité mécanique relativement faible (~ 80), ce qui peut être préjudiciable pour obtenir de forts effets ME à la résonance électro-mécanique. C'est pourquoi nous avons également étudié le PZ26, qui possède un facteur de qualité mécanique élevé (> 1000).

On peut mentionner qu'aujourd'hui, une bonne partie des études ME utilisent les monocristaux de type PMN-PT ou PZN-PT, car leur coefficient piézoélectrique d_{31} atteint des valeurs

TABLE 3.3 – Valeurs de la permittivité relative ϵ_r, facteur de dissipation diélectrique $\tan(\delta)$, coefficient piézoélectrique d_{31} [pC/N] et facteur de qualité mécanique Q_m en fonction du PZT

Matériau	ϵ_r	$\tan(\delta)$	d_{31} [pC/N]	Q_m
PZ26	1300	0.003	-130	> 1000
PZ27	1800	0.017	-170	80

6 fois plus élevées en comparaison aux céramiques PZT.[49] Néanmoins, nous ne les avons pas étudié car leur coût reste pour le moment très élevé.

3.4.2.2 Matériaux magnétostrictifs

Bien que les effets les plus intéressants aient été obtenus pour des alliages métalliques (Terfenol-D, Metglas, Galfenol) si on se réfère à la Table 3.2, nous avons choisi de travailler uniquement avec des céramiques et particulièrement des ferrites. En effet, les ferrites ont l'avantage d'être facile à fabriquer, peu couteux et peu conducteur.

Cette thèse étant la suite de celle de V. Morin, le ferrite de $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ a été un des axes principaux de recherches. En effet, la composition et le procédé de frittage au SPS avaient été optimisés pour obtenir les effets ME les plus intéressants une fois couplé au PZ27.[13] La composition de ce ferrite est issue de recherches datant des années 1960 sur des transducteurs en ferrite de Ni-Co.[50,51] Par la suite, il a été montré que la substitution par du zinc permettait d'améliorer la perméabilité et la magnétostriction, se traduisant par un meilleur effet ME (cf. Figure 3.15).[30] Ainsi, partir de la composition pré-établie au cours de la thèse précédente permettait notamment de pouvoir concentrer notre recherche uniquement sur l'optimisation géométrique du composite laminaire (notamment en étudiant l'effet démagnétisant), et également de s'intéresser aux applications de ce composite dans le secteur du Génie Électrique.

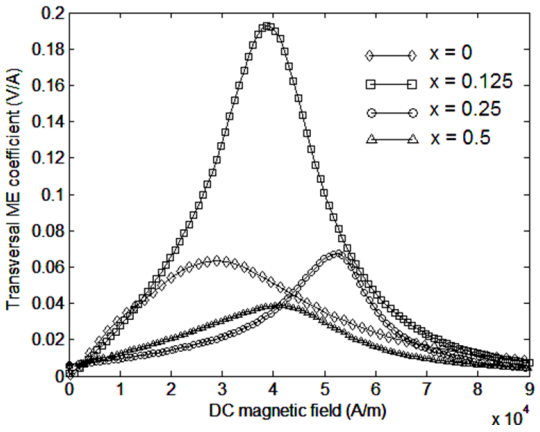


FIGURE 3.15 – Évolution du coefficient ME pour un bicouche PZT/ferrite (1/2) avec pour composition $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{1-x}Zn_xFe_2O_3$. *(d'après Morin[13] p.92)*

Le second matériau qui a été étudié au cours de cette thèse est le ferrite de cobalt. Bien que les effets ME rapportés jusqu'alors pour ce matériau soient nettement en dessous des autres ferrites (cf. Table 3.2), son potentiel est supérieur à celui du ferrite de nickel si on se réfère aux caractéristiques magnétostrictives du matériau. En effet, le couplage magnéto-mécanique du ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$), qui a été étudié pour la première fois par Bozorth dans les années 1950, révéla une forte magnétostriction à saturation λ_S et une forte pente de la magnétostriction $d\lambda/dH$ pour des monocristaux.[52,53] Plus tard, c'est sous forme céramique que ce matériau a été développé, montrant un intérêt du fait de sa facilité de fabrication, son faible coût, sa haute résistivité et sa forte robustesse mécanique.[54] Comme nous l'avons vu lors du Chapitre 1, le ferrite de cobalt possède également l'avantage d'être sensible au recuit sous champ, ce qui permet d'induire une anisotropie uniaxe. Cette anisotropie permet notamment d'améliorer le coefficient de magnétostriction et de rendre la déformation anisotrope. Ceci pourrait être profitable pour améliorer les effets ME transverses comme nous le montrerons au cours de cette thèse. Un autre moyen d'améliorer les effets magnétostrictifs est de procéder à la substitution de l'ion Fe par un ion Zn,[55] que nous emploierons.

En se référant à l'article de Srinivasan *et al.*,[30] on remarque que le ferrite de cobalt associé au PZT devrait avoir théoriquement un effet ME à basses fréquences deux fois supérieur en comparaison au ferrite de nickel (cf. Figure 3.16). Pourtant, l'effet mesuré dans le cas du ferrite

de cobalt (CFO) est largement inférieur à celui du ferrite de nickel (NFO). Srinivasan rapporte alors deux hypothèses qui peuvent possiblement justifier ce phénomène. La première met en cause le plus faible coefficient de couplage à l'interface pour ce matériau, qui pourrait être la conséquence de caractéristiques mécaniques différentes. La seconde hypothèse est que la magnétostriction dynamique du ferrite de cobalt est plus faible. En effet, celui-ci étant plus "dur" que le ferrite de nickel, il possède une anisotropie magnétique plus élevée, ce qui limite la rotation des moments magnétiques qui sont à l'origine de la magnétostriction. De plus, l'effet ME résulte de la magnétostriction dynamique, c'est-à-dire de la déformation dynamique du matériau magnétostrictif pour un champ alternatif H_{AC}. Pourtant, à notre connaissance, aucune étude concernant la magnétostriction dynamique du ferrite de cobalt n'a été rapportée. C'est toutes ces raisons qui nous ont poussé à nous intéresser à ce matériau durant la thèse.

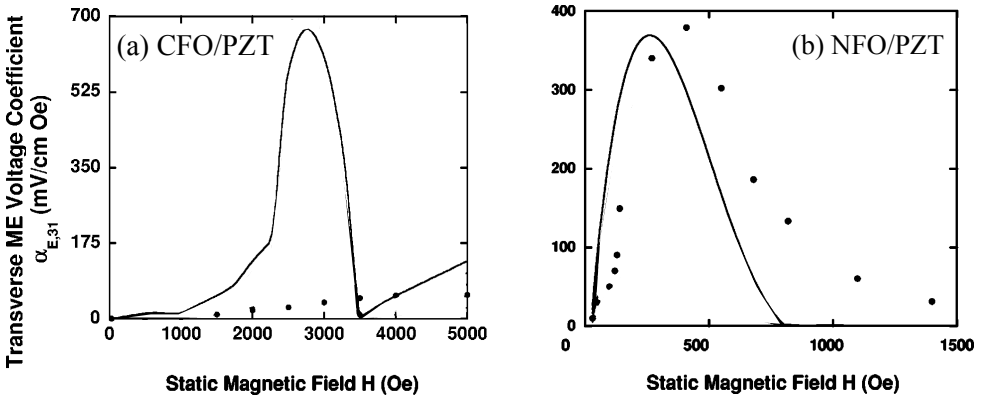


FIGURE 3.16 – Effet ME mesuré (en cercle noir) et calculé analytiquement (trait plein) dans le cas d'un composite (a) CFO/PZT et (b) NFO/PZT *(d'après Srinivasan[30])*

3.5 Applications de la magnétoélectricité

Les composites laminaires magnétoélectriques permettent notamment de convertir l'énergie magnétique en énergie électrique, ce qui en fait de très bons candidats pour les applications du génie électrique.[14,28,56] Dans cette thèse, ce sont les applications de type de capteur de courant AC qui vont particulièrement nous intéresser. Une étude sur la réception d'énergie sans fil utilisant les composites ME sera également présentée en Annexe F. Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes applications viables pour les composites magnétoélectriques.

3.5.1 Capteurs

Une des principales applications des composites ME se situe dans le domaine des capteurs. En effet, plusieurs études font états de composites ME pour des applications de type capteurs de champ magnétique ou capteurs de courant. Dans ce cas, la tension récupérée aux bornes du composites est simplement l'image du champ magnétique ou du courant mesuré. L'effet ME nécessite deux types de champ magnétique pour fonctionner : un statique pour la polarisation et un dynamique pour l'excitation. Ceci permet d'utiliser le composite ME soit comme capteur de signaux continu (DC), soit comme capteur alternatif (quasi-statique (10 Hz) - 50 kHz) ou bien comme capteur hybride (DC-10 kHz). À terme, l'objectif étant de remplacer une partie des capteurs utilisant l'effet Hall, qui sont des capteurs actifs (nécessitent une alimentation) et coûtent particulièrement chers. De plus, les capteurs de courant ME se démarquent des capteurs habituels (à effet Hall, inductif, bobine de Rogowski ou résistance shunt) car ils montrent de bonnes performances pour chaque caractéristique du capteur : sensibilité, linéarité, résolution, plage de fréquence, faible perturbation etc.[57]

3.5.1.1 Capteurs de champ magnétique

Une des premières applications des composites ME à été de les employer comme capteur de champ magnétique. Le plus immédiat étant de les utiliser comme capteur de champ alternatif, qui correspond au champ d'excitation du capteur. Dans la littérature, un grand nombre de papiers rapporte ce type d'application pour des capteurs capables de mesurer des champs magnétiques se situant entre 1 pT $< H_{AC} <$ 1 mT en fonction de la fréquence de fonctionnement.[58–60] La courbe de détection du capteur ME mis au point par Dong *et al.* est reproduite Figure 3.17 (a).[59]

Sachant que le composite ME laminaire à besoin d'être polarisé magnétiquement à un certain champ DC, on peut également utiliser le composite ME comme capteur de champ magnétique statique. Ceci a également été développé par Dong *et al.*, rapportant un composite capable de détecter des champs DC de l'ordre de 0.1 mOe, ce qui a été représenté Figure 3.17 (b).[61]

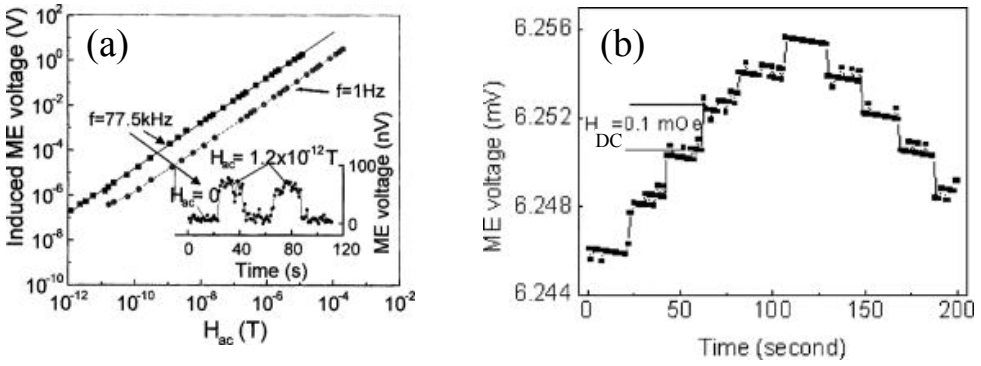


FIGURE 3.17 – (a) Limite de la plage de sensibilité d'un capteur AC à effet ME mesuré pour un composite Terfenol-D/PMN-PT *(d'après Dong[59])* et (b) Détection d'un champ statique pour un composite Terfenol-D/PZT *(d'après Dong[61])*

On peut également rapporter les travaux récents sur les capteur de champ magnétique (AC et DC) de Fang *et al.*,[62] Burdin *et al.*,[63] Reis *et al.*,[64] et Chu *et al.*.[65]

3.5.1.2 Capteurs de courant

La seconde application des composites ME est le capteur de courant AC et DC. Il existe dans la littérature deux principales architectures pour les capteurs de courant AC. La première, notamment proposée par Dong, consiste en un composite ME en forme de tore ou anneau (*ring-type*) (cf. Fig 3.18 (a)).[66] Cette structure a l'avantage d'être très sensible au champ magnétique car le champ démagnétisant est nul, ce qui en fait un capteur très sensible pour une large plage de fréquence. Ceci avait notamment été mis en évidence dans le cas d'un capteur composé de

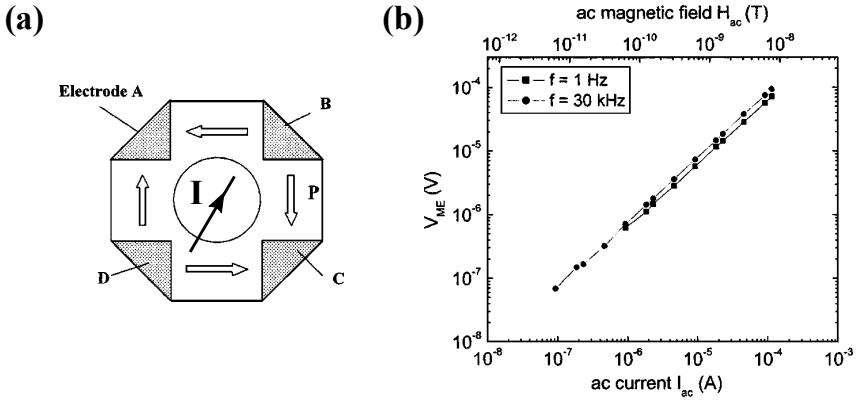


FIGURE 3.18 – (a) Capteur de courant de type anneau et (b) Réponse ME (Terfenol-D/PZN-PT) obtenue pour $10^{-12} < H_{ac} < 10^{-8}$ Tesla qui équivaut à des courant de $10^{-8} < I_{ac} < 10^{-4}$ A à une fréquence de 1 Hz et 30 kHz *(d'après Dong[66])*

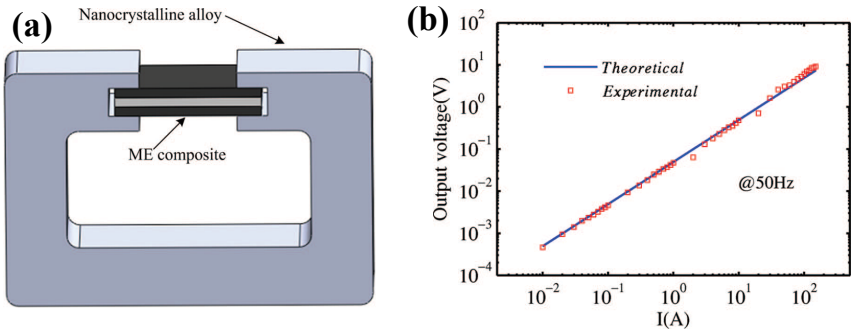


FIGURE 3.19 – (a) Capteur de courant de type-anneau utilisant un concentrateur de flux et (b) Réponse ME (Terfenol-D/PZT) obtenue pour des courant de $10^{-2} < I_{ac} < 10^{2}$ A à 50 Hz *(d'après Zhang*[67]*)*

Terfenol-D et PZN-PT, où le courant mesuré pouvait atteindre 10^{-7} A, ce qui est représenté Fig 3.18 (b). Une première étude de capteurs de courant ME en forme d'anneau avait été effectué au cours de la thèse de V. Morin.[13]

Plus tard, Zhang *et al.*, proposent un capteur également en forme d'anneau, mais en utilisant un composite ME (Terfenol-D/PZT) rectangulaire placé dans l'entre-fer d'un alliage cristallin de FeCuNbSiB à haute perméabilité ($\mu_r \sim 100000$) (cf. Fig. 3.19 (a)).[67] Cette structure permet notamment de s'abroger des aimants nécessaires pour polariser le matériau magnétostrictif et d'atteindre une bonne linéarité pour de forts courants (I > 100 A) (cf. Fig. 3.19 (b)). En revanche, un des désavantage de cette structure et la probable perturbation du courant mesuré par effet Faraday inductif induite par le concentrateur de flux qui possède une perméabilité géante.

La deuxième architecture de capteur utilise un composite ME laminaire monolithique, le courant est donc induit par une bobine enroulée autour du composite. Dans ce cas, le courant mesuré est directement connecté au capteur par le biais de la bobine. Yu *et al.* ont rapporté ce type de capteur pour un composite Terfenol-D/PZT,[68] qui a été reproduit Fig 3.20 (a). Ce type de capteur présente l'avantage d'être très sensible (1 V/A) (cf. Fig. 3.20 (b)) mais le désavantage d'être limité en amplitude du courant mesuré ainsi que de pouvoir perturber le signal mesuré (on ajoute une bobine en série).

Les capteurs de courant DC ont également fait l'objet d'études. Le principe est le même que pour les capteurs de champ magnétique. Pour ce type de capteur, c'est la partie linéaire de la courbe ME qui est utilisé et qui permet de remonter au courant DC mesuré (Fig. 3.21).[69] Ces capteurs peuvent donc être excités à leur fréquence de résonance, ce qui permet notamment d'améliorer leur sensibilité. Bichurin *et al.* ont ainsi pu établir un capteur de courant allant jusqu'à 5 A et ayant une sensibilité élevée de 0.53 V/A pour une non-linéarité inférieur à 0.5%.[69]

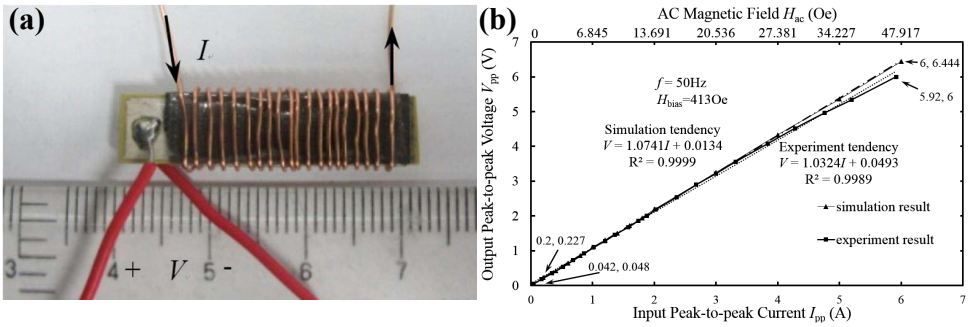


FIGURE 3.20 – (a) Capteur de courant de type laminaire et (b) Réponse ME (Terfenol-D/PZT) obtenue pour des courant de $10^{-2} < I_{ac} < 10^{0}$ A à 50 Hz *d'après Yu*[68]*)*

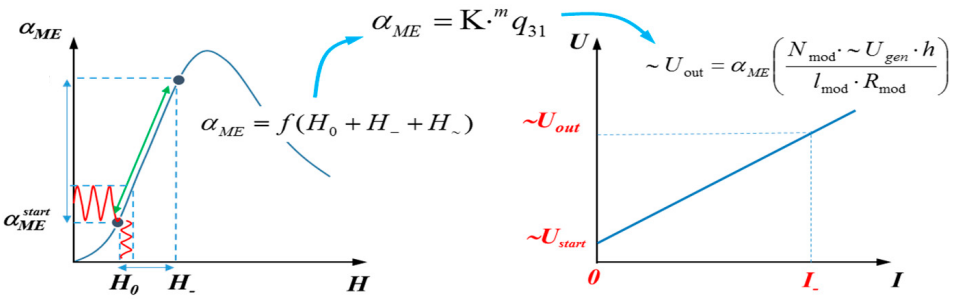


FIGURE 3.21 – (Principe du capteur de courant DC magnétoélectrique *(d'après Bichurin[69])*

3.5.1.3 Capteurs de position

Un autre type de capteurs a récemment été développé. En effet, Wu *et al.* ont proposé un capteur de position basé sur l'effet magnétoélectrique (cf. Fig. 3.22 (a)).[70] Pour ce faire, des aimants ont été positionnés sur le corps en rotation. Ainsi, en fonction de la position de ces aimants vis à vis du magnétoélectriques, le capteur ME informe sur l'angle de rotation (cf. Fig. 3.22 (b)). Ceci permet également de remonter à la vitesse de rotation de manière précise.[70]

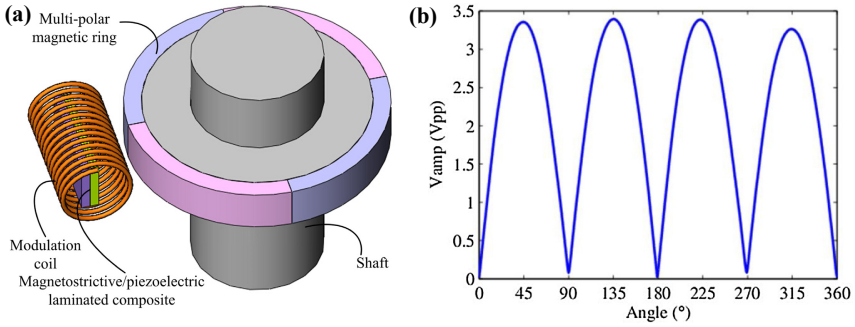


FIGURE 3.22 – (a) Schéma du capteur de position ME et (b) Tension ME mesurée en fonction de la position *(d'après Wu[70])*

3.5.2 Récupération et transmission d'énergie

La récupération d'énergie est une des applications les plus en vogue du moment dans le domaine du génie électrique. Les composites magnétoélectriques sont de bons candidats pour ce type d'applications car ils permettent de convertir une énergie magnétique ou mécanique en une énergie électrique. En effet, Qiu *et al.* ont proposé d'intégrer leur composite ME Terfenol-D/PZT dans un "Réseau de capteurs sans fil", combinant ainsi la récupération d'énergie par vibration

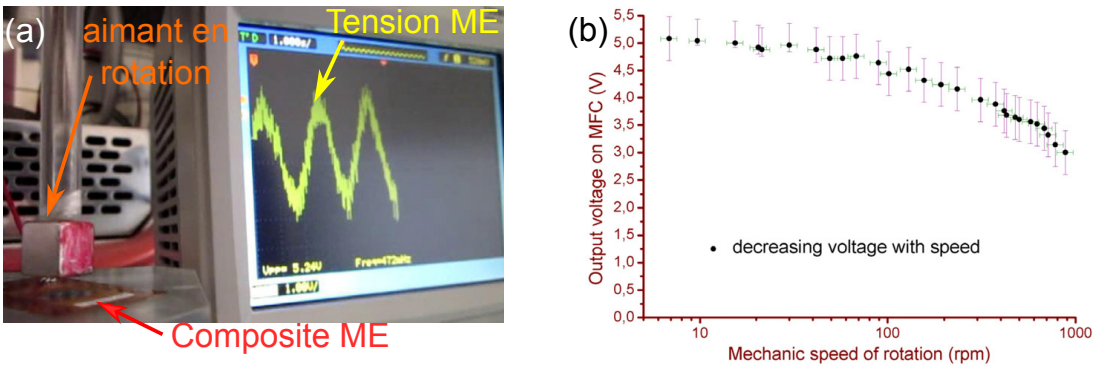


FIGURE 3.23 – (a) Dispositif de récupération d'énergie magnétique induite par un aimant en rotation et (b) Tension ME générée en fonction de la vitesse de rotation *(d'après Lafont[71])*

pour alimenter le réseau de capteur.[72] Lafont *et al.* ont quant à eux proposé de récupérer l'énergie magnétique induite par des aimants en rotation (cf. Fig. 3.23).[71] Bien que les tensions récupérées peuvent atteindre quelques volts, ces structures souffrent pour le moment de la faible puissance récupérée aux bornes du matériau piézoélectrique (ca. 200 µJ), ce qui limite leurs applications.

Une autre application qui suscite l'engouement au sein de la communauté génie électrique est la transmission d'énergie électromagnétique sans fil. Aujourd'hui, la transmission sans fil se fait généralement à l'aide de deux bobines. Bien qu'efficace à haute fréquence, ce système reste très inefficace à basse fréquence. Dès 2004, Dong *et al.* ont mis en avant l'avantage des composites ME comparé à une simple bobine en terme de tension induite à basse fréquence (cf. Fig. 3.24 (a)). En 2009, Bian *et al.* mettent en avant l'amélioration de la puissance récupérée lorsque le composite ME est excité à sa fréquence de résonance électro-mécanique.[73] Ils arrivent alors à obtenir une densité de puissance proche de 1 mW/cm^3 (Fig.3.24 (b)).

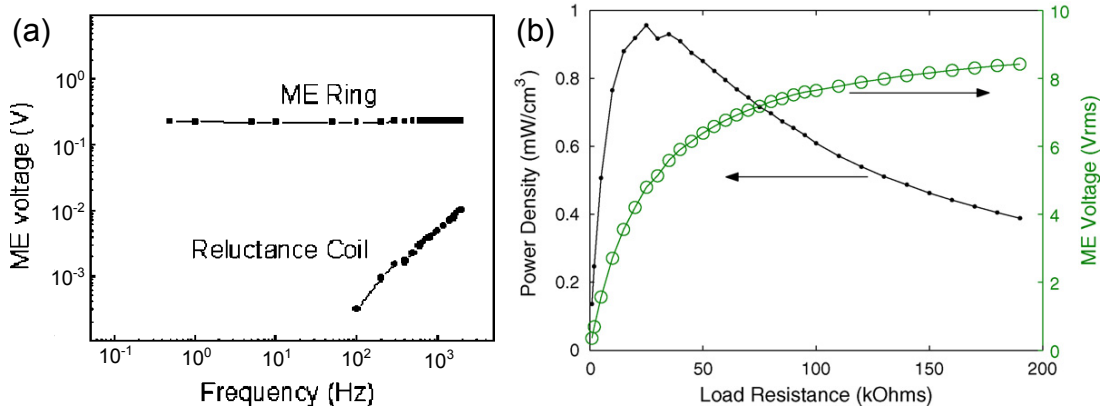


FIGURE 3.24 – (a) Tensions ME induite dans un composite Terfenol-D/PZT *(d'après Dong[74])* et (b) Puissance ME générée en fonction de la charge dans un composite FeNi/PZT excitée à la résonance *(d'après Bian[73])*

3.5.3 Transformateurs et gyrateurs

Des applications utilisant la résonance électro-mécaniques du composite sont également étudiées, car les tensions mises en jeu dans ces conditions sont plus élevées. On peut alors s'orienter sur des applications de type convertisseur notamment par le biais de transformateur[75] ou gyrateur[76] (cf. Fig. 3.25). Ces applications utilisent particulièrement les ferrites car ceux-ci sont peu conducteurs, limitant ainsi les courants induits.

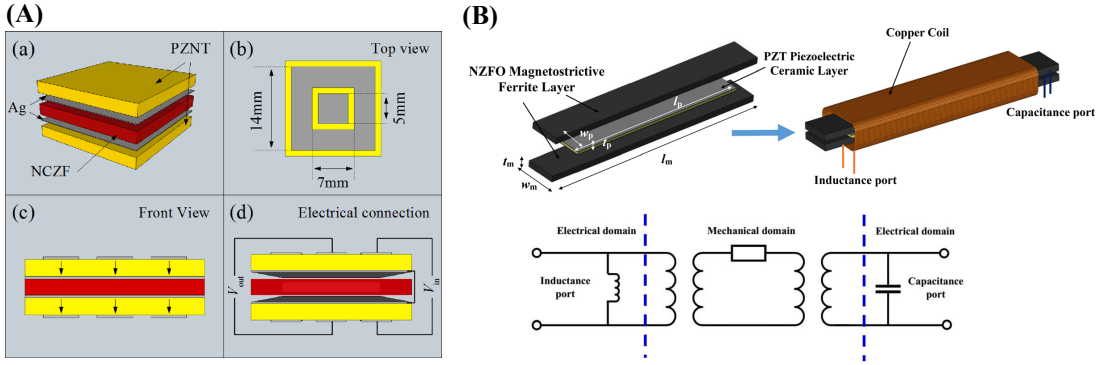


FIGURE 3.25 – (A) Transformateur ME co-fritté *(d'après Zhou[75])* et (B) Gyrateur ME *(d'après Leung[76])*

3.5.4 Inductance variable

L'effet ME inverse permet de modifier les propriétés magnétiques d'un composite lorsqu'une tension électrique est appliquée à ses bornes. Ceci est une voie de recherche pour développer des inductances variables qui utilisent cet effet inverse.[77] Le facteur permettant de caractériser le changement d'inductance pour un champ électrique donné est $\gamma = (L_H - L_E)/L_E$ où L_E et L_H sont les inductances avec champ électrique et sans champ électrique respectivement. Plus l'anisotropie du matériau est faible (et donc plus sa perméabilité est élevée), plus le coefficient γ est élevé (cf. Fig 3.26 (a)).[78] Récemment ce coefficient a pu atteindre plus de 1150 % à 1 kHz pour un champ électrique de 8 kV/cm dans le cas d'anneau ME composé de Metglas et PMN-PZT (cf. Fig 3.26 (b)).[78]

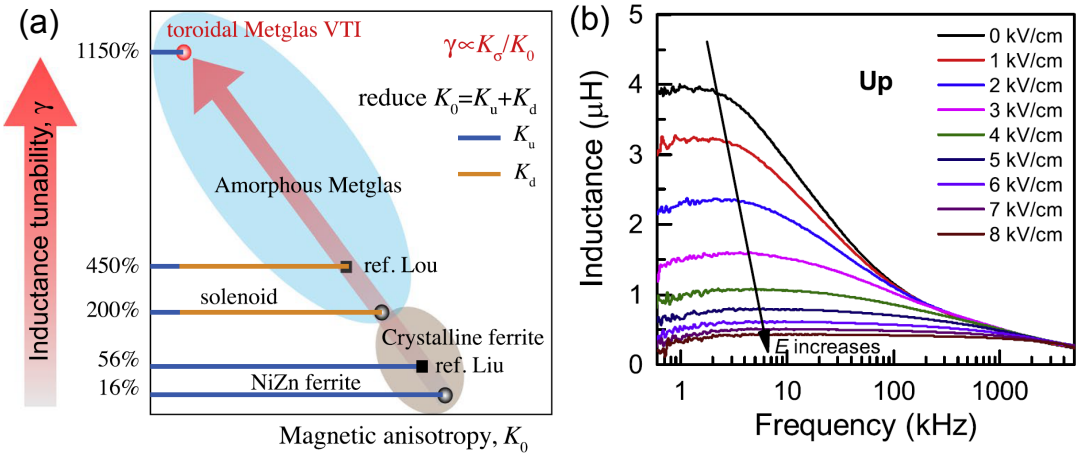


FIGURE 3.26 – (a) Coefficient de "tunabilité" d'inductance en fonction de l'anisotropie magnétique et (b) Inductance en fonction de la fréquence et du champ électrique appliqué à un tore de Metglas/PMN-PT *(d'après Yan[78])*

3.5.5 Technologie micro-ondes

À la résonance électromécanique, un déphasage apparait entre le champ d'excitation et la tension ME induite. Ce déphasage permet aux composites ME de se positionner comme potentiel déphaseur/oscillateur,[79] ou filtre.[80]

3.5.6 Stockage d'information

La nature hystérétique de l'effet ME peut également trouver une application, et particulièrement dans les dispositifs de mémoire.[11] En effet, le disque dur MERAM (Magnetoelectric RAM) permettrait de combiner l'écriture électrique ultra rapide (250 ps) et la lecture magnétique non-destructrice. Il serait donc possible de polariser magnétiquement un moment à partir du champ électrique et de lire ensuite cette valeur de polarisation magnétique (positive ou négative). En fonction de l'orientation de ce moment, on peut l'assimiler au bit "0" ou "1" du code binaire. Le principal défi est d'obtenir des moments magnétiques suffisamment élevée pour pouvoir être lu ensuite. Cette recherche s'inscrit particulièrement pour les nanocomposites aussi bien dans le cadre des couches minces laminaires que matériaux magnétoélectriques intrinsèques.[81]

Bibliographie

[1] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de physique théorique et appliquée*, 3(1) :393–415, 1894.

[2] I. E. Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, 10(3) :628–629, 1960.

[3] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Electrodynamics of continuous media, eddison-wesley. *Reading, MA*, pages 99–101, 1960.

[4] D. N. Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP*, 11 (3) :708–709, 1960.

[5] G. T. Rado and V. J. Folen. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. *Physical Review Letters*, 7(8) :310, 1961.

[6] J. Van Suchtelen. Product properties : a new application of composite materials. *Philips Res. Rep*, 27(1) :28–37, 1972.

[7] N. A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics ? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29) :6694–6709, 2000.

[8] D. Sando, B. Xu, L. Bellaiche, and V. Nagarajan. A multiferroic on the brink : Uncovering the nuances of strain-induced transitions in $BiFeO_3$. *Applied Physics Reviews*, 3(1) :011106, 2016.

[9] J. Van Den Boomgaard, A. M. J. G. Van Run, and J. Van Suchtelen. Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites. *Ferroelectrics*, 10(1) :295–298, 1976.

[10] J. Boomgaard and R. A. J. Born. A sintered magnetoelectric composite material $BaTiO_3$-$Ni(Co,Mn)Fe_2O_4$. *Journal of Materials Science*, 13(7) :1538–1548, 1978.

[11] J. F. Scott. Applications of magnetoelectrics. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :4567–4574, 2012.

[12] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Materials Research Bulletin*, 13(5) :525 – 536, 1978.

[13] V. Morin. *Élaboration de composites multiferroïques et caractérisation de l'effet magnetoélectrique*. Thèses, ENS Cachan, 2015.

[14] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan. Multiferroic magnetoelectric composites : Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 103(3) :031101, 2008.

[15] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh. Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures. *Advanced Materials*, 22(26-27) :2900–2918, 2010.

[16] J. van den Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. J. Born, and H. F. J. I. Giller. An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. *Journal of Materials Science*, 9(10) : 1705–1709, 1974.

[17] S. Q. Ren, L. Q. Weng, S.-H. Song, F. Li, J. G. Wan, and M. Zeng. $BaTiO_3/CoFe_2O_4$ particulate composites with large high frequency magnetoelectric response. *Journal of Materials Science*, 40(16) :4375–4378, 2005.

[18] J. Y. Zhai, N. Cai, L. Liu, Y. H. Lin, and C. W. Nan. Dielectric behavior and magnetoelectric properties of PZT-Co ferrite particulate composites. *Materials Science and Engineering : B*, 99(1) :329 – 331, 2003.

[19] Y. Pei, Q. Li, W. Shi, B. Zhang, Q. Chen, X. Yue, D. Xiao, and J. Zhu. Effect of $CoFe_2O_4$ Content on the Dielectric and Magnetoelectric Properties in $CoFe_2O_4$-$Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.66})_{0.35}Ti_{0.65}O_3$ Composites. *Ferroelectrics*, 410(1) :82–87, 2010.

[20] Y. Liu, G. Xu, H. Lv, C. Huang, Y. Chen, Y. Bie, J. Zhang, T. Liu, N. Hu, G. Deng, L. Pei, J. Shi, and R. Xiong. Magnetoelectric ceramic composites prepared by spark plasma sintering with notably enhanced magnetoelectric effect. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 28(4) :3746–3751, 2017.

[21] G. Sreenivasulu, V. Hari Babu, G. Markandeyulu, and B. S. Murty. Magnetoelectric effect of (1-x)$BaTiO_3$-(x)$NiFe_{1.98}O_4$(x=0.2-0.8) particulate nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 94(11) :112902, 2009.

[22] R. A. Islam, V. Bedekar, N. Poudyal, J. P. Liu, and S. Priya. Magnetoelectric properties of core-shell particulate nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, 104(10) :104111, 2008.

[23] C. E. Ciomaga, M. Airimioaei, V. Nica, L. M. Hrib, O. F. Caltun, A. R. Iordan, C. Galassi, L. Mitoseriu, and M. N. Palamaru. Preparation and magnetoelectric properties of $NiFe_2O_4$–PZT composites obtained in-situ by gel-combustion method. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(12) :3325 – 3337, 2012.

[24] G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, C. S. Flattery, V. M. Laletsin, and N. Paddubnaya. Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconante titanate composites. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2550–2552, 2004.

[25] V. R. Mudinepalli, S.H. Song, and B.S. Murty. Enhanced magnetoelectric properties in lead-free $Ni_{0.83}Co_{0.15}Cu_{0.02}Fe_{1.9}O_4$-$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ composites by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 82 :9 – 12, 2014.

[26] V. R. Mudinepalli, S.-H. Song, M. Ravi, J.-Q. Li, and B.S. Murty. Multiferroic properties of lead-free $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}O_4$-$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ composites synthesized by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 41(5, Part B) :6882 – 6888, 2015.

[27] J. Ryu, S. Priya, A. V. Carazo, K. Uchino, and H.-E. Kim. Effect of the magnetostrictive layer on magnetoelectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-d laminate composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(12) :2905–2908, 2001.

[28] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H.-E. Kim. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*, 8(2) :107–119, 2002.

[29] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Yu. I. Bokhan, and V. M. Laletin. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. *Physical Review B*, 64 :214408, 2001.

[30] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, and R. Hayes. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites : The influence of zinc substitution in ferrites. *Physical Review B*, 67 :014418, 2003.

[31] V. Loyau, V. Morin, G. Chaplier, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. Magnetoelectric effect in layered ferrite/PZT composites. Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior. *Journal of Applied Physics*, 117(18) :184102, 2015.

[32] R. A. Islam, Y. Ni, A. G. Khachaturyan, and S. Priya. Giant magnetoelectric effect in sintered multilayered composite structures. *Journal of Applied Physics*, 104(4) :044103, 2008.

[33] V. Loyau, V. Morin, J. Fortineau, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. A method to decrease the harmonic distortion in Mn-Zn ferrite/PZT and Ni-Zn ferrite/PZT layered composite rings exhibiting high magnetoelectric effects. *Journal of Applied Physics*, 118(15) :154101, 2015.

[34] Z. Fang, S. G. Lu, F. Li, S. Datta, Q. M. Zhang, and M. El Tahchi. Enhancing the magnetoelectric response of metglas/polyvinylidene fluoride laminates by exploiting the flux concentration effect. *Applied Physics Letters*, 95(11) :112903, 2009.

[35] J. More-Chevalier, U. Lüders, C. Cibert, A. Nosov, B. Domengès, R. Bouregba, and G. Poullain. Magnetoelectric coupling in Pb(Zr,Ti)O_3–Galfenol thin film heterostructures. *Applied Physics Letters*, 107(25) :252903, 2015.

[36] J. Zhai, S. Dong, Z. Xing, J. Li, and D. Viehland. Giant magnetoelectric effect in Metglas/polyvinylidene-fluoride laminates. *Applied Physics Letters*, 89(8) :083507, 2006.

[37] G. Srinivasan. Magnetoelectric composites. *Annual Review of Materials Research*, 40(1) : 153–178, 2010.

[38] M. I. Bichurin and V. M. Petrov. Magnetoelectric effect in magnetostriction-piezoelectric multiferroics. *Low Temperature Physics*, 36(6) :544–549, 2010.

[39] D. A. Filippov, T. A. Galichyan, and V. M. Laletin. Influence of an interlayer bonding on the magnetoelectric effect in the layered magnetostrictive-piezoelectric structure. *Applied Physics A*, 116(4) :2167–2171, 2014.

[40] M. Bichurin, V. Petrov, S. Priya, and A. Bhalla. *Multiferroic Magnetoelectric Composites and their Applications*. Advances in Condensed Matter Physics, 2012.

[41] G. Srinivasan, C.P. DeVreugd, R. Hayes, M.I. Bichurin, and V.M. Petrov. Magnetoelectric effects in ferromagnetic and piezoelectric multilayer composites. In Manfred Fiebig, VictorV. Eremenko, and IrinaE. Chupis, editors, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, volume 164 of *NATO Science Series*, pages 35–55. Springer Netherlands, 2004.

[42] M. I. Bichurin, V. M. Petrov, and G. Srinivasan. Theory of low-frequency magnetoelectric coupling in magnetostrictive-piezoelectric bilayers. *Physical Review B*, 68 :054402, 2003.

[43] N. Zhang, Dekai Liang, T. Schneider, and G. Srinivasan. Is the magnetoelectric coupling in stickup bilayers linear ? *Journal of Applied Physics*, 101(8) :083902, 2007.

[44] D. A. Filippov. Theory of magnetoelectric effect in ferromagnetic-piezoelectric bilayer structures. *Technical Physics Letters*, 30(12) :983–986, 2004.

[45] D. A. Filippov, U. Laletsin, and G. Srinivasan. Resonance magnetoelectric effects in magnetostrictive-piezoelectric three-layer structures. *Journal of Applied Physics*, 102(9) : 093901, 2007.

[46] M. I. Bichurin, D. A. Filippov, V. M. Petrov, V. M. Laletsin, N. Paddubnaya, and G. Srinivasan. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites. *Physical Review B*, 68 :132408, 2003.

[47] Y. Wang, H. Yu, M. Zeng, J.G. Wan, M.F. Zhang, J.-M. Liu, and C.W. Nan. Numerical modeling of the magnetoelectric effect in magnetostrictive piezoelectric bilayers. *Applied Physics A*, 81(6) :1197–1202, 2005.

[48] Ferroperm - Piezoelectricity, www.ferroperm-piezo.com/files/files/ferroperm catalogue.pdf.

[49] Z. Yang and J. Zu. Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting. *Energy Conversion and Management*, 122 :321 – 329, 2016.

[50] S. F. Ferebee and C. M. Davis Jr. Effect of divalent ion substitutions on the magnetomechanical properties of nickel ferrite. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 30 (8) :747–750, 1958.

[51] Y. Kikuchi. Magnetostrictive materials and applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 4(2) :107–117, 1968.

[52] R. M. Bozorth and J. G. Walker. Magnetostriction of single crystals of cobalt and nickel ferrites. *Physical Review*, 88 :1209–1209, 1952.

[53] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams. Anisotropy and magnetostriction of some ferrites. *Physical Review*, 99 :1788–1798, 1955.

[54] R. Sato Turtelli, M. Kriegisch, M. Atif, and R. Grössinger. Co-ferrite – a material with interesting magnetic properties. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 60(1) :012020, 2014.

[55] N. Somaiah, T. V. Jayaraman, P. A. Joy, and D. Das. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites $CoFe_{2-x}Zn_xO_4$ (x=0, 0.1, 0.2, and 0.3). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(14) :2286 – 2291, 2012.

[56] M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(8) :R123, 2005.

[57] Y. Zhou and S. Priya. 8 - magnetoelectric current sensor. In Gopalan and Srinivasan, Shashank Priya, and Nian X. Sun, editors, *Composite Magnetoelectrics*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 209 – 240. Woodhead Publishing, 2015.

[58] S. Dong, J.-F. Li, and D. Viehland. Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminates of Terfenol-D and $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ crystals. *Applied Physics Letters*, 83(11) :2265–2267, 2003.

[59] S. Dong, J. Zhai, F. Bai, J.-F. Li, and D. Viehland. Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient. *Applied Physics Letters*, 87(6) :062502, 2005.

[60] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, and D. Viehland. Detection of pico-tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature. *Applied Physics Letters*, 88(6) :062510, 2006.

[61] S. Dong, J. Zhai, J. F. Li, and D. Viehland. Small dc magnetic field response of magnetoelectric laminate composites. *Applied Physics Letters*, 88(8) :082907, 2006.

[62] C. Fang, J. Jiao, J. Ma, D. Lin, H. Xu, X. Zhao, and H. Luo. Significant reduction of equivalent magnetic noise by in-plane series connection in Metglas/Mn-doped $Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.66})O_3$-$PbTiO_3$ magnetoelectric laminate composites. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(46) :465002, 2015.

[63] D. Burdin, D. Chashin, N. Ekonomov, L. Fetisov, Y. Fetisov, and M. Shamonin. DC magnetic field sensing based on the nonlinear magnetoelectric effect in magnetic heterostructures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(37) :375002, 2016.

[64] S. Reis, M. P. Silva, N. Castro, V. Correia, P. Martins, A. Lasheras, J. Gutierrez, J. M. Barandiarán, J. G. Rocha, and S. Lanceros-Mendez. Characterization of metglas/poly(vinylidene fluoride)/metglas magnetoelectric laminates for ac/dc magnetic sensor applications. *Materials & Design*, 92 :906 – 910, 2016.

[65] Z. Chu, H. Shi, M.J. Pourhosseiniasl, J. Wu, W. Shi, X. Gao, X. Yuan, and S. Dong. A magnetoelectric flux gate : New approach for weak dc magnetic field detection. *Scientific Reports*, 7(1) :8592, 2017.

[66] S. Dong, J. G. Bai, J. Zhai, J.-F. Li, G.-Q. Lu, D. Viehland, S. Zhang, and T. R. Shrout. Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite - a highly sensitive electric current and-or vortex magnetic field sensor. *Applied Physics Letters*, 86(18) : 182506, 2005.

[67] J. Zhang, P. Li, Y. Wen, W. He, A. Yang, C. Lu, J. Qiu, J. Wen, J. Yang, Y. Zhu, and M. Yu. High-resolution current sensor utilizing nanocrystalline alloy and magnetoelectric laminate composite. *Review of Scientific Instruments*, 83(11) :115001, 2012.

[68] X. Yu, G. Lou, H. Chen, C. Wen, and S. Lu. A slice-type magnetoelectric laminated current sensor. *IEEE Sensors Journal*, 15(10) :5839–5850, 2015.

[69] M. Bichurin, R. Petrov, V. Leontiev, G. Semenov, and O. Sokolov. Magnetoelectric current sensors. *Sensors*, 17(6), 2017.

[70] Z. Wu, L. Bian, S. Wang, and X. Zhang. An angle sensor based on magnetoelectric effect. *Sensors and Actuators A : Physical*, 262 :108 – 113, 2017.

[71] T. Lafont, L. Gimeno, J. Delamare, G. A. Lebedev, D. I. Zakharov, B. Viala, O. Cugat, N. Galopin, L. Garbuio, and O. Geoffroy. Magnetostrictive–piezoelectric composite structures for energy harvesting. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(9) : 094009, 2012.

[72] J. Qiu, H. Chen, Y. Wen, and P. Li. Magnetoelectric and electromagnetic composite vibration energy harvester for wireless sensor networks. *Journal of Applied Physics*, 117(17) : 17A331, 2015.

[73] L. Bian, Y. Wen, P. Li, Q. Gao, and M. Zheng. Magnetoelectric transducer with high quality factor for wireless power receiving. *Sensors and Actuators A : Physical*, 150(2) :207 – 211, 2009.

[74] S. Dong, J.-F. Li, and D. Viehland. Circumferentially magnetized and circumferentially polarized magnetostrictive/piezoelectric laminated rings. *Journal of Applied Physics*, 96 (6) :3382–3387, 2004.

[75] Y. Zhou, Y. Yan, and S. Priya. Co-fired magnetoelectric transformer. *Applied Physics Letters*, 104(23) :232906, 2014.

[76] C. M. Leung, X. Zhuang, D. Friedrichs, J. Li, R. W. Erickson, V. Laletin, M. Popov, G. Srinivasan, and D. Viehland. Highly efficient solid state magnetoelectric gyrators. *Applied Physics Letters*, 111(12) :122904, 2017.

[77] J. Lou, D. Reed, M. Liu, and N. X. Sun. Electrostatically tunable magnetoelectric inductors with large inductance tunability. *Applied Physics Letters*, 94(11) :112508, 2009.

[78] Y. Yan, L. D. Geng, L. Zhang, X. Gao, S. Gollapudi, H.-C. Song, S. Dong, M. Sanghadasa, Khai Ngo, Y. U. Wang, and S. Priya. Correlation between tunability and anisotropy in magnetoelectric voltage tunable inductor (VTI). *Scientific Reports*, 7 :16008, 2017.

[79] A. El-Ghazaly, J. T. Evans, N. Sato, N. Montross, H. Ohldag, R. M. White, and S. X. Wang. Electrically tunable integrated thin-film magnetoelectric resonators. *Advanced Materials Technologies*, 2(8) :1700062, 2017.

[80] C. E. Ciomaga, O. G. Avadanei, I. Dumitru, M. Airimioaei, S. Tascu, F. Tufescu, and L. Mitoseriu. Engineering magnetoelectric composites towards application as tunable microwave filters. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(12) :125002, 2016.

[81] W. Kleemann. Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(22) :223001, 2017.

Chapitre 4

Présentation des dispositifs expérimentaux

Sommaire

4.1 Dispositifs pour la fabrication des échantillons 88
4.1.1 Broyeur planétaire 88
4.1.2 Four 89
4.1.2.1 Four tubulaire 89
4.1.2.2 Four classique 90
4.1.3 Spark Plasma Sintering (SPS) 90
4.2 Dispositifs pour la caractérisation des échantillons 93
4.2.1 Diffraction de rayons X 93
4.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB) 94
4.2.3 Mesure des propriétés mécaniques par vitesse ultrasonique 94
4.2.4 Mesures d'impédance 96
4.2.4.1 RLC mètre 96
4.2.4.2 Analyseur d'impédance 96
4.2.5 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) 96
4.2.6 Mesure de la magnétostriction 97
4.2.7 Mesure de la magnétostriction dynamique 98
4.2.8 Montage magnétoélectrique 100
Bibliographie 102

4.1 Dispositifs pour la fabrication des échantillons

4.1.1 Broyeur planétaire

Un seul broyeur a été utilisé au cours de cette thèse, il s'agit du mono-broyeur planétaire PULVERISETTE 6 du fabricant Fritsch, dont une photographie est représenté Figure 4.1 (a).

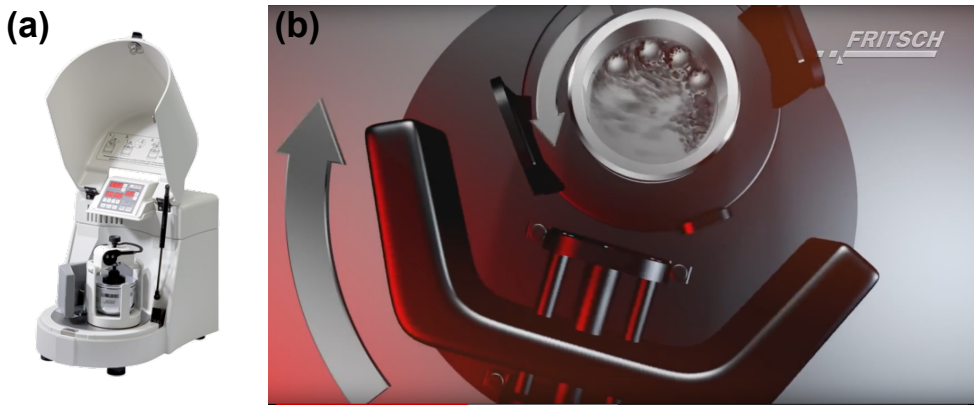


FIGURE 4.1 – (a) Photographie de la PULVERISETTE 6 (Fritsch) et (b) Principe du broyage planétaire

Principe

Le principe du broyage planétaire est représenté Figure 4.1 (b). Le plateau principal tourne dans un sens tandis que la jarre tourne dans le sens opposé, s'apparentant au mouvement des planètes dans le système solaire.

Utilisation

Dans notre cas, le broyage est utilisé pour mélanger les différents oxydes précurseurs présents initialement sous forme de poudres nanométriques, et obtenir un mélange d'oxyde homogène. En fonction de la taille initiale des particules, il est possible que le broyage réduise cette taille, notamment si elle est initialement de l'ordre du micromètre. En revanche, il est peu probable que la taille des particules diminuent si la taille initiale est de l'ordre de la dizaine de nanomètre, notamment à cause de la taille élevée du diamètre des billes utilisés (cf. paragraphe suivant).

Paramètres à régler

Pour ce type de broyeur, plusieurs paramètres sont à régler : le temps du broyage, la vitesse de rotation (limité à 650 tr/min), le nombre de répétition, le temps de pause entre chaque répétition, et l'inversion du sens de rotation pour chaque répétition.

Un autre paramètre important est le matériau de la jarre et des billes (qui doivent être de même constitutions chimiques pour une utilisation optimale). Dans notre cas, nous utilisons l'acier inoxydable pour le broyage. Cependant, ceci peut introduire une pollution dans la poudre broyée (ici pollution par du fer, chrome et/ou carbone), ce qui tend à augmenter la conductivité de nos poudres. C'est un effet non-négligeable, notamment dans le cas des magnétoélectriques particulaires. Pour palier à ce problème, nous avons donc également utilisé une jarre et des billes en alumine, car la pollution par du Al_2O_3 ne joue aucun rôle sur la conductivité électrique. Néanmoins, le désavantage de l'alumine est sa faible densité, diminuant ainsi l'énergie des billes lors de l'impact.

La taille des billes utilisées doit également être choisie avec précaution. D'après les conseils d'un ingénieur de chez Fritsch, les billes de diamètres élevées ($\sim$ 15 mm) servent pour broyer des composés de taille millimétrique, car plus le diamètre est grand plus le volume interstitiel l'est. Il est donc conseillé d'utiliser des billes de 5 mm de diamètres au maximum pour broyer des

poudres nanométriques. Dans notre cas, le broyeur a principalement été utilisé pour effectuer un mélange énergique (et pas nécessairement réduire la taille des grains), nous avons donc gardé la taille des billes utilisées dans la thèse précédente, à savoir 15 mm. On peut noter que les billes en acier inoxydable utilisées sont originellement destinées pour être employées dans les roulement à bille (fournisseur Cimap), mais restent efficace pour le broyage.

Les recommandations de Fritsch concernant le remplissage (en volume) des jarres est le suivant : 1/3 poudres, 1/3 billes et 1/3 d'espace libre. Le rapport masse des poudres/masse des billes est une notion utilisé dans la mécano-synthèse, et n'est pas pertinente pour le broyage usuel (si le remplissage 1/3 est respecté).

Concernant la vitesse d'utilisation, plus celle-ci sera élevée, plus l'énergie fournie à l'impact sera forte. Néanmoins, elle peut conduire a une augmentation de la pollution des poudres par la matière constituant la jarre et les billes.

Toujours d'après Fritsch, le temps de broyage doit également être judicieusement choisi. En effet, un broyage permettant de réduire la taille des particules atteindra une limite au bout d'un certain temps t_1. Passé ce temps, les particules ne se réduisent plus[1] et la pollution de la poudre augmente.

Enfin, dans notre cas, nous avons systématiquement employé le broyage humide, avec ajout d'éthanol pur. Le broyage humide permet notamment à la poudre nanométrique de réduire sa volatilité et ainsi d'améliorer l'effet de l'impact de la bille. Pour 5 g de poudre, 1 mL d'éthanol est ajouté. Une fois le broyage effectué, la jarre est introduite dans une étude à 100 °C afin de sécher la poudre.

4.1.2 Four

Deux types de four ont été utilisés dans cette thèse : un four tubulaire (Figure 4.2 (a)) et un four classique (Figure 4.2 (b)).

4.1.2.1 Four tubulaire

Ce four peut monter jusqu'à 1250 °C et présente l'avantage de pouvoir être utilisé sous atmosphère neutre. Dans notre cas, nous l'avons utilisé pour effectuer le frittage du ferrite de cobalt sous air ou sous argon. Le désavantage de ce four est le faible espace disponible pour insérer les matériaux.

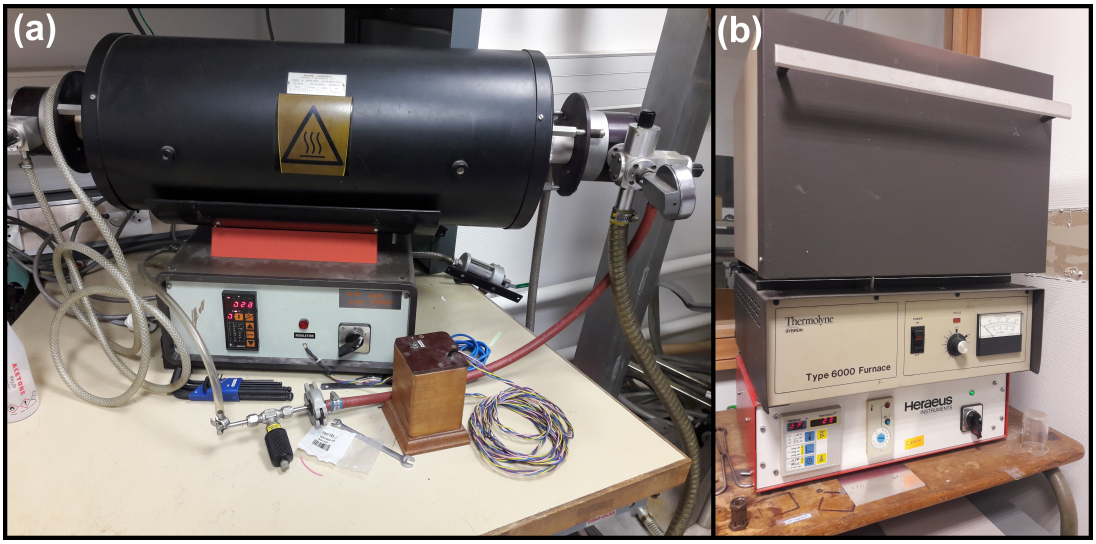


FIGURE 4.2 – (a) Four Tubulaire et (b) Four Classique sous air

4.1.2.2 Four classique

Le four classique est limité à 1100 °C mais présente l'avantage d'avoir un grand espace disponible. Ceci permet d'y insérer une grande quantité de creuset en même temps. Il a notamment été utilisé pour effectuer la calcination/chamotage des oxydes ainsi que les recuits après frittage. Dans les deux cas, le processus est effectué sous air.

4.1.3 Spark Plasma Sintering (SPS)

Une technique de frittage non-conventionelle a également été utilisée au cours de cette thèse, il s'agit du Spark Plasma Sintering (SPS), plateforme disponible à l'ICMPE, laboratoire situé à Thiais.

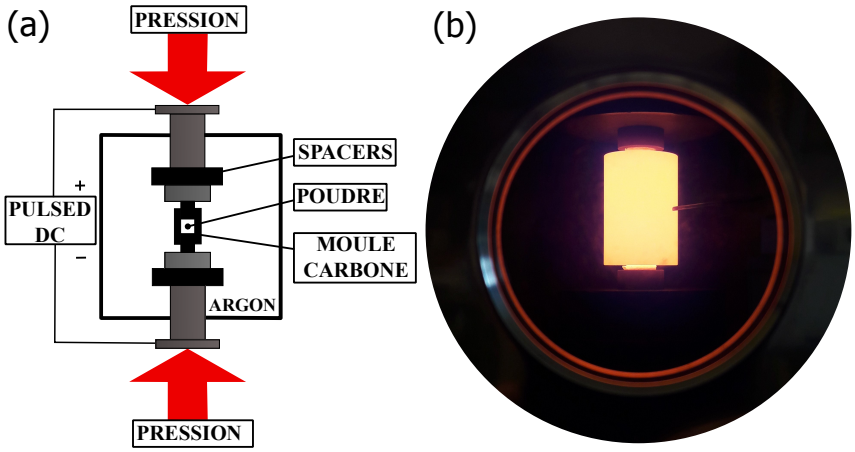


FIGURE 4.3 – (a) Schéma d'un Spark Plasma Sintering (SPS) et (b) Photographie d'un frittage en cours

Principe

Le SPS, également appelé Field-Assisted Sintering Technique (FAST)[2] ou encore Pulsed Electric Current Sintering (PECS),[3] est une technique de frittage qui associe un cycle thermique avec une pression appliquée de manière uniaxe (cf. Figure 4.3). Elle permet de fritter des matériaux polymères, métalliques et céramiques.[4,5] Le traitement thermique se fait par le biais de la dissipation de chaleur par effet joule issus de pulse de courant passant dans un moule conducteur (généralement en graphite).[6] Cette technique permet donc d'atteindre des températures très élevées (∼ 1000 °C) dans un laps de temps très court (quelques minutes). Pour les matériaux conducteurs, il a été montré par simulation en éléments finis que le courant traversait l'échantillon, pouvant mener à un état de plasma.[7] En revanche, dans le cas de matériaux isolants, le courant ne traverse pas l'échantillon (cf. Figure 4.4).[6,7] Si le matériau est isolant, il n'y a pas création de plasma et les acronymes PECS et FAST sont donc préférés à SPS.[2,3] Dans le cas des ferrites (dans notre cas ferrite de nickel et ferrite de cobalt), leur comportement peut être assimilé à celui d'un semi-conducteur et leur résistivité électrique dépend de la température, c'est pourquoi on ne peut pas être certain que les ferrites agissent comme des isolants à hautes températures.

Associé à la vitesse de montée en température élevée, la pression uniaxe permet d'obtenir des échantillons très denses et de diminuer la température de frittage requise.[4] Le faible temps requis pour ce type de frittage permet également de limiter la croissance des grains au cours du traitement thermique, permettant ainsi de fritter et d'obtenir des matériaux à grains nanométriques.[8] Afin de limiter le risque d'inflammation lors d'utilisation de moule en carbone, le frittage se fait sous atmosphère neutre (de l'argon dans notre cas) ou sous vide. En revanche, le frittage avec moule en carbure de tungstène peut se faire sous air si le papyex (chemisage carbone) n'est pas utilisé.

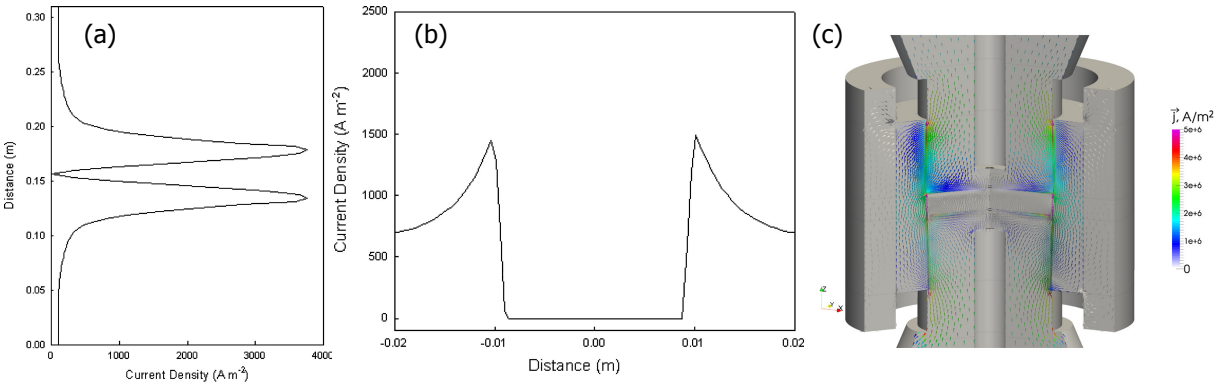


FIGURE 4.4 – Simulation en 2D de la densité de courant dans le moule en carbone pour un échantillon isolant selon (a) l'axe z et (b) l'axe x *(d'après Munir[6])* et (c) en simulation 3D *(d'après Guillon[7])*

Utilisation

Dans cette thèse, la technique SPS a été employée soit pour faire un frittage réactif (synthèse+frittage) soit pour faire le frittage seul des céramiques, i.e. après chamotage du mélange d'oxydes dans un four classique. Nous montrerons également comment cette technique est à l'origine de l'anisotropie induite dans le ferrite de cobalt, ce qui a fait l'objet d'une publication.[9] Nous avons utilisé deux types de moule de matières différentes : un en graphite standard et un en carbure de tungstène, avec un diamètre de 10 mm dans les deux cas.

Paramètres à régler

Le premier paramètre a déterminer est le type de matière du moule qui sera utilisée. Celle-ci limite la pression et la température maximale applicable au moule. Dans le cas d'un moule en graphite standard, on recommande généralement de ne pas dépasser 1000 °C à 100 MPa. Afin d'appliquer des pressions plus élevées, nous avons également utilisé un moule en carbure de tungstène. Ces moules supportent une pression pouvant aller jusqu'à 800 MPa mais sont alors limités à 100 °C. Nous les avons employés pour des pressions de l'ordre de 300 MPa, ce qui limite la température de frittage aux alentours de 700 °C.

Un paramètre clé est donc la pression à utiliser au cours du frittage. Plus la pression appliquée est forte, plus la densité relative du matériau est élevée pour une même durée. C'est ce qui a été observé pour de la zircone (ZrO_2) à une température de 1200 °C maintenue pendant 5 min

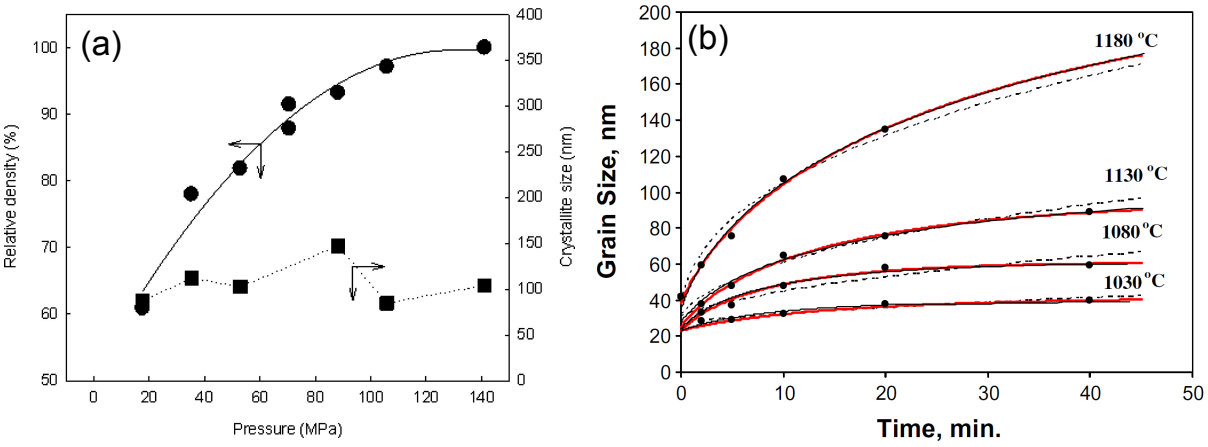


FIGURE 4.5 – (a) Densité relative (cercle) et taille des cristalites (carré) en fonction de la pression du frittage pour du ZrO_2 *(d'après Munir[6])* et (b) taille des grains en fonction du temps de frittage pour le YSZ *(d'après Munir[10])*

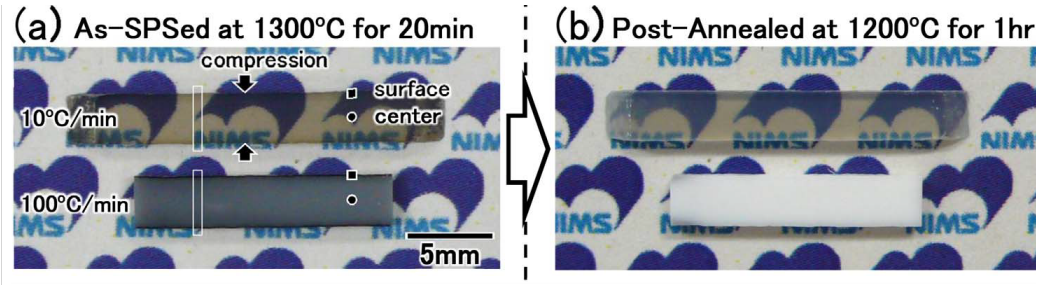


FIGURE 4.6 – (a) Effet de la vitesse de montée en température sur la contamination carbone du $MgAl_2O_4$ après frittage SPS et (b) après recuit *(d'après Morita[11])*

et pour une vitesse de montée en température de 200 °C/min (cf. Figure 4.5 (a)). Dans ce cas, on remarque également que la pression influence très peu la taille des cristallites. Par contre, si la pression est mal choisie (trop faible ou trop élevée), elle peut induire un mauvais frittage du matériau, qui se traduit par un matériau facilement cassable ou qui présente des fissures.

Deux autres paramètres importants sont la température de frittage et la vitesse de montée en température. Ces deux paramètres, s'ils sont correctement réglés, permettent de s'assurer d'un frittage solide (pas de fissures ou de défauts dans le matériau) et de limiter la croissance des grains. En effet, pour limiter cette croissance, la température de frittage doit être faible (cf. Figure 4.5 (b)) mais la vitesse de montée en température élevée.[10] En revanche, plus cette vitesse est élevée, plus le champ de température au sein de la matrice et du matériau est inhomogène. Une vitesse de montée en température élevée mène aussi à une augmentation de la contamination par le carbone des échantillons frittés. Plus celle-ci est grande ($\sim$ 100 °/min) plus la contamination est profonde (alors qu'elle se limite à la surface à 10 °/min). C'est ce qui a été observé dans le cas du $MgAl_2O_4$ et qui s'est traduit par une modification des propriétés optiques du matériau qui est normalement transparent (cf. Figure 4.6 (a)).[11]

La durée de frittage est également un paramètre à choisir minutieusement. En effet, plus la durée sera élevée, plus la croissance de grain aura lieu (ce qui est représenté Figure 4.5 (b)).[10] De plus, comme nous le verrons durant cette thèse, plus le temps est long et plus le matériau est susceptible de former une phase secondaire, particulièrement dans le cas des frittages réactifs. Effectivement, le fait de fritter sous atmosphère neutre en présence de carbone (moule et papyex) tend à provoquer une réduction du matériau (désoxydation), pouvant mener à la formation de phase secondaire.[8] Les moules en carbones sont également connus pour favoriser la diffusion de carbone au sein du matériau au cours du frittage, menant à une pollution de la matière frittée qui devient ainsi conductrice. Cet effet dépend également du temps de frittage. La contamination peut être réduite par plusieurs moyens : par un recuit sous air pour ré-oxyder la matière (cf. Figure 4.6 (b)),[11] par ajout d'un chemisage argent associé au papyex, ou par pré-frittage au préalable du matériau[i].

Au cours du frittage, différents paramètres sont mesurés afin de suivre les processus en jeux durant la réaction. Les paramètres qui nous intéressent sont principalement la température, la pression et le taux de déplacement du piston en fonction du temps. Le taux de déplacement, qui correspond à la dérivée de la distance entre les pistons du moule, permet de savoir s'il y a eu une compression ou une dilatation du matériau. À priori, une compression peut être reliée au mécanisme d'une réaction chimique en cours, tandis qu'une dilatation peut être assimilé à une rupture ou une fissure dans le matériau.

Pour déterminer les bons paramètres de frittage (pression, température maximale, vitesse de montée en température, et temps), plusieurs possibilités existent. La première, qui est aussi la plus fastidieuse, est d'essayer différentes configurations au cours du frittage puis de choisir celle qui donne les résultats les plus probants. La seconde, quant à elle, utilise un frittage *test*. Pour

i. Ces méthodes sont issues de discussions ayant eu lieu lors des *Journées Nationales sur le Frittage par Courant Pulsé* organisé à Paris 13 en octobre 2017.

cela, on fixe la pression à laquelle on souhaite fritter. On choisit ensuite une rampe de 100 °/min pour atteindre 1000 °C, température qui est maintenue pendant 3 min avant de redescendre à température ambiante à la même vitesse. En étudiant le taux de déplacement au cours de la montée en température, on peut alors choisir convenablement la température de frittage et la durée, ainsi que la vitesse de montée en température. Cet aspect sera traité plus en détail dans la suite du manuscrit, notamment dans le cas du frittage réactif du ferrite de cobalt.

4.2 Dispositifs pour la caractérisation des échantillons

4.2.1 Diffraction de rayons X

Principe

La Diffraction de Rayons X (DRX) utilise la diffusion cohérente par les électrons des atomes du cristal étudié pour déterminer la distance qui sépare les différents plans cristallins au sein de la matière. Ainsi, en connaissant l'angle θ de l'onde incidente (par rapport à la surface de l'échantillon) et sa longueur d'onde λ, on peut retrouver la distance interréticulaire d des plans cristallins d'après la loi de Bragg[12] :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \tag{4.1}$$

où n est l'ordre de diffraction. Les acquisitions sont récupérées sous forme de diffractogrammes, qui correspondent à des pics d'intensité variable en fonction de l'angle de diffraction. Plus un pic est intense, plus les plans de la famille correspondantes sont présents. Chaque composition est caractérisé par des plans diffractants particuliers. De ce fait, on peut attribuer un pic de diffraction à une certaine composition chimique en la comparant aux résultats connus de la littérature.

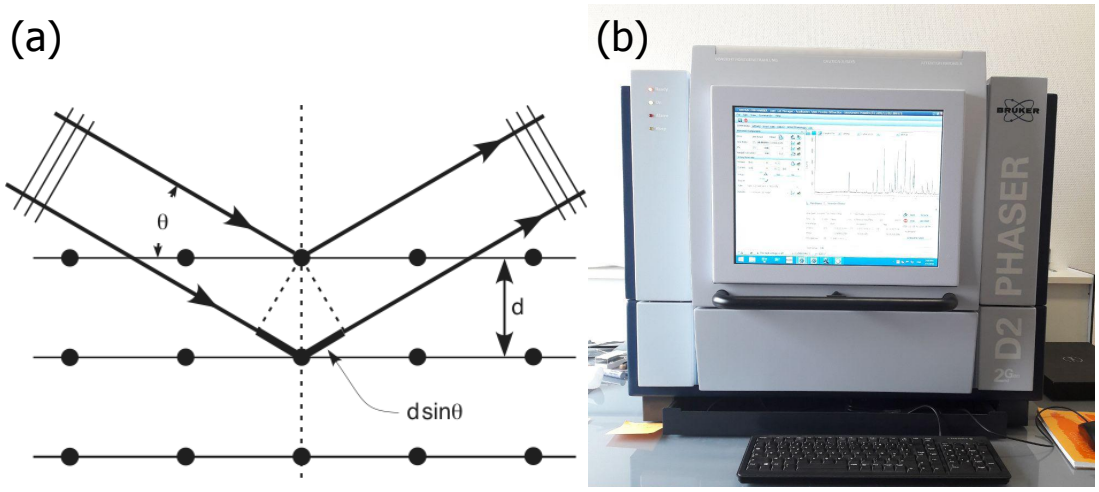


FIGURE 4.7 – (a) La loi de Bragg et (b) une photographie du diffractomètre Bruker

Utilisation

La diffraction de rayons X peut donc être utilisée pour connaitre la distance interréticulaire (i.e. la distance entre les plans cristallographiques). Elle permet également de connaitre les différentes phases présentes dans notre échantillon (en pourcentage massique). Ceci est faisable après raffinement des diffractogrammes à l'aide de logiciel d'analyse (MAUD). Le raffinement permet également de calculer la taille des cristallites et le paramètre de maille.

Les échantillons (massifs) étudiés au DRX doivent être au préalable polis afin d'obtenir une surface lisse. Si les échantillons sont frittés au SPS, il faut s'assurer que la surface de l'échantillon ne contient pas de Papyex (qui est composé de carbone), car il peut induire des pics de diffractions ne reflétant pas la composition chimique du matériau.

Dans cette thèse, nous avons utilisé le diffractomètre Bruker D2 Phaser 2^{nd}Gen, dont la photographie est rapportée Figure 4.7 (b).

Paramètres à régler

Pour ce type de diffractomètre, l'onde incidente est émise par une source Cobalt ($\lambda = 1.79$ Å) avec une puissance de 300 W (tension de 30 kV et courant de 10 mA). Le temps d'acquisition par pic est réglé à 1 sec, l'angle de début à 15°, l'angle de fin à 100° et le pas d'acquisition de 0.02°.

4.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument permettant d'obtenir des images à fort grossissement de la surface de l'échantillon avec une résolution pouvant atteindre la centaine de nanomètre.

Le MEB est composé d'un canon à électrons permettant d'induire un faisceau d'électrons qui traverse un système de focalisation avant d'atteindre la surface de l'échantillon. Suite à ce faisceau, différentes particules sont émises dont les électrons secondaires et les électrons rétro-diffusés, qui permettent de reconstituer la surface du matériau étudié.

Utilisation

Dans notre cas, le MEB nous a permis de déterminer la taille des grains de nos échantillons. Le microscope employé est le S3200N de la marque Hitachi (cf. photographie Figure 4.8) qui utilise un filament tungstène.

FIGURE 4.8 – Photographie du MEB

4.2.3 Mesure des propriétés mécaniques par vitesse ultrasonique

Principe

L'idée de cette mesure est d'utiliser des ondes ultrasoniques pour déterminer la vitesse de propagation dans le matériau étudié et ainsi connaitre ses coefficients de souplesse ou de rigidité. Les ondes sont émises puis réceptionnées par un transducteur piézoélectrique. Il en existe de deux types : un qui peut induire des ondes longitudinales et un qui induit des ondes transverses, produites par une excitation sous formes de pulse à 20 MHz et d'amplitude 20 V.

Dans le cas d'une onde longitudinale, l'émetteur est positionné directement au contact du ferrite. Ainsi, l'onde parcourt l'épaisseur du ferrite 2 fois (aller-retour) avant d'être réceptionnée (cf. Figure 4.9 (a)). La vitesse longitudinale est donc exprimée par :

$$V_{long} = \frac{2 \cdot h}{T_{long}} \tag{4.2}$$

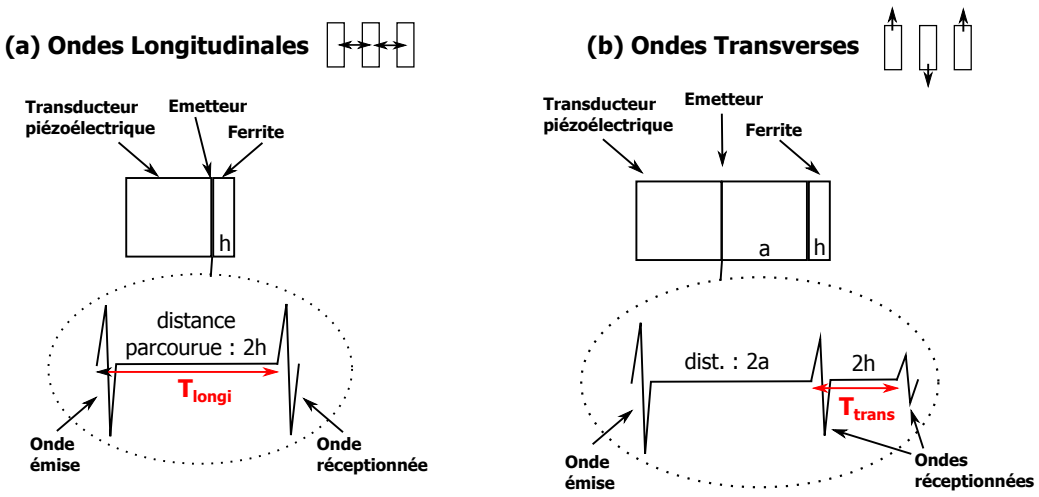


FIGURE 4.9 – Principe de la mesure par vitesse ultrasonique pour des ondes (a) longitudinales et (b) transverses

Dans le cas d'une onde transverse, du quartz sépare l'émetteur du ferrite, permettant de sélectionner uniquement les ondes transverses. De ce fait, ce sont la 1ère et 2ème onde réceptionnée qui donne le temps mis par l'onde pour traverser le ferrite (cf. Figure 4.9 (b)), résultant en une vitesse transverse calculée par :

$$V_{trans} = \frac{2 \cdot h}{T_{trans}} \tag{4.3}$$

En connaissant la masse volumique ρ du matériau étudié, il est alors possible de remonter aux coefficients de rigidité c_{11} et c_{12} en utilisant les vitesses calculées[13] :

$$c_{11} = \rho \cdot V_{long}^2 \tag{4.4}$$

$$c_{12} = \rho(V_{long}^2 - 2 \cdot V_{trans}^2) \tag{4.5}$$

$$\tag{4.6}$$

On peut ensuite calculer les constantes de souplesse s_{11} et s_{12}[13] :

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11}(c_{11} + c_{12}) - 2(c_{12})^2} \tag{4.7}$$

$$s_{12} = -s_{11} \cdot \nu = -s_{11} \cdot \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \tag{4.8}$$

Utilisation

Cette méthode a été employée pour connaitre les coefficients de souplesse s_{11} et s_{12} de nos matériaux magnétostrictifs, nécessaires pour modéliser analytiquement le coefficient magnéto-électrique. Les transducteurs employés sont le M116-RM et le V222-BB-RM de chez Olympus, pour les ondes longitudinales et transverses respectivement (cf. Figure 4.10).

FIGURE 4.10 – Photographie des transducteurs pour ondes (a) longitudinales et (b) transverses

4.2.4 Mesures d'impédance

Il existe différents moyens de mesurer l'impédance d'un système électrique. Nous présentons ici le RLC mètre et l'analyseur d'impédance, qui sont les deux appareils les plus utilisé au cours de la thèse.

4.2.4.1 RLC mètre

Le RLC mètre utilisé est un E4980A Precision LCR Meter de chez Keysight. Il permet de donner la résistance, l'inductance et la capacité d'un composant ou d'un système électrique à une fréquence comprise entre 20 Hz et 2 MHz. Le RLC Mètre a notamment été utilisé pour caractériser électriquement le capteur de courant mis au point au cours de la thèse.

4.2.4.2 Analyseur d'impédance

L'analyseur d'impédance permet quant à lui de tracer l'impédance en fonction de la fréquence. C'est l'outil idéal pour caractériser les fréquences de résonances des matériaux piézoélectriques, ce que nous avons fait. Dans notre cas, nous avons utilisé le E5061B de chez Keysight (cf. Figure 4.11). Bien qu'étant un analyseur de réseau, cet appareil comporte la fonction analyseur d'impédance que nous avons utilisée.

FIGURE 4.11 – Photographie du VNA

4.2.5 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer (VSM) en anglais) est un appareil permettant de mesurer l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué, et ainsi de tracer des cycles d'hystérésis M–H.

Principe

Un champ magnétique continu est induit par un électroaimant. L'échantillon est placé dans ce champ et oscille mécaniquement selon l'axe vertical. Ce mouvement induit une variation du flux magnétique, mesurée par 4 bobines, qui utilisent la tension induite pour connaitre l'aimantation du matériau étudié. L'amplitude du signal est proportionnelle à l'aimantation au sein de l'échantillon. On récupère généralement le moment magnétique spécifique, noté σ dont l'unité est le $Am^2.kg^{-1}$ et qui correspond donc au rapport du moment magnétique par la masse. L'aimantation est ainsi retrouvée en multipliant le moment magnétique spécifique par la masse volumique de l'échantillon.

Utilisation

Le VSM a principalement été utilisé pour caractériser le cycle d'hystérésis de nos échantillons magnétiques à température ambiante. Le modèle utilisé est un LakeShore 7400.

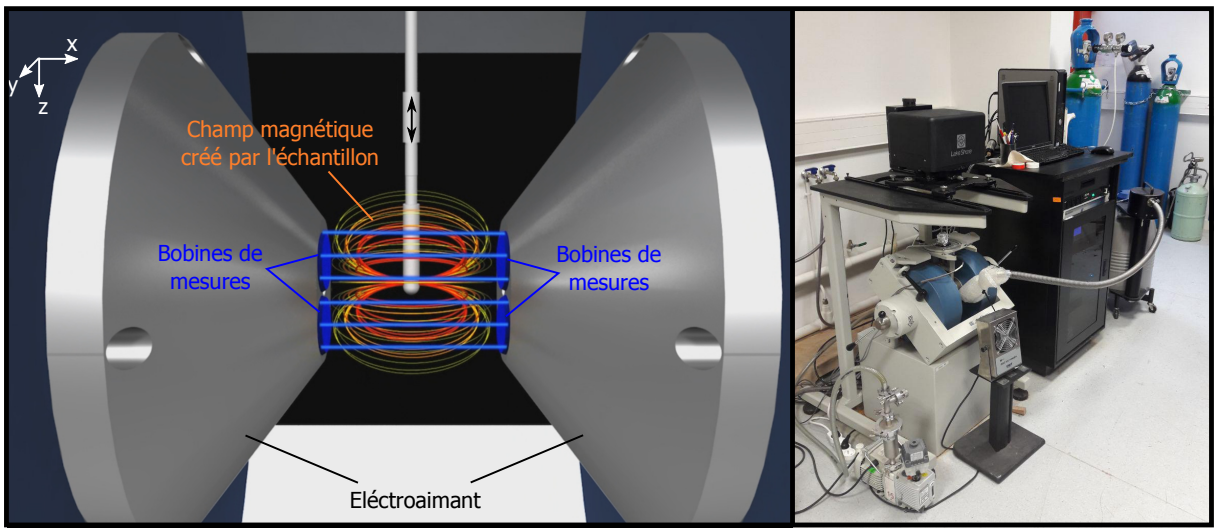


FIGURE 4.12 – (a) Principe du VSM et (b) Photographie du LakeShore 7400

Paramètres à régler

Avant de caractériser l'échantillon, il faut sélectionner l'espace adéquat entre les deux pôles de l'électroaimant. Dans le cas d'un matériau fritté, il est préférable de laisser suffisamment d'espace entre le pôle magnétique et l'échantillon pour s'assurer d'un champ homogène et d'une mesure de la tension induite fiable. Une fois les pôles positionnés, la calibration du VSM s'effectue en utilisant une sphère de nickel dont le moment magnétique est connu : 6.92 mA.m^2 à B=0.5 T. Idéalement, notre échantillon doit faire la même taille que la sphère de nickel. En pratique, l'échantillon est plus grand que la sphère, amenant à une mesure légèrement faussée.

Il faut ensuite bien centrer notre échantillon, ceci s'effectue en cherchant le minimum selon l'axe x et le maximum selon l'axe y et z.

4.2.6 Mesure de la magnétostriction

Nous avons vu en Annexe A qu'il existe différentes techniques permettant de mesurer la magnétostriction. Dans notre cas, nous allons principalement nous intéresser à la méthode employant les jauges résistives, également appelée mesure par extensomètre à fils résistants, et les jauges semi-conductrices.

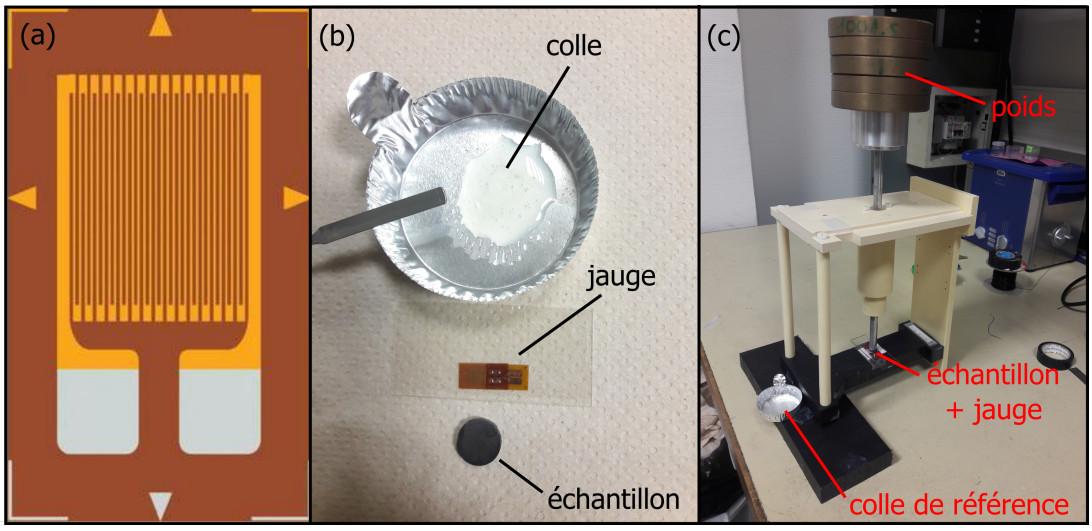


FIGURE 4.13 – (a) Représentation d'une jauge de déformation à fil résistant (b) Photographie de l'échantillon, de la jauge et de la colle avant collage et (c) Photographie au cours du collage

Principe

La mesure par jauge résistive se base sur une mesure de résistance électrique permettant de déduire la déformation mécanique relative en surface de l'échantillon. Ces jauges sont constituées d'un petit morceau de polymère sur lequel une fine résistance en métal de forme serpentine est collée (Figure 4.13). Cette jauge est ensuite collée sur la surface de notre échantillon. La déformation mécanique de celui-ci entraîne une variation de la résistance électrique. Le facteur de proportionnalité entre la déformation $\Delta l/l$ et la variation de résistance $\Delta R/R$ est appelé le facteur de jauge, il est noté K :

$$\frac{\Delta R}{R} = K \cdot \frac{\Delta l}{l} \tag{4.9}$$

Ce dernier est généralement compris entre 1.8 et 2.2 pour ce type de jauges. On utilise ensuite une mesure quatre fils pour récupérer la résistance aux bornes de la jauge.

Le même raisonnement est viable pour les jauges semi-conductrices car elles sont également basées sur une mesure de résistance (piézorésistive). En revanche, elles présentent l'avantage d'avoir un facteur de jauge très élevé (K $>$ 100), ce qui permet de mesurer de plus faibles déformations.

Utilisation

Les jauges à fil résistant ont été employée pour caractériser l'effet magnéto-mécanique de nos échantillons magnétostrictifs. Nous avons pour cela utilisé les jauges de chez Micro Measurements référencé H06A-AC1-125-700 dont la résistance est de 700 Ω et le facteur de jauge égale à 2.155 à 24 °C. La colle utilisée est une M-Bond AE-10 dont une goute est déposée sur l'échantillon avant d'y placer la jauge. L'échantillon est ensuite placé dans un système d'étau sous un poids de 5 kg pendant 24 h (cf. Figure 4.13 (b)(c)).

Les jauges semi-conductrices ont été utilisées pour mesurer la magnétostriction dynamique, c'est-à-dire de faibles déformations dynamiques suscitées par un faible champ alternatif magnétique. La section suivante explique le principe de cette mesure.

4.2.7 Mesure de la magnétostriction dynamique

Au cours de cette thèse, un banc de mesure pour la magnétostriction dynamique a été mis au point. Cette méthode utilise également une jauge de déformation mais le fonctionnement est différent de celui utilisé pour la mesure statique.

Principe

L'objectif est de mesurer la magnétostriction dynamique, à savoir une déformation dynamique induite par un champ magnétique alternatif. Un champ magnétique statique est également nécessaire pour polariser l'échantillon. Ici, la déformation dynamique est mesurée à l'aide d'une jauge de déformation semi-conductrice, polarisée par un courant continu.

Comme vu dans le Chapitre 1, le coefficient piézomagnétique s'exprime par :

$$q^{AC} = \left(\frac{\partial \lambda_{AC}}{\partial H_{AC}}\right)_{H_{DC}} \tag{4.10}$$

Et la magnétostriction dynamique se définit par :

$$\lambda_{AC} = \frac{\Delta l_{AC}}{l_H} \tag{4.11}$$

où Δl_{AC} est la déformation dynamique et l_H la déformation statique à chaque point de polarisation. La magnétostriction dynamique peut être liée à la résistance de jauge par :

$$\lambda_{AC} = \frac{\Delta R_{AC}}{K \cdot R_H} \tag{4.12}$$

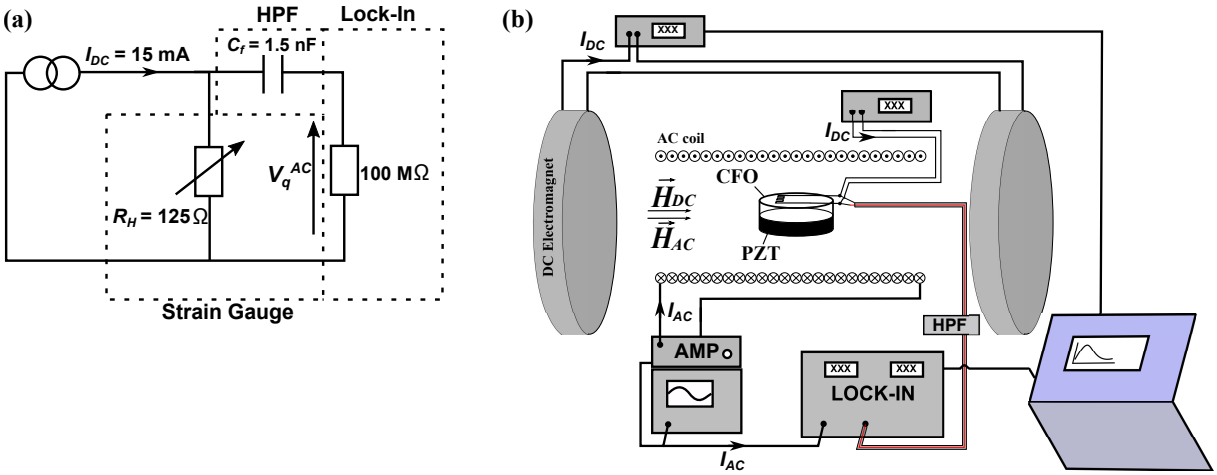


FIGURE 4.14 – (a) Circuit électrique équivalent de la mesure de magnétostriction dynamique (b) Montage de la mesure de magnétostriction dynamique

où ΔR_{AC} est la résistance alternative aux bornes de la jauge et R_H la résistance pour tout point de polarisation donné. En combinant l'équation (4.10) et (4.12), on peut lier le coefficient piézomagnétique à la résistance de jauge :

$$q^{AC} = \left(\frac{1}{KR_H} \cdot \frac{\partial R_{AC}}{\partial H_{AC}} \right)_{H_{DC}} \tag{4.13}$$

Ainsi, en imposant un courant DC I_{DC} connu dans la jauge, l'équation précédente peut être exprimée par :

$$q^{AC} = \left(\frac{1}{I_{DC} K R_H} \cdot \frac{V_q^{AC}}{H_{AC}} \right)_{H_{DC}} \tag{4.14}$$

où V_q^{AC} est la tension dynamique aux bornes de la jauge, I_{DC} le courant appliqué à la jauge, K le facteur de jauge, R_H la résistance de jauge pour tout champ de polarisation H_{DC}, et H_{AC} le champ magnétique alternatif.

Ici, l'objectif est de mesurer la tension AC qui est directement reliée à la déformation dynamique, en utilisant un lock-in (EG&G Princeton 5210) à haute impédance d'entrée (100 MΩ). Comme on le verra par la suite, plus l'amplitude du champ AC H_{AC} est faible, plus la tension mesurée aux bornes de la jauge sera faible. Ainsi, pour améliorer la sensibilité de la tension mesurée, nous avons besoin d'une jauge à haut facteur de jauge K, haute résistance R_H et permettant un courant de polarisation I_{DC} le plus élevé possible. De ce fait, des jauges semi-conductrices ont été utilisées car elles possèdent un facteur de jauge de 104 (ce qui est 50 fois supérieur que les jauges à fils résistants) et permettent un courant de polarisation de 20 mA. Malgré leur résistance plutôt faible ($R \sim 125$ Ω), ces jauges sont les plus adaptées pour ce type de mesure. La dépendance en température de ces jauges peut être réduite en utilisant des jauges à compensation thermique, ce que nous avons fait (cf. paragraphe suivant). Le circuit électrique de la magnétostriction dynamique est représenté Figure 4.14 (a).

Utilisation

Le courant DC passant à travers la jauge est fourni par un circuit intégré du commerce (LT3092 de Linear Technology). La stabilité du courant a été testée sous différentes variations de résistance. Le courant a été fixé à 15 mA pour éviter la détérioration de la jauge (fixé à 20 mA d'après le fabricant). Pour s'assurer qu'il n'y avait aucun offset dans la mesure de tension, un filtre passe haut (HPF) a été connecté en série en ajoutant une capacité ($C_f \sim 1.5$ nF). La tension induite par effet Lenz-Faraday dans la jauge devrait être limitée grâce à l'utilisation de jauges semi-conductrices, qui possèdent une surface active inférieure aux jauges à fils résistants.

Le champ alternatif est produit par un solénoïde par lequel un courant AC est généré à partir d'un générateur de fonction puis amplifié, permettant d'atteindre des amplitudes allant de 1 mT à 96 mT AC RMS. En première approximation, dans le calcul de l'équation 4.14, la résistance R_H mesurée à $H_{DC} = 0$ kA/m a été gardée constante au lieu de la re-mesurer pour chaque point de polarisation. Ceci donne une bonne approximation puisque l'erreur induite devrait être inférieure à 0.5 %. Le montage global de la mesure de magnétostriction dynamique est représenté figure 4.14 (b).

Les jauges semi-conductrices auto-compensées thermiquement ont été achetées chez Kyowa, de référence KSN-2-120-E4-11.

4.2.8 Montage magnétoélectrique

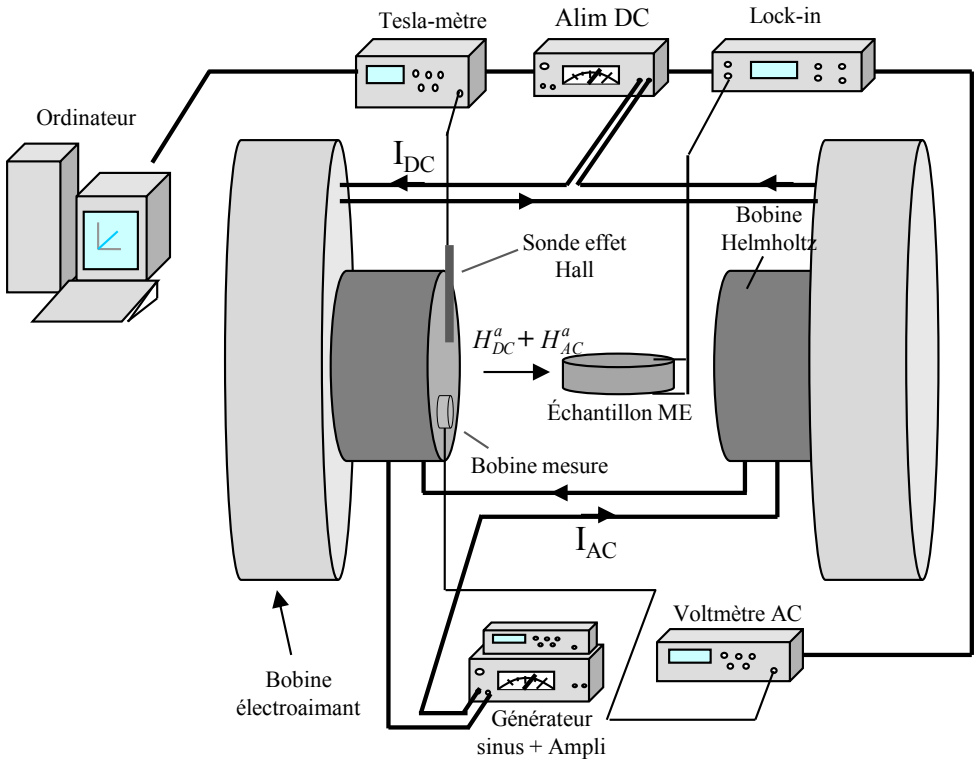


FIGURE 4.15 – Montage magnétoélectrique utilisant les bobines de Helmotz

Principe

L'effet magnétoélectrique résulte du couplage piézomagnétique/piézoélectriques entre les deux phases qui composent le composite magnétoélectrique. L'effet piézomagnétique est obtenu en superposant un champ magnétique alternatif à un champ magnétique statique. Le champ magnétique statique, qui peut atteindre 1 T, est fourni par un électroaimant. Le champ alternatif peut être fourni soit par une bobine de Helmotz dans le cas d'un champ à faible amplitude (1 mT) et faible fréquence (100 Hz), soit par un solénoïde dans le cas d'un champ à forte amplitude (100 mT) ou à fréquence élevée ($\sim$ 300 kHz). Le courant utilisé pour générer le champ magnétique alternatif est induit par un générateur de fonction couplé à un amplificateur. Nous avons vu que le coefficient magnétoélectrique est défini par le rapport du champ électrique sur le champ magnétique alternatif pour un certain champ de polarisation. Le champ DC est mesuré à l'aide d'une sonde a effet hall et le champ AC à l'aide d'une bobine de mesure par f.e.m induite. La tension magnétoélectrique est mesurée par le biais d'un lock-in synchronisé à la fréquence du courant d'excitation utilisé pour générer le champ magnétique alternatif. Le lock-in possède l'avantage d'avoir une forte impédance d'entrée de 100 MΩ (ce qui permet de travailler à basses fréquences) et de mesurer de très faibles valeurs de tensions. En revanche, sa plage de fréquence

est limitée a 120 kHz. Dans le cas des études hautes fréquences, le lock-in est donc remplacé par un oscilloscope digital avec une sonde 10 MΩ. Le montage global du système de mesure magnétoélectrique est schématisé Figure 4.15.

Utilisation

Le montage magnétoélectrique est utilisé pour caractériser l'effet magnétoélectrique de nos composites. Le courant générée par le générateur de fonction passe par un amplificateur audio (Samson SX1800) pour les courants à fortes amplitudes. Dans le cas des courants hautes fréquences, on utilise plutôt l'amplificateur de chez NF référence HSA4101. La sonde a effet hall utilisé est une sonde LakeShore450, le lock-in est un EG&G Princeton Applied Research Model 5210 et l'oscilloscope un Tecktronix MSO 2014.

Bibliographie

[1] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*, volume 46. 2001.

[2] U. Anselmi-Tamburini, G. Spinolo, F. Maglia, I. Tredici, T. B. Holland, and A. K. Mukherjee. *Field Assisted Sintering Mechanisms*, pages 159–193. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-31009-6.

[3] Z. A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi. Electric current activation of sintering : A review of the pulsed electric current sintering (pecs) process. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1) :1–19, 2011.

[4] C. Estournes. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, base documentaire : TIB186DUO.(ref. article : in56), 2006. fre.

[5] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 63(4–6) :127 – 287, 2009.

[6] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3) :763–777, 2006.

[7] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, and M. Herrmann. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering : Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7) :830–849, 2014.

[8] G. Franceschin, N. Flores Martinez, G. V. Victorio, S. Ammar, and R. Valenzuela. Sintering and reactive sintering by spark plasma sintering (sps). In Igor Shishkovsky, editor, *Sintering of Functional Materials*, chapter 06. InTech, Rijeka, 2018.

[9] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, and M. LoBue. Uniaxial anisotropy and enhanced magnetostriction of $CoFe_2O_4$ induced by reaction under uniaxial pressure with SPS. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(9) :3101 – 3105, 2017.

[10] Z. A. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi. *Sintering : Mechanisms of Convention Nanodensification and Field Assisted Processes*, chapter Electric Field and Current Effects on Sintering, pages 137–158. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-31009-6.

[11] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, and Y. Sakka. Distribution of carbon contamination in $MgAl_2O_4$ spinel occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing : I – Effect of heating rate and post-annealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017.

[12] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

[13] D. Royer and E. Dieulesaint. *Ondes Élastiques dans les Solides (Tome 1)*. Masson, 1996.

Deuxième partie

Les ferrites doux et leur utilisation dans les composites magnétoélectriques

Introduction

L'objectif de cette partie est double. Il s'agit dans un premier temps de préparer et de caractériser de manière appropriée les ferrites doux (de nickel) qui possèdent une faible anisotropie magnétique. Ceci nous permet ensuite de pouvoir analyser, comprendre et modéliser les effets physiques qui influencent le couplage magnétoélectrique dans les composites laminaires les utilisant.

Le couplage magnétoélectrique repose principalement sur le couplage magnéto-mécanique, c'est-à-dire la capacité du matériau magnétique à convertir un champ magnétique d'excitation en une déformation dynamique. Or, nous avons vu dans la Section 1.9.2 (Chapitre 1) que la déformation dynamique est habituellement approximée à la sensibilité de la déformation qui correspond à la pente de la magnétostriction quasi-statique. Dans le chapitre qui suit (Chapitre 5), nous avons effectué des mesures de magnétostriction dynamique, i.e. piézomagnétique, sur des disques de ferrite de nickel pur. Cette étude permet de montrer les limites de l'approximation qui est faite usuellement dans la littérature pour caractériser le comportement dynamique des matériaux doux (e.g. ferrite de nickel).

Ensuite, l'un des objectifs de cette thèse est de réaliser un capteur de courant alternatif en utilisant des composites ferrites/PZT. Pour cela, il est nécessaire de s'intéresser au couplage magnétoélectrique dans les tricouches. Les recherches effectuées durant la thèse de V. Morin ont permis d'établir une composition optimum du ferrite de Ni-Co-Zn pour obtenir les effets magnétoélectriques les plus importants. Nous avons donc repris la même composition dans ce travail. Le ferrite de Ni-Co-Zn est un matériau magnétique doux qui présente une faible anisotropie, et par conséquent qui possède une perméabilité élevée. Ceci a une conséquence forte sur le couplage magnétoélectrique. En effet, nous avons vu dans le Chapitre 1 que la perméabilité élevée réduit la pénétration du champ magnétique au sein du matériau (car $H_{int} = H_a/(1 + N_r\chi)$). La contribution du champ démagnétisant doit donc être considérée afin d'optimiser les effets ME dans les tricouches ferrite/PZT/ferrite. Cet aspect fait l'objet d'une étude complète dans le chapitre qui suit (Chapitre 5). De plus, lorsque les matériaux magnétiques sont associés dans les composites tricouches, le champ magnétique (champ dipolaire) produit par chacune des couches influe celui des autres, venant ainsi modifier la contribution du champ démagnétisant. Nous développons donc différentes méthodes (simulation FEM, expérimentales et analytique) pour prendre en considération cet effet.

Une fois la préparation et l'étude des ferrites doux exposée, nous nous intéressons à l'optimisation de l'effet magnétoélectrique dans les tricouches comprenant ces ferrites (Chapitre 6). Pour cela, nous étudions l'influence du champ démagnétisant et du couplage mécanique à l'interface de ces composites. Par la suite, nous examinons l'effet de la résonance électro-mécanique sur le couplage ME afin de déterminer les paramètres déterminants pour cette utilisation particulière.

Enfin, les composites tricouches NCZFO/PZT montrant les effets ME les plus importants seront mis à contribution pour des applications telles qu'un capteur de courant AC (Chapitre 6) et comme récepteur dans un système de transmission d'énergie sans-fil (Annexe F).

Chapitre 5

Préparation et caractérisation des ferrites doux

Sommaire

5.1 Introduction 108
5.2 Effet piézomagnétique dans le ferrite de nickel 108
5.2.1 Préparation des échantillons 109
5.2.2 Mesures de la magnétostriction statique 109
5.2.3 Mesures de la magnétostriction dynamique 110
5.2.4 Mesures magnétoélectriques 111
5.2.5 Mesures de la magnétostriction dynamique à la résonance 113
5.3 Fabrication et caractérisation du ferrite de Ni-Co-Zn (NCZFO) . . 113
5.3.1 Fabrication du NCZFO 113
5.3.2 Caractérisation du NCZFO 114
5.3.2.1 Densité 115
5.3.2.2 Diffraction de rayons X 115
5.3.2.3 Magnétomètre 115
5.3.2.4 Magnétostriction et sensibilité de la déformation 116
5.4 Effets démagnétisants dans les multicouches magnétiques 117
5.4.1 Effets démagnétisants pour deux couches magnétiques parallèles et espacées 117
5.4.1.1 Simulation éléments finis 118
5.4.1.2 Mesure de l'effet démagnétisant par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) 120
5.4.1.3 Mesure de l'effet démagnétisant par l'effet magnétoélectrique . 122
5.4.1.4 Modèle théorique du calcul démagnétisant pour deux couches magnétiques espacées 123
5.4.1.5 Comparaison des différentes méthodes 127
5.4.2 Effets démagnétisants pour X couches magnétiques parallèles et espacées 127
5.5 Conclusion 129
Bibliographie 132

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à trois aspects des ferrites doux. Dans un premier temps, nous rapportons une étude sur l'effet piézomagnétique dans les ferrites de nickel et notamment en utilisant une mesure de magnétostriction dynamique que nous avons développé au laboratoire. Ceci permet de caractériser de manière plus complète ces matériaux. Ensuite, nous présentons la fabrication, puis la caractérisation structurale et magnétique des ferrites de Ni-Co-Zn. Enfin, nous examinons de différentes manières les effets démagnétisants dans les stacks magnétiques, notamment en prenant en considération les interactions entre couches magnétiques espacées. Bien que l'objet principal de ces études était d'améliorer et d'optimiser le couplage magnétoélectrique, les méthodes développées dans cette partie peuvent aussi être utilisées pour d'autres applications.

5.2 Effet piézomagnétique dans le ferrite de nickel

Nous avons vu au cours du Chapitre 1 que le coefficient piézomagnétique q^{AC} est souvent défini par approximation à la sensibilité de la déformation $q^{DC} = \partial\lambda/\partial H_{DC}$. Pourtant, ces deux paramètres ne relèvent pas exactement du même phénomène. En effet, l'effet piézomagnétique, qui tient son origine de la magnétostriction dynamique, rend compte de la capacité d'un matériau à se déformer sous l'effet d'un petit champ d'excitation H_{AC}. On peut donc décrire le coefficient piézomagnétique par :

$$q^{AC} = \left(\frac{\partial\lambda_{AC}}{\partial H_{AC}}\right)_{H_{DC}} \tag{5.1}$$

$$= \left(\frac{\partial\lambda_{AC}}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial H_{AC}}\right)_{H_{DC}} \tag{5.2}$$

$$q^{AC} = \left(\frac{\partial\lambda_{AC}}{\partial M}\chi_{AC}\right)_{H_{DC}} \tag{5.3}$$

où χ_{AC} représente la susceptibilité dynamique du matériau lié au champ d'excitation H_{AC} pour un certain champ de polarisation H_{DC}. Ainsi, l'effet piézomagnétique dépend de cette susceptibilité dynamique et donc du champ d'excitation H_{AC} par extension. Si on considère une fréquence suffisamment faible, on peut assimiler cette susceptibilité à la susceptibilité réversible.

En revanche, la sensibilité de la déformation ne dépend pas de la susceptiblité AC. En effet, en repartant de sa définition, on trouve :

$$q^{DC} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial H_{DC}}\right)_{H_{DC}} \tag{5.4}$$

$$= \left(\frac{\partial\lambda}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial H_{DC}}\right)_{H_{DC}} \tag{5.5}$$

$$q^{DC} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial M}\chi_{diff}\right)_{H_{DC}} \tag{5.6}$$

où χ_{diff} représente la susceptibilité différentielle du matériau pour un certain champ de polarisation H_{DC}.

Il apparait donc que le coefficient piézomagnétique est un paramètre dynamique qui dépend du champ d'excitation H_{AC} tandis que la sensibilité de la déformation est un paramètre statique. Dans le cas des magnétoélectriques composites, c'est le coefficient piézomagnétique qui décrit le comportement mis en jeu. En effet, nous avons vu que le coefficient magnétoélectrique émane de la déformation dynamique du matériau magnétique excité par un champ d'excitation H_{AC} pour un champ de polarisation H_{DC}. On peut également rappeler que le champ de polarisation est nécessaire pour travailler dans la plage linéaire de la courbe de magnétostriction, qui est une fonction quadratique de l'aimantation autour de $H = 0$.[1,2]

Actuellement, la plupart des scientifiques qui travaillent sur les composites magnétoélectriques utilisent l'approximation qui identifie le coefficient piézomagnétique à la sensibilité de la déformation. Cette approximation peut être acceptable pour certains matériaux (notamment les matériaux doux), et sous certaines conditions (faible champ d'excitation H_{AC}). En effet, plus le matériau sera doux et aura une anisotropie faible, plus la susceptibilité dynamique sera proche de la susceptibilité différentielle et l'approximation pourra être acceptable. C'est ce que nous allons montrer dans cette section pour le ferrite de nickel pur – qui est un matériau doux – et pour lequel nous présenterons les limites de cette approximation.

5.2.1 Préparation des échantillons

Dans cette étude, nous avons utilisé un ferrite de nickel pur ($NiFe_2O_4$) qui a été fabriqué à partir de la méthode SPS. En effet, nous avons d'abord effectué le mélange d'oxydes NiO et Fe_2O_3 dans le broyeur planétaire à 400 rpm pendant 30 min puis 600 rpm pendant 1 heure. Le mélange est ensuite synthétisé pour former la phase spinelle puis fritté au Spark Plasma Sintering (SPS) à 100 MPa. La synthèse se fait à 550 °C pendant 5 min (après une montée en 3 min) puis le palier de frittage (850 °C) est atteint en 2 min puis on laisse à cette température durant 3 min avant de décroitre rapidement pour atteindre la température ambiante. Après l'étape du SPS, l'échantillon a été recuit sous air à 1000 °C pendant 1 h afin de le ré-oxyder. Nous obtenons ainsi un disque de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur d'une densité relative de 97%. Nous avons ensuite réalisé un bicouche magnétoélectrique en collant ce ferrite sur un disque PZ27 (Ferroperm) de 1 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre. La colle utilisée est une epoxy conductrice chargée à l'argent (Epotek E4110), et nous obtenons ainsi un composite magnétoélectrique de 3 mm d'épaisseur. Le piézoélectrique est polarisé selon l'épaisseur. Toutes les expériences qui suivent on été réalisées sur ce bicouche NFO/PZT.

5.2.2 Mesures de la magnétostriction statique

Dans un premier temps, nous allons caractériser notre matériau comme il se fait habituellement dans la littérature : mesure de magnétostriction statique puis calcule de sa dérivée pour obtenir la sensibilité de la déformation. Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé une jauge semi-conductrice Kyowa qui a été collée sur la surface libre du NFO. Nous avons effectué les

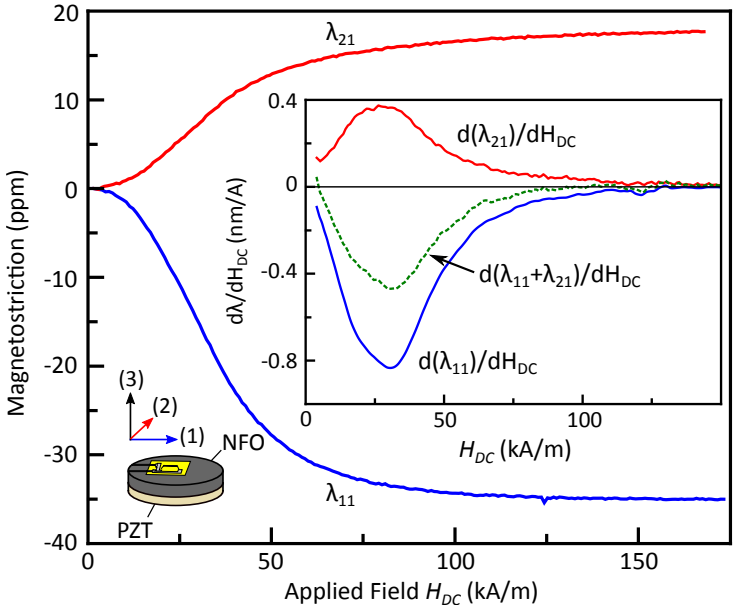


FIGURE 5.1 – Magnétostriction longitudinale (λ_{11}) et transverse (λ_{21}) du NFO. Dans l'encart est représenté la dérivée de la magnétostriciton en fonction du champ appliqué pour la direction longitudinale, transverse et la somme des deux.

mesures dans la direction longitudinal λ_{11} et transverse λ_{21} (cf. schéma Figure 5.1).

Les résultats des coefficients de magnétostriction statiques sont reproduits Figure 5.1. On retrouve un comportement isotrope du matériau avec un ratio longitudinal/transverse de 2:1 à la saturation. Dans l'encart de la Figure, nous avons représenté la dérivée de la magnétostriction q^{DC} par rapport au champ appliqué H_{DC}, ainsi que la somme des dérivées. On retrouve un comportement isotrope du matériau puisque on obtient $q_{11}^{DC} = -2q_{21}^{DC}$.[3] En effet, les valeurs obtenues pour le coefficient longitudinal, transverse et la somme des deux sont respectivement -0.83 nm/A, 0.38 nm/A et -0.45 nm/A.

5.2.3 Mesures de la magnétostriction dynamique

Nous avons ensuite caractérisé notre matériau de manière dynamique (cf. Magnétostriction Dynamique au Chapitre 4), toujours en utilisant la jauge de déformation Kyowa. Ces mesures nécessitent un champ d'excitation H_{AC} ainsi qu'un champ de polarisation H_{DC}, tous deux appliqués dans la direction (radiale) du disque de manière parallèle (q_{11}^{AC}) ou perpendiculaire (q_{21}^{AC}) à la jauge. Dans un premier temps, nous étudions la magnétostriction dynamique pour un faible champ d'excitation d'une amplitude de 0.8 kA/m (*ca.* 1 mT) et à basse fréquence (80 Hz) afin d'éviter tous phénomènes de résonance mécanique.

Les coefficients piézomagnétiques sont reproduits en fonction du champ de polarisation H_{DC} sur la Figure 5.2. On remarque que les maxima sont atteints pour des champ de polarisation équivalents au cas quasi-statique, à savoir environ 25 kA/m. Les valeurs piézomagnétiques obtenues pour la direction longitudinale, transverse et la somme des deux sont respectivement -0.81 nm/A, 0.41 nm/A et -0.38 nm/A. Si on compare ces données aux sensibilités à la déformation q^{DC}, on trouve des erreurs relatives de 2.5%, 7% et 21% respectivement.

L'erreur est plus élevée dans le cas transverse et en conséquence lorsque la somme des deux coefficients est effectuée. Néanmoins, on peut penser que notre mesure dynamique est légèrement faussée dans le cas transverse. En effet, on peut supposer que les valeurs de sensibilité de la déformation sont les limites majorantes si on se situe en dehors de la fréquence de résonance. Ainsi, obtenir un coefficient transverse piézomagnétique supérieur au cas quasi-statique est une anomalie. Ceci est probablement due à une erreur de mesure induite par le faible signal mesuré dans cette direction (µV). Ainsi, la tension induite (pick-up f.e.m) a une contribution plus importante sur le signal mesurée, ce qui conduit à une surestimation du coefficient dans cette direction. Néanmoins, il semble que pour de faibles valeurs d'excitation magnétique, la sensibilité de la déformation semble être une approximation acceptable au vu du faible écart obtenu en

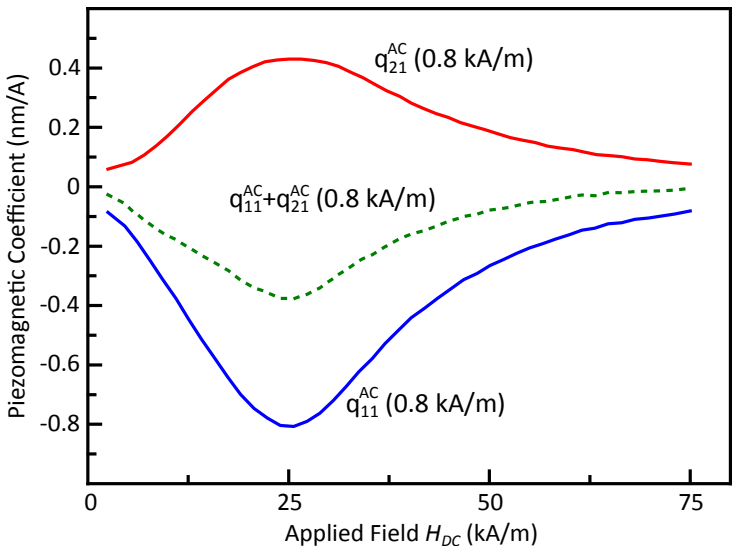


FIGURE 5.2 – Coefficients piézomagnétiques mesurées dans la direction longitudinale, transverse et la somme des deux en fonction du champ de polarisation. Le champ d'excitation AC est de 0.8 kA/m et est fixé à 80 Hz.

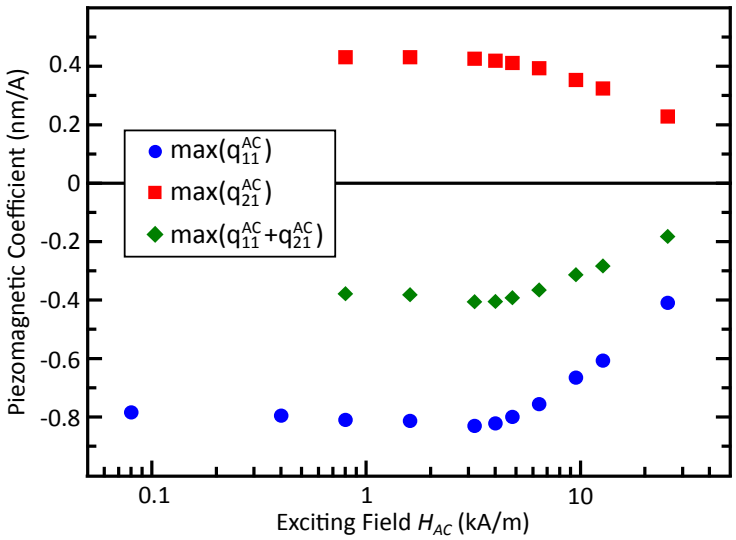


FIGURE 5.3 – Coefficients piézomagnétiques maximum (à H_{DC} optimum) mesurées dans la direction longitudinale, transverse et la somme des deux en fonction de l'amplitude du champ d'excitation H_{AC} fixé à 80 Hz.

comparaison aux valeurs dynamiques mesurées.

Néanmoins, pour caractériser entièrement l'effet dynamique, il faut pouvoir mettre en évidence l'influence de l'amplitude du champ d'excitation H_{AC} sur le coefficient piézomagnétique. Une mesure dynamique a été reproduite pour différents champs d'excitation H_{AC} : 0.08 kA/m, 0.4 kA/m, 0.8 kA/m, 1.6 kA/m, 3.2 kA/m, 4 kA/m, 4.8 kA/m, 6.4 kA/m, 9.5 kA/m, 12.7 kA/m et 25.5 kA/m. Les mesures transverses ont pu être réalisées uniquement pour des valeurs de champ supérieur ou égale à 0.8 kA/m. Les valeurs maximales obtenues dans les deux directions (longitudinale et transverse) ainsi que la somme de ces deux valeurs sont représentées Figure 5.3. On peut rappeler que la mesure dynamique s'effectue au lock-in, appareil qui ne mesure que la fréquence fondamentale et n'intègre pas les harmoniques. Sur la Figure, on remarque que les valeurs sont quasi-constantes jusqu'à 3.2 kA/m. Ceci montre que le ferrite de Nickel est très efficace en terme de déformation dynamique à faible champ d'excitation. Cet effet semble être dû à sa forte perméabilité et sa faible anisotropie qui permet une rotation de l'aimantation plus *facile* que dans le cas des matériaux semi-durs comme le ferrite de cobalt (cf. Chapitre 6).

En revanche, on remarque que l'augmentation du champ d'excitation ne permet pas d'améliorer grandement les valeurs longitudinales, qui semblent être limitées par la dérivée de la magnétostriction. Toutefois, après un léger optimum autour de 3.2 kA/m, les valeurs longitudinales et transverses décroissent rapidement par un facteur 2 à 25.5 kA/m. Ceci, comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant, est due à la non-linéarité de la courbe de magnétostriction. Lorsque le champ alternatif est trop fort, on ne se situe plus sur la plage de linéarité de la magnétostriction, et les harmoniques contribuent fortement à la réduction du signal fondamental, ce qui est observé ici.

5.2.4 Mesures magnétoélectriques

Afin de valider ces résultats, nous avons réalisé des mesures magnétoélectriques transverses (α_{31}^{exp}) sur le bicouche NFO/PZT pour différents champ d'excitation H_{AC} et en fonction du champ de polarisation H_{DC}. Le coefficient magnétoélectrique maximum (i.e. au champ de polarisation optimum) est représenté en fonction du champ d'excitation Figure 5.4 (symboles circulaires bleus). Il est ici mesuré avec un lock-in qui ne considère que la fréquence fondamentale du signal mesuré. On voit que le coefficient magnétoélectrique α_{31}^{exp} possède une valeur constante (ca. 148 mV/A) jusqu'à un champ d'excitation de 0.8 kA/m et atteint un optimum de 175 mV/A à 4 kA/m. Ensuite, la tension mesurée décroit rapidement pour atteindre 74 mV/A à 25.5 kA/m. Pour comprendre cette décroissance, nous avons calculé la distortion harmonique totale (THD_F)

à partir des tensions magnétoélectriques mesurées (à l'oscilloscope) pour chacun des champs alternatif H_{AC}. Les résultats sont représentés (en symbole diamant vert) sur la Figure 5.4. On remarque qu'à faible champ d'excitation, la distortion est quasi-nulle jusqu'à 3.2 kA/m avant d'augmenter avec l'augmentation de H_{AC}. Les mesures ME représentées Figure 5.4 ont été effectuées en utilisant le lock-in, ce qui explique la décroissance de la fréquence fondamentale mesurée. Cet effet est attribué à la non-linéarité de la courbe de magnétostriction qui est atteinte pour des valeurs de champ alternatif élevées.[1,2,4] C'est la perméabilité et la magnétostriction à saturation qui régissent la non-linéarité. Pour les matériaux doux (e.g. ferrite de nickel), la perméabilité est élevée et la magnétostriciton à saturation faible, il est donc aisé d'atteindre la plage de non-linéarité. En revanche pour des matériaux plus durs tels que le ferrite de cobalt, qui possèdent une magnétostriciton à saturation élevée (ca. 250 ppm) et une faible perméabilité, la plage de non-linéarité est atteinte pour des valeurs de champ d'excitation bien plus élevée (cf. Chapitre 6).

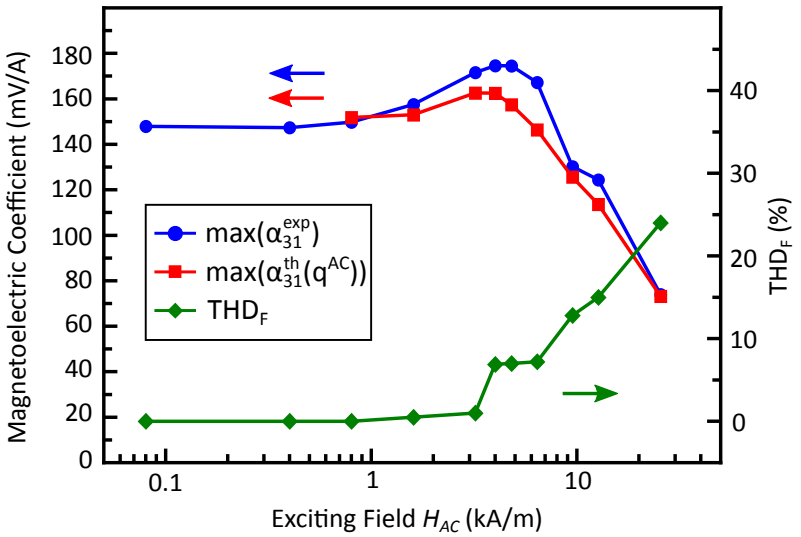


FIGURE 5.4 – Maximum du coefficient magnétoélectrique mesuré, et calculé à partir de q^{AC}, pour un bicouche NFO/PZT en fonction du champ d'excitation H_{AC} à 80 Hz. La distortion harmonique totale de la tension ME est également représentée.

Nous allons à présent comparer les résultats expérimentaux obtenus pour le coefficient magnétoélectrique et les coefficients piézomagnétiques obtenus précédemment. Pour cela, nous avons inséré ces derniers dans le modèle analytique permettant de calculer le coefficient magnétoélectrique transverse, dont on rappelle la formule :

$$\alpha_{31} = \frac{\eta(q_{11}^m + q_{21}^m)d_{31}^e}{\epsilon_{33}^T\left[(s_{11}^e + s_{21}^e) + \eta\gamma(s_{11}^m + s_{21}^m)\right] - 2(d_{31}^e)^2} \tag{5.7}$$

où η est le couplage mécanique qui est fixé à 0.28, $d_{31}^e = -170$ pC/N, $s_{11}^e = 17$ pm^2/N, $s_{21}^e = -6.6$ pm^2/N, $\epsilon_{r33} = 1800$, $s_{11}^m = 6.47$ pm^2/N, $s_{21}^m = -1.84$ pm^2/N.[5,6] La valeur du couplage mécanique a été choisie de manière à ajuster les courbes analytiques sur les courbes expérimentales. Ce coefficient reste néanmoins en adéquation avec ce qui a été présenté dans la section précédente puisque $\eta_{bicouche} < \eta_{tricouche}$. De plus, contrairement à d'autres auteurs dans la littérature,[7] nous avons gardé un coefficient de couplage équivalent dans le cas du ferrite de cobalt ($\eta \sim 0.25$ cf. Chapitre 6).

Les valeurs de coefficients magnétoélectriques obtenues à partir de ce calcul $\alpha_{31}^{th}(q^{AC})$ sont représentées Figure 5.4 (symbole carré rouge). On remarque que le comportement global des coefficients calculés est en adéquation avec celui des valeurs mesurées. Les résultats ne coïncident pas parfaitement dans la zone de l'optimum, ce qui pourrait être attribué à une légère surestimation du coefficient piézomagnétique transverse, comme indiqué précédemment, qui viendrait sous-estimer le coefficient magnétoélectrique calculé. Ceci semble être l'hypothèse la plus raisonnable qui pourrait justifier ce léger écart.

En résumé, cette étude montre que même pour les matériaux magnétiques doux, la caractérisation dynamique est la méthode la plus fiable pour décrire correctement les propriétés magnétostrictives dynamiques. En effet, les informations fournies par cette mesure, c'est-à-dire l'amplitude optimale de l'effet ME et la plage de la déformation linéaire, ne peuvent pas être récupérées à partir des courbes magnétostrictives statiques. Ces informations sont nécessaires car elles peuvent être utilisées pour évaluer les performances du matériau dans les composites ME. Néanmoins, on peut également admettre que dans la condition des faibles amplitudes du champ d'excitation et pour un matériau doux, la pente de la courbe quasi-statique est une approximation acceptable pour décrire le coefficient piézomagnétique. Nous verrons que ceci n'est pas vrai dans le cas des matériaux semi-durs tel que le ferrite de cobalt (cf. Chapitre 8). En revanche, ces résultats peuvent être comparables à ceux attendus pour le ferrite de Ni-Co-Zn, que nous utilisons dans la suite de ce chapitre.

5.2.5 Mesures de la magnétostriction dynamique à la résonance

Tout comme les matériaux piézoélectriques, les matériaux magnétostrictifs sont sensibles à la fréquence d'excitation, et particulièrement à certaines fréquences qui permettent de faire résonner le matériau grâce à son couplage magnéto-mécanique.[8] Nous avons donc tenter d'évaluer cette propriétés en utilisant notre montage de magnétostriction dynamique. Cependant, à cause de la tension de pick-up trop importante à haute fréquence comparée à la tension mesurée, nous n'avons pas pu effectuer correctement cette mesure. Nous n'avons pas eu le temps de nous pencher sur cette question pour outrepasser cette limitation et ce point pourra être traiter dans de futurs travaux.

5.3 Fabrication et caractérisation du ferrite de Ni-Co-Zn (NCZFO)

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser au ferrite de Ni-Co-Zn (NCZFO), car celui-ci présente des effets ME plus prometteurs que le ferrite de nickel pur.[9] Les ferrites substitués ont été utilisés dans cette thèse pour étudier le champ démagnétisant et le couplage mécanique dans les composites ME. Les résultats obtenus nous ont permis d'optimiser la géométrie et la fraction volumique dans les composites tricouches de façon à maximiser l'effet magnétoélectrique. Ces composites ont ainsi pu être intégrés afin de les utiliser dans des applications tel qu'un capteur de courant AC et un récepteur d'énergie sans-fil. Avant cela, nous présentons dans cette section la méthode de fabrication et la caractérisation (structurale et magnétique) de ces ferrites.

5.3.1 Fabrication du NCZFO

Précédemment,[9] il a été montré que la substitution de l'ion nickel par du zinc et du cobalt dans le ferrite de nickel permet une amélioration de l'effet magnétoélectrique. Nous avons donc repris la composition chimique optimisée pour ces effets, à savoir le $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ (NCZFO). La méthode de synthèse utilisée est la voie solide (mélange d'oxides) et nous rappelons ici sa méthode de fabrication complète.

Les masses nécessaires pour obtenir 5 g de poudre de cette composition sont :

— $m(Co_3O_4) = 0.0403$ g

— $m(ZnO) = 0.2162$ g

— $m(NiO) = 1.3517$ g

— $m(Fe_2O_3) = 3.3944$ g

Ces poudres sont introduites dans une jarre en acier inoxydable avec 5 g d'éthanol pur pour réaliser un mélange/broyage humide. On ajoute également 5 billes de 13 mm ($\sim$ 13.5 g/bille). On effectue ensuite un premier mélange à 400 rpm pendant 30 minutes, suivi immédiatement d'un broyage à 600 rpm pendant 1 heure.

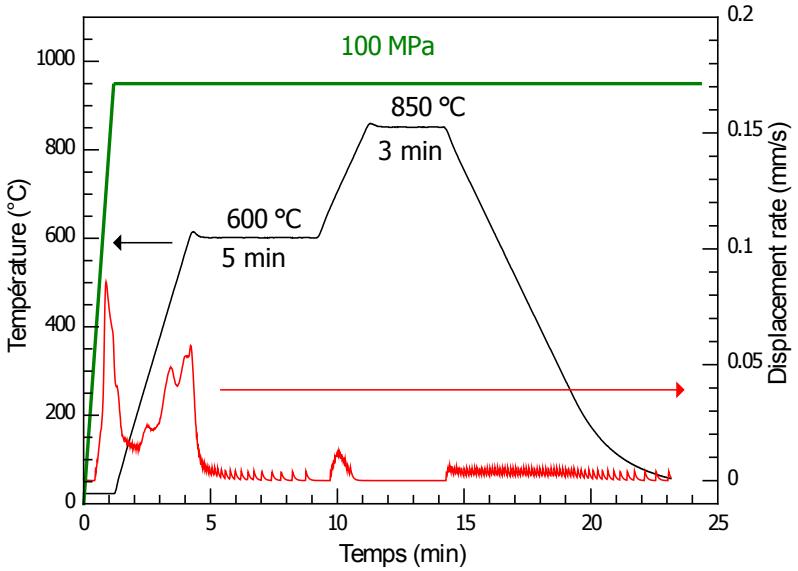


FIGURE 5.5 – Profil SPS du frittage réactif pour l'échantillon $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$.

Le résultat est une pâte humide de couleur uniforme (signe d'un mélange homogène) qui est séché à l'étuve ($\sim$ 70 °C) durant 1 heure. La poudre est ensuite récupérée de la jarre à l'aide d'une spatule puis est passée au mortier en agate afin d'éliminer les éventuels agrégats ayant pu se former au cours du séchage. En général, ce procédé nous permet d'obtenir environ 4.5 g du mélange d'oxyde de Ni-Co-Zn.

On effectue ensuite un frittage réactif au SPS pour obtenir des pastilles denses. Pour cela, le mélange est introduit dans un moule en graphite entouré de papyex. Le profil de frittage effectué au SPS est représenté Figure 5.5 et a été choisi d'après les travaux précédents.[9] On remarque trois pics majeurs du taux de déplacement (en rouge). Le premier est issu de la mise sous pression (à 100 MPa) de l'échantillon encore à température ambiante. Le second apparait au cours de la première montée en température jusqu'à 600 °C, signature de la réaction chimique permettant de former la phase spinelle. Enfin, le troisième pic apparait au cours de la montée de 600 °C à 850 °C et a pour origine le frittage du matériau permettant une densification de la pastille. En sortie de SPS, une pastille d'environ 10 mm de diamètre et 2.5 mm d'épaisseur est obtenue. Il faut alors polir mécaniquement la pastille en surface afin de s'acquitter des résidus de papyex qui restent généralement collés à l'échantillon. On obtient ainsi des échantillons de ferrite de Ni-Co-Zn de 2 mm d'épaisseur.

Afin de ré-oxyder les matériaux (qui subissent une réduction due à l'atmosphère neutre dans la chambre du SPS couplé à la présence de carbone (moule) et d'un mélange d'oxydes), les céramiques sont recuites dans un four classique à 1000 °C sous air pendant 1 heure (montée en 4 heures) puis descente lente à température ambiante.[i]

5.3.2 Caractérisation du NCZFO

Nous présentons ici les différentes caractérisations effectuées sur les disques de ferrite de Ni-Co-Zn obtenus après frittage réactif au SPS et recuit sous air. La caractérisation préalable du matériau magnétostrictif seul permet de s'assurer des bonnes propriétés du matériau qui permettent un couplage magnétoélectrique optimum. Pour cela nous devons vérifier différentes propriétés. Dans un premier temps, nous étudions les propriétés structurales : densité et phases de la structure cristalline. Ensuite, nous mettons en avant les propriétés magnétiques et magnétostrictives du ferrite doux afin de nous assurer de son efficacité en tant qu'excitateur du matériau piézoélectrique dans les composites ME.

i. Les propriétés issues de la caractérisation DRX et magnétostriction du ferrite de Ni-Co-Zn avant recuit sont présentés en Annexe E

5.3.2.1 Densité

Une forte densité permet à priori de s'assurer des propriétés mécaniques optimales du matériau, un paramètre important pour la magnétostriction et donc pour l'effet magnétoélectrique.[5] Ici, la densité a été mesurée en utilisant une balance hydrostatique (méthode de la poussée d'Archimède). Grâce au frittage SPS, on obtient une densité relative supérieure à 97 %.

5.3.2.2 Diffraction de rayons X

En générale, la présence des phases secondaires diminue les propriétés magnétostrictives des ferrites, notamment si ces phases ne sont pas magnétiques.[10,11] Pour connaitre les phases cristallines présentes au sein du matériau, il est donc nécessaire de faire une étude au diffractomètre des rayons X.

Le diffractogramme de l'échantillon NCZFO, après frittage réactif au SPS et recuit sous air, est représenté Figure 5.6. On n'observe aucune trace d'oxydes précurseurs ni de phase secondaire, preuve d'une réaction complète et donc d'une phase cristalline spinelle quasiment pure. Ce résultat valide notre protocole de fabrication et on peut donc espérer des propriétés de magnétostriction optimale pour ce matériau.

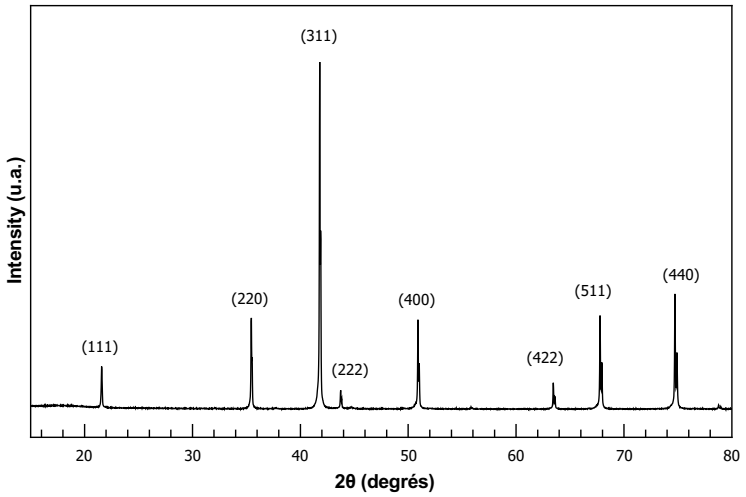


FIGURE 5.6 – Diffractogramme de l'échantillon $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$.

5.3.2.3 Magnétomètre

Les propriétés magnétiques du NCZFO sont ensuite examinées à l'aide du VSM, afin d'obtenir le cycle d'hystérésis magnétique. On peut ainsi juger de l'anisotropie (perméabilité, champ coercitif et aimantation rémanente) du matériau qui joue un rôle important dans le couplage magnétoélectique, comme on le verra dans la suite de ce chapitre.

Un disque de 0.75 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre à été caractérisé par VSM. La représentation du moment magnétique par unité de masse en fonction du champ interne (après correction démagnétisant $N_m = 0.067225$)[12] est représenté Figure 5.7 (champ radial). On remarque que le moment à saturation est d'environ 64 A.m^2/kg, ce qui est supérieur au ferrite de nickel pur ($\sim$ 50 A.m^2/kg). C'est un phénomène déjà reporté dans la littérature et qui tient son origine de la substitution de l'élément nickel par l'ion Zn, qui est non magnétique.[13]

Dans l'encart de la Figure 5.7, nous avons agrandi la courbe dans la région du champ coercitif H_c et du moment rémanent $\mathcal{M}_r$. Il apparait que la courbe est légèrement décalé de l'axe centrale, ce qui est certainement l'effet d'un artefact de mesure et d'un centrage imparfait de l'échantillon

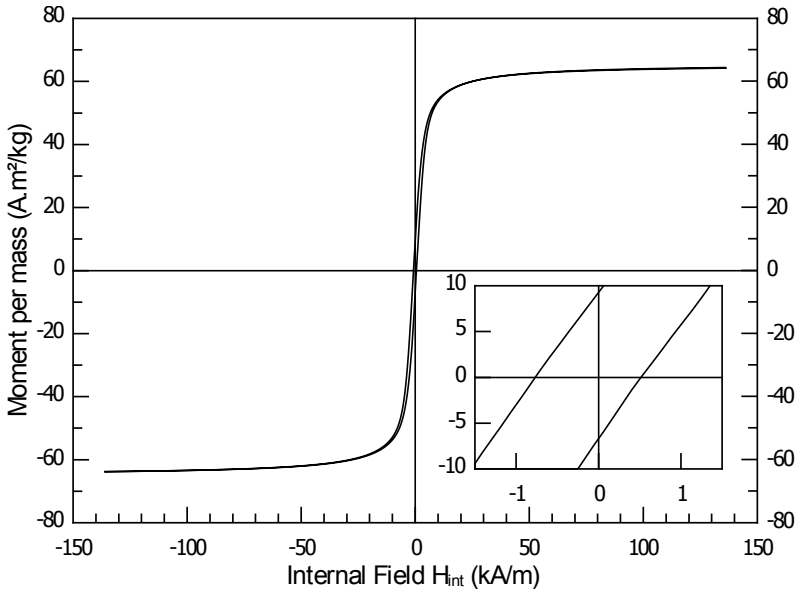


FIGURE 5.7 – Moment magnétique par unité de masse de l'échantillon $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ en fonction du champ magnétique appliqué. Dans l'encart est représenté un zoom autour de H_c et $\mathcal{M}_r$.

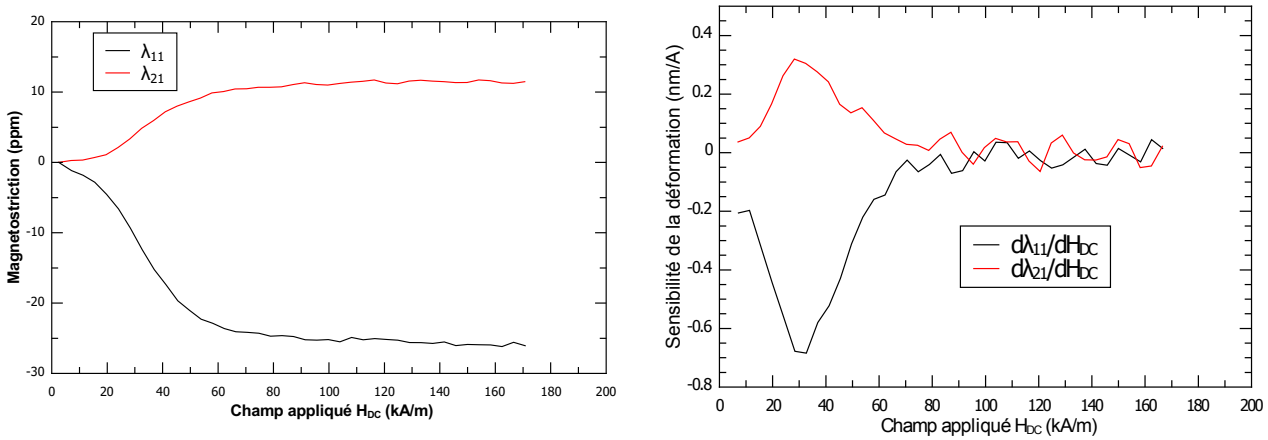
au niveau des bobines de mesures du VSM. En s'acquittant de cette erreur, on peut alors estimer un moment rémanent de 8.3 A.m^2/kg et d'un champ coercitif de 700 A/m.

En convertissant le moment magnétique par masse $\mathcal{M}_r$ en aimantation M (qui s'effectue en divisant $\mathcal{M}_r$ par la masse volumique), on peut connaître la susceptibilité différentielle magnétique du matériau. Ceci s'effectue en calculant la dérivée de l'aimantation par rapport au champ appliqué, obtenant ainsi la susceptibilité différentielle qui est ici environ de 80. Cette valeur est proche de celle rapportée pour un ferrite de même composition mais usiné sous forme de sphère ($\chi_{diff} \sim 94$).[5] Ces résultats valident la faible anisotropie du ferrite de Ni-Co-Zn et sa forte sensibilité au champ magnétique appliqué.

5.3.2.4 Magnétostriction et sensibilité de la déformation

Enfin nous caractérisons les propriétés magnétoélastiques de ce ferrite. En utilisant la méthode de la jauge de déformation, on peut obtenir la déformation quasi-statique en fonction du champ magnétique appliqué (magnétostriction). À partir de cette courbe, on peut en déduire la sensibilité de la déformation, qui rend compte de la facilité d'un matériau à se déformer en fonction du champ statique appliqué. À faible champ d'excitation, ce paramètre peut être suffisant pour décrire le comportement piézomagnétique du matériau (cf. Section 1.7). Le couplage magnétoélectrique émanent de cet effet, la caractérisation de la sensibilité de la déformation est indispensable pour pouvoir décrire et prévoir le couplage dans les composites magnétoélectriques.

La courbe de magnétostriction est représenté Figure 5.8 (a). La saturation du NCZFO dans la direction parallèle est de -25 ppm, une valeur légèrement inférieure au ferrite de nickel pur qui est d'environ -35 ppm (cf. Figure 5.1). Cet effet est attribué à la substitution du nickel par le zinc, qui est un élément non magnétique et donc diminuant l'effet magnétostrictif dans le matériau.[14,15] En revanche, cette substitution possède l'avantage d'améliorer la sensibilité au champ du matériau, ce qui lui permet d'être plus sensible aux faibles variations de champ, nécessaire pour obtenir des effets magnétoélectriques importants.[5] Pour une substitution à 0.1, il a été reporté une valeur de -24 ppm.[14] Notre valeur est légèrement supérieure à cette saturation et peut être la conséquence de la substitution par l'ion cobalt du nickel, connu pour sa magnétostriction à saturation élevée. La magnétostriction perpendiculaire montre une saturation de 11.5 ppm. À la saturation, le ratio de la magnétostriction perpendiculaire/parallèle est donc approximativement de 2:1. Ceci est significatif de l'isotropie magnétique du matériau.[3,11,16]



(a) (b)

FIGURE 5.8 – (a) Magnétostriction du $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.875}Zn_{0.125}Fe_2O_4$ en fonction du champ de polarisation H_{DC} et (b) sensibilité de la déformation de ces deux courbes.

La sensibilité de la déformation est ensuite obtenue en dérivant les courbes de magnétostriction. Les résultats sont présentés Figure 5.8 (b). On obtient ainsi une valeur maximale de dérivée de la magnétostriction parallèle et perpendiculaire de -0.67 nm/A et 0.32 nm/A, respectivement. Le rapport d'isotropie 2:1 est également maintenu pour ce paramètre.[3,11]

5.4 Effets démagnétisants dans les multicouches magnétiques

Nous avons vu dans le Chapitre 3 que des précédents travaux ont montré l'importance d'utiliser les composites laminaires en configuration tricouches afin d'améliorer le couplage mécanique (et donc l'effet ME).[5,9] En effet, ce couplage est améliorée de $\eta = 0.4$ à $\eta = 0.71$ en passant d'une géométrie bicouche (NCZFO/PZT) à tricouche (NCZFO/PZT/NCZFO).[5]

En outre, cette même étude a permis de mettre en avant l'influence du champ démagnétisant (et donc de la géométrie du matériau magnétique) sur les performances magnétoélectriques des composites à base de ferrite de nickel.[5] En effet, ces ferrites possèdent une susceptibilité élevée (~ 90) ce qui diminue la pénétration du champ magnétique à l'intérieur du matériau, puisqu'on rappelle que le champ interne peut être défini par : $H_{int} = H_a/(1 + N_m\chi)$.

Ainsi, bien que le couplage mécanique soit amélioré dans le cas des tricouches NCZFO/PZT/NCZFO, cette configuration rend la modélisation et la prédiction des effets démagnétisants plus difficile. En conséquence, prédire les effets magnétoélectriques en se basant sur les modèles de la littérature semble être difficile puisqu'ils ne considèrent pas les effets démagnétisants et les interactions entre couches.[7] Liverts[17] est un des seuls à avoir proposé un modèle permettant de considérer l'effet démagnétisant pour deux couches (pavés) magnétiques espacées d'une certaine distance. Néanmoins, ce modèle se base sur des calculs théoriques complexes et les résultats semblent difficilement extensibles pour plus de 2 couches magnétiques espacées et parallèles.

Dans cette section, nous proposons donc d'étudier l'effet démagnétisant pour deux (et plus) couches (disques) magnétiques parallèles et espacées. Nous développons ici différentes méthodes (simulation, expérimentales et théorique) permettant de décrire l'effet démagnétisant qui seront finalement comparées.

5.4.1 Effets démagnétisants pour deux couches magnétiques parallèles et espacées

Dans cette partie, nous allons particulièrement nous intéresser à l'effet du champ démagnétisant pour deux disques de ferrites parallèles. Cet effet a été étudié en utilisant différents

outils :

— la simulation élément finis (FEM) avec Ansys Maxwell (3D),

— la mesure au magnétomètre à échantillon vibrant (VSM),

— la mesure magnétoélectrique,

— le développement d'un modèle théorique analytique en se basant sur le théorème de superposition.

Dans la suite, chacune des parties sera traitée indépendamment puis nous comparerons les différentes techniques employées.

5.4.1.1 Simulation éléments finis

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'effet démagnétisant radial en utilisant un outil numérique (logiciel Ansys Maxwell 3D). Dans un premier temps, le champ démagnétisant dans un disque seul a été simulé pour s'assurer de l'exactitude de la méthode FEM. Nous avons donc calculé par cette méthode le coefficient démagnétisant d'un disque de susceptibilité égale à 99 pour différents rapport d'aspect γ = épaisseur/diamètre. La susceptibilité a été choisie pour pouvoir comparer les valeurs obtenues aux calculs analytiques de Chen qui utilise cette susceptibilité.[12] Les valeurs obtenues par la méthodes FEM et par Chen sont reportées dans la Table 5.1. L'écart relatif est également calculé et on remarque une très faible différence entre ces deux méthodes, validant ainsi la méthode FEM employé ici.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de la distance qui sépare deux disques magnétiques parallèles (ferrite de Ni-Co-Zn), de 0.75 mm d'épaisseur et 10 mm de diamètre (donc un rapport d'aspect de 0.075). Ainsi, nous avons pu calculer le coefficient démagnétisant pour différentes distances séparant ces ferrites, et ce qui est représenté sur la Figure 5.9. On remarque qu'aux extrémités, c'est-à-dire pour une distance de séparation égale à 0 ou l'infini, on retrouve les coefficients démagnétisants correspondant à un disque seul d'épaisseur 1.5 mm et 0.75 mm respectivement. On voit donc que plus les disques sont proches et plus l'effet démagnétisant est fort, mais la dépendance n'est pas linéaire. Ainsi, pour une même quantité volumique de matériau magnétique, l'effet démagnétisant est moins élevé lorsqu'on sépare ce volume en 2 parties : autrement dit, deux ferrites d'épaisseur 0.75 mm espacés auront un champ démagnétisant inférieur à un disque unique d'épaisseur 1.5 mm. Par contre, deux ferrites d'épaisseur t et espacés auront toujours un effet démagnétisant supérieur à un ferrite seul d'épaisseur t. On remarque également qu'en considérant le coefficient démagnétisant pour un disque seul et le coefficient démagnétisant pour deux disques espacés de 0.75 mm (i.e. $e = t$), on obtient une augmentation de 50 % de ce coefficient, un effet qui n'est donc pas négligeable pour les applications utilisant ce type de géométrie. Ceci confirme donc que pour les magnétoélectriques, l'utilisation d'un tricouche

TABLE 5.1 – Tableau représentant le coefficient démagnétisant magnétométrique d'un disque avec $\chi = 99$ calculé par Chen[12] et par FEM pour différents rapports d'aspect. L'écart relatif entre ces deux méthodes est également donné.

γ	N_m^{Chen}	N_m^{FEM}	Ecart relatif (%)
0.01	0.01162	0.01154	0.69
0.05	0.04886	0.04849	0.75
0.1	0.08559	0.08516	0.51
0.2	0.14059	0.14002	0.40
0.3	0.18095	0.18017	0.43
0.5	0.23764	0.23666	0.41
0.7	0.27625	0.27504	0.44
1	0.31605	0.31450	0.53

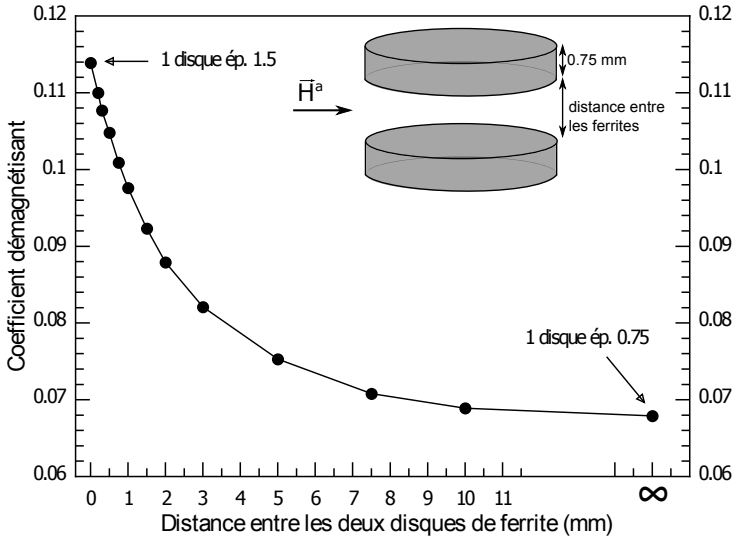


FIGURE 5.9 – Simulation FEM montrant l'influence de la distance entre 2 ferrites de même épaisseur (0.75 mm) et de même diamètre (10 mm) sur le coefficient démagnétisant radial.

permet de diminuer l'effet démagnétisant si jamais la fraction volumique FE/FM est équivalente à celle du bicouche.

Dans un second temps, nous avons simulé le coefficient démagnétisant pour deux ferrites dont l'épaisseur et l'espace les séparant sont de même longueur t. On peut également assimiler cette configuration à un tricouche magnétoélectrique avec épaisseur FE=FM, donc un ratio FE/FM de 0.5. Cette simulation a été faite pour une distance = épaisseur = t variant de 0.1 mm à 10 mm et les résultats sont présentés Figure 5.10. Ici, plus l'épaisseur et la distance séparant les ferrites sont réduites, plus le coefficient démagnétisant diminue. D'un point de vue démagnétisant, ce résultat montre que l'utilisation des couches fines serait bénéfique pour améliorer l'effet magnétoélectrique, car elles permettent une meilleure pénétration du champ magnétique.

En considérant les deux résultats que nous venons de voir il semblerait que le meilleur moyen de minimiser les effets démagnétisants soit d'avoir les couches magnétiques les plus fines possibles tout en maximisant la distance les séparant. Or, sachant que le couplage magnétoélec-

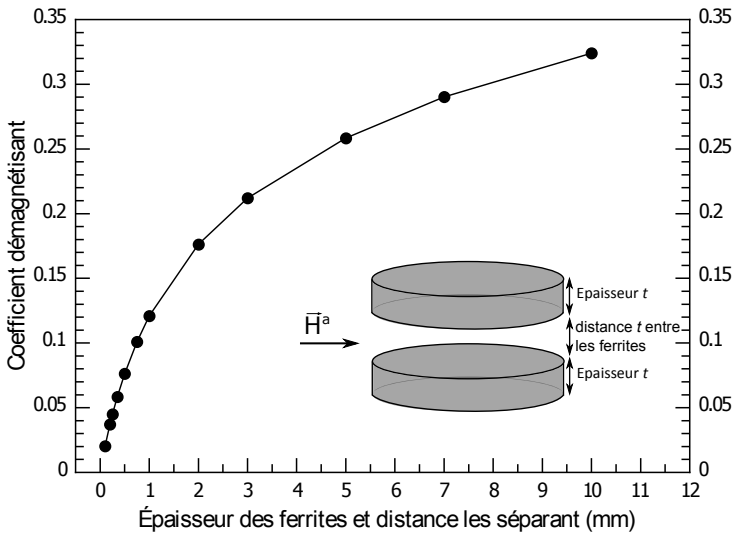


FIGURE 5.10 – Simulation FEM montrant l'influence de la distance (t) et de l'épaisseur (t) de 2 ferrites (diamètre 10 mm) sur le coefficient démagnétisant radial.

trique extrinsèque est basé sur une transmission d'énergie par effort mécanique, la réduction de l'épaisseur d'une couche de ferrite tout en augmentant l'espace les séparant, i.e. augmentant l'épaisseur du piézoélectrique, peut également diminuer le couplage mécanique entre ces couches et donc *in fine* diminuer le couplage magnétoélectrique. Ce point sera traité plus en détail dans la suite du chapitre et l'optimisation de l'effet ME dépend donc de ces deux paramètres. Voyons à présent les différentes techniques de mesures qui ont été développés au cours de cette thèse et qui permettent de mettre en évidence l'influence du champ démagnétisant sur deux couches magnétiques espacées.

5.4.1.2 Mesure de l'effet démagnétisant par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Nous présentons ici la première méthode expérimentale permettant de mesurer ces coefficients démagnétisants. Nous avons vu dans le Chapitre 1 que pour une caractérisation magnétique au VSM d'un échantillon, il est nécessaire de prendre en considération le champ démagnétisant de ce dernier pour pouvoir déterminer l'aimantation en fonction du champ interne (et non en fonction du champ appliqué). La conséquence de l'effet démagnétisant sur la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué est notable car la pente de $M(H_{app})$ sera diminuée d'autant plus que l'effet démagnétisant sera fort.

De ce fait, l'idée de cette expérience est la suivante : mesurer les courbes $M(H_{app})$ pour deux disques de ferrite de Ni-Co-Zn (rapport d'aspect 0.75/10) et pour plusieurs distances e les séparant (cf. Figure 5.11 (a)). La séparation entre les disques se fait à l'aide de disque non-magnétique en plastique.

D'un point de vue théorique et d'après les résultats montrés au paragraphe précédent, on s'attend à ce que la courbe $M(H_{app})$ pour un disque d'épaisseur t possède une pente plus élevée que la courbe d'aimantation pour 2 disques d'épaisseur t mais espacé de e. Nous avons donc représenté schématiquement les résultats attendus pour ces deux cas dans la Figure 5.11 (b). En choisissant une valeur arbitraire M_0 dans la partie linéaire des deux courbes, le champ interne devrait être le même dans les deux cas car il ne dépend que de l'aimantation ($H_{int} = M/\chi$). De ce fait, on a la relation :

$$H_{int}(M_0) = H^1_{int}(M_0) = H^2_{int}(M_0) \tag{5.8}$$

avec $H^1_{int}(M_0)$ le champ interne du disque seul à l'aimantation M_0 et $H^2_{int}(M_0)$ le champ interne des deux disques espacés possédant une aimantation M_0. En revanche, comme il apparait sur la Figure 5.11 (b), le champ appliqué (donc le champ nécessaire pour atteindre cette aimantation)

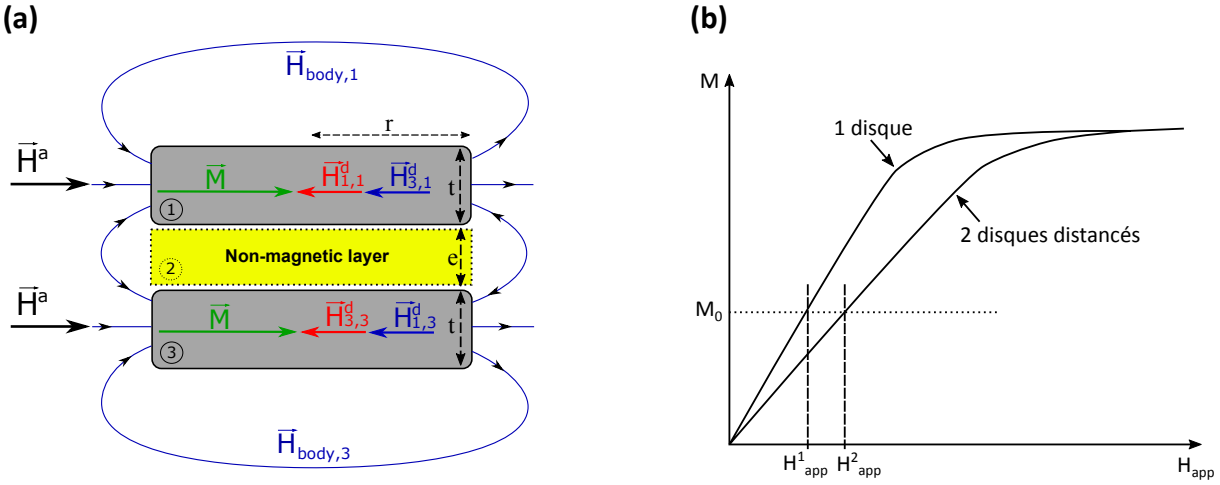


FIGURE 5.11 – (a) Schéma représentant l'expérience VSM avec les champs magnétiques induis dans une structure à deux couches magnétiques d'épaisseur t et espacées d'une distance e et (b) Courbes schématiques $M(H_{app})$ montrant l'influence du champ démagnétisant.

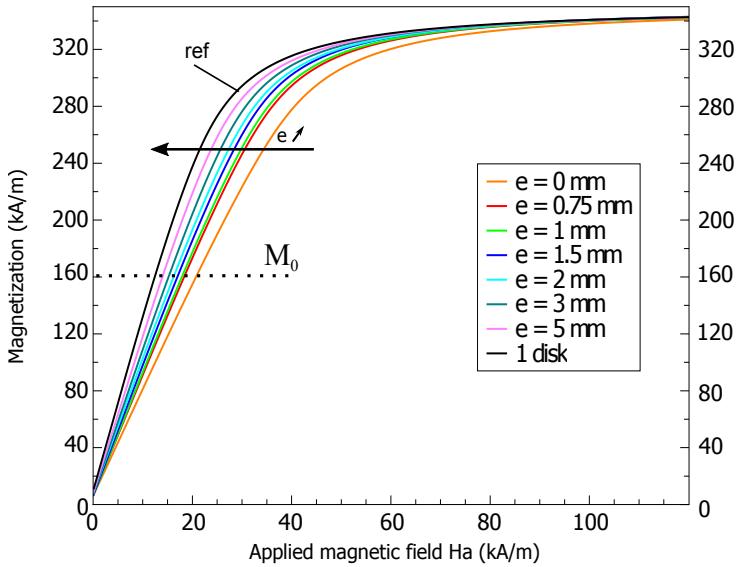


FIGURE 5.12 – Mesure de l'aimantation $M(H_{app})$ de deux disques de NCZFO de rapport d'aspect 0.75/10 et espacés d'une distance e.

ne sera pas le même pour un disque seul et pour deux disques espacés, donnant la relation :

$$H^1_{app}(M_0) < H^2_{app}(M_0) \tag{5.9}$$

De plus, le champ interne est lié au champ appliqué et au champ démagnétisant par la relation :

$$\begin{aligned} H^1_{int}(M_0) &= H^1_{app}(M_0) - M_0 \cdot N_1 \\ H^2_{int}(M_0) &= H^2_{app}(M_0) - M_0 \cdot N_2 \end{aligned} \tag{5.10}$$

avec N_1 le coefficient démagnétisant pour un disque seul et N_2 le coefficient démagnétisant pour deux disques espacés. De plus, nous savons que le coefficient démagnétisant pour un disque seul (N_1) est connu d'après les travaux de Chen [18] ou par calcul éléments finis comme nous avons vu précédemment. En combinant les équations (5.8) et (5.10), on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} H^1_{app}(M_0) - M_0 \cdot N_1 &= H^2_{app}(M_0) - M_0 \cdot N_2 \\ N_2 - N_1 &= \frac{H^2_{app}(M_0) - H^1_{app}(M_0)}{M_0} \\ N_2 &= \frac{H^2_{app}(M_0) - H^1_{app}(M_0)}{M_0} + N_1 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Dans notre cas, l'échantillon de référence sera donc un disque seul de NCZFO de rapport d'aspect 0.75/10 et son coefficient démagnétisant est pris à partir des données FEM ($N_1 = 0.0679$). L'expérience est alors réalisée pour différentes distances séparant les disques, e = 0, 0.75, 1, 1.5, 2, 3 et 5 mm. Les résultats de la courbe d'aimantation (pour une descente en champ après saturation) sont représentés Figure 5.12. Comme attendu, on obtient une courbe $M(H_{app})$ qui se rapproche d'autant plus de la courbe pour un disque seul que la distance est grande entre nos deux disques espacés. Nous avons choisis une valeur M_0 de 160 kA/m car elle se situe dans

TABLE 5.2 – Tableau représentant le coefficient démagnétisant de deux couches magnétiques espacées mesuré à l'aide du VSM.

Distance (mm)	0	0.75	1	1.5	2	3	5
Coeff. Démag. (N_2)	0.1194	0.1049	0.1019	0.0959	0.0914	0.0849	0.0769

la plage de bonne linéarité de l'aimantation. Les coefficients démagnétisants calculés à partir de l'équation (5.11) sont rapportés dans la Table 5.2. On remarque bien un coefficient démagnétisant qui diminue avec l'espace entre les disques qui augmente. Cette méthode présente l'avantage d'être une mesure *globale*, c'est-à-dire que le coefficient démagnétisant mesuré de cette manière correspond à un coefficient moyenné sur le volume magnétique total des deux disques formant un ensemble magnétique.

5.4.1.3 Mesure de l'effet démagnétisant par l'effet magnétoélectrique

Nous allons maintenant présenter une seconde méthode expérimentale qui permet de mesurer l'effet démagnétisant. Cette méthode emploie le couplage magnétoélectrique et montre donc l'un des impacts de l'effet démagnétisant sur l'effet magnétoélectrique.

On sait que le couplage ME repose sur deux champs magnétiques : un champ alternatif H_{AC} et un champ de polarisation H_{DC}. On sait également que la magnétostriction est une fonction quadratique de l'aimantation autour de $\vec{H} = 0$ et que la déformation dynamique (et donc l'effet ME) repose principalement sur la linéarité de la magnétostriction. Ainsi, plus un matériau aura un coefficient démagnétisant élevé, plus la pente de la magnétostriction sera faible et donc plus le champ de polarisation nécessaire pour atteindre le maximum de la pente sera élevé. Ainsi, on retrouve le même raisonnement dans le cas des courbes ME : plus un matériau aura un coefficient démagnétisant élevé et plus le champ de polarisation nécessaire pour atteindre le maximum de l'effet ME sera élevé. Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons mis au point une mesure magnétoélectrique composé d'un bicouche NCZFO/PVDF. [ii] Le ferrite fait 0.75 mm d'épaisseur tandis que le PVDF (fournis par Measurement Specialities) à une épaisseur de 110 µm. Le PVDF est fourni sous forme de feuillet et nous utilisons un scalpel pour découper un disque de diamètre ca. 10 mm. Le PVDF est polarisé selon la direction de l'épaisseur. Le ferrite et le PVDF sont couplés mécaniquement avec une colle epoxy conductrice, chargée à l'argent (Epotek E4110). Malheureusement, nous avons remarqué une faible adhérence de ce couplage dans le temps (après un certain nombre de cycle ME, le PVDF se décollait). Néanmoins, le PVDF est très souple et son utilisation en bicouche permet de limiter la flexion du composite.

Pour mettre en avant l'effet démagnétisant, nous avons utilisé un autre ferrite pour influencer le champ interne du ferrite contenu dans le bicouche ME. Ainsi, une série de mesures ME a été effectuée sur ce bicouche à différentes distance du ferrite seul. Le principe de la mesure est schématisé Figure 5.13 (a). Ainsi, le ferrite permettant de "*démagnétiser*" le ferrite appartenant au bicouche ME va modifier le champ de polarisation nécessaire pour atteindre le maximum

ii. Les mesures ont également été réalisées avec du PZT, mais le PVDF étant plus souple, son utilisation en bicouche permet de diminuer les effets de flexion et donc offre une mesure plus précise

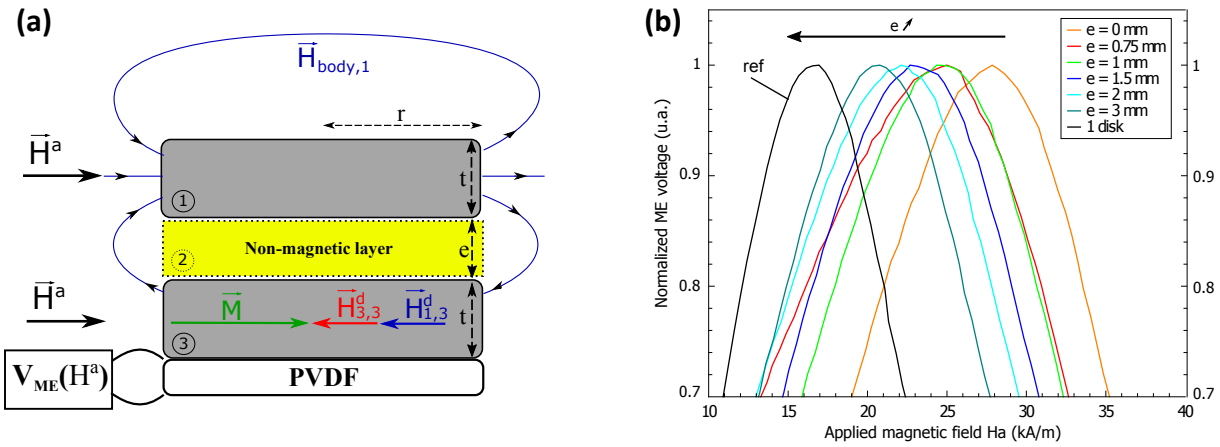


FIGURE 5.13 – (a) Schéma représentant le bicouche ME avec les champs magnétiques induis par le deuxième ferrite espacé d'une distance e et (b) Mesures normalisées en amplitude de la tension ME en fonction du champ appliqué pour différentes distances e entre les deux ferrites.

TABLE 5.3 – Tableau représentant le coefficient démagnétisant de deux couches magnétiques espacées mesuré à l'aide d'un bicouche ME NCZFO/PVDF.

Distance (mm)	0	0.75	1	1.5	2	3
Coeff. Démag. (N_2)	0.1222	0.1084	0.1054	0.0996	0.0946	0.0888

de la tension ME. Toutefois, ce maximum sera toujours atteint pour le même champ interne $H_{int}|_{max(V_{ME})}$. Théoriquement, on sait donc que :

$$H_{int}|_{max(V_{ME})} = \frac{H_{app}|_{max(V_{ME})}}{1 + N_2 \cdot \chi_{DC}} \tag{5.12}$$

avec N_2 le coefficient démagnétisant de l'ensemble magnétique. Si on prend comme référence la mesure ME pour le bicouche ME seul (sans ferrite additionnel), on peut connaitre le champ interne pour lequel la tension ME est maximale. Ensuite, on retrouve le coefficient démagnétisant N_2 en fonction de l'espace entre les deux ferrites en utilisant l'équation (5.12) :

$$N_2 = \frac{H_{app}|_{max(V_{ME})} - H_{int}|_{max(V_{ME})}}{H_{int}|_{max(V_{ME})} \cdot \chi_{DC}} \tag{5.13}$$

avec χ_{DC} qui vaut 94. Nous avons prise cette valeur qui avait été rapportée pour le cas d'un échantillon de même composition sous forme de sphère. [5]

La distance séparant les deux ferrites varie de e = 0, 0.75, 1, 1.5, 2 et 3 mm. Les résultats de la tension ME (maximum ME normalisé à 1) mesurée aux bornes du PVDF sont représentés Figure 5.13 (b). Comme attendus, le champ de polarisation nécessaire pour atteindre le maximum ME diminue avec l'augmentation de la distance entre les ferrites. Les coefficients démagnétisants calculés à partir de l'équation (5.13) sont rapportés dans la Table 5.3. On remarque que le coefficient démagnétisant diminue avec l'espace entre les disques qui augmente. Néanmoins, cette technique présente un inconvénient si on la compare à celle du magnétomètre, le PVDF étant collé uniquement à la surface extérieur du ferrite, cette méthode est une mesure plus localisée du champ démagnétisant (sur la surface collée du ferrite et non sur le volume complet). Ainsi, les résultats de cette méthode risque d'être légèrement en décalage avec les deux méthodes précédemment exposées.

5.4.1.4 Modèle théorique du calcul démagnétisant pour deux couches magnétiques espacées

Dans la suite, nous nous intéressons à une nouvelle méthode analytique permettant de connaître l'effet du champ d'interaction entre deux corps magnétiques espacées. Au cours du Chapitre 1, nous avons présenté les travaux réalisés par Liverts sur le calcul théorique du coefficient démagnétisant pour deux pavés magnétiques parallèles, espacés de e et d'épaisseur t, et qui utilisait la théorie des perturbations dans l'équation de l'intégrale magnétostatique. [17] Au cours de cette thèse, nous avons développé une nouvelle méthode de calcul du coefficient démagnétisant pour des multicouches magnétiques espacés. La méthode est basée sur le principe de superposition en 2 dimensions, ce qui simplifie grandement son calcul, qui est présenté ici.

Considérons dans un premier temps deux ferrites (disques) d'épaisseur t et espacés d'une distance e tels que représentés Figure 5.14 (a). L'aimantation dans les deux ferrites est supposée être de même amplitude, homogène et orientée dans la même direction sous l'effet d'un champ magnétique appliqué radialement. Cette structure peut donc être divisée en trois couches dont deux magnétique (la 1 et la 3) et une non-magnétique (la 2). Nous avons vu que chaque corps magnétique produit son propre champ magnétique aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de ce corps, que l'on appelle champ dipolaire H^d. Lorsque le champ est appliqué radialement, ce champ d'interaction vient jouer le rôle de champ démagnétisant dans les corps voisins. Ainsi, la

couche n° 1 produit un champ magnétique à l'intérieur d'elle même, dit champ démagnétisant et noté $\overrightarrow{H^d_{1,1}}$. De façon générale, on notera $\overrightarrow{H^d_{x,y}}$ le champ démagnétisant dans le corps y (en moyenne) induit par le corps x. Elle produit également un champ à l'extérieur de son corps, et qui vient ajouter un champ démagnétisant à l'intérieur du corps 3 qui est magnétique et que l'on note $\overrightarrow{H^d_{1,3}}$. De la même manière, le corps n° 3 génèrera son propre champ démagnétisant $\overrightarrow{H^d_{3,3}}$ et son champ extérieur viendra ajouter un champ démagnétisant dans le corps 1, noté $\overrightarrow{H^d_{3,1}}$. Ces champs sont représentés dans la Figure 5.14 (a).

Ainsi, si on émet l'hypothèse que l'aimantation est homogène dans la couche magnétique, la couche 1 aura comme champ démagnétisant total $\overrightarrow{H^d_1}$:

$$\overrightarrow{H^d_1} = \overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{3,1}} \tag{5.14}$$

tandis que la couche 3 aura comme champ démagnétisant total $\overrightarrow{H^d_3}$:

$$\overrightarrow{H^d_3} = \overrightarrow{H^d_{3,3}} + \overrightarrow{H^d_{1,3}} \tag{5.15}$$

Comme les couches 1 et 3 sont de mêmes dimensions (même épaisseur et même rayon), on peut dire que le champ démagnétisant produit par son propre corps est le même, autrement dit :

$$\overrightarrow{H^d_{1,1}} = \overrightarrow{H^d_{3,3}} \tag{5.16}$$

De la même manière et par symétrie du problème, on peut également dire que le champ démagnétisant induit par l'autre corps est équivalent, donc :

$$\overrightarrow{H^d_{1,3}} = \overrightarrow{H^d_{3,1}} \tag{5.17}$$

D'après les équations (5.14) et (5.15), le champ démagnétisant total dans la couche 1 et dans la couche 3 est donc égal :

$$\overrightarrow{H^d_1} = \overrightarrow{H^d_3} \tag{5.18}$$

Si on considère maintenant la structure (1)(2)(3) (Figure 5.14 (a)) comme un unique échantillon, le champ démagnétisant moyen volumique pour deux couches magnétiques espacées $\langle\overrightarrow{H^d_{2\,couches}}\rangle$ peut donc être exprimé par :

$$2t \cdot \langle\overrightarrow{H^d_{2\,couches}}\rangle = t \cdot H^d_1 + t \cdot H^d_3 \tag{5.19}$$

$$\langle\overrightarrow{H^d_{2\,couches}}\rangle = H^d_1 = H^d_3 \tag{5.20}$$

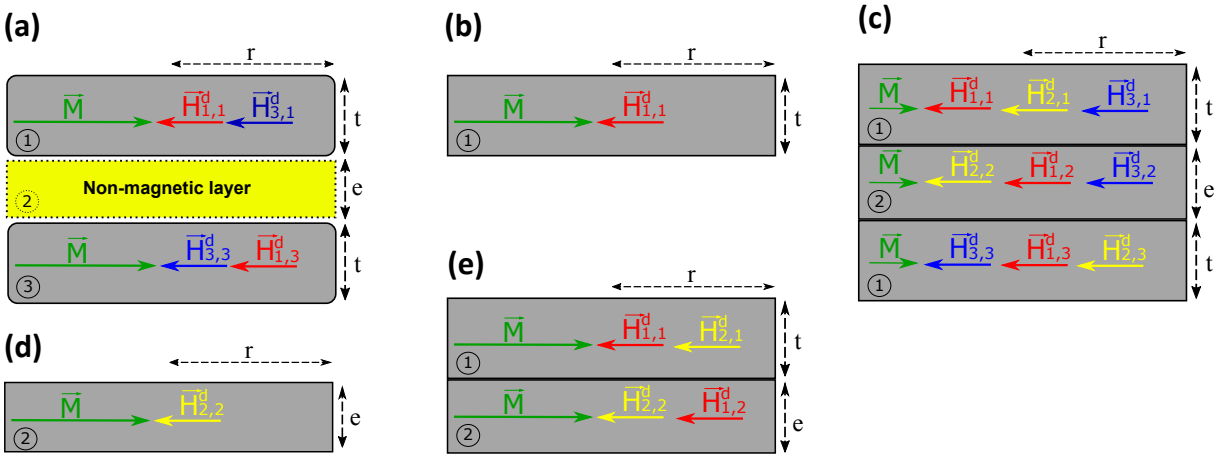


FIGURE 5.14 – Champs magnétiques dipolaires induis dans (a) deux couches magnétiques d'épaisseur t et espacé de e, (b) une couche d'épaisseur t, (c) une couche d'épaisseur $2t + e$, (d) d'une couche d'épaisseur e et (e) d'une couche d'épaisseur $t + e$.

Ainsi, le coefficient démagnétisant global pour deux disques parallèles que l'on notera N_m peut être défini par :

$$\langle \overrightarrow{H^d_{2\,couches}} \rangle = \overrightarrow{H^d_1} = \overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{3,1}} = -N_m \cdot \vec{M} \tag{5.21}$$

Or, $\overrightarrow{H^d_{1,1}}$ correspond au champ démagnétisant induit par son propre corps (cf. Figure 5.14 (b)). On peut donc l'exprimer par :

$$\overrightarrow{H^d_{1,1}} = -N_{t,2r} \cdot \vec{M} \tag{5.22}$$

où $N_{t,2r}$ correspond au coefficient démagnétisant pour un disque de rapport d'aspect t/2r qui peut facilement être calculé par la méthode des éléments finis ou retrouvé d'après les tables de Chen.[12] En revanche, la détermination du champ $\overrightarrow{H^d_{3,1}}$ n'est pas aussi directe. En effet, à notre connaissance, il n'existe à ce jour aucune étude permettant de calculer simplement cet effet et c'est ce que nous allons essayer de faire dans la suite.

Considérons à présent un disque seul d'épaisseur $2t + e$ et de rayon r tel que montré sur la Figure 5.14 (c). Le théorème de superposition des champs permet de décomposer cet élément magnétique en trois corps 1, 2 et 3 avec pour épaisseur respective t, e et t. De la même manière que précédemment, chaque couche aura respectivement un champ dipolaire $\overrightarrow{H^d_1}$, $\overrightarrow{H^d_2}$ et $\overrightarrow{H^d_3}$. Ces champs peuvent donc être exprimés par la somme des champs démagnétisants s'appliquant sur leur corps, à savoir :

$$\overrightarrow{H^d_1} = \overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{2,1}} + \overrightarrow{H^d_{3,1}} \tag{5.23}$$
$$\overrightarrow{H^d_2} = \overrightarrow{H^d_{2,2}} + \overrightarrow{H^d_{1,2}} + \overrightarrow{H^d_{3,2}} \tag{5.24}$$
$$\overrightarrow{H^d_3} = \overrightarrow{H^d_{3,3}} + \overrightarrow{H^d_{1,3}} + \overrightarrow{H^d_{2,3}} \tag{5.25}$$

Le rapport d'aspect de la couche 1 et 3 étant égal, on peut par symétrie considérer les égalités suivantes :

$$\overrightarrow{H^d_{3,2}} = \overrightarrow{H^d_{1,2}} \tag{5.26}$$
$$\overrightarrow{H^d_{2,1}} = \overrightarrow{H^d_{2,3}} \tag{5.27}$$
$$\overrightarrow{H^d_{1,3}} = \overrightarrow{H^d_{3,1}} \tag{5.28}$$

De plus, on peut également considérer le champ démagnétisant propre des corps 1 et 3 égal car ils ont le même rapport d'aspect $t/2r$:

$$\overrightarrow{H^d_{1,1}} = \overrightarrow{H^d_{3,3}} \tag{5.29}$$

Compte tenu de ces égalités, les équations (5.23), (5.24) et (5.25) peuvent être réécrite :

$$\overrightarrow{H^d_1} = \overrightarrow{H^d_3} = \overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{2,1}} + \overrightarrow{H^d_{3,1}} \tag{5.30}$$
$$\overrightarrow{H^d_2} = \overrightarrow{H^d_{2,2}} + 2 \cdot \overrightarrow{H^d_{1,2}} \tag{5.31}$$

En moyennant le champ dipolaire dans la structure représentée Figure 5.14 (c) d'épaisseur $2t + e$, on peut alors noter :

$$\langle \overrightarrow{H^d_{123}} \rangle \cdot (2t + e) = \overrightarrow{H^d_1} \cdot t + \overrightarrow{H^d_2} \cdot e + \overrightarrow{H^d_3} \cdot t \tag{5.32}$$
$$\langle \overrightarrow{H^d_{123}} \rangle = \frac{t}{2t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_1} + \frac{e}{2t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_2} + \frac{t}{2t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_3} \tag{5.33}$$
$$\langle \overrightarrow{H^d_{123}} \rangle = \frac{2t}{2t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_1} + \frac{e}{2t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_2} \tag{5.34}$$
$$\langle \overrightarrow{H^d_{123}} \rangle = \frac{2t}{2t+e} \cdot (\overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{2,1}} + \overrightarrow{H^d_{3,1}}) + \frac{e}{2t+e} \cdot (\overrightarrow{H^d_{2,2}} + 2 \cdot \overrightarrow{H^d_{1,2}}) \tag{5.35}$$

Et on peut également exprimer ce champ démagnétisant en fonction d'un coefficient démagnétisant d'un disque seul de rapport d'aspect (2t+e)/2r et de l'aimantation :

$$\langle \overrightarrow{H^d_{123}} \rangle = -N_{2t+e,2r} \cdot \overrightarrow{M} \tag{5.36}$$

On peut aussi exprimer $\overrightarrow{H^d_{1,1}}$ et $\overrightarrow{H^d_{2,2}}$ de la même manière (cf. Figure 5.14 (b) et (d)) :

$$\overrightarrow{H^d_{1,1}} = -N_{t,2r} \cdot \vec{M} \tag{5.37}$$

$$\overrightarrow{H^d_{2,2}} = -N_{e,2r} \cdot \vec{M} \tag{5.38}$$

Rappelons ici que nous cherchons à déterminer $\overrightarrow{H^d_{3,1}}$ pour résoudre l'équation (5.21). Celui-ci apparaît effectivement dans l'expression de $\langle \overrightarrow{H^d_{123}} \rangle$ mais il reste à déterminer $\overrightarrow{H^d_{2,1}}$ et $\overrightarrow{H^d_{1,2}}$. Pour cela, on peut à présent considérer un disque d'épaisseur $t+e$ tel quel représenté Figure 5.14 (e). De la même manière que précédemment, son champ dipolaire moyen peut être exprimé par :

$$\langle \overrightarrow{H^d_{12}} \rangle \cdot (t+e) = \overrightarrow{H^d_1} \cdot t + \overrightarrow{H^d_2} \cdot e \tag{5.39}$$

$$\langle \overrightarrow{H^d_{12}} \rangle = \frac{t}{t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_1} + \frac{e}{t+e} \cdot \overrightarrow{H^d_2} \tag{5.40}$$

$$\langle \overrightarrow{H^d_{12}} \rangle = \frac{t}{t+e} \cdot (\overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{2,1}}) + \frac{e}{t+e} \cdot (\overrightarrow{H^d_{2,2}} + \cdot \overrightarrow{H^d_{1,2}}) \tag{5.41}$$

Et on peut également exprimer ce champ démagnétisant en fonction d'un coefficient démagnétisant d'un disque seul de rapport d'aspect (t+e)/2r et de l'aimantation :

$$\langle \overrightarrow{H^d_{12}} \rangle = -N_{t+e,2r} \cdot \vec{M} \tag{5.42}$$

En combinant les équations (5.35), (5.36),(5.37), (5.38), (5.41), (5.42) et en les injectant dans l'équation (5.21), on peut alors écrire :

$$\overrightarrow{H^d_{1,1}} + \overrightarrow{H^d_{3,1}} = -N_m \cdot \vec{M} \tag{5.43}$$

$$-\left(N_{t,2r} + \frac{e}{2t} \cdot N_{e,2r} - \frac{e+t}{t} \cdot N_{e+t,2r} + \frac{e+2t}{2t} \cdot N_{e+2t,2r} \right) \cdot \vec{M} = -N_m \cdot \vec{M} \tag{5.44}$$

et ainsi obtenir le coefficient démagnétisant N_m pour 2 disques d'épaisseur t et espacés de e et de rayon r :

$$N_m = N_{t,2r} + \frac{e}{2t} \cdot N_{e,2r} - \frac{e+t}{t} \cdot N_{e+t,2r} + \frac{e+2t}{2t} \cdot N_{e+2t,2r} \tag{5.45}$$

avec $N_{x,y}$ le coefficient démagnétisant pour 1 disque de rapport d'aspect x/y. Cette expression est la même que celle rapportée par Liverts pour deux pavés parallèles, ce qui valide notre méthode.[17]

À partir de cette formule, et connaissant les coefficients démagnétisants d'un disque seul pour différents rapports d'aspect, nous avons été capable de calculer numériquement les coefficients démagnétisants pour deux disques de ferrite de Ni-Co-Zn de rapport d'aspect 0.75/10 et espacés d'une distance e. Les résultats sont rapportés Table 5.4.

TABLE 5.4 – Tableau représentant le coefficient démagnétisant de deux couches magnétiques espacées calculé de manière analytique.

Distance (mm)	0	0.75	1	1.5	2	3	5
Coeff. Démag. (N_2)	0.115	0.0987	0.0953	0.09	0.0862	0.0809	0.0752

5.4.1.5 Comparaison des différentes méthodes

Les résultats de chacune des techniques présentées dans cette section, à savoir la simulation par FEM (N_{sim}), expérimental par VSM (N_{VSM}), expérimental par bicouche ME (N_{ME}), et théoriquement (N_{th}), ont ensuite été comparés et reportés Figure 5.15. On remarque que les résultats de simulation et les résultats obtenus par la méthode analytique sont très proches avec un écart relatif maximum de 2.5 %, validant ainsi notre équation théorique. Concernant les méthodes expérimentales, on remarque que la méthode VSM offre des résultats plus proches des valeurs de simulation, car c'est une méthode qui moyenne le champ démagnétisant sur l'ensemble de la structure (donc ce que nous simulons par éléments finis) alors que la méthode ME va elle plutôt rendre compte de la désaimantation à la surface extérieur du ferrite collé au PVDF. Quoi qu'il en soit, cette étude montre que le coefficient démagnétisant pour deux couches magnétiques parallèles et espacées doit être pris en considération de manière précise dans les modèles de multicouches magnétiques car l'effet démagnétisant n'est pas comparable à celui d'un disque seul.

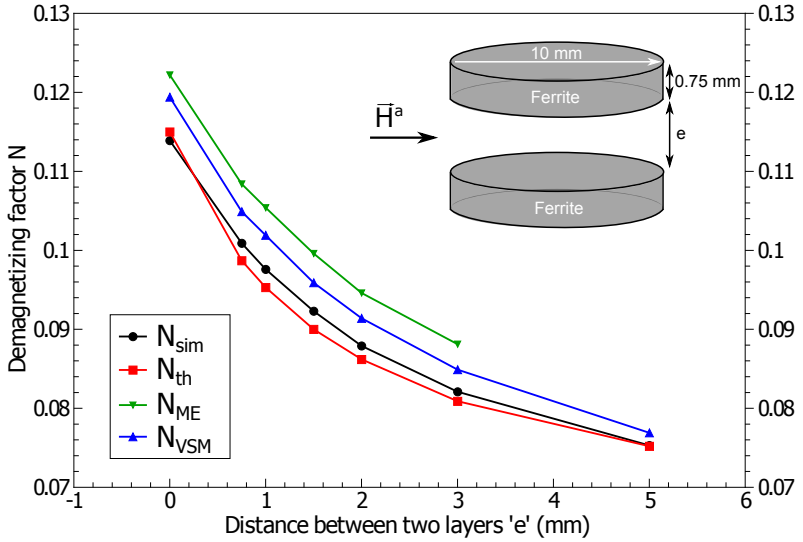


FIGURE 5.15 – Influence de la distance e séparant deux ferrites de NCZFO sur le coefficient démagnétisant en fonction de la technique utilisée : simulation FEM (N_{sim}), théorique (N_{th}), expérience ME (N_{ME}) et expérience VSM (N_{VSM}).

5.4.2 Effets démagnétisants pour X couches magnétiques parallèles et espacées

L'avantage de notre méthode analytique est qu'elle peut facilement s'étendre à un grand nombre de couches identiques configurées parallèlement. En effet, considérons à présent un stack de n couches avec X couches magnétiques alternées et $X-1$ couches non magnétiques, c'est-à-dire avec une couche magnétique aux extrémités du stack donc avec $n/2$ impair et $n/2-1$ pair (cf. Figure 5.16). Ainsi, on peut noter p n'importe qu'elle couche magnétique (qui sera un nombre impair entre 1 et n). Le coefficient démagnétisant d'une couche p sera alors noté $N^p_{t,2r}$ et prendra en considération son propre coefficient démagnétisant (i.e. $N_{t,2r}$), plus la contribution du champ dipolaire de toutes les autres couches magnétiques que l'on notera $\mathbb{N}_{t,z,2r}$; où z correspond à la distance qui sépare la couche magnétique qui interagit avec la couche étudiée p. Ainsi, z prend donc les valeurs successives e, $2e+t$, $3e+2t$,..., $(\frac{n-p}{2})e+(\frac{n-p}{2}-1)t$ pour toutes les couches au dessus de la couche p étudiée, puis e, $2e+t$, $3e+2t$,..., $(\frac{p-1}{2})e+(\frac{p-1}{2}-1)t$ pour toutes les couches en dessous.

De cette manière, le coefficient démagnétisant total de la couche p sera simplement la somme

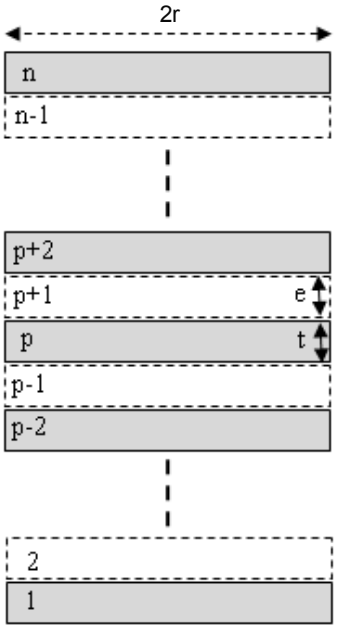


FIGURE 5.16 – Schéma représentant un stack de n couches dont les couches impaires p sont d'épaisseur t et espacé de e.

de toutes ces contributions :

$$N^{p}_{t,2r} = \sum_{k=1}^{\frac{p-1}{2}} \mathbb{N}_{t,(ke+(k-1)t),2r} + \sum_{k=1}^{\frac{n-p}{2}} \mathbb{N}_{t,(ke+(k-1)t),2r} + N_{t,2r} \tag{5.46}$$

Dans le cas de 2 couches magnétiques espacées, l'expression $\mathbb{N}_{t,e,2r}$ peut être exprimée par :

$$\mathbb{N}_{t,e,2r} = \frac{e}{2t} \cdot N_{e,2r} - \frac{e+t}{t} \cdot N_{e+t,2r} + \frac{e+2t}{2t} \cdot N_{e+2t,2r} \tag{5.47}$$

En remplaçant e par $ke+(k-1)t$ dans cette expression, on peut alors développer l'équation (5.46) de telle sorte que :

$$\begin{aligned} N^{p}_{t,2r} = & \sum_{k=1}^{\frac{p-1}{2}} \left[\frac{ke+(k-1)t}{2t} \cdot N_{ke+(k-1)t,2r} - \frac{k(e+t)}{2t} \cdot N_{k(e+t),2r} + \frac{ke+(k+1)t}{2t} \cdot N_{ke+(k+1)t,2r} \right] \\ & + \sum_{k=1}^{\frac{n-p}{2}} \left[\frac{ke+(k-1)t}{2t} \cdot N_{ke+(k-1)t,2r} - \frac{k(e+t)}{2t} \cdot N_{k(e+t),2r} + \frac{ke+(k+1)t}{2t} \cdot N_{ke+(k+1)t,2r} \right] \\ & + N_{t,2r} \end{aligned} \tag{5.48}$$

où $N_{x,y}$ représente le coefficient démagnétisant d'un disque de rapport d'aspect x/y. Le coefficient démagnétisant global du stack est alors la somme des coefficients démagnétisants des X couches magnétiques divisée par le nombre de couches magnétiques $X = (n+1)/2$, autrement dit :

$$\langle N_{stack} \rangle = \frac{1}{(n+1)/2} \sum_{k=0}^{\frac{n-1}{2}} N^{2k+1}_{t,2r} \tag{5.49}$$

Pour étudier l'effet démagnétisant sur un grand nombre de couches, nous avons calculé à partir de cette équation le coefficient démagnétisant d'un stack magnétoélectrique pour différentes fractions volumiques V_p/V_f où V_p et V_f désigne le volume du piézoélectrique et du ferrite, respectivement. Le stack magnétoélectrique étudié théoriquement est constitué de disques de diamètres

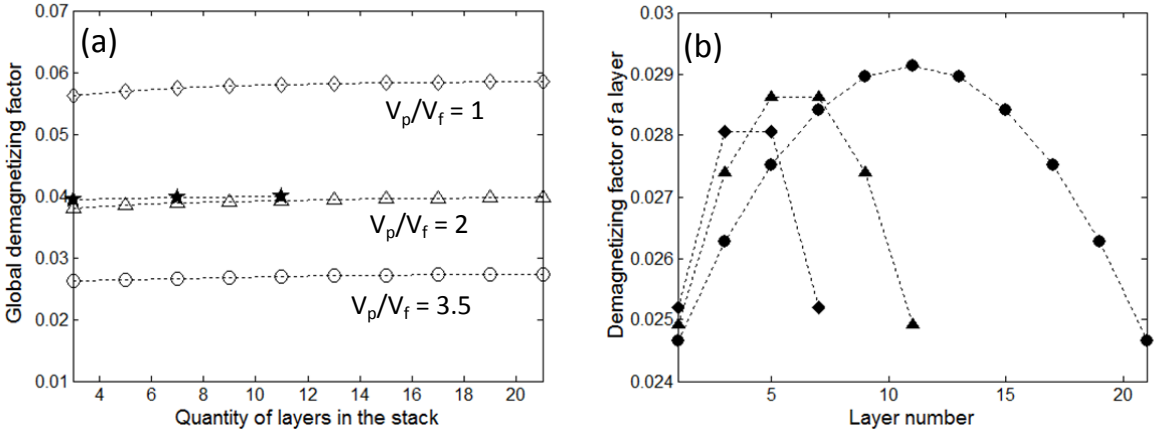


FIGURE 5.17 – (a) Influence du nombre de couches dans le stack sur le coefficient démagnétisant global du stack et (b) coefficient démagnétisant d'une couche en fonction du nombre totale de couches dans le stack pour $\gamma = 3.5$.

10 mm et d'épaisseur totale de 1.5 mm. En fonction de la fraction volumique, l'épaisseur d'une couche piézoélectrique e et d'une couche de ferrite d'épaisseur t varie donc. Les résultats des calculs pour un stack de 3 à 21 couches sont tracés Figure 5.17 (a) pour les fractions volumiques $V_p/V_f = 1$, 2 et 3.5 (symbole vide). On remarque que quelques soit la fraction volumique, le coefficient démagnétisant global du stack est quasiment constant avec l'augmentation du nombre de couches magnétiques. À titre de comparaison, nous avons simulé par FEM les résultats pour un stack allant jusqu'à 11 couches pour une fraction volumique de 2 et les résultats sont représentés en symbole étoile pleine. On remarque que les résultats concordent bien avec la théorie. On peut donc affirmer que d'un point de vue démagnétisant, augmenter le nombre de couches n'améliore pas la capacité du champ à pénétrer dans le matériau. Par contre, il améliore certainement le couplage mécanique entre les deux phases.

Afin de caractériser entièrement le stack, nous avons également représenté le coefficient démagnétisant de chaque couche magnétique p en fonction du nombre de couches totales dans le stack (cf. Figure 5.17 (b)). Logiquement, les couches se trouvant au centre du stack sont plus démagnétisés que celles aux bords car la distance les séparants des couches les plus éloignées est moins grande que pour les couches aux extrémités.

Nous avons donc étudié l'influence que peut avoir une couche magnétique sur une autre en fonction de l'espace qui les séparait. Nous avons également mis en évidence l'influence du coefficient démagnétisant sur le champ de polarisation H_{DC} nécessaire pour obtenir le maximum du coefficient magnétoélectrique. Enfin, nous avons montré que d'un point de vue purement démagnétisant et à épaisseur total constante, deux couches magnétiques ne sont pas moins efficaces qu'un stack magnétique de X couches. Tous ces résultats vont nous permettre d'optimiser l'effet ME, ce que nous faisons dans le chapitre suivante.

5.5 Conclusion

Nous avons ici présenté la fabrication et caractérisation des ferrites doux qui ont été utilisés dans cette thèse. Dans un premier temps, nous avons montré que la sensibilité de la déformation pouvait être une approximation correcte de l'effet piézomagnétique pour ces matériaux. Toutefois, il faut pour cela que le champ d'excitation reste faible (< 0.8 kA/m). Nous avons ensuite caractérisé de manière structurale (densité et DRX) puis magnétique (VSM et magnétostriction) les ferrite de Ni-Co-Zn, qui sont les matériaux prometteurs dans les applications magnétoélectriques. Ces ferrites ont ensuite été utilisés pour étudier l'effet démagnétisant dans le cas de multicouche magnétique et qui tient compte de l'interaction entre couche. Cette étude emploie

trois méthodes différentes (numérique, expérimentales et analytique) afin de valider les résultats. Le modèle analytique qui a été établi présente l'avantage d'être simple et de pouvoir s'étendre à un grand nombre de couches magnétiques.

Ce modèle fait l'objet d'une partie de notre étude qui a donné lieu à une publication scientifique :

V. Loyau, A. Aubert, M. LoBue, F. Mazaleyrat, *Analytical modeling of demagnetizing effect in magnetoelectric ferrite/PZT/ferrite trilayers taking into account a mechanical coupling* J. Magn. Magn. Mater. **426**, 530–539 (2017)

Bibliographie

[1] K. E. Kamentsev, Y. K. Fetisov, and G. Srinivasan. Low-frequency nonlinear magnetoelectric effects in a ferrite-piezoelectric multilayer. *Applied Physics Letters*, 89(14), 2006.

[2] D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, L. Y. Fetisov, Y. K. Fetisov, G. Sreenivasulu, and G. Srinivasan. Nonlinear magneto-electric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 358-359 :98 – 104, 2014.

[3] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, and M. LoBue. Enhancement of the magnetoelectric effect in multiferroic $CoFe_2O_4$/PZT bilayer by induced uniaxial magnetic anisotropy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 53(11) :1–5, 2017.

[4] D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, and Y. K. Fetisov. Static deformation of a ferromagnet in alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406 :217 – 220, 2016.

[5] V. Loyau, V. Morin, G. Chaplier, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. Magnetoelectric effect in layered ferrite/PZT composites. Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior. *Journal of Applied Physics*, 117(18) :184102, 2015.

[6] V. Loyau, A. Aubert, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. Analytical modeling of demagnetizing effect in magnetoelectric ferrite/PZT/ferrite trilayers taking into account a mechanical coupling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426 :530 – 539, 2017.

[7] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, and R. Hayes. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites : The influence of zinc substitution in ferrites. *Physical Review B*, 67 :014418, 2003.

[8] A. C. Lopes, A. Sagasti, A. Lasheras, V. Muto, J. Gutierrez, D. Kouzoudis, and J. M. Barandiaran. Accurate determination of the q quality factor in magnetoelastic resonant platforms for advanced biological detection. *Sensors*, 18(3) :1424, 2018.

[9] V. Morin. *Élaboration de composites multiferroïques et caractérisation de l'effet magnetoélectrique*. Thèses, ENS Cachan, 2015.

[10] I. C. Nlebedim, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Non-stoichiometric cobalt ferrite : Structural, magnetic and magnetoelastic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343 :49 – 54, 2013.

[11] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, and M. LoBue. Uniaxial anisotropy and enhanced magnetostriction of $CoFe_2O_4$ induced by reaction under uniaxial pressure with SPS. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(9) :3101 – 3105, 2017.

[12] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez. Fluxmetric and magnetometric demagnetizing factors for cylinders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(1) :135 – 146, 2006.

[13] J. Smit and H.P.J. Wijn. *Ferrites*. Philips Technical Library, 1959.

[14] S. R. Murthy and T. S. Rao. Magnetostriction of Ni-Zn and Co-Zn ferrites. *Physicaat Status Solidi (A)*, 90(2) :631–635, 1985.

[15] M. Atif, M. Nadeem, R. Grossinger, and R. Sato Turtelli. Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol–gel synthesized Zn doped nickel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(18) :5720 – 5724, 2011.

[16] A. Muhammad, R. Sato-Turtelli, M. Kriegisch, R. Grössinger, F. Kubel, and T. Konegger. Large enhancement of magnetostriction due to compaction hydrostatic pressure and magnetic annealing in $CoFe_2O_4$. *Journal of Applied Physics*, 111(1) :013918, 2012.

[17] E. Liverts, A. Grosz, B. Zadov, M. I. Bichurin, Y. J. Pukinskiy, S. Priya, D. Viehland, and E. Paperno. Demagnetizing factors for two parallel ferromagnetic plates and their applications to magnetoelectric laminated sensors. *Journal of Applied Physics*, 109(7) : 07D703, 2011.

[18] D.-X. Chen, J. A. Brug, and R. B. Goldfarb. Demagnetizing factors for cylinders. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4) :3601–3619, 1991.

Chapitre 6

Composites magnétoélectriques laminaires à base de ferrites doux et leurs applications

Sommaire

6.1 Introduction 134
6.2 Optimisation de l'effet magnétoélectrique des composites tricouches NCZFO/PZT/NCZFO 134
6.2.1 Fabrication des composites magnétoélectriques 134
6.2.2 Effet démagnétisant 135
6.2.3 Effet de la fraction volumique 137
6.2.4 Effet de la résonance mécanique 138
6.2.4.1 Mesure à l'analyseur d'impédance 138
6.2.4.2 Mesure de l'effet magnétoélectriques à la résonance 140
6.3 Applications des composites NCZFO/PZT : capteur de courant AC 143
6.3.1 Fabrication du composite magnétoélectrique 144
6.3.2 Assemblage du capteur 144
6.3.3 Caractérisation du composite magnétoélectrique 145
6.3.4 Homogénéité du champ de polarisation du capteur 146
6.3.5 Modélisation électrique du capteur ME 147
6.3.6 Sensibilité et plage de fréquence du capteur 148
6.3.6.1 Limite basse fréquence 148
6.3.6.2 Limite haute fréquence 150
6.3.7 Linéarité du capteur 151
6.3.8 Résolution du capteur 152
6.3.9 Comparaison avec les capteurs de la littérature 152
6.3.10 Capteurs de courant magnétoélectriques 152
6.3.11 Capteurs de courant commerciaux 153
6.4 Conclusion 154
Bibliographie 156

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'optimisation de l'effet magnétoélectrique dans les composites à base de ferrite doux (NCZFO). Pour ce faire, nous mettons en avant l'influence de deux paramètres clés : l'effet démagnétisant et la couplage mécanique à l'interface. Ensuite, nous étudions également le couplage magnétoélectrique à la résonance électro-mécanique pour tenter de souligner les paramètres les plus influant à cette fréquence particulière. Enfin, nous présentons une application employant ces ferrites, à savoir un capteur de courant alternatif.

6.2 Optimisation de l'effet magnétoélectrique des composites tricouches NCZFO/PZT/NCZFO

Nous allons à présent nous intéresser à l'effet magnétoélectrique et tenter de mettre en évidence le moyen d'optimiser ses effets en jouant sur la géométrie du tricouche, qui influence (i) l'effet démagnétisant et (ii) le couplage mécanique. Ces deux paramètres seront étudiés et leurs effets sur le couplage ME hors résonance seront mis en avant dans cette section. Ensuite, nous présenterons également une étude de l'effet magnétoélectrique à la résonance mécanique pour tenter de comprendre les phénomènes physiques qui doivent être considérés à cette fréquence particulière.

Rappelons tout d'abord l'équation permettant de calculer analytiquement le coefficient magnétoélectrique dans le cas d'un mode de vibrations L–T hors résonance :

$$\alpha_{31} = \frac{\eta(q_{11}^m + q_{21}^m)d_{31}^e}{\epsilon_{33}^T\left[(s_{11}^e + s_{21}^e) + \eta\gamma(s_{11}^m + s_{21}^m)\right] - 2(d_{31}^e)^2} \cdot \frac{1}{1 + N_r\chi} \tag{6.1}$$

où η est le couplage mécanique à l'interface qui peut être défini comme le ratio de la déformation moyenne entre la phase FE et FM $\langle S^e\rangle/\langle S^m\rangle$, q_{ij}^m sont les coefficients piézomagnétiques intrinsèques longitudinal et transverse, d_{31}^e est le coefficient piézoélectrique transverse, $\epsilon_{33}^T = \epsilon_0\epsilon_{r33}$ est la permittivité diélectrique, s_{ij} les souplesses, et $\gamma = \frac{\nu_e}{\nu_m} = \frac{t_e}{t_m}$ le ratio volumique PZT/ferrite, avec t_e et t_m les épaisseurs des phases FE et FM respectivement, N_r le coefficient démagnétisant radial du tricouche et χ la susceptibilité magnétique.

On rappelle également que le coefficient magnétoélectrique est obtenu expérimentalement par :

$$\alpha_{31} = \frac{V_{ME}}{H_{AC} \cdot t_p} \tag{6.2}$$

où V_{ME} correspond à la tension magnétoélectrique mesurée, H_{AC} le champ d'excitation appliqué et t_p l'épaisseur du piézoélectrique.

6.2.1 Fabrication des composites magnétoélectriques

Les ferrites de Ni-Co-Zn sont ici associés à du PZ27 (PZT fournis par Ferroperm) afin de former des composites ME laminaires (tricouches). Le ferrite et le PZT sont couplés mécaniquement avec une colle epoxy conductrice, chargée à l'argent (Epotek E4110). Le piézoélectrique est toujours polarisé selon l'épaisseur et la tension systématiquement mesurée à ses bornes à l'aide d'électrodes collées sur la tranche du disque. Pour obtenir des ferrites de très faibles épaisseurs (< 0.5 mm), nous avons utilisé une scie diamantée (Struers) pour découper en deux un disque initialement d'épaisseur 2 mm. Une fois découpée, l'épaisseur du ferrite est réduite à l'aide de papier de verre en carbure de silicium (Struers).

6.2.2 Effet démagnétisant

Pour mettre en avant l'effet démagnétisant sur le couplage ME, nous avons réalisé plusieurs tricouches magnétoélectriques NCZFO/PZT/NCZFO d'épaisseur totale $3t$, où t correspond à l'épaisseur d'une couche. Dans ce cas, quelque soit la valeur de t, la fraction volumique PZT/Ferrite reste la même, et elle est de $\gamma = 0.5$. De cette manière, si on se réfère à l'équation (6.1), il n'y a que deux paramètres qui peuvent varier avec la variation de l'épaisseur totale du composite magnétoélectrique : le couplage mécanique η et le coefficient démagnétisant du tricouche N_r. Nous avons donc effectué des mesures magnétoélectriques pour les épaisseurs suivantes : $t = 0.25, 0.35, 0.5, 0.75$ et 1 mm. La tension magnétoélectrique ainsi que le coefficient magnétoélectrique en fonction du champ de polarisation H_{DC} sont représentés Figures 6.1 (a) et (b) respectivement.

On remarque, d'après la Figure 6.1 (a), que la tension ME augmente avec l'épaisseur du tricouche. Ceci est du à une épaisseur de PZT plus élevée, ce qui permet d'avoir plus de tension aux bornes du piézoélectrique puisque d'après l'équation (6.2), V_{ME} dépend linéairement de t_p. De plus, la tension ME n'est pas normalisée par rapport à l'épaisseur (permettant d'obtenir le champ électrique $\vec{E}$), donc la contribution du coefficient démagnétisant sur l'amplitude de la tension magnétoélectrique n'est pas perceptible. Cependant, comme on le verra par la suite, la tension ME est une des figures de mérite pour les capteurs magnétoélectriques d'où l'importance de caractériser cette tension. Néanmoins, on retrouve dans ce tricouche un comportement similaire au bicouche NCZFO/PVDF (Figure 5.10) : lorsque l'épaisseur et l'espace séparant les deux ferrites t diminue, le champ de polarisation $(H_{DC})_{max}$ nécessaire pour atteindre le maximum de la tension ME diminue. Ceci est important dans les applications capteurs car plus le champ de polarisation est faible et plus le matériau (aimants permanent) permettant de fournir ce champ sera bon marché et accessible.

Le coefficient magnétoélectrique présente l'avantage de normaliser la tension ME en fonction de l'épaisseur du piézoélectrique et du champ d'excitation appliqué, ce qui est représentatif de l'efficacité du couplage ME du composite (i.e. de la conversion magnétique-mécanique-électrique). D'après la Figure 6.1 (b), on remarque que l'amplitude du coefficient magnétoélectrique dépend nettement de l'épaisseur du tricouche. En effet, plus l'épaisseur diminue et plus l'amplitude augmente, on passe d'un coefficient magnétoélectrique maximum de 0.35 V/A à $t = 1$ mm à un coefficient de 0.96 V/A à $t = 0.25$ mm. On augmente donc clairement l'efficacité du couplage ME. Ce phénomène peut donc s'expliquer par deux paramètres : le couplage mécanique et/ou le coefficient démagnétisant. Nous avons mis en évidence par simulation FEM dans la section précédente que pour un tricouche d'épaisseur $3t$, plus t diminue et plus le coefficient démagnétisant diminue (cf. Figure 5.10). Ainsi, d'après l'équation (6.1), le coefficient démagnétisant serait le paramètre prépondérant qui expliquerait ce changement d'amplitude du

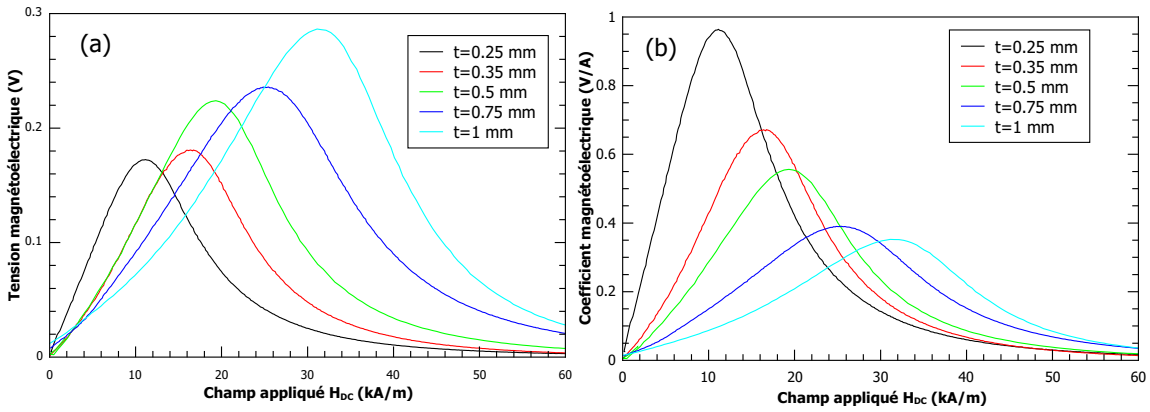


FIGURE 6.1 – (a) Tension et (b) coefficient magnétoélectrique d'un tricouche d'épaisseur $3t$ en fonction de l'épaisseur t d'une couche et du champ appliqué H_{DC}. Le champ d'excitation est un sinus à 80 Hz et d'amplitude 1 mT.

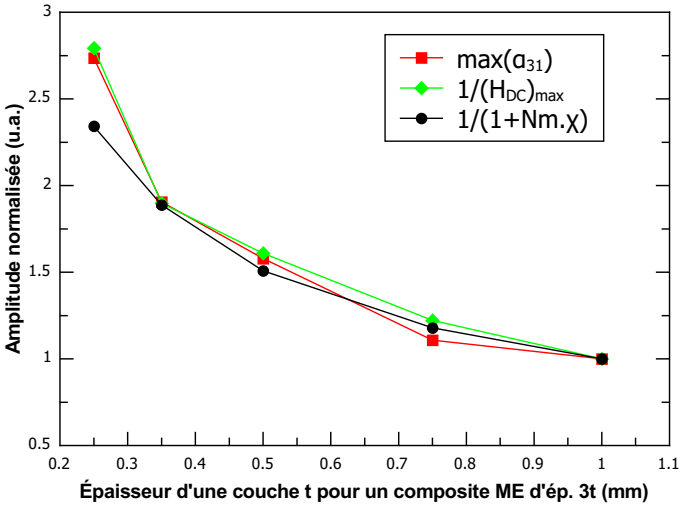


FIGURE 6.2 – Amplitudes normalisées de trois paramètres différents : coefficient magnétoélectrique maximum, l'inverse du champ de polarisation à ce maximum et le coefficient correcteur dû au champ démagnétisant en fonction de l'épaisseur d'une couche t dans un tricouche magnétoélectrique d'épaisseur $3t$.

coefficient magnétoélectrique.

Pour mettre ceci en évidence, nous avons représenté sur la Figure 6.2 le maximum du coefficient magnétoélectrique $max(\alpha_{31})$, l'inverse du champ de polarisation pour ce maximum $1/(H_{DC})_{max}$ et enfin l'inverse de la contribution démagnétisante $(1/(1+N_r\chi))$ qui peut être vu comme la capacité du champ magnétique à pénétrer le matériau. Tous ces paramètres sont représentés en fonction de l'épaisseur t d'une couche. Les amplitudes ont été normalisées au point $t = 1$ mm et la susceptibilité est prise à 94.[1] Le coefficient démagnétisant est calculé à partir de notre méthode analytique précédemment développée. À priori, le paramètre $1/(H_{DC})_{max}$ devrait être indépendant du couplage mécanique et sa variation devrait être attribuée uniquement au champ démagnétisant. Les valeurs normalisées pour $max(\alpha_{31})$ (carré rouge) et $1/(H_{DC})_{max}$ (losange vert) sont quasiment superposables pour les épaisseurs étudiées. Ceci confirme donc deux points : (i) l'amplitude du coefficient magnétoélectrique augmente avec la réduction du coefficient démagnétisant dû à la réduction de l'épaisseur $3t$ du tricouche ME et (ii) le couplage mécanique est donc à priori constant pour une épaisseur de 0.25 mm à 1 mm et pour une fraction volumique PZT/ferrite constante. Ce premier résultat montre donc l'influence du champ démagnétisant sur l'effet magnétoélectrique.

En considérant à présent les coefficients démagnétisants théoriques de deux disques d'épaisseur t et espacé de t (cercle noir), on remarque une tendance quasiment superposable aux deux précédents paramètres pour $0.35 \leqslant t \leqslant 1$, avec une différence un peu plus marquée pour $t = 0.25$ mm. Cette différence peut s'expliquer par deux hypothèses : (i) en réduisant l'épaisseur du ferrite, il est possible que l'effet de la précontrainte du piézoélectrique soit plus notable, permettant d'améliorer légèrement la pente de la courbe $\lambda(H)$ et donc le coefficient ME (ii) la réduction de l'épaisseur du ferrite a été effectuée à l'aide de papier de verre et à la main par des gestes circulaires, ce qui tendrait à former un échantillon de forme ellipsoïdale plutôt qu'un disque, ce qui diminuerait le coefficient démagnétisant pour un même rapport d'aspect.[2]

Compte tenu des résultats présentés, on peut établir la conclusion suivante : pour minimiser l'effet démagnétisant et ainsi optimiser le couplage magnétoélectrique (amplitude maximum à un champ de polarisation minimum), il faut avoir des matériaux magnétiques de faibles épaisseurs et espacés au maximum. Ceci implique donc d'augmenter la fraction volumique PZT/Ferrite. Néanmoins, on peut s'attendre à ce que plus la fraction volumique γ augmente et plus le couplage mécanique η diminue. C'est ce que nous allons étudier dans la section suivante.

6.2.3 Effet de la fraction volumique

Pour déterminer l'effet de la fraction volumique (et donc du couplage mécanique sur l'effet ME), nous avons réalisé des tricouches magnétoélectriques NCZFO/PZT/NCZFO avec différentes fractions volumiques PZT/Ferrite, notés γ, mais à épaisseur totale fixe de 1.5 mm. Ainsi, plus la fraction volumique est grande, plus les ferrites sont fins et éloignés l'un de l'autre et plus le PZT est épais. La tension et le coefficient ME mesurés sont représentés en fonction du champ appliqué (cf. Figure 6.3) pour $\gamma = 0.2$, 0.5, 1, 2 et 3.5. On voit que plus γ est élevé, plus le maximum de la tension ME est décalé vers les faibles champs de polarisation (cf. Figure 6.3 (a)), ce qui est cohérent avec l'effet démagnétisant. Concernant le maximum de l'amplitude de la tension ME, on remarque que plus la fraction de PZT augmente et plus la tension mesurée est élevée. Nous avons vu précédemment que pour les tricouches d'épaisseur $3t$ avec $\gamma = 0.5$ constant, la tension ME était plus élevée avec l'augmentation de l'épaisseur du PZT. Par contre, dans le cas précédent, cette augmentation induisait un champ démagnétisant plus élevé. Ici, en augmentant la fraction volumique de PZT, non seulement on augmente l'épaisseur du PZT mais on réduit les effets démagnétisants, ce qui permet d'obtenir une amplitude en tension ME 4.5 fois plus élevée à $V_p/V_f = 3.5$ qu'à $V_p/V_f = 0.2$.

Si on s'intéresse maintenant aux résultats du coefficient magnétoélectrique (cf. Figure 6.3 (b)), on remarque que le maximum de l'amplitude est le plus élevé pour la fraction de PZT/ferrite égale à 1. Nous avons donc un optimum de fraction volumique différent selon qu'on s'intéresse à la tension ME ou au coefficient ME. De plus, le maximum de la tension ME (à $\gamma = 3.5$) correspond au minimum du coefficient ME. Ce résultat indique qu'il existe un paramètre qui varie inversement avec l'augmentation de la fraction volumique PZT/NCZFO et c'est le couplage mécanique η. Pour connaitre l'effet de la fraction volumique sur ce paramètre, nous avons calculé analytiquement η à partir de l'équation (6.1) du coefficient magnétoélectrique :

$$\eta = \frac{\alpha_{31}(1 + N_r \cdot \chi)[\epsilon_{33}(s^e_{11} + s^e_{21}) - 2(d^e_{31})^2]}{-\alpha_{31}\epsilon_{33}\gamma(s^h_{11} + s^h_{21})(1 + N_r \cdot \chi) + d^e_{31}(q^m_{11} + q^m_{21})} \tag{6.3}$$

Ainsi, en utilisant les coefficients magnétoélectriques mesurés et la formule ci-dessus, nous avons pu calculer un couplage mécanique η pour chacune des fractions volumiques γ, ce qui est représenté en Figure 6.4. À titre de comparaison, nous avons également représenté l'inverse de la contribution du coefficient démagnétisant du tricouche $1/(1 + N_r\chi)$ en fonction de cette fraction volumique PZT/Ferrite, qui peut être vu comme la capacité du champ magnétique à pénétrer le matériau. Comme le coefficient démagnétisant diminue avec l'augmentation de la fraction volumique, son inverse augmente. Au contraire, le couplage mécanique diminue avec

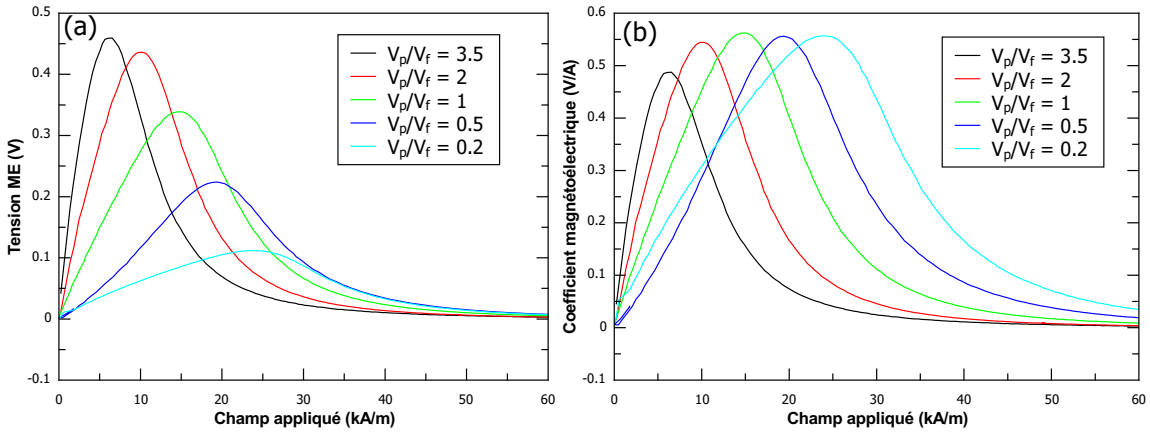


FIGURE 6.3 – (a) Tension et (b) Coefficient magnétoélectrique d'un tricouche pour différentes fraction volumique PZT/Ferrite (V_p/V_f) en fonction du champ appliqué H_{DC}. Le champ d'excitation est un sinus à 80 Hz et d'amplitude 1 mT.

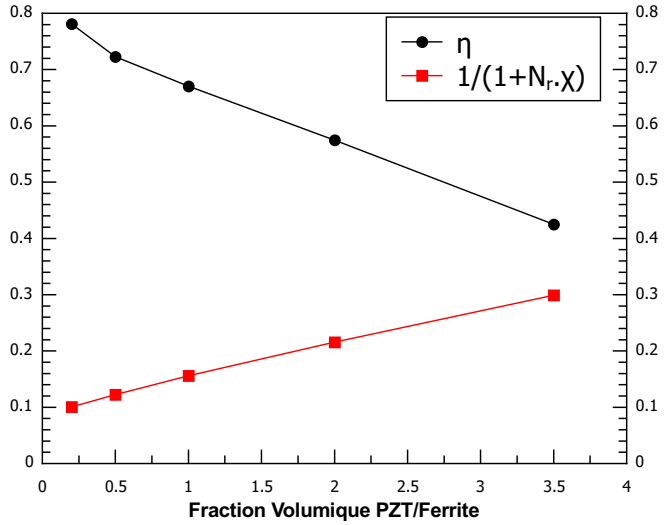


FIGURE 6.4 – Valeurs du couplage mécanique η et de la capacité de pénétration du champ magnétique $1/(1+N_r\chi)$ pour différentes fractions volumiques PZT/Ferrite (V_p/V_f).

l'augmentation de γ, i.e. avec l'augmentation de l'épaisseur du PZT par rapport à celle du ferrite.

Alors que nous pouvons déterminer les coefficients démagnétisants de manière analytique pour ces différentes fraction volumique, il n'existe à priori aucun moyen de connaitre le couplage mécanique théoriquement. En effet, la présence de la colle pour coupler mécaniquement nos deux phases complexifie les modèles de mécanique simples existants. On peut rappeler que η représente le couplage qui peut être défini comme le ratio de la déformation moyenne entre la phase FE et FM $\langle S^e\rangle/\langle S^m\rangle$. Dans le cas d'un tricouche, il est difficile de connaitre ces déformations moyennes.

Il est possible d'utiliser l'outil de simulation numérique (Ansys Workbench) pour simuler les effets mécaniques. Néanmoins, il est nécessaire d'intégrer des coefficients de glissement entre la couche de colle et les couches FE ou FM pour retrouver les données expérimentales. Ces coefficients de glissements permettent donc d'ajuster la simulation à l'expérience.

6.2.4 Effet de la résonance mécanique

Nous allons a présent nous intéresser au comportement magnétoélectrique à la résonance mécanique de ces tricouches. Comme il a été mentionné dans le Chapitre 2 puis 3, la résonance mécanique est un phénomène qui dépend de la géométrie des matériaux. S'intéresser analytiquement à la résonance mécanique dans les composites magnétoélectriques n'est pas chose aisée car les modèles théoriques mis en place, notamment par Filippov et Bichurin, ne correspondent pas toujours avec les résultats expérimentaux (cf. Chapitre 3). Dans notre cas, nous avons caractérisé les échantillons ME employés précédemment (tricouche) à cette fréquence particulière pour connaitre les paramètres les plus influents à la résonance. Les deux caractéristiques principales sont la fréquence et l'amplitude de cette résonance. En terme d'application, ce phénomène peut être utilisé dans les capteurs de courant DC ainsi que pour toutes les applications de puissance, c'est-à-dire la transmission d'énergie sans fil ou la récupération d'énergie. Ceci est due au fait que la capacité d'un piézoélectrique à fournir de l'énergie à la fréquence de résonance est grandement augmentée si on la compare aux fréquences hors résonance. Dans cette partie nous étudions la résonance par deux méthodes : l'étude par analyseur d'impédance et l'étude de la tension ME.

6.2.4.1 Mesure à l'analyseur d'impédance

Dans un premier temps, nous avons mesuré à l'analyseur d'impédance le module de l'impédance d'un disque piézoélectrique seul de rapport d'aspect 1/10 (PZ27 de chez Ferroperm). À

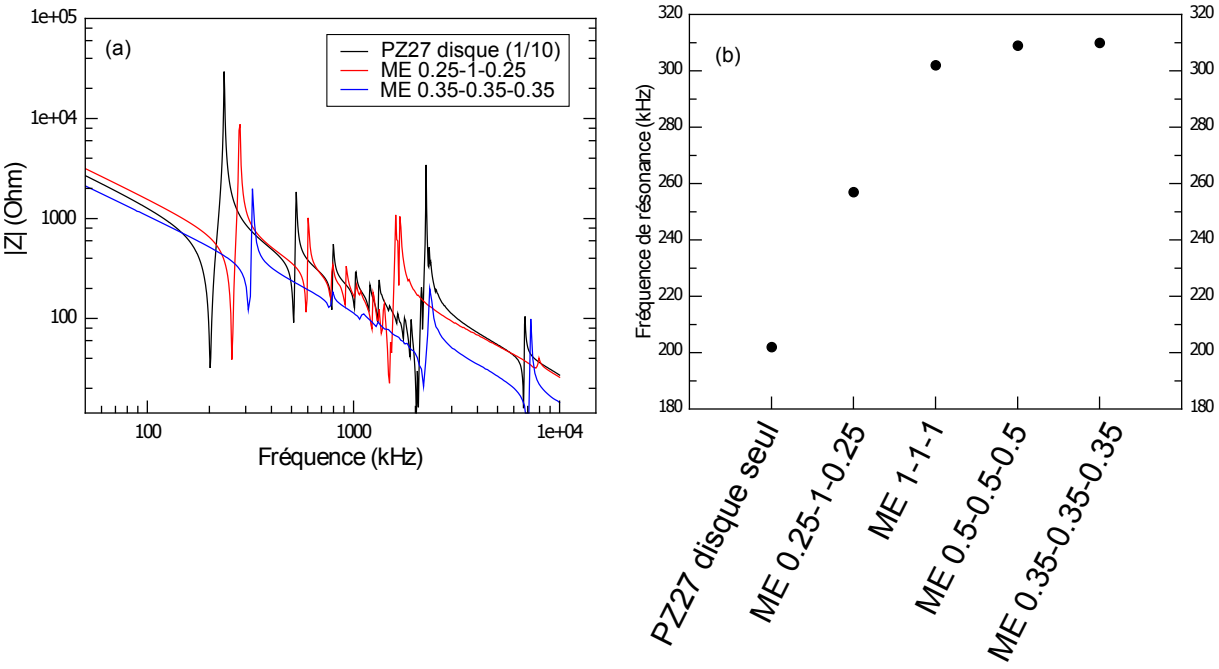


FIGURE 6.5 – (a) Module de l'impédance pour un disque de PZT de rapport d'aspect 1/10 puis pour un tricouche ME et (b) Fréquence de résonance du mode radial en fonction des dimensions du tricouche ME.

l'analyseur d'impédance, on excite le PZT à l'aide d'un signal sinusoïdal électrique directement établi à ces bornes. Ainsi, lorsqu'on étudie un tricouche ME par cette méthode, le ferrite agit uniquement comme une charge mécanique appliquée au PZT. En revanche, lorsque la résonance de l'effet ME est étudiée par la méthode magnétoélectrique, le ferrite joue le rôle à la fois de charge mécanique et d'excitateur du matériau piézoélectrique. La méthode de l'impédance ne peut donc pas directement prévoir les effets ME pour chacun des tricouches, mais donne une première idée des phénomènes mis en jeux.

Pour un disque piézoélectrique, il existe deux principales résonances (plus les harmoniques) : le mode radial (résonance dans le plan du disque) et le mode épaisseur (résonance selon l'épaisseur du disque). Le premier mode précède le second au niveau des fréquences dans le cas d'un disque de faible épaisseur par rapport à son diamètre, ce qui est notre cas. L'impédance du PZT est tracée Figure 6.5 (a) et on remarque que le premier mode de résonance (mode radial) arrive pour une fréquence d'environ 200 kHz (pour un diamètre de 10 mm). Puis on trouve les harmoniques avant de trouver la résonance en mode épaisseur aux environs de 2 MHz (épaisseur 1 mm). Pour les applications ME qui utilisent la résonance mécanique, on souhaite généralement avoir une fréquence de résonance la plus basse possible (car plus facile à mettre en œuvre et plus efficace en terme d'énergie nécessaire pour l'atteindre). De ce fait, nous nous intéressons uniquement à la première résonance, c'est-à-dire le mode radial.

Dans le cas du disque seul, il n'existe aucune contrainte et celui-ci est libre de se déformer. Par contre, dans le cas des tricouches ME, la résonance va dépendre des contraintes mécaniques qui s'applique sur le piézoélectrique apportées par les ferrites collés. En effet, on peut rappeler que le ferrite à une souplesse plus de trois fois inférieure au PZT.[1] Pour montrer l'influence des ferrites, nous avons refait la même mesure (toujours excitation et mesure par signal électrique à l'analyseur d'impédance) mais cette fois avec un ferrite d'épaisseur 0.25 collé sur chaque face du disque de piézoélectrique (situation d'un tricouche magnétoélectrique NCZFO/PZT/NCZFO d'épaisseur respectives 0.25/1/0.25). On remarque Figure 6.5 (a) que la courbe (en rouge) est effectivement décalée vers la droite sur la plage de fréquence. L'amplitude de la résonance a également diminué, principalement à cause des amortissements qui augmentent à cause du collage des deux ferrites. Nous avons reproduit le même type de mesure pour différentes fraction

volumique puis différentes épaisseurs de tricouche : 1/1/1, 0.5/0.5/0.5 et 0.35/0.35/0.35. Les fréquences de résonances en fonction du tricouche sont reproduits Figure 6.5 (b). On remarque la nette influence de la fraction volumique et de la "charge mécanique" ajoutée au piezoélectrique (e.g. entre le 0.25-1-0.25 et 1-1-1). En revanche, l'épaisseur du piézoélectrique lorsque la fraction volumique est constante influence moins la fréquence de résonance pour le mode radial. En effet, la fréquence de résonance est quasiment la même dans le cas des tricouches 1/1/1, 0.5/0.5/0.5 et 0.35/0.35/0.35. En outre, on observe Figure 6.5 (a) que l'amplitude de la résonance diminue avec l'ajout de la "masse" de ferrites (i.e. la diminution de la fraction volumique).

6.2.4.2 Mesure de l'effet magnétoélectriques à la résonance

Dans le cas de la mesure magnétoélectrique, on peut rappeler que l'excitation n'est pas induite par un signal électrique (comme dans l'étude par analyseur d'impédance), mais par une excitation mécanique transmise par le matériau magnétostrictif au matériau piézoélectrique. Dans un premier temps, l'étude a été réalisée sur les échantillons à fraction volumique PZT/ferrite différentes, à savoir : $\gamma = 0.2$, 0.5, 1 et 2 mais avec la même épaisseur totale de 1.5 mm. Ensuite, les tricouches à fraction volumique constante mais d'épaisseur différentes seront également analysés ($t = 0.35$, 0.5, 0.75 et 1 mm). Les mesures sont effectuées à l'oscilloscope en utilisant une sonde de tension 10 MΩ et le champ alternatif appliqué est de 0.15 mT.

Cas des Tricouches ME de Différentes Fractions Volumiques
Dans un premier temps, nous avons cherché la fréquence pour laquelle la tension magnétoélectrique mesurée était la plus élevée, et c'est cette fréquence que nous qualifierons de fréquence de

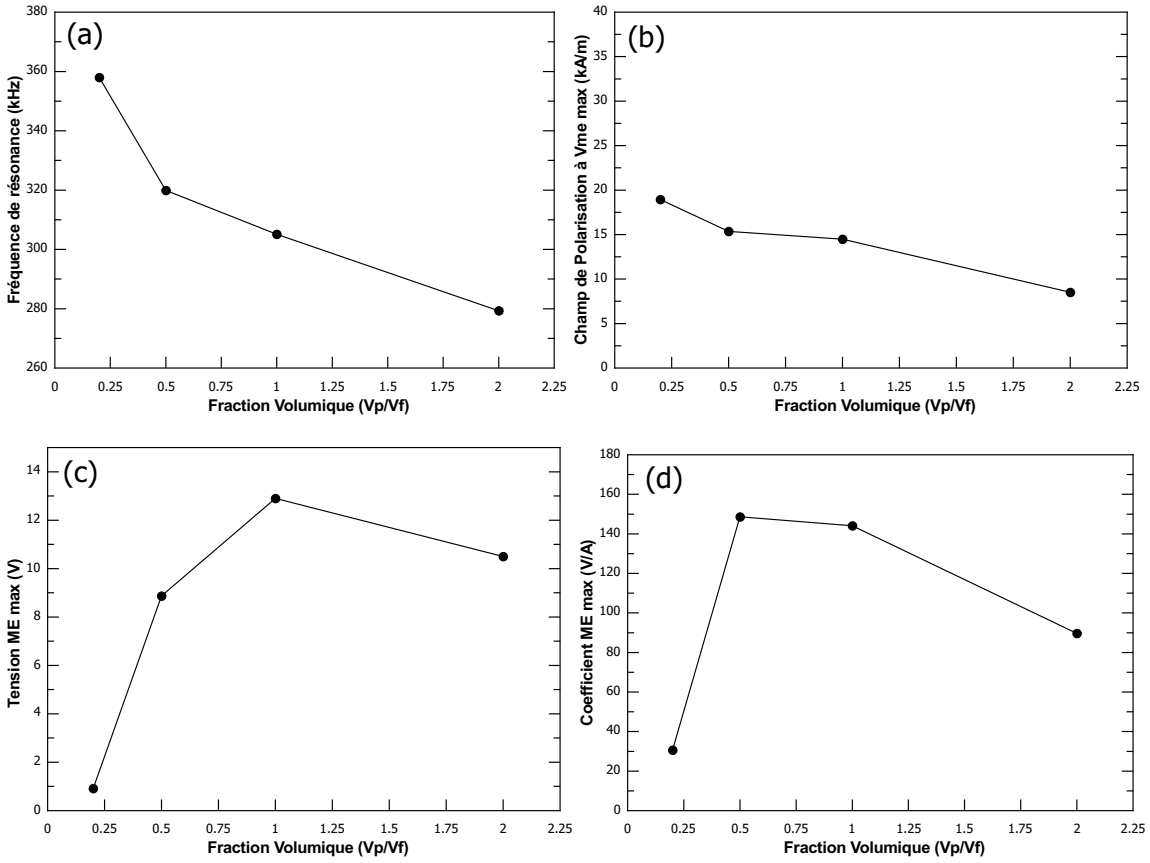


FIGURE 6.6 – (a) Fréquence de résonance, (b) champ de polarisation à la résonance, (c) tension ME à la résonance et (d) coefficient magnétoélectrique à la résonance ; en fonction de la fraction volumique des tricouches NCZFO/PZT/NCZFO.

résonance (du magnétoélectrique). Celle-ci à systématiquement coïncidé avec un déphasage de 90° entre le signal d'excitation et le signal mesuré (donc en quadrature de phase).

Les fréquences de résonances en fonction de la fraction volumique du tricouche sont représentées Figure 6.6 (a). On remarque que plus la fraction volumique est élevée, plus la fréquence diminue pour tendre vers la fréquence de résonance d'un disque seul non contraint (200 kHz). On peut également noter que l'écart entre $\gamma = 0.2$ et $\gamma = 2$ est d'environ 100 kHz, ce qui n'est pas négligeable pour les applications. Une explication possible pour comprendre ce comportement serait la suivante : en diminuant la fraction volumique, on augmente la contrainte induite sur notre piézoélectrique. Ainsi, plus la contrainte est élevée (i.e. plus la fraction volumique diminue) et plus la fréquence de résonance est élevée à cause des pertes mécaniques qu'induit cette contrainte. Les observations effectuées sont en accord avec les mesures à l'analyseur d'impédance décrites précédemment, puisqu'on avait également remarqué une augmentation de la fréquence de résonance avec l'augmentation de l'épaisseur du ferrite par rapport à l'épaisseur du PZT.

Dans un deuxième temps, nous avons tracé le champ de polarisation H_{DC} permettant de maximiser la tension ME mesurée (cf. Figure 6.6 (b)), c'est-à-dire à la fréquence de résonance. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, ce paramètre rend compte de l'effet démagnétisant. Or, nous savons à présent que plus la fraction volumique diminue et plus le coefficient démagnétisant augmente, ce qui implique un champ de polarisation plus élevé pour atteindre le maximum de la tension ME. C'est effectivement ce que nous observons ici. À la résonance, l'effet démagnétisant joue donc toujours un rôle, mais nous verrons que ce n'est pas ce paramètre qui influence principalement l'amplitude du couplage magnétoélectrique comme c'est le cas à basses fréquences.

Dans un troisième temps, nous avons représenté la tension magnétoélectrique maximum obtenue à la fréquence de résonance pour nos différents échantillons (cf. Figure 6.6 (c)). Nous observons ici une augmentation de la tension avec l'augmentation de la fraction volumique jusqu'à atteindre un optimum à $\gamma = 1$ avec une tension ME mesurée de 12.9 V. Ainsi, contrairement aux mesures quasi-statiques où la tension ME augmentait avec la croissance de γ (cf. Figure 6.3), ce n'est pas le composite avec le plus faible coefficient démagnétisant et l'épaisseur de PZT la plus élevée qui présente les meilleurs effets. Ceci peut être expliqué par les résultats présentés au cours de l'étude basse fréquence et de l'étude par analyseur d'impédance : en augmentant l'épaisseur du ferrite par rapport à celle du matériau piézoélectrique, on augmente (i) le couplage mécanique η (cf. Figure 6.4), et (ii) la charge mécanique (donc la contrainte sur le matériau piézoélectrique). À la résonance mécanique, on s'attend à ce que ce soit ces deux paramètres qui soient prédominants. Ainsi, en augmentant le couplage mécanique on améliore le couplage magnétoélectrique, en revanche on diminue ce dernier en augmentant la charge mécanique. De ce fait, la tension magnétoélectrique la plus élevée est obtenue pour la fraction volumique qui permet le meilleur compromis entre un couplage mécanique élevé et une charge mécanique faible, ici $\gamma = 1$. Néanmoins, on sait que la tension ME dépend de l'épaisseur du matériau piézoélectrique, et pour pouvoir comparer les composites en tenant compte de ce paramètre, il est préférable de comparer le couplage magnétoélectrique α.

Le coefficient magnétoélectrique (en V/A) est présenté pour nos différents échantillons sur la Figure 6.6 (d). Le coefficient magnétoélectrique le plus élevé est atteint à $\gamma = 0.5$, il est de 150 V/A. Ceci équivaut à une amélioration d'un facteur 273 par rapport aux mesures basses fréquences. Le couplage à $\gamma = 1$ est également très élevé, ce qui vient conforter l'hypothèse de l'influence du couplage et de la charge mécanique sur l'effet magnétoélectrique à la résonance, tandis que l'effet démagnétisant à une influence secondaire.

Cas des Tricouches ME de Différentes Épaisseurs

Pour les composites à différentes épaisseurs et fraction volumique V_p/V_f constante ($\gamma = 0.5$), nous avons reproduits les mêmes mesures afin de conforter les résultats précédemment obtenues. On rappelle que pour ces échantillons, le couplage et la charge mécanique sont quasiment identiques. Le seul paramètre qui varie est le coefficient démagnétisant.

Dans un premier temps, nous avons donc mesuré la fréquence de résonance pour ces 4 échan-

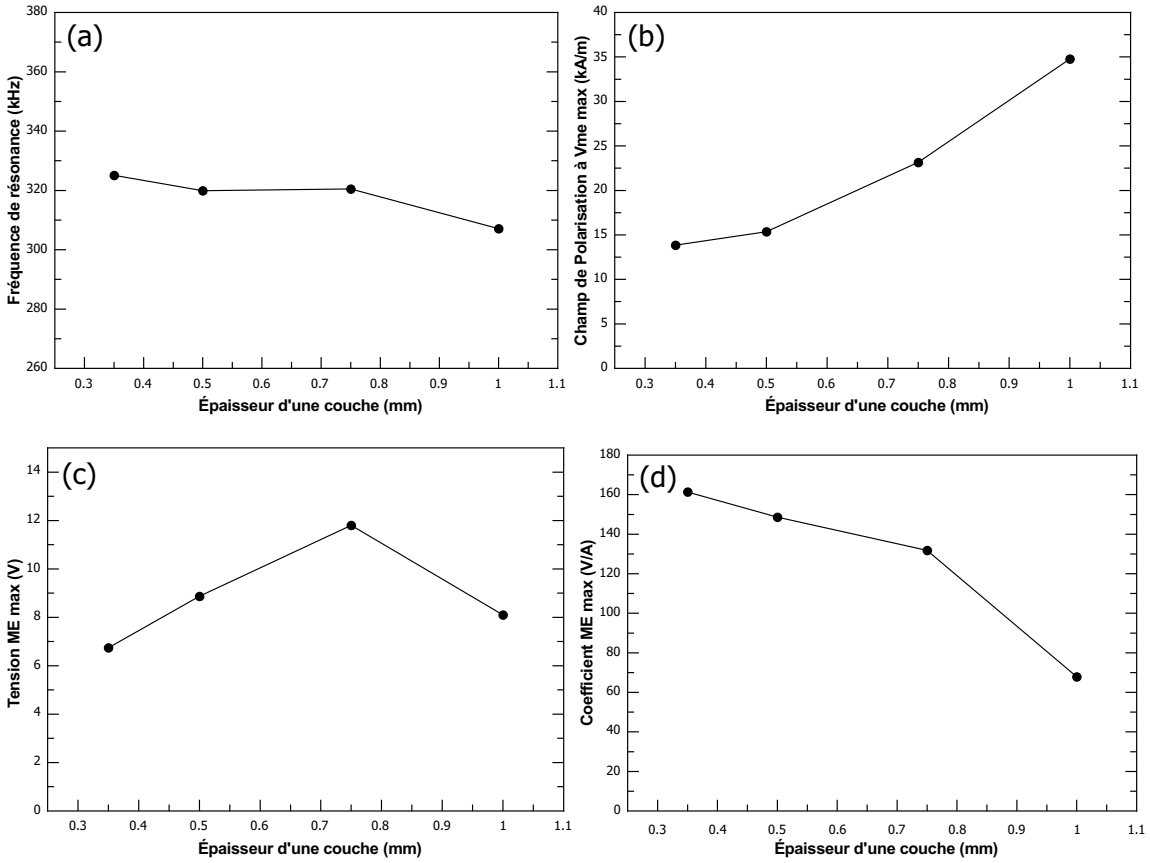


FIGURE 6.7 – (a) Fréquence de résonance, (b) champ de polarisation à la résonance, (c) tension ME à la résonance et (d) coefficient magnétoélectrique à la résonance ; en fonction de l'épaisseur des tricouches NCZFO/PZT/NCZFO pour une fraction volumique de 0.5.

tillons et les résultats sont représentés Figure 6.7 (a). On remarque que la fréquence de résonance ne varie quasiment pas pour ces échantillons ($\sim$ 320 kHz) bien qu'elle tende à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur de nos couches. Ces résultats sont en accords avec ceux présentés à l'étude par analyseur d'impédance. Ceci permet également d'affirmer que la fréquence de résonance pour un composite ME dépend principalement de la fraction volumique (i.e. du couplage et de la charge mécanique) et non pas de l'effet démagnétisant.

Dans un second temps, nous avons mis en avant l'influence de l'effet démagnétisant sur le champ de polarisation nécessaire pour maximiser les effets ME (cf. Figure 6.7 (b)). On remarque ici la nette influence du coefficient démagnétisant sur le champ de polarisation à la résonance, puisque celui-ci est augmenté par un facteur 2 en passant d'une épaisseur de couche de 0.35 mm à 1 mm.

Ensuite, nous avons mesuré la tension ME maximum obtenue à cette fréquence de résonance (cf. Figure 6.7 (c)). On observe également un optimum obtenue cette fois pour une épaisseur de 0.75 mm. Les paramètres censés influencer la tension ME devraient être le coefficient démagnétisant et l'épaisseur du matériau piézoélectrique. L'échantillon à 0.75 mm doit donc présenter le meilleur compromis entre épaisseur du matériau piézoélectrique élevé et effet démagnétisant faible.

Le coefficient magnétoélectrique permet de s'acquitter de l'influence de l'épaisseur du matériau piézoélectrique puisque l'effet ME est normalisé. La Figure 6.7 (d), qui représente ce coefficient magnétoélectrique à la résonance, montre que le couplage ME diminue avec l'augmentation de l'épaisseur d'une couche. Ceci montre donc que les effets démagnétisants jouent bien un rôle dans les composites ME à la résonance si le couplage mécanique et la charge mécanique sont constants.

On remarque que le couplage ME obtenu pour le tricouche 0.35/0.35/0.35 ($\sim$ 160 V/A) est plus élevé que pour le composite à $\gamma = 0.5$ qui présentait le couplage ME le plus élevé ($\sim$ 150 V/A). Ceci peut s'expliquer par le fait que le composite 0.35/0.35/0.35 présente l'avantage d'un couplage mécanique élevé et une contribution de l'effet démagnétisant plus faible. En revanche, la tension ME mesurée à ses bornes reste faible comparée aux autres composites du fait de la faible épaisseur du matériau piézoélectrique. En conclusion, les paramètres mécaniques tels que la charge mécanique sur le matériau piézoélectrique ou encore le couplage mécanique entre phase magnétique et ferroélectrique joue un rôle prédominant sur les effets ME à la résonance. Néanmoins, bien que secondaire, l'effet démagnétisant joue également un rôle important et son effet ne devrait pas être négligé dans les modèles analytiques à la résonance. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de nous intéresser plus en détail au modèle ME à la résonance mais les travaux expérimentaux que nous avons présentés ici pourraient permettre de mieux comprendre l'influence des différents paramètres qui doivent être considérer à cette fréquence particulière.

6.3 Applications des composites NCZFO/PZT : capteur de courant AC

Dans cette partie, nous allons utiliser un des composites ME (tricouche) présentés précédemment dans la Section 5.6 pour des applications en tant que capteur de courant alternatif. Pour ce type d'application, on souhaite avoir une tension en sortie du capteur la plus élevée possible (pour avoir un gain élevé), ce qui permet généralement une bonne précision et résolution du capteur. Nous avons donc choisi de travailler avec le tricouche qui fournissait la tension ME la plus élevée (et non le coefficient ME le plus élevé). Ce tricouche correspond au NCZFO/PZT/NCZFO de fraction volumique $\gamma = 3.5$ et d'épaisseur totale 1.5 mm, ce qui correspond à des épaisseurs (en mm) respectives d'environ 0.16/1.18/0.16. La tension ME aux bornes du composite a pu être doublée en utilisant une certaine configuration géométrique et qui sera présentée dans la suite de cette section. Avant de présenter la caractérisation complète du capteur (modélisation électrique, plage de fréquence, sensibilité, linéarité, résolution), nous allons rappeler pourquoi les capteurs magnétoélectriques peuvent jouer un rôle dans le futur pour remplacer les capteurs de courants actuels dans certaines applications. Aujourd'hui, on peut trouver les capteurs à effet Hall, capteurs inductifs, capteur à résistance shunt et les capteurs à bobine de Rogowski. Chacun de ces capteurs possède ses avantages et inconvénients. [3]

Les capteurs de courant à base de composites magnétoélectriques pourraient lever certains verrous technologiques, notamment car ils présentent la combinaison de ces avantages : (i) des performances élevées, (ii) un faible coût, (iii) ne nécessitent pas d'alimentation, (iv) une isolation galvanique et (v) un circuit électronique simplifié. [3]

Dans le Chapitre 3, nous avons présenté différentes architectures de capteurs de courant AC magnétoélectriques qui ont été rapportées dans la littérature. Dans le cas des capteurs de courant pour les applications en électronique de puissance, l'objectif principal est d'obtenir des capteurs de haute performance (sensibilité, linéarité, perturbations induites au signal mesuré) avec une large bande passante de fréquence. Actuellement, les capteurs ME qui permettent de répondre à ces demandes (ou a une partie d'elles) utilisent des matériaux à base d'éléments de terres-rares comme matériaux magnétostrictifs qui sont principalement le Terfenol-D ($Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$) ou le Samfenol ($SmFe_2$). Aujourd'hui, l'un des plus grands défis dans la recherche des matériaux magnétiques est de trouver des substituts fiables aux éléments de terres-rares, à cause de leurs risques potentiels d'approvisionnement. [4] Nous avons donc tenté d'obtenir des performances équivalentes à ces capteurs mais en utilisant le ferrite de Ni-Co-Zn (NCZFO) couplé au PZT.

Dans cette étude, un capteur de courant basé sur un tricouche NCZFO/$Pb(Zr,Ti)O_3$/NCZFO en géométrie cylindrique (disque) est proposé. Cette structure a été choisie en raison de sa facilité de fabrication et de ses bonnes performances magnétoélectriques que nous avons présentées précédemment.

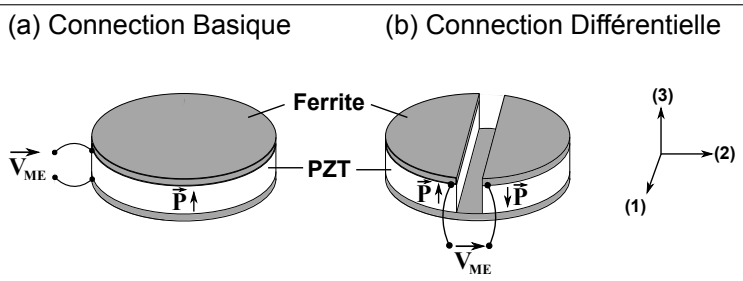


FIGURE 6.8 – (a) Tricouche ME de base et (b) Composite ME avec la structure en connexion différentielle.

6.3.1 Fabrication du composite magnétoélectrique

Le tricouche magnétoélectrique classique est représenté Figure 6.8 (a). Néanmoins, le composite magnétoélectrique est ici modifié afin d'utiliser la structure connectée en différentielle dans le plan (voir Figure 6.8 (b)). Ce type de connexion a récemment été utilisé par Fang dans un composite fibré Metglas/PMNT dopé au Mn pour réduire le bruit magnétique dans les capteurs de champs magnétiques.[5] Cette étude a également mis en avant une amélioration significative de la tension ME en utilisant une telle connexion. Dans ce travail, la connexion en différentielle est utilisée pour améliorer la tension ME du composite, ce qui permet d'améliorer la sensibilité du capteur pour un volume inaltéré. En revanche, la configuration différentielle entraîne une capacité C_0 du composite ME quatre fois plus faible (surface divisée par deux et deux capacités connectées en série), ce qui augmente la limite basse fréquence et donc réduit la plage de fréquence de notre capteur. En effet à basse fréquence et hors résonance électromécanique, le composite ME agit comme un filtre passe-haut.[6]

Pour réaliser une structure avec une connexion différentielle dans le plan et sachant que nos ferrites sont suffisamment conducteurs, il faut couper un ferrite et un disque PZT dans la direction radiale de manière à obtenir deux demi-disques. Ceci a été fait en utilisant une scie à diamant (Strueurs Secotom). Les deux demi-disques PZT ont été collés sur un disque de ferrite non-coupé et montés dans la direction de polarisation antiparallèle avec une connexion en série. Enfin, les deux demi-disques de ferrite ont été collés avec l'époxy conducteur sur chacune des moitiés des deux disques de PZT. La Figure 6.8 (b) illustre la structure du composite ME en connexion différentielle. Le vide qui sépare les deux parties de PZT a été rempli par une colle époxy isolante afin d'améliorer la résistance mécanique de notre système. La tension ME différentielle est mesurée entre les deux électrodes supérieures des deux demi-disques PZT (cf. Figure 6.8 (b)).

6.3.2 Assemblage du capteur

Pour ce capteur, le champ d'excitation magnétique H_{AC} (qui correspond au signal image du courant à mesurer) est produit par une bobine d'excitation connectée en série avec le courant mesuré. En raison de la haute sensibilité de notre composite, cette bobine est composée d'une seule spire faite avec un cuivre bande (largeur 10 mm, épaisseur 0.1 mm) enroulée autour d'un support en plastique (voir Figure 6.9). Par conséquent, la perturbation induite par le capteur dans le courant mesuré devrait être diminuée grâce à la faible impédance ajoutée par une bobine d'une unique spire. Le composite ME est inséré dans cette bobine. Le champ magnétique AC produit possède la composante principale dans la direction (1) du composite ME (voir Figure 6.8) et la bobine est à peu près aussi longue que large ($\sim 10{\times}14$ mm^2).

Le champ de polarisation H_{DC} est obtenu à l'aide de deux aimants permanents en configuration parallèles (voir Figure 6.9). Nous avons montré qu'en raison de la perméabilité élevée, et du faible champ démagnétisant des ferrites de Ni-Co-Zn due à leur assemblage en tricouche, ces composites nécessitent un faible champ magnétique DC optimal de polarisation. Le point de travail du champ DC peut donc être obtenu par différents matériaux. Des aimants en hexaferrites

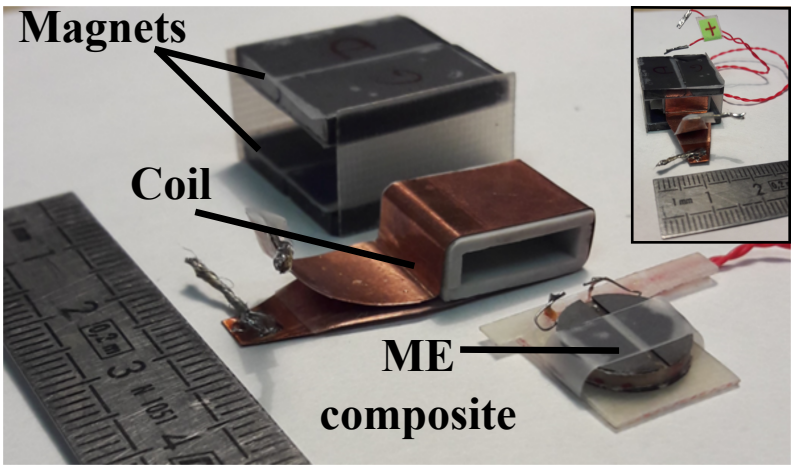


FIGURE 6.9 – Photographie des trois éléments constituants le capteur de courant avant et après (dans l'encadré) assemblage.

de strontium ont été choisis en raison de leurs nombreux avantages : (i) faible coût, (ii) facilité de fabrication, (iii) haute résistivité (pas de courants de Foucault), (iv) facilité de polarisation, et (v) l'absence de terres rares. Les aimants (texturés mais non polarisées) ont été coupés en forme parallélépipédique (18×18×2,5 mm^3) et polarisés sous un champ DC pour atteindre l'induction DC de polarisation optimale. Le composite ME avec sa bobine est placé dans l'écart entre les deux aimants permanents permettant une structure très compacte (4 cm^3). Une photographie du prototype final est donnée dans l'encadré Figure 6.9.

6.3.3 Caractérisation du composite magnétoélectrique

Dans un premier temps, nous allons caractériser le composite magnétoélectrique dans sa configuration basique et avec la connexion différentielle afin de mettre en évidence l'impact de cette dernière sur la tension ME. Pour cela, le coefficient magnétoélectrique est mesuré en fonction d'un champ magnétique continu H_{DC} produit par un électroaimant appliqué dans la direction (1) de l'échantillon magnétoélectrique. Un petit champ AC externe est superposé dans la même direction (1 mT, 1 kHz) produit par des bobines de Helmoltz. La tension magnétoélectrique est ensuite mesurée avec un amplificateur lock-in (EG& G Princeton Applied Research Modèle 5210) ayant une haute impédance d'entrée de 100 MΩ.

Sur la Figure 6.10 (a) est tracée la tension ME mesurée en fonction du champ H_{DC} à la fois pour le composite en structure basique et en structure différentielle. La tension ME maximale est de 0.42 V pour le composite basique alors qu'elle est augmentée de presque 2 fois pour la structure différentielle (0.78 V). De plus, le champ magnétique DC optimal H_{max} nécessaire pour atteindre la tension maximale ME est réduit à 8500 A/m (ca. 11 mT). Le coefficient magnétoélectrique transverse correspondant α_{31} est de 567 mV/A lorsqu'il est normalisé sur l'épaisseur totale de l'échantillon ME ($\sim$ 1.5 mm).

Les tensions ME maximales (à H_{DC} = 8500 A/m) ont été mesurées dans différentes directions radiales des champs magnétiques appliqués dans le plan (1,2) de l'échantillon (voir encadré Figure 6.10 (b)). La direction des champs magnétiques AC et DC est fixée dans l'entrefer de l'électroaimant pendant que l'échantillon tourne d'un angle θ autour de l'axe (3). La Figure 6.10 (b) montre une dépendance importante de la tension ME en fonction de l'angle, principalement en raison de l'effet démagnétisant produit par l'entrefer entre les deux disques de ferrite. En effet, les champs magnétiques appliqués perpendiculairement à l'entrefer augmente l'effet démagnétisant, ce qui entraîne une diminution du champ magnétique interne et par conséquent un affaiblissement de l'effet ME. Néanmoins, la dépendance à l'angle devrait avoir un faible impact sur l'utilisation du capteur car le composite sera orienté dans sa position optimale (θ = 0) et ne devrait pas tourner par la suite. De plus, l'entrefer devrait diminuer la sensibilité au

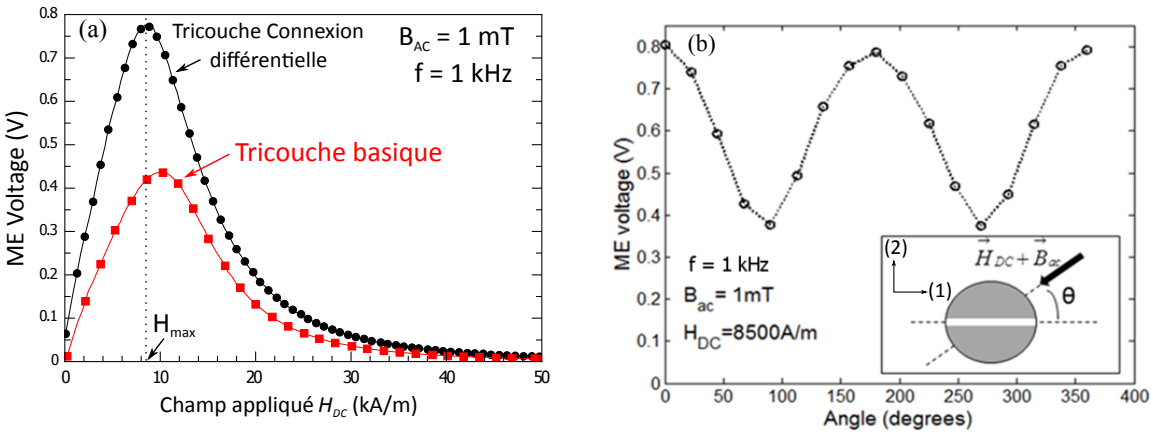


FIGURE 6.10 – (a) Tension ME mesurée pour un tricouche basique (en rouge) et pour un tricouche en configuration différentielle (en noir) en fonction du champ appliqué et (b) Tension maximum ME mesurée en fonction de la direction du champ magnétique AC et DC appliqué. Dans l'encart est représenté la direction du champ appliqué d'une vue de haut.

champ magnétique perpendiculaire induite par d'autres dispositifs, ce qui est bénéfique pour la précision de notre capteur.

6.3.4 Homogénéité du champ de polarisation du capteur

Comme mentionné précédemment, les capteurs ME pourraient être attractifs en raison de leur structure compacte, ce qui implique la réduction de l'espace entre les aimants qui produit le champ DC. Cependant, sans une bonne gestion de cette géométrie, le champ magnétique traversant le composite ME peut être spatialement inhomogène, compromettant ainsi les performances ME.

Pour montrer cela, nous avons simulé numériquement l'induction produite par deux aimants en configuration parallèle en fonction de leurs dimensions. Nous rappelons que l'induction nécessaire pour polariser notre composite est d'environ 11 mT. L'épaisseur des aimants est fixée à 2.5 mm et nous faisons varier leur longueur et largeur. Dans le cas où la longueur et largeur sont fixées à 10×10 mm (qui correspond au diamètre de notre composite ME), nous observons une induction très inhomogène (cf. Figure 6.11 (a)) avec des écart d'induction de plus de 9 mT. Le composite ME ne pourrait alors pas fonctionner de manière adéquate. La solution pour homogénéiser ce champ est d'augmenter la longueur et la largeur. Nous voyons Figure 6.11 (b)

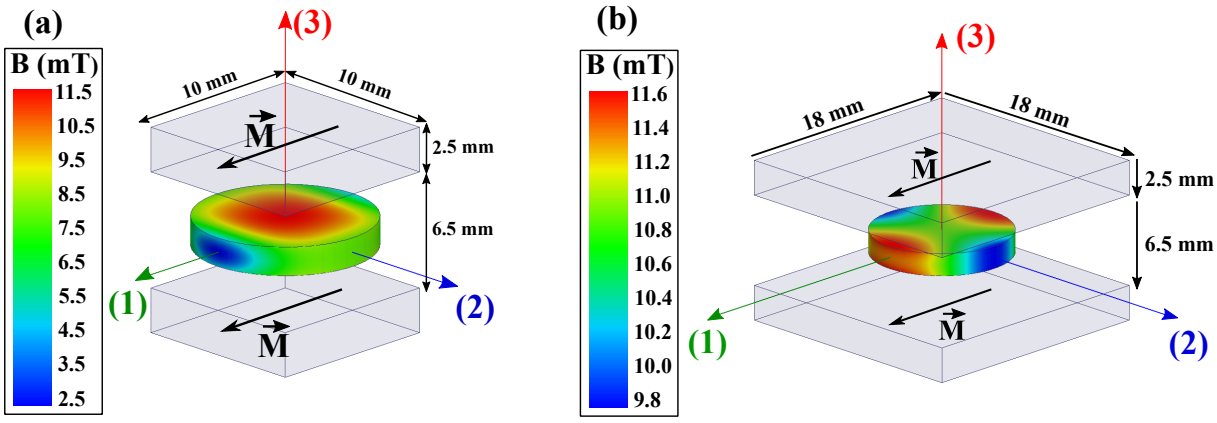


FIGURE 6.11 – Simulation numérique (FEM) du champ magnétique DC produit par deux aimants permanents (hexaferrite de Strontium) dans l'aire du composite ME. Les flèches noires indiquent la direction de l'aimantation rémanente des aimants.

qu'en les fixant à 18×18 mm, les différences d'induction obtenues au niveau du composite ME ne dépassent pas 1.8 mT. De plus, le champ moyen produit est d'environ 10.8 mT, validant ainsi la structure géométrique des aimants que nous utilisons.

6.3.5 Modélisation électrique du capteur ME

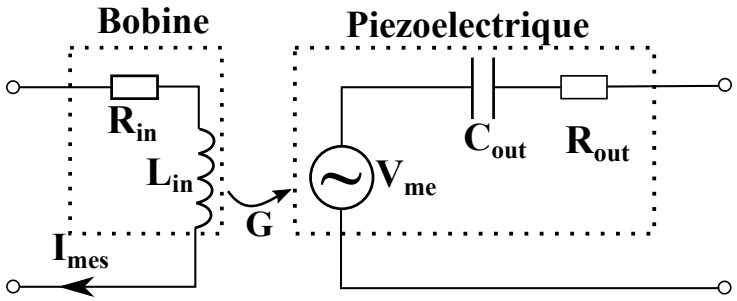


FIGURE 6.12 – Modèle électrique équivalent du capteur à basse fréquence incluant la bobine à 1 spire (gauche) et le composite ME (droite)[6].

Nous avons effectué un modèle électrique du capteur ME à basse fréquence et hors résonance électro-mécanique (cf. Figure 6.12). Ce modèle permet notamment de connaitre l'influence de notre capteur sur le signal mesuré (en terme de perturbation ajoutée) ainsi que de prévoir la fréquence de coupure basse de notre matériau. Les différents élements électriques qui caractérisent notre capteur ont été mesurés en utilisant un Keysight E4980A Precision LCR Meter.

L'entrée de notre capteur de courant est une bobine à une spire, qui peut être électriquement modélisée par une résistance connectée en série avec une inductance (voir partie gauche de la Figure 6.12). On rappelle que le courant que l'on souhaite mesurer est connecté en série à notre capteur, ce qui peut perturber ce courant en raison de l'ajout d'impédance. Ainsi, la bobine doit être dimensionnée (taille et nombre de tours) pour assurer une impédance aussi faible que possible afin de minimiser les perturbations induites dans le signal mesuré. L'inductance série d'entrée (L_{in}) et la résistance (R_{in}) de la bobine ont été mesurées (à 1 kHz) et possèdent des valeurs de 200 nH et 0.01 Ω, respectivement. L'impédance générale de la bobine à une spire ($Z_{in} = R_{in} + j\omega L_{in}$) est ensuite tracée en fonction de la fréquence pour une plage allant de 10 Hz à 30 kHz (cf. ligne noire de la Figure 6.13). L'impédance reste pratiquement constante dans cette gamme de fréquence. On sait que le nombre de tours d'une bobine influence son impédance globale. Pour mettre en évidence cet effet, l'impédance d'une bobine de 10 tours est également tracée (ligne rouge). Cette bobine présente la même surface active que la précédente bobine présentée (à 1 spire), mais a été divisée en 10 tours, multipliant ainsi la résistance et l'inductance de la bobine par un facteur N^2 ($L_{in} \sim 20$ µH, $R_{in} \sim 1$ Ω). Dans ce cas, l'impédance est augmentée d'un facteur 100 ($Z_{in} = 1$ Ω) par rapport à la bobine à une spire. Ces résultats montrent l'importance de minimiser le nombre de tours de la bobine d'entrée afin de s'assurer des faibles perturbations induites au signal mesuré. Par contre, réduire le nombre des tours diminue la sensibilité du capteur (car l'amplitude du champ magnétique d'excitation est plus faible). Cependant, dans notre cas, la tension ME produite par le composite ME NCZFO/PZT/NCZFO est suffisamment élevée pour utiliser une bobine à une spire. Cette bobine devrait également être bénéfique pour diminuer le chauffage par effet joule induit par les courants mesurés d'amplitude supérieurs à 5 A.

Pour les applications de génie électrique, l'impédance d'entrée d'une bobine d'une spire (0.01 Ω) est supposée être suffisamment faible pour induire une perturbation négligeable dans le signal mesuré. Néanmoins, on pourrait diminuer encore plus cette impédance en augmentant l'épaisseur de la feuille de cuivre, réduisant ainsi la valeur de sa résistance d'un facteur 10 ou plus. De plus, l'augmentation de l'épaisseur permettrait de mesurer des valeurs de densité de courant plus élevées.

La sortie de notre capteur de courant est un matériau piézoélectrique. D'après Texas Instruments,[6] le matériau piézoélectrique peut être modélisé électriquement par une tension source avec un condensateur série et une résistance à basse fréquence et hors résonance électromécanique (voir la partie droite de la Figure 6.12). Le matériau piézoélectrique connecté à une charge résistive peut donc être vu comme un filtre passe-haut de premier ordre. La capacité de sortie (C_{out}) et la résistance de sortie (R_{out}) ont été mesurés et sont de 197 pF et 16 kΩ, respectivement (à 1 kHz). Nous verrons que cette impédance influence principalement la limite basse fréquence du capteur (voir la section suivante).

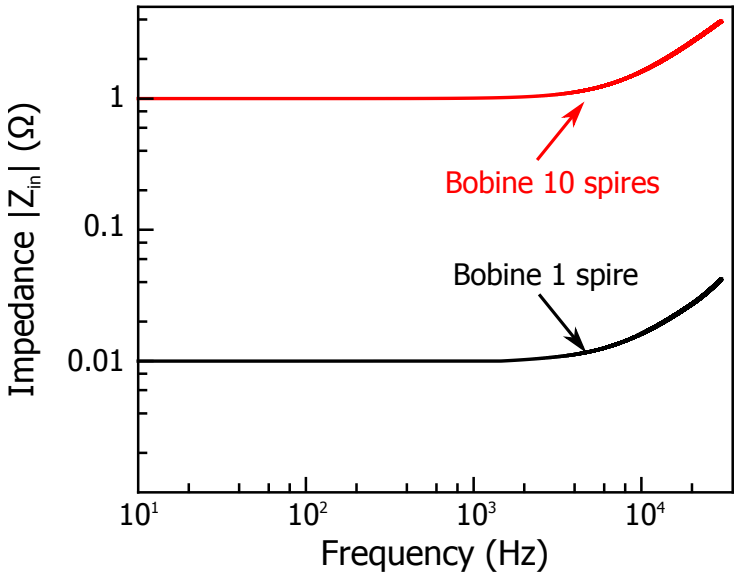


FIGURE 6.13 – Impédance $|Z_{in}|$ d'une bobine constitué d'un tour (en noir) ou de 10 tours (en rouge) en fonction de la fréquence.

6.3.6 Sensibilité et plage de fréquence du capteur

Nous allons ici étudier la sensibilité du capteur en fonction de sa plage de fréquence. Nous allons montrer les limites à basse et haute fréquence et tenter de donner le moyen de contourner ces limites. Dans cette étude, le courant à mesurer est fourni par un amplificateur de puissance (NF-HAS-4181) chargé par une résistance de puissance d'environ 4 Ω. Une sonde de courant active commerciale (Tektronix TCPA300) est utilisée comme référence pour la mesure du courant. Pour caractériser le capteur, la tension magnétoélectrique est mesurée par une sonde de tension passive (Impédance d'entrée : 10 MΩ) connectée à un oscilloscope. Le gain (amplitude et phase) du capteur de courant ME a été mesuré pour une plage de fréquences comprise entre 10 Hz et 100 kHz avec un courant efficace de 1 A. Les résultats sont donnés Figure 6.14 (symboles en cercle noir).

6.3.6.1 Limite basse fréquence

Concernant la limite basse fréquence, et comme on pouvait s'y attendre d'après le modèle électrique, le gain diminue avec la diminution de la fréquence (< 200 Hz). La plage de fréquence dépendra donc de l'impédance de l'appareil connecté en sortie du capteur. En effet, la fréquence de coupure basse mesurée expérimentalement est d'environ 80 Hz lorsque le capteur est connecté à un oscilloscope (sonde 10 MΩ). Nous pouvons également déterminer théoriquement cette fréquence en calculant l'impédance de sortie du capteur, donnée par l'expression suivante : $f_c = 1/(2\pi C_{out} R_{tot})$, où R_{tot} correspond à la résistance de sortie du capteur (R_{out}) connectée en série avec l'impédance d'entrée de la sonde de tension (10 MΩ). Ce calcul donne une fréquence de coupure de 80.66 Hz, ce qui est en accord avec les données expérimentales, validant ainsi la modélisation électrique à basse fréquence de notre capteur (Figure 6.12).

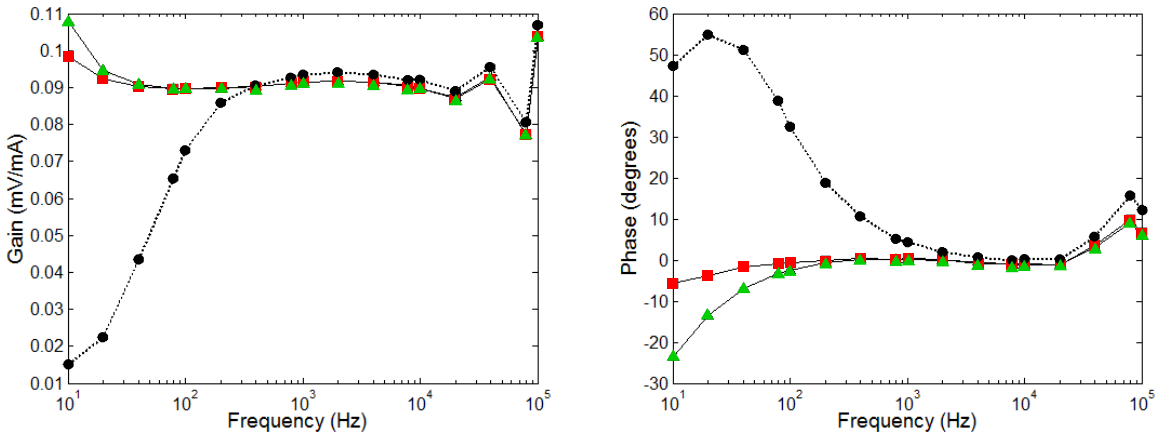


FIGURE 6.14 – (a) Gain (mV/mA) et (b) Phase (degrés) du capteur de courant ME mesurés en fonction de la fréquence. Les cercles noirs représentent la sortie du capteur ME connecté à une sonde passive 10 MΩ. Les triangles verts représentent la sortie du capteur ME connecté au circuit tampon. Les carrés rouges représentent la sortie du capteur ME connecté au circuit tampon avec une résistance de 200 MΩ connecté en parallèle en entrée.

Pour contourner cette limite basse fréquence, un circuit tampon (buffer) de haute impédance peut être ajouté afin d'augmenter l'impédance de sortie du capteur, diminuant ainsi la fréquence de coupure basse. La plage de fréquence du capteur est ainsi indépendante de l'appareil connecté en sortie. Le circuit tampon est représenté sur la Figure 6.15. Il est basé sur un circuit à gain unitaire réalisé avec un amplificateur opérationnel à bas coût (entrée J-Fet)(TL081). Le faible courant de polarisation d'entrée est fourni par un circuit bootstrap réalisé par les diodes D1, D2 et les résistances R2, R3. La tension aux bornes des deux diodes est très inférieure à leur tension de seuil, et par conséquent, leur résistance équivalente est élevée. Cette structure permet d'atteindre une résistance d'entrée aussi élevée que 10 GΩ. Quand le buffer haute impédance est connecté au capteur de courant, le gain à basse fréquence mesuré par la sonde de tension passive reste supérieure à 0.09 V/A et le décalage de la phase est limité (symboles en triangle vert de la Figure 6.14). La légère hausse du gain autour de 10 Hz est probablement due à l'instabilité du gain du circuit buffer à basse fréquence. Cet effet est affaibli quand une résistance de 200 MΩ est connectée à l'entrée du circuit tampon en parallèle (symboles carrés rouges de la Figure 6.14). Ainsi, le gain à basse fréquence est compris entre 0.09 et 0.1 V/A et le décalage de la phase ne dépasse jamais 7 degrés.

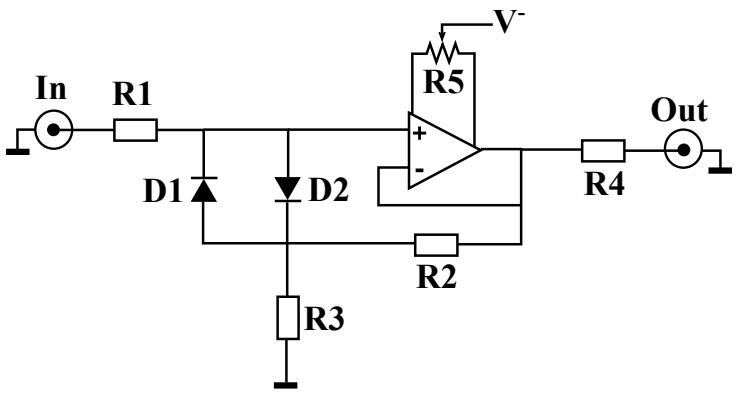


FIGURE 6.15 – Schéma électrique du circuit tampon haute impédance. $R1 = R2 = 100$ MΩ, $R3 = 10$ kΩ, $R4 = 51$ Ω, $R5 = 20$ kΩ.

6.3.6.2 Limite haute fréquence

À haute fréquence, la limite supérieure du capteur de courant sera à priori déterminée par les fréquences de résonance du composite ME. De la Figure 6.14, il semble que le gain devienne non constant à partir d'environ 30 kHz. Cette limite supérieure peut être mise en évidence lorsque le capteur de courant est soumis à une variation rapide du courant, puisque les oscillations de résonance apparaissent dans la tension ME. Ainsi, cet effet peut être illustré en appliquant un signal carré (1 kHz, 1.5 A pk) comme présenté Figure 6.16 (a). Le courant mesuré par notre sonde commerciale est également tracé à titre de comparaison. Le gain et la phase entre le signal de référence et le signal mesuré sont en accord. Cependant, juste après le front montant, la tension ME montre des oscillations de hautes fréquences.

Pour mieux visualiser cet effet, il est zoomé sur la Figure 6.16 (b). Ces oscillations peuvent être considérées comme du bruit et le rapport signal sur bruit (SNR) a été calculé comme étant de 40 dB. Pour les analyser, la transformée de Fourier rapide (FFT) de l'échelon de la tension ME est calculée et les résultats sont donnés dans l'encadré de la Figure 6.16 (b). Six fréquences principales sont présentes dans le spectre du signal étudié.

Pour confirmer l'effet de la résonance électromécanique sur les harmoniques obtenues à la FFT du signal carré, l'évolution du gain ME a été mesurée en fonction de la fréquence jusqu'à 500 kHz, en appliquant un courant sinusoïdal au capteur (voir Figure 6.17 (a)). Nous avons vu que pour un disque PZT de 10 mm de diamètre, le pic principal de résonance en mode radial se situe autour de 200 kHz. Ici, il apparaît à 228 kHz, probablement en raison de la grande fraction volumique de PZT par rapport au ferrite et à cause de la découpe des disques qui en font un composite tricouche non-basique. On remarque également la présence de pics à 85 kHz, 130 kHz, 167 kHz et 204 kHz, et qui correspondent aux fréquences récupérées par la FFT pour la tension ME induite par un signal carré. L'existence de ces fréquences devraient être la conséquence de la géométrie du composite ME qui n'est pas un disque parfait. Cela confirme l'impact de la résonance électromécanique sur les oscillations induite par l'échelon de tension. Toutefois, on peut noter que le pic à 38.4 kHz n'a pas été identifié et que son origine reste inconnue.

Néanmoins, on peut ajouter que ces oscillations ne devraient pas être un problème lors de la mesure des courants dans les dispositifs électroniques de puissance (par exemple les convertisseurs DC-DC statiques ou les onduleurs). En effet, de tels circuits sont généralement suffisamment inductifs pour avoir des variations de courant lisses, résultant en un signal de forme d'onde triangulaire. La tension ME mesurée pour un courant triangulaire (1.5 A pk, 1 kHz) est tracée Figure 6.17 (b). Le capteur de courant ME présente une bonne linéarité sans déphasage ou bruit d'oscillation.

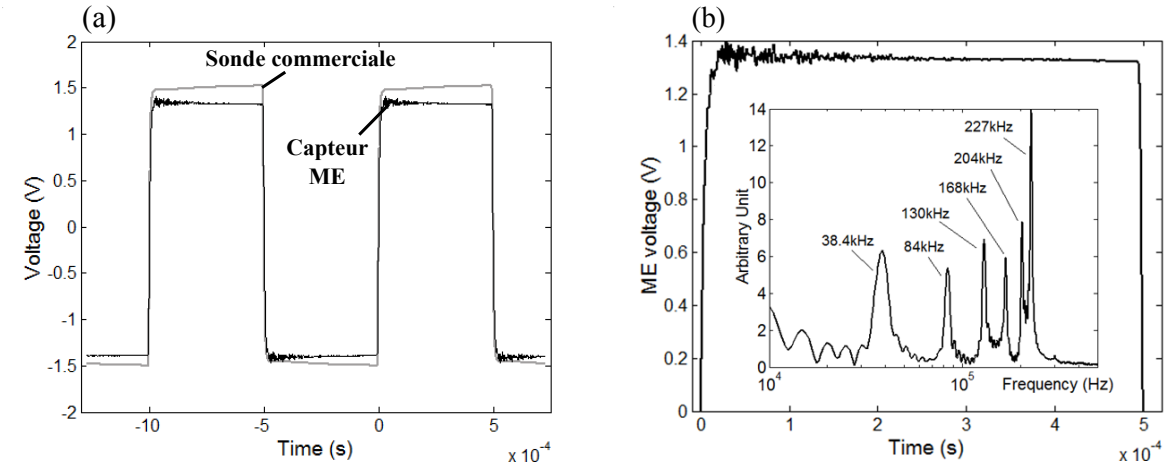


FIGURE 6.16 – (a) Mesure d'un signal carré de 1.5 A pk à 1 kHz. La tension du capteur ME est multipliée par 10 pour une meilleur comparaison avec la sonde commerciale(b) Zoom sur l'overshoot de la tension produit par un signal carré et sa transformé de Fourier rapide (FFT) associée est reproduit dans l'encart.

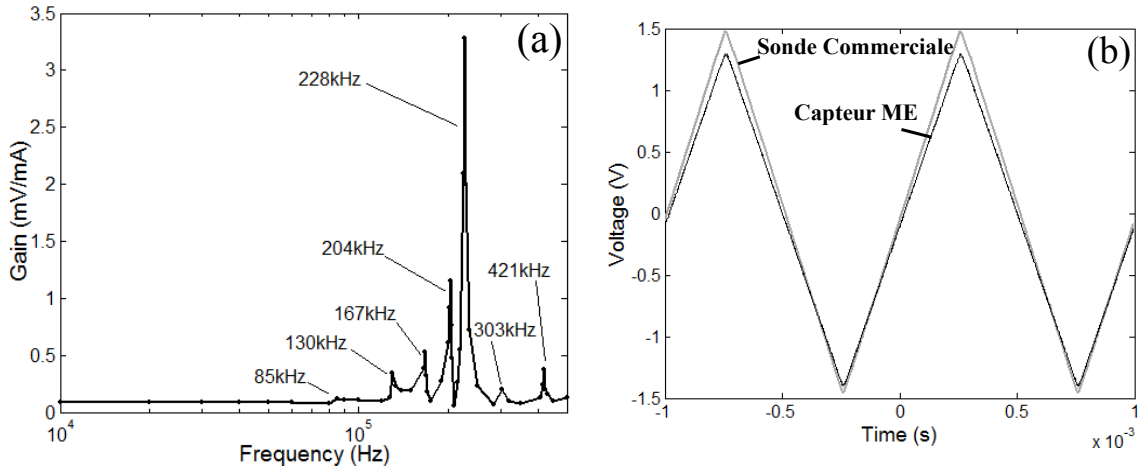


FIGURE 6.17 – (a) Gain du capteur de courant ME en fonction de la fréquence (de 10 kHz à 500 kHz) (b) Tension mesurée pour un signal triangle de 1.5 A pk à 1 kHz. La tension du capteur ME est multipliée par 10 pour une meilleure comparaison.

6.3.7 Linéarité du capteur

Afin d'étudier la linéarité du capteur, un courant de forme d'onde sinusoïdale (1 kHz) avec des amplitudes variant de 0.001 à 30 A (RMS) a été appliqué. Les résultats sont donnés sur la Figure 6.18 (a). Dans l'encart, nous avons tracé le coefficient de détermination R^2. Ce coefficient a été calculé à 0.999971, montrant la bonne linéarité de notre capteur pour cette gamme de courant.

Ensuite, la distorsion harmonique pour chacune des ces amplitudes de courant a été mesurée.[7–12] Les tensions ME correspondantes ont été mesurées par un oscilloscope numérique (sans passer par le circuit tampon) et la FFT a été calculée. Les résultats des mesures d'harmoniques sont présentés sur la Figure 6.18 (b). Les amplitudes des deuxième (2 kHz), troisième (3 kHz) et quatrième (4 kHz) harmoniques sont inférieures d'au moins 40 dB en comparaison à la fondamentale. En considérant ces trois harmoniques, la distorsion harmonique totale (THD_F) est calculée comme étant inférieure à 0,02 %. Ceci valide la faible distorsion harmonique du capteur pour cette plage de courant.

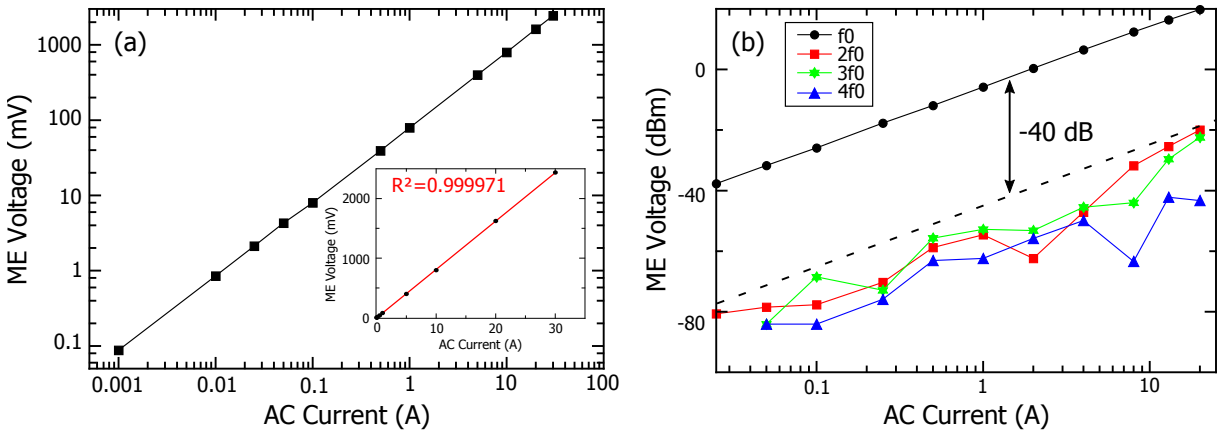


FIGURE 6.18 – (a) Tension ME (RMS) mesurée en fonction de l'amplitude du courant (sinus) à 1 kHz (valeur RMS). Dans l'encart est représenté la linéarité de notre capteur pour cette plage de courant. (b) Courbe fondamental (cercle noir), 1ère harmonique (carré rouge), 2nd harmonique (étoile verte) et 3ème harmonique (triangle bleu) de la tension ME (en dBm) en fonction de l'amplitude du courant (sinus) à 1 kHz.

6.3.8 Résolution du capteur

Pour évaluer la résolution du capteur, la tension ME est mesurée à l'aide d'un multimètre HP 34401A (6 digits) qui est induite par une petite variations de courant alternatif. Le signal d'excitation est un courant sinusoïdal maximal de 1 A sous la fréquence de 5 kHz, et la variation de l'amplitude du courant est de 0.001 A. Le courant mesuré commence à 1.000 A pk et est incrémenté une fois toutes les 30 secondes jusqu'à atteindre 1.005 A pk, puis l'amplitude décroit pour retourner à 1.000 A pk. La tension ME mesurée en fonction du temps est tracée dans la Figure 6.19. Il apparaît que le changement du signal d'entrée ∂I d'amplitude 0.001 A est clairement détecté par un changement du niveau de la tension de sortie. Par conséquent, la résolution de notre capteur est bien plus faible que 0.001 A. De plus, l'invariance de la tension avec le temps indique la bonne stabilité et le faible effet de l'hystérésis dans notre capteur.

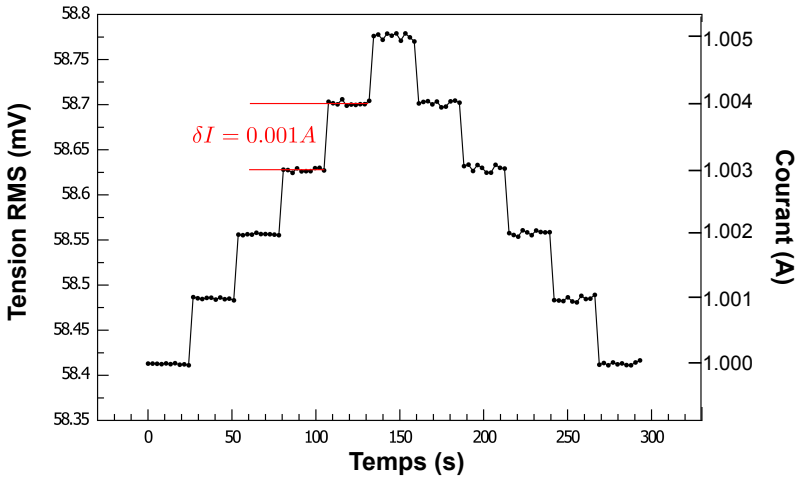


FIGURE 6.19 – Tension ME (RMS) mesurée pour un signal sinusoïdal de 1 A pk à 5 kHz en fonction du temps et avec une augmentation par palier du courant de δI = 0.001 A.

6.3.9 Comparaison avec les capteurs de la littérature

6.3.10 Capteurs de courant magnétoélectriques

Afin de comparer notre capteur à ceux rapportés dans la littérature, nous avons résumé les principales caractéristiques des capteurs de courant ME dans le tableau 6.1. Tout d'abord, il apparaît que le capteur présenté dans cette étude est le seul qui soit constitué de matériaux sans éléments de terres rares. Ensuite, la sensibilité du capteur semble être légèrement inférieure

TABLE 6.1 – Comparaison des capteurs de courant AC magnétoélectrique en fonction des matériaux.

Matériaux	Sens. [V/A]	Fréq. [Hz]	Linéarité [A]	Résolution [mA]	Perturbations	Réf.
TFD*/PZN-PT	0.5	0.5 – 10^5	10^{-7} – 7	—	low	[13]
TFD/PZT	1.03	20 – 5.10^3	0.015 – 2.1	—	medium	[14]
TFD/PZT	0.013	1 – 3.10^4	0.015 – 2.1	—	low	[15]
SmF**/PZT	0.15	1 – 3.10^4	0.01 – 150	10	possibly high	[16]
NCZF/PZT	0.09	10 – 3.10^4	0.001 – 30	1	low	Ce travail

*TFD : Terfenol-D, **SmF=Samfenol

à celle des autres, même si une structure de connexion différentielle a été utilisée. Ceci est dû à la bobine à une spire utilisée pour produire le champ d'excitation magnétique, ce qui réduit la sensibilité du capteur. Cependant, cette bobine permet de diminuer les perturbations induites sur le signal mesuré, du fait de la faible impédance ajoutée. Cela permet également d'augmenter la plage de linéarité pour les courants élevés. De plus, le capteur magnétoélectrique NCZFO/PZT/NCZFO présente la plus haute résolution rapportée jusqu'ici. Les performances de notre capteur de courant magnétoélectrique sans terres rares sont donc comparables à celles obtenues avec les composites ME à base de Terfenol-D ou de Samfenol.

6.3.11 Capteurs de courant commerciaux

Le Tableau 6.2 compare les caractéristiques de différentes techniques de mesure de courant AC qui sont commercialisées. Il existe différents principes de mesure pour la détection de courant et nous avons choisi de comparer notre capteur avec deux technologies largement utilisées : le capteur à effet Hall et le capteur inductif. Les capteurs à effet Hall sont des capteurs de champ magnétique qui utilisent un concentrateur de flux magnétique tandis que les capteurs inductifs sont basés sur un transformateur de courant. Ici, nous comparons notre prototype avec des capteurs à effet Hall de Asahi Kasei Microdevices (HG-106C) et Infineon Technology (KSY14), et le capteur inductif est de Thai Lin (TL59-A1X-0750). Ces capteurs ont été choisis car ils peuvent être utilisés dans un contexte similaire à celui de notre capteur.

Le capteur de courant basé sur l'effet Hall a une capacité de fort courant élevée et une large gamme de fréquences pour une très petite taille, ce qui en fait un capteur adapté à diverses applications. Cependant, il présente l'inconvénient d'être coûteux et d'avoir une faible sensibilité, qui ne peut être améliorée que par une électronique de conditionnement de signaux de haute qualité. Il nécessite également un courant de polarisation, augmentant sa consommation d'énergie, et un concentrateur de flux magnétique qui augmente les interférences électromagnétiques. Le capteur inductif présente des caractéristiques similaires à celles de notre capteur ME mais avec une sensibilité plus faible. Ici, l'avantage du capteur ME est une sensibilité plus élevée, un coût réduit et une interface électronique simple, ce qui en fait une technologie prometteuse pour la mesure de courant.

TABLE 6.2 – Comparaison des performances de différentes technologies commercialisées de mesure de courant.

Capteur	Principe de Mesure	Fréquence (Hz)	Courant Max. (A)	Sensibilité (V/mT)	Sensibilité (V/A)
HG-106C	Effet Hall	—	—	0.0015	—
KSY14 Infineon	Effet Hall	DC – 10^6	—	0.0016	—
TL59-A1X-0750	Transformateur	10^3 – $2.5.10^4$	25	—	0.067
Cette étude	Effet ME	10 – 3.10^4	30	0.78	0.09

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les facteurs qui permettent d'améliorer le couplage magnétoélectrique dans les tricouches. Dans le cas des matériaux magnétiques doux, c'est le coefficient démagnétisant qui a un fort impact sur la réponse magnétoélectrique. Le couplage mécanique à l'interface à également son importance et nous l'avons mis en évidence avec une étude à la résonance. Enfin, nous avons développé un capteur de courant alternatif qui utilise nos tricouches mais en mode de connexion différentielle, ce qui permet d'améliorer les caractéristiques de notre capteur qui sont comparables à celles obtenues avec des capteurs à base de terres-rares ou d'autres technologies.

L'aspect optimisation de l'effet magnétoélectrique complète notre étude sur l'effet démagnétisant qui a donné lieu à une publication scientifique :

V. Loyau, A. Aubert, M. LoBue, F. Mazaleyrat, *Analytical modeling of demagnetizing effect in magnetoelectric ferrite/PZT/ferrite trilayers taking into account a mechanical coupling* J. Magn. Magn. Mater. **426**, 530–539 (2017)

De plus, l'application proposée pour ces composites en tant que capteur de courant AC a également fait suite à une publication scientifique :

A. Aubert, V. Loyau, G. Chaplier, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Enhanced magnetoelectric voltage in ferrite/PZT/ferrite composite for AC current sensor application* J. Mater. Sci. Mater. Electron. (2018)

Bibliographie

[1] V. Loyau, V. Morin, G. Chaplier, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. Magnetoelectric effect in layered ferrite/PZT composites. Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior. *Journal of Applied Physics*, 117(18) :184102, 2015.

[2] J. A. Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical Review*, 67 :351–357, 1945.

[3] Y. Zhou and S. Priya. 8 - magnetoelectric current sensor. In Gopalan and Srinivasan, Shashank Priya, and Nian X. Sun, editors, *Composite Magnetoelectrics*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 209 – 240. Woodhead Publishing, 2015.

[4] D. Sander, S. O. Valenzuela, D. Makarov, C. H. Marrows, E. E. Fullerton, P. Fischer, J. McCord, P. Vavassori, S. Mangin, P. Pirro, B. Hillebrands, A. D. Kent, T. Jungwirth, O. Gutfleisch, C. G. Kim, and A. Berger. The 2017 magnetism roadmap. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(36) :363001, 2017.

[5] C. Fang, J. Jiao, J. Ma, D. Lin, H. Xu, X. Zhao, and H. Luo. Significant reduction of equivalent magnetic noise by in-plane series connection in Metglas/Mn-doped $Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.66})O_3$-$PbTiO_3$ magnetoelectric laminate composites. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(46) :465002, 2015.

[6] J. Karki. Signal conditioning piezoelectric sensors. Technical report, Texas Instruments, 2000.

[7] D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, L. Y. Fetisov, Y. K. Fetisov, G. Sreenivasulu, and G. Srinivasan. Nonlinear magneto-electric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 358-359 :98 – 104, 2014.

[8] D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, and Y. K. Fetisov. Static deformation of a ferromagnet in alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406 :217 – 220, 2016.

[9] D. Burdin, D. Chashin, N. Ekonomov, L. Fetisov, Y. Fetisov, and M. Shamonin. DC magnetic field sensing based on the nonlinear magnetoelectric effect in magnetic heterostructures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(37) :375002, 2016.

[10] H. Xu, Y. Pei, D. Fang, and P. Wang. Nonlinear harmonic distortion effect in magnetoelectric laminate composites. *Applied Physics Letters*, 105(1) :012904, 2014.

[11] Y. Shi and Y.-W. Gao. Theoretical study on nonlinear magnetoelectric effect and harmonic distortion behavior in laminated composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 646 :351 – 359, 2015.

[12] A. Aubert, V. Loyau, Y. Pascal, F. Mazaleyrat, and M. LoBue. Dynamic Magnetostriction of $CoFe_2O_4$ and Its Role in Magnetoelectric Composites. *Phys. Rev. Applied*, 9 :044035, 2018.

[13] S. Dong, J. G. Bai, J. Zhai, J.-F. Li, G.-Q. Lu, D. Viehland, S. Zhang, and T. R. Shrout. Circumferential-mode, quasi-ring-type, magnetoelectric laminate composite - a highly sensitive electric current and-or vortex magnetic field sensor. *Applied Physics Letters*, 86(18) : 182506, 2005.

[14] X. Yu, G. Lou, H. Chen, C. Wen, and S. Lu. A slice-type magnetoelectric laminated current sensor. *IEEE Sensors Journal*, 15(10) :5839–5850, 2015.

[15] C. M. Leung, S. W. Or, S. Zhang, and S. L. Ho. Ring-type electric current sensor based on ring-shaped magnetoelectric laminate of epoxy-bonded $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.92}$ short-fiber/NdFeB magnet magnetostrictive composite and $Pb(Zr,Ti)O_3$ piezoelectric ceramic. *Journal of Applied Physics*, 107(9) :09D918, 2010.

[16] J. Zhang, P. Li, Y. Wen, W. He, A. Yang, and C. Lu. Packaged current-sensing device with self-biased magnetoelectric laminate for low-frequency weak-current detection. *Smart Materials and Structures*, 23(9) :095028, 2014.

Troisième partie

Les ferrites semi-durs et leur utilisation dans les composites magnétoélectriques

Introduction

Nous présentons ici le second matériau que nous avons étudié au cours de cette thèse, à savoir le ferrite de cobalt. Théoriquement, ce matériau a toujours été très prometteurs pour les applications magnétostrictives et magnétoélectriques, et on l'a souvent considéré comme le substitut adéquat au Terfenol-D.[1] Pourtant, dans la pratique, les composites à base de ferrite de cobalt ont montré des difficultés à obtenir les résultats escomptés, notamment pour le couplage magnétoélectrique. Nous nous sommes donc intéressés aux effets magnétoélectriques dans les composites laminaires qui utilisent ce ferrite.

Dans un premier temps, au cours du Chapitre 7, nous avons optimisé la méthode de fabrication pour obtenir les propriétés magnétiques et magnétostrictives optimales pour les effets magnétoélectriques. Il se trouve qu'une des méthodes de préparation au SPS que nous avons développé nous permet d'obtenir des céramiques présentant une anisotropie uniaxe. Dans cette partie, nous mettons donc en avant l'influence de cette anisotropie sur les propriétés magnétostrictives et magnétoélectriques des composites. Dans ce sens, nous comparons les effets ME pour des composites à base de ferrites de cobalt isotrope et de ferrites de cobalt présentant une anisotropie uniaxe. Nous tentons de déceler l'origine de cette anisotropie afin de pouvoir optimiser ses effets.

Ensuite, nous souhaitons obtenir des effets magnétoélectriques aussi élevés que ceux attendus théoriquement. Contrairement au ferrite de nickel, le ferrite de cobalt a la particularité d'être semi-dur magnétiquement, ce qui en fait un matériau à forte anisotropie magnétique. Ainsi, l'effet démagnétisant pour ces céramiques devrait être faible puisque la forte anisotropie a pour conséquence une faible perméabilité, et donc une forte pénétration du champ $1/(1+N_m\chi)$. En revanche, cette faible perméabilité à d'autres conséquences sur l'effet magnétoélectrique puisqu'elle pourrait limiter la rotation de l'aimantation et donc potentiellement la déformation dynamique de ces matériaux. Cet aspect n'a, a notre connaissance, jamais été étudié. Dans le Chapitre 8, nous employons le banc de mesure de la magnétostriction dynamique que nous avons mis au point pour évaluer correctement les propriétés piézomagnétiques de ces céramiques. Une étude complète sur l'influence de la fréquence et de l'amplitude du champ d'excitation est développé.

Enfin, le modèle magnétoélectrique que nous avons utilisé dans la partie précédente (Chapitre 5) et notamment l'étude sur le couplage mécanique nous permet d'optimiser théoriquement la fraction volumique PZT/ferrite à employer pour les composites tricouches à base de ferrite de cobalt. Dans le Chapitre 8, le tricouche présentant les meilleures propriétés magnétoélectriques est ensuite évalué comme potentiel capteur de courant ne nécessitant pas de champ de polarisation magnétique.

Chapitre 7

Préparation, caractérisation et anisotropie induite dans le ferrite de cobalt (semi-dur)

Sommaire

7.1 Introduction 162
7.2 Fabrication du $CoFe_2O_4$ 162
7.3 Caractérisation du $CoFe_2O_4$ 164
7.3.1 Microstructure 164
7.3.1.1 Densité des échantillons 164
7.3.1.2 Diffraction de rayons X 164
7.3.1.3 Microscopie électronique à balayage 165
7.3.2 Magnétisme 166
7.3.3 Magnétostriction 167
7.3.3.1 Magnétostriction de CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS 167
7.3.3.2 Optimisation du Procédé SPS de fabrication du CF-RS-SPS pour améliorer la magnétostriction 168
7.3.3.3 Magnétostriction de volume (ou non-Joulienne) 172
7.4 Origine de l'anisotropie magnétique uniaxe induite par une réaction sous pression uniaxe dans le ferrite de cobalt 174
7.4.1 Hypothèses sur l'origine 174
7.4.2 La Diffraction de rayons X 175
7.4.3 Le recuit 176
7.4.4 La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) 177
7.4.5 L'anisotropie induite 177
7.5 Effet de l'anisotropie uniaxe sur le couplage magnétoélectrique . . . 178
7.5.1 Sensibilité de la déformation 178
7.5.2 Effet magnétoélectrique à basse fréquence 179
7.5.3 Effet magnétoélectrique à la résonance électromécanique 180
7.6 Conclusion 181
Bibliographie 184

7.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons trois différents processus de fabrication que nous avons utilisé pour réaliser notre ferrite de cobalt. Dans les trois cas, c'est la voie solide qui a été choisie mais nous avons utilisé deux types de synthèse et de frittage : soit un four classique soit le Spark Plasma Sintering (SPS) ou les deux. Après avoir caractérisé nos échantillons de manière structurale et magnétique, nous présentons une optimisation des paramètres de fabrication pour le matériau qui présente les meilleures propriétés, à savoir le ferrite de cobalt synthétisé et fritté au SPS. De plus, cet échantillon présente la particularité d'avoir une anisotropie uniaxe dans la direction de l'épaisseur qui est induite au cours du processus de fabrication. Nous tentons donc d'en déceler l'origine et plusieurs expériences sont réalisées en ce sens. Enfin, nous montrons l'effet de cette anisotropie sur les propriétés clés dont dépend l'effet magnétoélectrique et mettons en avant son apport pour ce couplage aussi bien à basse fréquence qu'à la résonance. Les résultats sont comparés avec les deux autres ferrites de cobalt que nous avons mis au point afin de montrer les avantages et inconvénients de chacun des procédés de fabrication utilisés.

7.2 Fabrication du $CoFe_2O_4$

Les échantillons de ferrite de cobalt polycristallins ($CoFe_2O_4$) ont été préparés selon trois méthodes différentes durant cette thèse. Dans les trois cas, c'est la méthode de la voie solide qui a été utilisée mais le procédé de calcination et/ou de frittage ont été différents. Pour chaque échantillon, des oxydes de taille nano (<50 nm) Fe_2O_3 et Co_3O_4 (Sigma-Aldrich) ont été utilisés comme précurseurs en rapport molaire de 3:1. Les poudres, une fois introduites dans la jarre en acier inoxydable, ont été mélangées au broyeur planétaire pendant 30 min à 400 tr/min, puis broyées pendant 1 heure à 600 tr/min. Dans la première méthode, dites la méthode céramique classique, nous avons utilisé les fours classiques sous air. Le mélange d'oxydes a été calciné au four sous air à 900 °C pendant 12 heures pour former la phase spinelle, puis broyé à 550 tours/min pendant 1 heure. Nous avons ensuite ajouté du liant PVA (2 m%) dissous dans de l'eau sous agitation mécanique et en chauffant à 100°C. Après introduction de la poudre calcinée dans la solution et après avoir mélangé, nous faisons sécher la poudre à l'étuve (50°C pendant 1h). Ceci permet d'avoir un échantillon qui maintient sa forme après compaction. Ici, cette compaction a été uniaxe et de 50 MPa dans un moule cylindrique de 10 mm de diamètre, l'échantillon a ensuite été fritté sous air à 1250 °C pendant 10 heures. Cette échantillon sera référencé dans la suite du manuscrit par CF-CM (qui sont les initiales de *Cobalt Ferrite-Ceramic Method*).

Dans la seconde méthode, la synthèse de la phase spinelle a été opérée de la même manière que dans la méthode céramique. En revanche, le processus de frittage a été effectué par SPS. Dans chacune des étapes SPS, on a utilisé un moule de graphite de 10 mm de diamètre, chargé à chaque fois avec 1 g de poudre pour réaliser un échantillon, et le processus de traitement thermique a été réalisé sous atmosphère neutre (argon) pour éviter l'inflammation du moule en graphite. Nous avons rencontré des difficultés pour fritter cet échantillon et nous avons du effectuer plusieurs essais de température de frittage car nous obtenions des pastilles cassées en sortie de SPS (notamment à 1000 °C). Finalement, le frittage a été effectué sous une pression uniaxe de 100 MPa, avec une montée en température en 5 minutes de 20 à 980 °C suivie d'une étape de 1 min à 980 °C (frittage) avant de refroidir de manière très rapide (quelques minutes). Le profil SPS est représenté Figure 7.1 et on remarque que le premier pic de frittage (après 5 min de procédé) est suivi par un second pic, ce qui est généralement synonyme de formation d'une phase secondaire. Ces paramètres de frittage ont été choisi en se basant sur la rampe test du frittage SPS du ferrite de cobalt et à partir de précédentes expériences non concluantes. Cet échantillon, qui est solide, sera désigné sous l'acronyme CF-S-SPS (pour *Cobalt Ferrite-Sintering-SPS*).

Dans le troisième et dernier procédé, le SPS a été utilisé pour réaliser à la fois la synthèse et le frittage (frittage réactif). Le stade réactionnel a été fixé à 500 °C pendant 5 min et le stade de frittage à 750 °C pendant 3 min, tous deux sous une pression uniaxe de 100 MPa. Le cycle thermique a été choisi en se basant sur l'observation de la vitesse de déplacement des pistons par

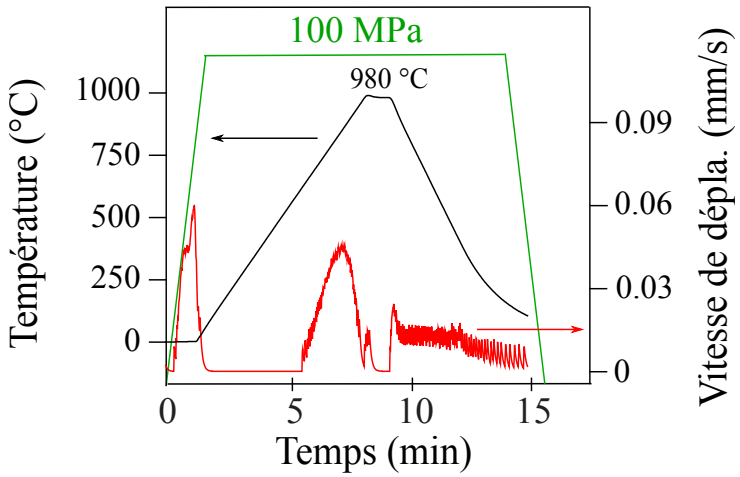


FIGURE 7.1 – Température (noir), pression (vert) et vitesse de déplacement (rouge) du profil SPS utilisé pour le frittage réactif du CF-S-SPS.

rapport à la température de la rampe test. Le profil utilisé est représenté Figure 7.2. On remarque tout de même quelques anomalies : durant la montée en température pour atteindre 500 °C, on observe 2 pics de déplacements, tandis qu'une succession de petits pics apparaissent pendant le palier à cette même température (qui dure 5 minutes). Ces pics peuvent être la conséquence de la formation d'une phase secondaire. En revanche, le pic de frittage est net et aucun déplacement du piston n'apparait ensuite (jusqu'à la descente en température), synonyme d'un frittage réussi. Cet échantillon sera désigné sous l'acronyme CF-RS-SPS (pour *Cobalt Ferrite-Reactive Sintering-SPS*). Quel que soit le procédé utilisé, on obtient des pastilles cylindriques de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur.

Nous verrons au cours de ce chapitre que le profil SPS utilisé peut être modifié (température de synthèse, temps du palier de synthèse, pression) afin de permettre de meilleures propriétés magnétiques grâce à la fabrication d'échantillon à phase unique (ou la plus pure possible).

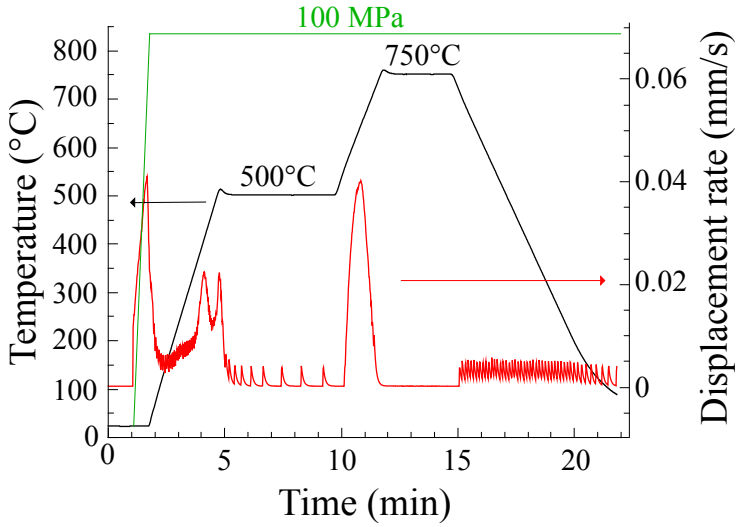


FIGURE 7.2 – Température (noir), pression (vert) et vitesse de déplacement (rouge) du profil SPS utilisé pour le frittage du CF-RS-SPS.

7.3 Caractérisation du $CoFe_2O_4$

7.3.1 Microstructure

7.3.1.1 Densité des échantillons

La densité des échantillons a été mesurée à l'aide d'une balance hydrostatique afin de s'assurer de la bonne cohésion et donc de la bonne tenue mécanique des pastilles. Théoriquement, la densité du ferrite de cobalt est de 5.29 g/cm^3.[2] Les densités relatives pour le CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS sont respectivement de 90%, 97% et 97% (Cf. Table 7.1). On remarque donc que les échantillons frittés au SPS sont plus denses que celui fritté de manière classique. C'est un résultat qui était prévisible puisque le SPS – qui implique une pression uniaxe au cours du traitement thermique – est une technique reconnue pour sa capacité à permettre aux céramiques d'atteindre une densité relative proche de 100%.[3,4]

7.3.1.2 Diffraction de rayons X

Tous les échantillons ont ensuite été caractérisés par une analyse de diffraction de rayons X afin de s'assurer que la phase spinelle était majoritaire. Dans les trois cas, on a obtenu la structure spinelle de ferrite de cobalt souhaitée, comme le montre la Figure 7.3. Pour s'assurer de la pureté de la phase avant frittage, nous avons également représenté les résultats de diffraction de la poudre de ferrite de cobalt après calcination mais avant frittage.

L'échantillon CF-CM a l'avantage de présenter une phase unique spinelle, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres. L'échantillon CF-S-SPS fritté à 980 °C présente une petite quantité de phase CoO (7 %m). Cette phase secondaire, déjà rapportée dans des papiers antérieurs,[5,6] pourrait être le résultat d'une réduction du ferrite en CoO à cause du moule en graphite (carbone)

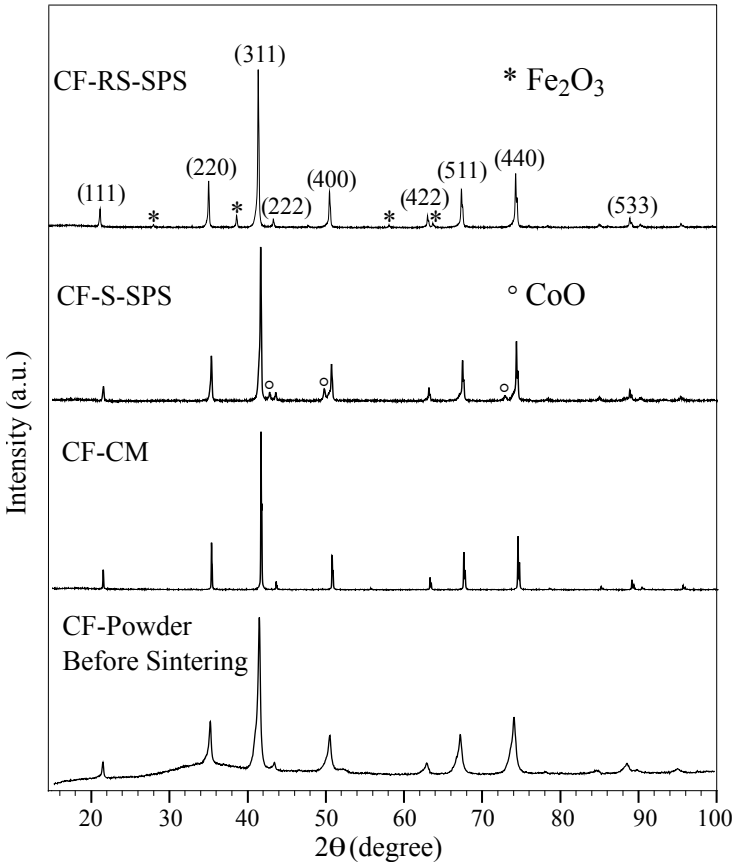


FIGURE 7.3 – Diffractogrammes des échantillons de ferrite de cobalt CF-CM, CF-S-SPS, CF-RS-SPS. Nous avons également affiché le résultat de la diffraction de la poudre de ferrite de cobalt après calcination mais avant frittage.

TABLE 7.1 – Résultats des mesures structurelles des échantillons CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS. Les propriétés rapportées sont : pureté de la phase $CoFe_2O_4$, taille des cristallites ($< L_{XRD} >$), taille des grains ($< D_{SEM} >$) and densité relative (RD) des échantillons.

	pureté (%m)	$< L_{XRD} >$ (nm)	$< D_{SEM} >$ (µm)	RD (%)
CF-CM	100	250 ± 25	4.2 ± 0.4	90
CF-S-SPS	93	120 ± 12	0.3 ± 0.1	97
CF-RS-SPS	91	100 ± 10	–	97

et de l'atmosphère neutre présent au cours du frittage SPS. Cette phase peut être éliminée par un recuit thermique (cf. Annexe G). L'échantillon CF-RS-SPS, obtenu par frittage réactif, présente 9 %m d'hématite (α-Fe_2O_3). Nous verrons dans la suite de ce chapitre que cette hématite est issue du palier de réaction et que le meilleur moyen de réduire sa formation est de réduire le temps de ce palier.

Une autre information que nous donnent ces diffractogrammes concerne l'intensité relative des pics pour chacun des échantillons. On remarque qu'il n'y a pas de grande différence sur l'intensité relative de nos pics, ce qui signifie qu'il n'y a pas de texture notoire sur nos échantillons, quelques soit le processus de synthèse et de frittage utilisé.

À partir du raffinement à l'aide du logiciel MAUD, nous avons pu déterminer la tailles des cristallites (plus précisément la taille des domaines de diffraction cohérents ($< L_{XRD} >$) pour chacun des échantillons. Les résultats sont rapportés Table 7.1. On remarque que la taille des cristallites diminue avec la réduction du temps de réaction et de frittage de l'échantillon.

7.3.1.3 Microscopie électronique à balayage

Pour confirmer les résultats observés au DRX concernant la microstructure, nous avons effectué de la microscopie électronique à balayage sur les trois échantillons. Cette technique permet notamment d'observer directement la taille des grains. Une bonne préparation des échantillons pour observer correctement les grains nanométriques est nécessaire, notamment pour des échantillons tels que le ferrite de cobalt qui sont relativement isolants (ce qui entraine une accumulation des électrons sur la surface observée et donc une réduction de la netteté de l'image) et qui sont semi-durs magnétiquement (il faut donc s'assurer qu'ils ne soient pas magnétiques lors de l'expérience au microscope car le champ magnétique produit par l'échantillon pourrait influencer la trajectoire des électrons qui permettent de visualiser la surface). Nous avons essayé deux méthodes de préparation : celle dite par attaque chimique et celle par attaque thermique. La première consiste à polir l'échantillon de manière assez fine (jusqu'au grain P2000) puis de déposer sur la surface à observer un acide (ici de l'acide nitrique) qui permet de révéler les joints de grains. Cette méthode n'a fonctionné pour aucun de nos échantillons. Nous avons donc employé la seconde méthode pour ces échantillons à savoir l'attaque thermique. Cette technique consiste à chauffer l'échantillon sous air à une température inférieure à la température de frittage mais assez élevée pour permettre une légère croissance des grains si on laissait l'échantillon suffisamment longtemps à cette température. Ensuite, on effectue une trempe rapide (dans l'eau) afin de figer les grains et de mettre en avant les joints de grains. Dans notre cas, nous avons donc effectué un recuit à 900 °C pour CF-CM et CF-S-SPS et à 790 °C pour CF-RS-SPS pendant 10 minutes avant de faire une trempe rapide à l'eau. Nous avons pu observer quelque chose uniquement dans le cas du CF-CM, qui était le matériau le moins dense et aussi avec les tailles de grains plus grandes que pour les deux autres échantillons. En revanche, les résultats de la microscopie n'ont toujours pas été probants pour CF-S-SPS et CF-RS-SPS. Nous avons donc utilisé une dernière technique, qui consiste à casser l'échantillon au marteau pour révéler la surface interne et ainsi voir les grains. C'est la méthode qui a été la plus fructueuse et pour laquelle nous avons observé des grains pour les échantillons fritté au SPS.

Les résultats de la microscopie sont montrés Figure 7.4. On observe une taille des grains dans le cas du CF-CM bien plus grande que dans le cas du CF-S-SPS, qui a été fritté au SPS.

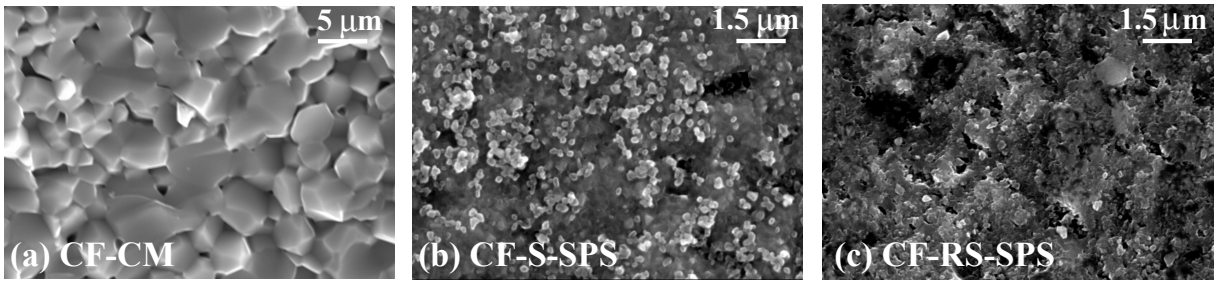


FIGURE 7.4 – Images MEB des échantillons (a) CF-CM, (b) CF-S-SPS et (c) CF-RS-SPS.

Ceci montre l'influence de la méthode de frittage utilisée sur la taille des grains. En revanche, la taille des grains du CF-RS-SPS est difficilement observable. Ceci est probablement dû à la très faible taille de grains de notre échantillon induite par le faible temps de réaction que permet le frittage réactif au SPS (quelques minutes). Ainsi, la croissance des grains est quasiment nulle et un MEB à plus haute résolution est nécessaire pour obtenir des images exploitables (e.g. un MEB-FEG). Nous avons estimé la taille de grain du CF-CM et du CF-S-SPS à 4.2 µm et 0.3 µm, respectivement (cf. Table 7.1). Nous avons préféré ne pas donner explicitement une taille de grains dans le cas du CF-RS-SPS au vue de la trop faible précision de notre image mais on peut grossièrement l'estimer entre 50 et 250 nm. On peut remarquer que nos résultats sont en adéquation avec la taille des cristallites précédemment estimer par l'affinement Rietvield effectué sur les diffractogrammes.

7.3.2 Magnétisme

Les cycles d'hystérésis magnétiques des trois échantillons sont représentées sur la Figure 7.5. Les mesures ont été effectuées sur un cube (taillé dans un disque) car cette forme présente le même facteur démagnétisant dans les trois directions.[7] Ainsi, le coefficient démagnétisant magnétométrique d'un cube ($N_m = 0.2759$)[7] a été pris en compte pour tracer les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique interne. Les mesures magnétiques ont été effectuées dans les trois directions (1), (2) et (3) du cube telles que représentées sur l'esquisse (Figure 7.5). Les échantillons CF-CM et CF-S-SPS sont représentés Figure 7.5 (a) et (b), respectivement. Comme ils présentent des cycles M-H considérablement semblables dans les trois directions du cube, avec la même aimantation rémanente (M_r) et le même champ coercitif (H_c), nous n'avons représenté qu'une courbe sur trois. Ceci montre le comportement isotrope de ces céramiques.

En revanche, nous remarquons que les cycles M-H de CF-RS-SPS présentées Figure 7.5 (c) présentent une anisotropie magnétique uniaxe dans la direction (3), car l'aimantation rémanente est supérieure à celle des deux autres directions (1) et (2). Il semblerait donc que ce soit le résultat de la synthèse au SPS qui permet d'induire cette anisotropie puisque l'échantillon CF-S-SPS ne présente pas une telle propriété. De plus, on peut noter que cette anisotropie est

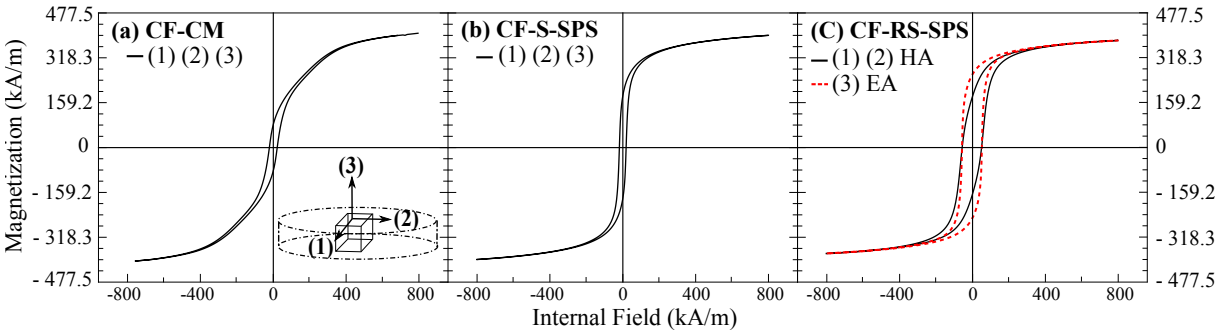


FIGURE 7.5 – Courbes M-H des échantillons (a) CF-CM, (b) CF-S-SPS et (c) CF-RS-SPS qui sont taillés en forme de cube. Les mesures sont faites dans les trois direction du cube (1), (2) et (3) tel que représenté sur le schéma.

TABLE 7.2 – Résultat des propriétés magnétiques de CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS. Les propriétés rapportées sont : champ coercitif (H_c), l'aimantation rémanente selon la direction difficile (M_r^{HA}) et facile (M_r^{EA}) d'aimantation, et l'aimantation à saturation (M_s).

	H_c (kA/m)	M_r^{HA} (kA/m)	M_r^{EA} (kA/m)	M_s (kA/m)
CF-CM	21	81.2	81.2	405.8
CF-S-SPS	19	182.2	182.2	401.9
CF-RS-SPS	53	163.1	239.5	359.7

orientée selon la direction de la pression appliquée au cours du procédé. Une explication plus détaillée sur l'origine de cette anisotropie sera fournie dans la suite de ce chapitre. Les valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et du champ coercitif (H_c) pour l'axe facile et l'axe difficile sont rapportées dans le Tableau 7.2. La différence du champ coercitif (H_c) pour CF-RS-SPS par rapport à CF-S-SPS est probablement due à la présence de phase secondaire α-Fe_2O_3, connue pour augmenter le champ coercitif du ferrite de cobalt.[8] Cette phase secondaire a également montré qu'elle réduisait l'aimantation à saturation,[8] c'est effectivement ce que nous observons pour le CF-RS-SPS si on la compare aux deux autres échantillons. En revanche, on remarque que CF-CM et CF-S-SPS ont quasiment le même champ coercitif et la même saturation malgré la présence de CoO. Ceci s'explique par la faible influence de cette phase secondaire sur les propriétés magnétiques.[9]

Si on observe la courbe M-H dans le cas du CF-CM, on peut noter que celle-ci a un aspect particulier. En effet, la pente de l'aimantation pour cette échantillon reste constante sur une petite plage de champ appliqué. Ce type de courbe peut avoir différentes origines : (i) une phase secondaire, (ii) un fort K2, (iii) une texture au sein du matériau, mais nous n'avons pas su déterminer son origine.

7.3.3 Magnétostriction

Dans cette section, nous allons voir le comportement magnétoélastique de nos échantillons en fonction du procédé de fabrication et des propriétés magnétiques que nous avons présentés au cours de la section précédente. Ici, nous allons nous intéresser au coefficient de magnétostriction (λ) et à la manière d'améliorer cet effet en modifiant le procédé de fabrication. Enfin, nous présenterons quelques résultats sur la magnétostriction de volume (ω_s) de nos échantillons.

7.3.3.1 Magnétostriction de CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS

Les résultats des mesures de la magnétostriction à température ambiante sont montrés Figure 7.6. La magnétostriction est toujours mesurée le long de la direction (1) mais le champ magnétique est appliqué consécutivement dans les trois directions (1), (2) et (3), conduisant ainsi aux mesures de λ_{11}, λ_{21} et λ_{31} respectivement. Nous observons une magnétostriction longitudinale λ_{11} négative et une magnétostriction transverse λ_{21} et perpendiculaire λ_{31} positive dans le cas des échantillons CF-CM et CF-S-SPS. La magnétostriction longitudinale maximale obtenue pour CF-CM est -204 ppm et pour CF-S-SPS elle est de -161 ppm. À priori, la réduction de la magnétostriction à saturation pour CF-S-SPS aurait du être la conséquence de la phase secondaire CoO. En effet, une étude précédente a montré l'influence négative de cette phase sur la magnétostriction à saturation.[9] Pourtant, après avoir recuit ce ferrite, nous avons réussi à éliminer la phase secondaire CoO, sans modifier pour autant la magnétostriction de notre matériau (cf. Annexe G). La faible magnétostriction à saturation de ce ferrite reste donc inexpliqué. Ici, la densité ne semble pas affecter la magnétostriction à saturation dans notre cas. Ceci était déjà le cas dans d'autres études sur le ferrite de cobalt.[10–12]

Le rapport entre la magnétostriction longitudinale et transversale est approximativement de 3:1 pour ces deux échantillons. Ces données confirment le comportement isotrope (théoriquement rapport 2:1) de la céramique et corroborent les courbes d'hystérésis magnétiques présentées au paragraphe précédent.

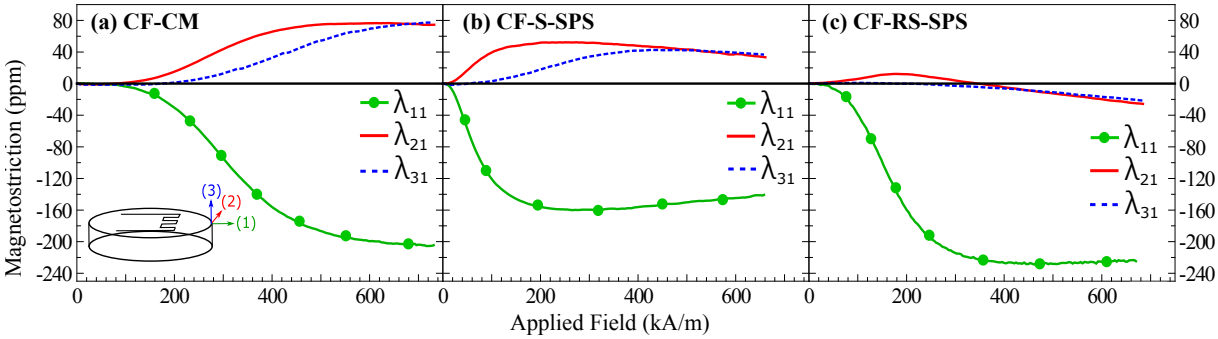


FIGURE 7.6 – Courbes de magnétostriction de (a) CF-CM, (b) CF-S-SPS et (c) CF-RS-SPS. La courbe verte (λ_{11}) correspond à la mesure lorsque le champ appliqué est selon la direction (1), la courbe rouge (λ_{21}) correspond à la mesure avec le champ appliqué dans la direction (2) et la courbe bleue pointillée (λ_{31}) correspond à la mesure avec le champ appliqué dans la direction (3). La jauge de déformation est orientée selon la direction (1) pour toutes les mesures.

Les courbes de magnétostriction de CF-RS-SPS sont très différentes comparées à celles des deux autres échantilons, et en particulier λ_{21} et λ_{31}. Malgré la présence importante de la phase secondaire α-Fe_2O_3, la magnétostriction longitudinale maximale est augmentée à -229 ppm tandis que λ_{21} et λ_{31} deviennent négatifs une fois un certain champ magnétique atteint. Le rapport entre la magnétostriction longitudinale et transversale est de 19:1, ce qui est bien supérieur à la valeur isotrope théorique de 2:1. Ce type de courbes est caractéristique du ferrite de cobalt avec une anisotropie uniaxe induite le long de la direction (3), qui a été rapporté dans plusieurs articles dans le cas de $CoFe_2O_4$ après recuit magnétique.[12,13] Le changement de signe de λ_{21} et λ_{31} pourrait être une conséquence de la modification de la contribution des deux paramètres qui définissent la magnétostriction polycristalline, à savoir λ_{100} à faible champ et λ_{111} à champ élevé. De plus, on observe un changement de signe de la pente à fort champ magnétique (pour CF-S-SPS et CF-RS-SPS) qui est attribué, d'après une étude précédente, à la contribution de la constante de magnétostriction positive λ_{111} du ferrite de cobalt.[13] Wijn a également observé ce genre de comportement pour un ferrite mixé entre $NiFe_2O_4$ et Fe_3O_4, et qui justifie ce comportement par le signe différent entre λ_{100} et λ_{111}.[2]

Les résultats de la magnétostriction viennent donc confirmer les mesures magnétiques des échantillons présentées au paragraphe précédent, où une anisotropie uniaxe induite le long de la direction (3) a été observée pour CF-RS-SPS tandis que les deux autres échantillons étaient isotropes.

7.3.3.2 Optimisation du Procédé SPS de fabrication du CF-RS-SPS pour améliorer la magnétostriction

Les résultats qui ont été présentés permettent d'affirmer que l'anisotropie induite dans le CF-RS-SPS est due au procédé de synthèse effectué au SPS. Néanmoins, l'échantillon CF-RS-SPS possède 9 %m de α-Fe_2O_3, et on peut logiquement penser que toute phase secondaire vient diluer l'effet magnétostrictif et donc le réduire. Nous nous sommes donc intéressés à modifier le processus de fabrication et principalement les paramètres de l'étape de synthèse au SPS du CF-RS-SPS. Nous avons ensuite étudié la diffraction par rayon X pour connaitre la pureté de notre phase, puis ces mesures ont été accompagnées d'une étude de la magnétostriction pour mettre en évidence l'influence de la phase d'un échantillon sur ses propriétés magnétoélastiques.

Afin d'optimiser le procédé, nous avons fait varier trois paramètres du frittage réactif au SPS : (i) la température du palier de réaction, (ii) la pression et (iii) la durée du palier de réaction.

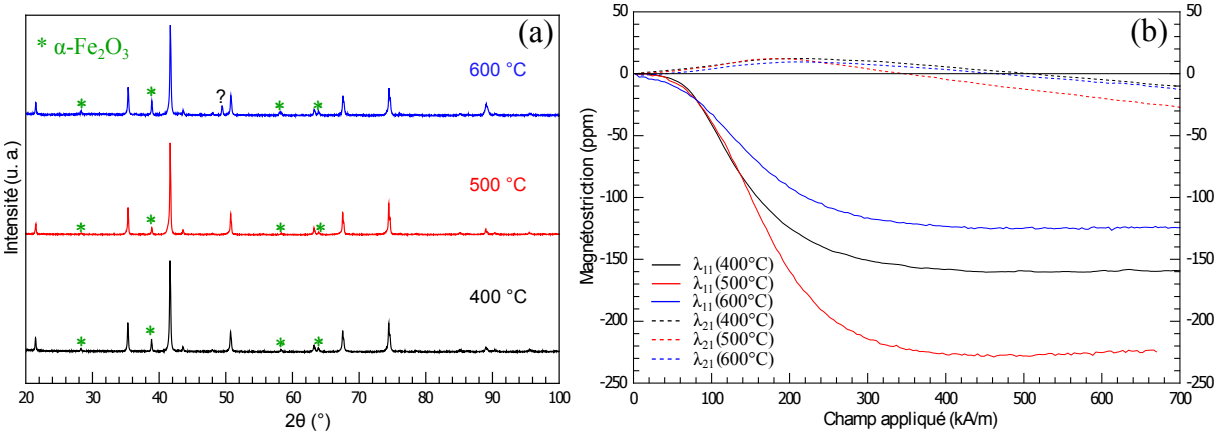


FIGURE 7.7 – Influence de la température du palier de synthèse (400, 500 et 600 °C) pendant le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt sur (a) le diffractogramme de rayons X et (b) la magnétostriction parallèle (λ_{11}) en trait continu et perpendiculaire (λ_{21}) en pointillé.

TABLE 7.3 – Influence de la température du palier de synthèse (400, 500 et 600 °C) pendant le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt sur la pureté de la phase spinelle et la magnétostriction parallèle (λ_{11}).

Température (°C)	Temps (min)	$CoFe_2O_4$ (%m)	λ_{11} (ppm)
600	5	81	-125
500	5	91	-228
400	15	85	-160

Influence de la température du palier de réaction : 400, 500 et 600 °C

Nous avons donc fait varier la température du palier de réaction au cours du frittage réactif. Initialement, celui-ci était de 500 °C pendant 5 minutes. Nous avons augmenté cette température à 600 °C toujours pendant 5 minutes dans un premier temps. Ensuite nous avons diminué la température à 400 °C et augmenté le temps de réaction à 15 minutes. En effet, pour s'assurer que la réaction se fasse entièrement, nous avons préféré augmenter le temps du palier pour cette température relativement basse. Dans les trois cas, la pression était fixée à 100 MPa pour la synthèse comme pour le frittage. Nous obtenons des pastilles solides pour chaque échantillon, synonyme d'un frittage réussi. Nous n'avons pas mesuré la densité des échantillons car il semblerait, d'après les résultats précédents, que la densité n'influence pas la magnétostriction et que celle-ci devrait être à priori supérieure à 95 % au vu du processus de frittage utilisé (frittage réactif SPS).

Les diffractogrammes des trois échantillons sont rapportés Figure 7.7 (a). On observe la phase secondaire α-Fe_2O_3 présente pour chaque échantillon. Les difractogrammes ont ensuite été étudiés par raffinement Rietvield (avec le logiciel MAUD) et le pourcentage massique (%m) de la phase spinelle ($CoFe_2O_4$) est ainsi calculé et reporté dans la Table 7.3. On remarque que les échantillons qui ont été synthétisés à 400 et 600 °C présente le plus de phase secondaire (entre 15 et 20 %m) tandis que celui synthétisé à 500 °C possède une phase secondaire à 9 %m.

Pour montrer l'influence de la phase secondaire sur les propriétés de magnétostriction, nous avons mesuré la magnétostriction parallèle (λ_{11}) et perpendiculaire (λ_{21}) de nos trois échantillons, et nous présentons les courbes sur la Figure 7.7 (b). On retrouve, pour ces trois échantillons, des courbes typiques de céramique à anisotropie uniaxe, notamment mis en avant par le changement de signe de la courbe de magnétostriction perpendiculaire. Par contre, on observe au niveau de la magnétostriction à saturation de la direction parallèle une forte différence en fonction de nos échantillons. L'échantillon synthétisé à 600 et 400 °C présente la plus faible saturation, de -125 et -160 ppm respectivement. L'échantillon synthétisé à 500 °C présente la plus forte saturation (-228 ppm). Toutes ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 7.3. Il

apparait donc évident que plus la phase secondaire est forte, et plus cela dégrade les propriétés magnétostrictives, et notamment la magnétostriction à saturation dans la direction parallèle. Ces premiers résultats viennent donc confirmer l'importance d'avoir une phase spinelle unique dans notre échantillon pour optimiser le couplage magnétoélastique.

Influence de la pression : 50, 100 et 200 MPa

Dans un second temps, nous avons fait varier la pression au cours du procédé SPS. Initialement, celle-ci était de 100 MPa au cours de la réaction et du frittage (R+F). Nous avons diminué cette pression à 50 MPa tout en la maintenant pendant la réaction et le frittage (R+F). Enfin, nous avons augmenté cette pression à 200 MPa durant la réaction mais le frittage à été réalisé à 100 MPa. En effet, pour atteindre 200 MPa, nous avons du utiliser un moule SPS en carbure de Tungstène, qui ne permet pas d'atteindre des températures suffisamment élevées pour effectuer le frittage lorsque la pression est fixée à 200 MPa. Dans les trois cas, la température et le temps de réaction sont fixées à 500 °C pendant 5 minutes. Nous obtenons des pastilles solides pour chaque échantillon, gage d'un frittage réussi. Là encore, nous ne mesurons pas la densité des échantillons, supposée suffisamment élevée.

Les diffractogrammes des trois échantillons sont rapportés Figure 7.8 (a). On observe la phase secondaire α-Fe_2O_3 présente pour tous les échantillons. Celui pressé à 200 MPa avec le moule en carbure de tungstène montre également une autre phase qui n'est pas spinelle, le Co_3O_4. Les difractogrammes, étudiés par raffinement Rietvield, donnent le pourcentage massique (%m) de la phase spinelle ($CoFe_2O_4$) qui est reporté dans la Table 7.4. On remarque que l'échantillon pressé à 200 MPa présente une composition très impure, avec plus de 35 %m de phase non spinelle dont 10 %m de Co_3O_4. En revanche, les échantillons qui utilisent le moule en graphite et dont la pression était fixée à 100 et 50 MPa pendant tout le processus montre une faible présence de phase secondaire (α-Fe_2O_3) de 9 et 5 %m respectivement.

Pour montrer l'influence de la phase secondaire sur les propriétés de magnétostriction, nous avons mesuré la magnétostriction parallèle (λ_{11}) et perpendiculaire (λ_{21}) de nos trois échantillons, et nous présentons les courbes sur la Figure 7.8 (b). On retrouve, pour ces trois échantillons, des courbes montrant une anisotropie uniaxe, notamment mis en avant par le changement de signe de la courbe de magnétostriction perpendiculaire, un peu moins visible pour l'échantillon pressé à 200 MPa, probablement à cause de la forte présence de phase secondaire. Ceci est d'autant plus remarquable en comparant la magnétostriction à saturation dans la direction parallèle. En effet, on trouve une très faible saturation de -75 ppm pour cet échantillon, tandis que les pastilles frittés à 100 et 50 MPa montre une saturation élevée de -228 et -236 ppm. Toutes ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 7.4. Un avantage de l'échantillon pressé à 50 MPa est la pente de la courbe de magnétostriction (i.e. sensibilité à la déformation), plus

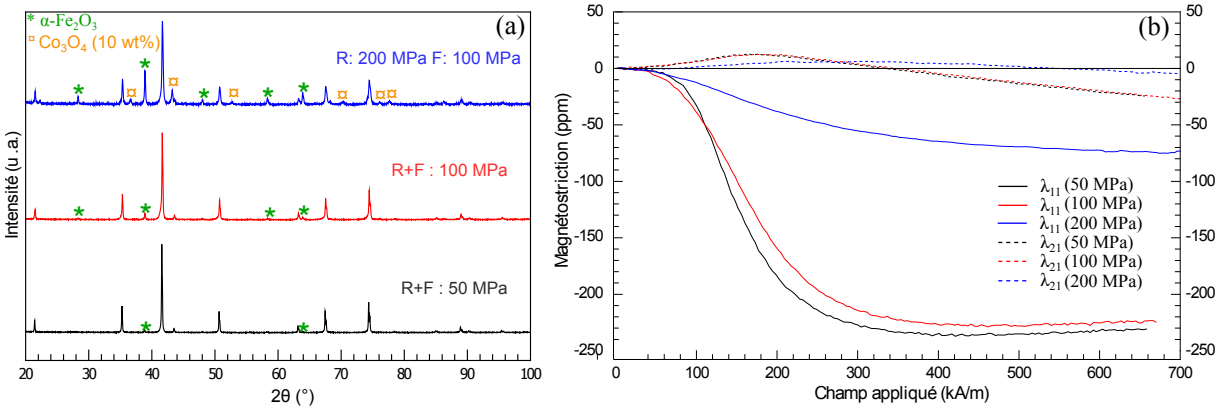


FIGURE 7.8 – Influence de la pression (50, 100 et 200 MPa) pendant le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt sur (a) le diffractogramme de rayons X et (b) la magnétostriction parallèle (λ_{11}) en trait continu et perpendiculaire (λ_{21}) en pointillé. Pour les courbes bleues, seul la réaction a été effectuée à 200 MPa tandis que le frittage s'est réalisé à 100 MPa.

TABLE 7.4 – Influence de la pression (50, 100 et 200 MPa) pendant le procédé SPS (réaction (R) ou réaction + frittage (R+F)) du ferrite de cobalt sur la pureté de la phase spinelle et la magnétostriction parallèle (λ_{11}).

Pression (MPa)	Procédé	$CoFe_2O_4$ (%m)	λ_{11} (ppm)
200	R	65	-75
100	R+F	91	-228
50	R+F	95	-236

élevée que celle de l'échantillon pressé à 100 MPa, ce qui indique un matériau plus doux magnétiquement et donc une sensibilité plus élevée aux champs magnétiques. C'est un paramètre que l'on examinera dans la suite de ce chapitre. Ces résultats viennent une nouvelle fois conforter l'hypothèse que plus un échantillon sera "pur" et plus ses propriétés magnétoélastiques seront améliorées.

Influence du temps du palier de réaction : 0, 5 et 15 min

Finalement, nous avons fait varier le temps du palier de réaction. Initialement, celui-ci était de 5 min au cours de la réaction à 500 °C et 100 MPa. Nous l'avons augmenté à 15 minutes tout en maintenant les paramètres de température et de pression. Ensuite, nous avons supprimé le palier de réaction (équivalent à 0 min de temps de réaction) pour voir si le palier de réaction était nécessaire pour former la phase spinelle et réussir un frittage. Le frittage a dans ce cas été réalisé à 950 °C (maintenu 3 minutes) au lieu de 750 °C dans le cas avec palier de réaction. Nous obtenons des pastilles solides pour chaque échantillon, gage d'un frittage réussi. Là encore, nous ne mesurons pas la densité des échantillons, supposée suffisamment élevée.

Les diffractogrammes des trois échantillons sont rapportés Figure 7.9 (a). On observe la phase secondaire α-Fe_2O_3 présente pour les échantillons comprenant un palier de réaction tandis que l'échantillon sans ce palier ne possède aucune phase secondaire. L'échantillon possédant un palier de 15 min montre également la présence de Co_3O_4. Les difractogrammes, étudiés par raffinement Rietvield, donnent le pourcentage massique (%m) de la phase spinelle ($CoFe_2O_4$) qui est reporté dans la Table 7.5. On remarque que plus les échantillons ont un temps de palier de réaction élevé et plus la composition est impure. En effet, pour 15 min, on obtient une pastille avec 34 %m de phase non spinelle (α-Fe_2O_3) dont 3 %m de Co_3O_4. En revanche, l'échantillon sans ce palier est pur et la réaction doit s'effectuer pendant la montée en température. Il semblerait donc que le palier de réaction soit à l'origine de la formation de la phase secondaire α-Fe_2O_3. La formation de cette phase est probablement lié aux pics de vitesse de déplacement du piston que nous avions relevés durant cette étape.

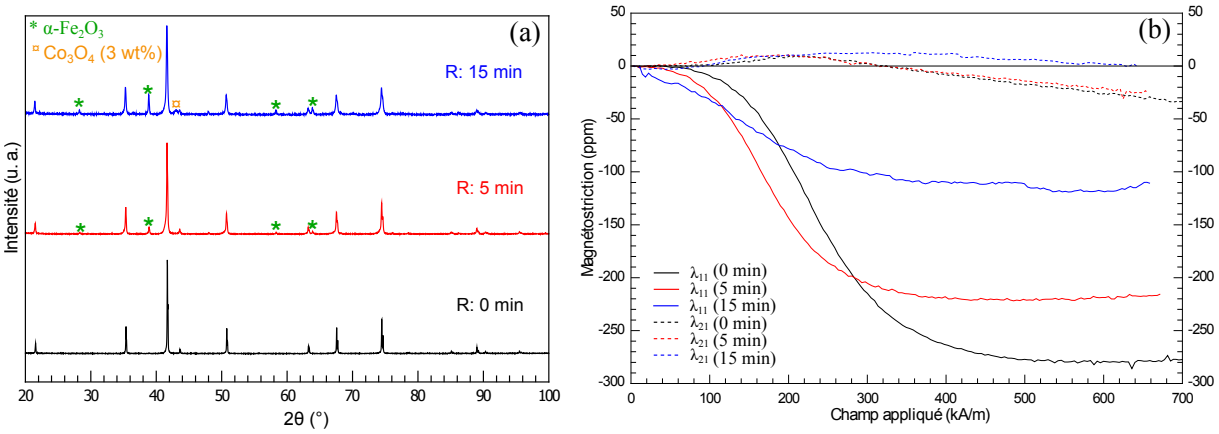


FIGURE 7.9 – Influence du temps du palier de synthèse (0, 5 et 15 min) pendant le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt sur (a) le diffractogramme de rayons X et (b) la magnétostriction parallèle (λ_{11}) en trait continu et perpendiculaire (λ_{21}) en pointillé.

TABLE 7.5 – Influence du temps du palier de réaction (0, 5 et 15 min) pendant le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt sur la pureté de la phase spinelle et la magnétostriction parallèle (λ_{11}).

Temps (min)	$CoFe_2O_4$ (%m)	λ_{11} (ppm)
15	66	-120
5	91	-228
0	100	-280

Ceci à une incidence directe sur les propriétés de magnétostriction, et notamment sur la magnétostriction parallèle (λ_{11}) et perpendiculaire (λ_{21}) qui sont représentées sur la Figure 7.9 (b). On retrouve, pour ces trois échantillons, des courbes montrant une anisotropie uniaxe, notamment mis en avant par le changement de signe de la courbe de magnétostriction perpendiculaire, un peu moins visible pour l'échantillon dont le palier de réaction dure 15 min, probablement à cause de la forte présence de phase secondaire. Ceci est d'autant plus remarquable en comparant la magnétostriction à saturation dans la direction parallèle. En effet, on trouve une faible saturation de -120 ppm pour cet échantillon. On peut remarquer que l'échantillon fritté à 200 MPa, pour une même quantité d'impureté ($\sim$ 35 %m), avait une saturation plus faible (-75 ppm). Ceci peut s'expliquer par la plus forte présence de Co_3O_4 de ce dernier, qui aurait un impact plus négatif sur la magnétostriction que α-Fe_2O_3. Pour l'échantillon sans palier de réaction, on améliore la magnétostriciton à saturation dans la direction parallèle jusqu'à -280 ppm. Toutes ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 7.5. On remarque également que la saturation de l'échantillon pur est atteinte pour des valeurs de champs magnétiques plus élevées. Ainsi, l'échantillon pur est donc plus dur magnétiquement, ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications des matériaux magnétostrictifs comme on le verra dans la suite de ce chapitre. Néanmoins, ces résultats viennent une nouvelle fois montrer que plus un échantillon sera "pur" et plus ses propriétés magnétoélastiques seront améliorées.

7.3.3.3 Magnétostriction de volume (ou non-Joulienne)

La magnétostriction mise en avant par Joule en 1842 est généralement décrite comme étant à volume conservé. Néanmoins, il existe des matériaux qui, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, ne conservent pas leur volume initial. On parle alors de magnétostriction de volume ω_S ou magnétostriction non-Joulienne.[14–16] Nous allons ici nous intéresser à la conservation (ou non) du volume de notre échantillon obtenu par frittage réactif, pour voir l'effet de l'anisotropie magnétique uniaxe sur la conservation du volume sous champ magnétique. Pour cela, il faut pouvoir coller 2 jauges de déformation sur notre échantillon, une dans la direction radiale (ce qui a été fait précédemment) et une dans la direction axiale (donc selon l'épaisseur de nos disques). Or, l'épaisseur de nos disques (2 mm) ne permet pas d'y coller une jauge de déformation qui possède une surface active d'au moins 5 mm. De ce fait, nous avons fabriqué un nouvel échantillon en réutilisant le même procédé que celui du frittage réactif (CF-RS-SPS) mais en introduisant 2.5 g de poudres pour augmenter l'épaisseur finale. Ceci permet d'obtenir un échantillon d'une épaisseur d'environ 6 mm sur lequel on peut coller nos deux jauges qui nous permettent de mesurer les différents coefficients de magnétostriction nécessaires pour le calcul du volume de la pastille.

Le protocole de frittage ayant été modifié, nous avons d'abord vérifié à l'aide de la diffraction par rayon X les phases présentes dans notre pastilles. On retrouve les deux phases précédemment citée : à savoir la phase spinelle ($CoFe_2O_4$) et l'hématite (α-Fe_2O_3). Néanmoins, l'hématite est présente de manière conséquente (15 %m), ce qui risque d'altérer la magnétostriction à saturation et donc la magnétostriction de volume.

La pastille à été découpée au centre du disque deux fois afin d'obtenir une forme pavé 6x9x2 mm^3 (cf. encart Figure 7.10). Les deux jauges ont été collées, la première orientée dans la direction radiale et la seconde dans la direction axiale. Notre échantillon possède une ani-

sotropie magnétique uniaxe selon la direction de l'épaisseur. Ceci permet d'avoir une symétrie du problème, engendrant des égalités entre les différents coefficients de magnétostriction. Cette symétrie permet également de réduire la magnétostriction de volume à deux cas : le cas où le champ magnétique est appliqué dans la direction axiale et le cas où il est appliqué dans la direction radiale. Nous avons mesuré les coefficients de magnétostriction pour ces deux cas afin de calculer la magnétostriction de volume pour ces deux cas de figure.

Lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction radiale (1), la magnétostriction de volume dans cette direction ($\omega_S^{(1)}$) est définie par :

$$\omega_S^{(1)} = \lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{13} \tag{7.1}$$

La symétrie du problème permet de déduire que $\lambda_{11} = \lambda_{22}$, $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ et $\lambda_{13} = \lambda_{23}$, et donc que $\omega_S^{(1)} = \omega_S^{(2)}$. Ainsi, la magnétostriction de volume dans la direction radiale, quelque soit l'orientation du champ appliqué, sera la même à $\omega_S^{(1)}$.

Nous avons donc mesuré sur notre échantillon les trois coefficients de magnétostriction de l'équation (7.1) et les résultats sont représentés Figure 7.10. On remarque que la saturation de la magnétostriciton parallèle (λ_{11}) est plus de 2.5 fois plus faible (-88 ppm) que dans le cas de l'échantillon qui fait 2 mm d'épaisseur et qui possède 9 %m d'hématite (-229 ppm). La magnétostriction perpendiculaire (λ_{12}) reste la même avec une magnétostriction nulle autour de 750 kA/m, due à l'anisotropie magnétique uniaxe de notre échantillon. Enfin, la magnétostriction λ_{13} (qui n'était pas mesurable sans l'ajout de cette jauge dans la direction de l'épaisseur) donne une valeur de 47 ppm, ce qui correspond à la moitié de la magnétostriction parallèle. Dans le cas du matériau isotrope, $\omega_S = 0$, ce qui implique par symétrie que $\lambda_{11} = -2\lambda_{12} = -2\lambda_{13}$. Ici, à cause de l'anisotropie, l'équation $\lambda_{11} = -2\lambda_{12}$ n'est pas vérifiée (à 750 kA/m), ce qui se traduit par une magnétostriction de volume importante :

$$\omega_S^{(1)} = -88 + 0 + 47 = -41 \text{ ppm à } 750 \text{ kA/m}. \tag{7.2}$$

Le volume de notre matériau diminue donc sous l'influence du champ magnétique, et nous avons reproduit cette diminution schématiquement dans la Figure 7.11 (a).

De plus, l'effet de la magnétostriciton non-Joulienne est ici nettement réduit du fait de la forte présence de la phase secondaire. Pour un ferrite de cobalt pur, on a mesuré $\lambda_{11} = -280$ ppm, et $\lambda_{12} = -35$ ppm (cf. Figure 7.9). Si on considère que $\lambda_{11} = -2\lambda_{13}$ (comme c'est le cas ici), on

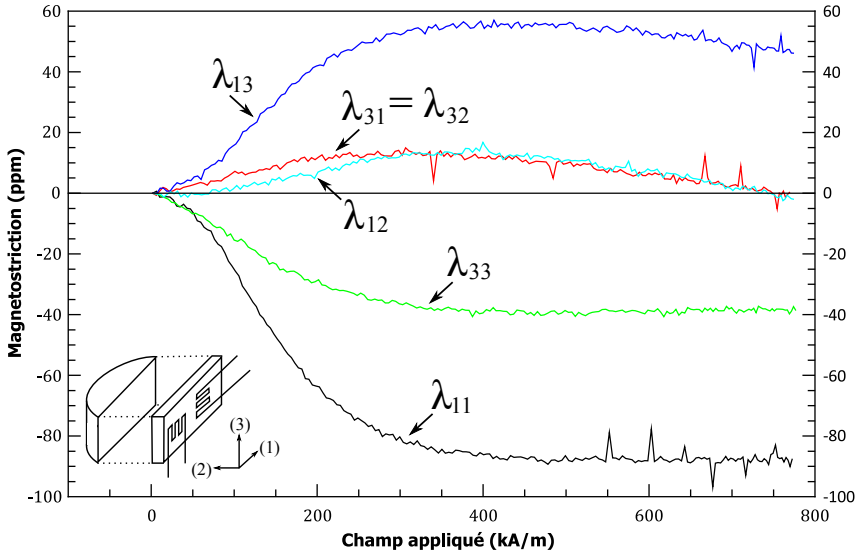


FIGURE 7.10 – Mesure de la magnétostriction (pour un ferrite de cobalt épais) de λ_{11}, λ_{12}, λ_{13}, λ_{33}, λ_{32}, et λ_{31}.

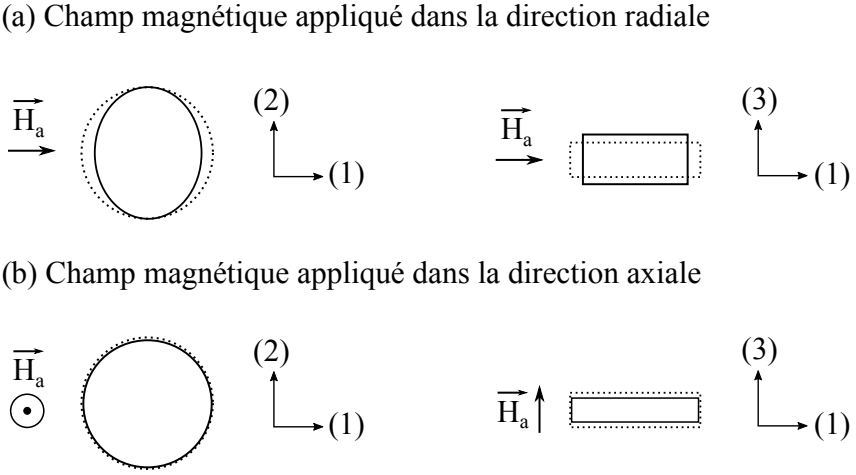


FIGURE 7.11 – Modification du volume du ferrite de cobalt présentant une anisotropie uniaxe induite par frittage réactif au SPS déduite des courbes de magnétostriction. En pointillé est représentée la forme géométrique sans champ magnétique appliqué et en trait continu la forme géométrique sous un champ magnétique de 750 kA/m appliqué dans la direction (a) radiale et (b) axiale.

estime $\lambda_{13} = 140$ ppm. On pourrait alors potentiellement avoir une magnétostriction de volume de -175 ppm pour un ferrite de cobalt pur. Cette valeur est supérieure à celle récemment mise en avant dans le cas de monocristaux de Galfenol (134 ppm).[15 i]

Lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction axiale (3), la magnétostriction de volume dans cette direction ($\omega_S^{(3)}$) est définie par :

$$\omega_S^{(3)} = \lambda_{31} + \lambda_{32} + \lambda_{33} \tag{7.3}$$

et la symétrie du problème permet de dire que $\lambda_{31} = \lambda_{32}$.

Nous avons donc mesuré sur notre échantillon les trois coefficients de magnétostriction de l'équation (7.1) et les résultats sont représentés Figure 7.10. On remarque que la saturation de la magnétostriciton parallèle (λ_{33}) est assez faible ($-$ 38 ppm). La magnétostriction perpendiculaire (λ_{31} et λ_{32}) est nulle autour de 750 kA/m, synonyme de l'anisotropie magnétique uniaxe de notre échantillon. Ceci se traduit par une magnétostriction de volume importante :

$$\omega_S^{(1)} = -38 + 0 + 0 = -38 \text{ ppm à } 750 \text{ kA/m}. \tag{7.4}$$

On retrouve sensiblement la même valeur que dans le cas où le champ magnétique est appliqué radialement. Le volume de notre matériau diminue donc sous l'influence du champ magnétique, quelque soit sa direction, et nous avons reproduit cette diminution schématiquement sur la Figure 7.11 (b).

7.4 Origine de l'anisotropie magnétique uniaxe induite par une réaction sous pression uniaxe dans le ferrite de cobalt

7.4.1 Hypothèses sur l'origine

Les caractérisations magnétique et magnétostrictive nous ont permis de mettre en avant l'anisotropie uniaxe selon la direction de l'épaisseur présente pour l'échantillon CF-RS-SPS. Cette anisotropie apparait uniquement lorsque la synthèse de la phase spinelle se fait au cours du SPS. Deux principales hypothèses pourraient donc expliquer l'origine de ce phénomène. La première

i. Ces résultats ont depuis été remis en question par d'autres travaux il y a peu.[16]

pourrait être l'effet d'une texture qui se serait créée durant cette synthèse et probablement causée par les contraintes mécaniques induites sur l'échantillon au cours du processus. On pourrait donc penser que lors de la formation de la phase, les grains s'orientent selon la direction de la pression appliquée. La seconde hypothèse est que la contrainte mécanique au cours de la réaction viendrait placer les ions de Co et Fe dans certains sites B de manière à induire une anisotropie, comme c'est le cas au cours du recuit sous champ magnétique. Dans ce cas, la pression jouerait donc le rôle de champ magnétique, ce qui permettrait une distribution non-aléatoire des ions Fe/Co dans les sites B, menant à une anisotropie induite uniaxe. Nous avons effectué plusieurs expériences pour tenter de comprendre l'origine de cette propriété et c'est ce que nous allons exposer dans la suite de cette section.

7.4.2 La Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X que nous avons présentée Section 7.3.1.2 nous permet de mettre en avant un premier résultat concernant l'origine de l'anisotropie. En effet, la texture oriente les grains selon une certaine direction et donc oriente certains plans cristallographiques. Cela se traduit généralement par des diffractogrammes avec des intensités relatives différentes que dans le cas d'un matériau isotrope, comme on a pu le remarquer au Chapitre 1 pour le ferrite de cobalt ayant été pressé sous champ magnétique avant le frittage.[17] Ici, le diffractogramme qui a été mesuré pour CF-RS-SPS ne révèle pas ce type de comportement et l'intensité relative des pics est très proche de celle des ferrites de cobalt de CF-S-SPS et CF-CM, qui sont isotropes (cf. Figure 7.3). C'est une première information qui permet de penser que l'origine de l'anisotropie uniaxe n'est pas liée à la texture.

Pour confirmer ce résultat, nous avons utilisé le ferrite de cobalt épais (85 %m $CoFe_2O_4$ et 15 %m Fe_2O_3) pour réaliser la diffraction dans deux plans du disque : l'une selon la surface plane du disque et l'autre selon le plan de l'épaisseur (cf. encadré Figure 7.12). Les résultats de la diffraction sont reportés Figure 7.12. On remarque que dans les deux directions, l'intensité relative des pics est quasiment la même, ne permettant pas de déceler une quelconque texture au sein du matériau. Ainsi, cette expérience viendrait confirmer les précédents résultats obtenus au DRX, montrant qu'à priori, il n'y ait pas de présence de texture dans notre échantillon de ferrite de cobalt anisotrope.

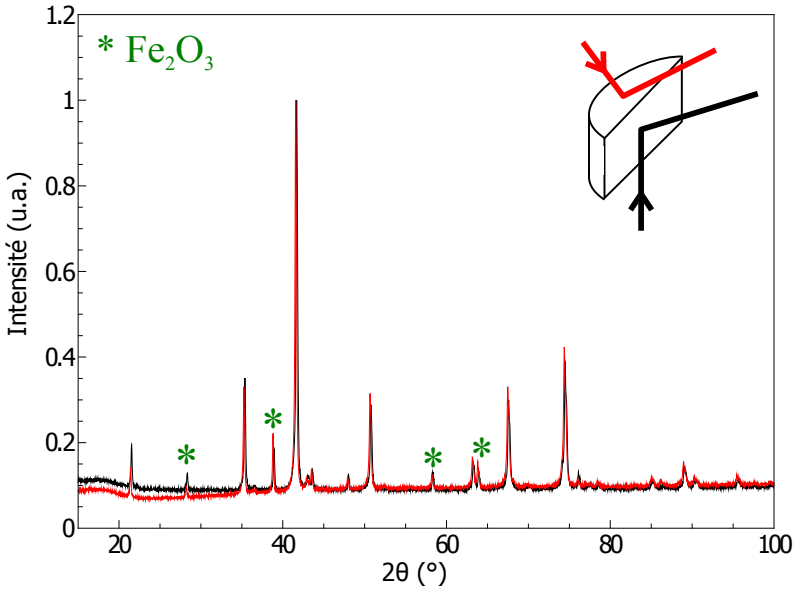


FIGURE 7.12 – Diffractogramme du ferrite de cobalt épais pour deux orientations différentes de l'échantillon par rapport aux rayons X incidents.

7.4.3 Le recuit

Afin d'obtenir d'autres informations sur l'origine de l'anisotropie, nous avons effectué plusieurs recuits sur des céramiques présentant l'anisotropie. Dans un premier temps, nous avons recuit un échantillon CF-RS-SPS à 1000 °C pendant 4 heures (montée en 200 °C/h). Le recuit du ferrite de cobalt RS-SPS n'est pas facile car cela résulte souvent en une pastille qui se brise en plusieurs morceaux. Il est difficile de trouver une origine à ce phénomène puisqu'un tel comportement n'était pas visible dans le cas du ferrite de Ni-Co-Zn. Pour éviter que l'échantillon casse, il est préférable de limiter la température et d'effectuer une montée en température lente. Nous avons donc répété cette opération plusieurs fois avant d'obtenir un échantillon complet. Nous avons ainsi pu mesurer la magnétostriction après recuit, qui est représentée Figure 7.13. Il apparait ici clairement que l'échantillon est isotrope, car on retrouve l'égalité $\lambda_{11} \simeq -2\lambda_{21} \simeq -2\lambda_{31}$. Ceci indique donc que le recuit à 1000 °C a permis de supprimer l'anisotropie au sein de notre matériau. À priori, un tel recuit n'est pas supposé modifier la texture du matériau. En revanche, à une telle température, les ions sont très mobiles et peuvent donc se replacer sur des sites cationiques permettant d'obtenir un échantillon isotrope puisque le recuit se fait sans champ magnétique ni pression induite et que la température est au-delà de la température de Curie.

Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué un autre recuit. Par manque d'échantillons, ce recuit a du être réalisé sur l'échantillon synthétisé à 400 °C et présenté précédemment. Ici, nous avons baissé le recuit à 300 °C pendant 1 heure. En effet, c'est la température qui est usuellement utilisée dans le recuit magnétique pour permettre d'induire l'anisotropie. Cette température est suffisamment élevée pour permettre la mobilité des ions tout en les maintenant magnétiques (car la température de recuit est inférieure à la température de Curie). Ce dernier point est essentiel pour que les ions s'orientent vis à vis du champ appliqué. Ici, il n'y a pas de champ magnétique appliqué mais c'est la pression qui joue ce rôle. Il semblerait d'après la littérature que cette température est suffisamment élevée pour permettre la mobilité des ions, alors qu'à priori, elle ne le serait pas assez pour modifier la texture du matériau. Les courbes de magnétostriction parallèle et perpendiculaire avant et après recuit sont représentées Figure 7.14. On remarque une diminution de la magnétostriction parallèle et une augmentation de la perpendiculaire, ce qui tend à se rapprocher du comportement isotrope. La température n'était peut être pas suffisamment élevée ou alors n'a pas été maintenue assez longtemps pour permettre une réorganisation complète des ions. Toutefois, on note un changement de la magnétostriction. L'origine de l'anisotropie induite semble donc être plutôt liée à une distribution cationique au sein de la maille spinelle plutôt que de l'orientation des grains dans la céramique.

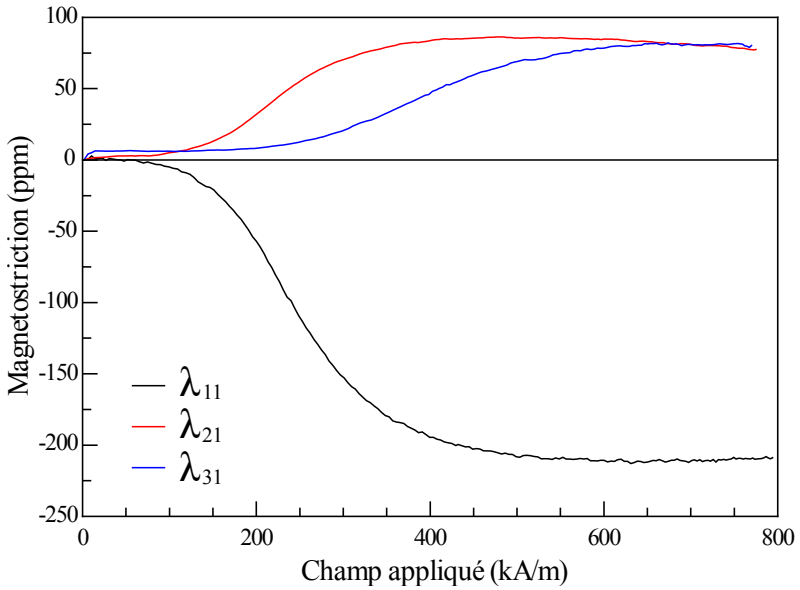


FIGURE 7.13 – Coefficients de magnétostriction du CF-RS-SPS mesurés après que l'échantillon ait subit un recuit thermique de 1000 °C pendant 1 heure.

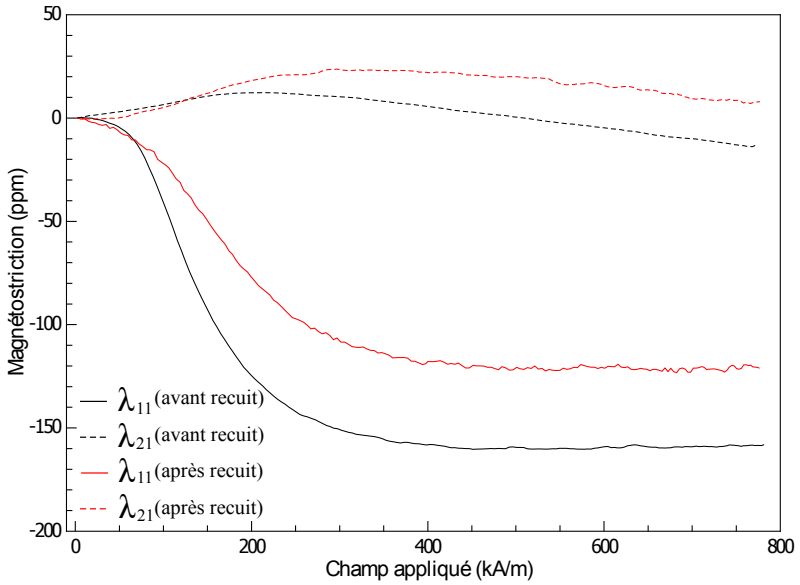


FIGURE 7.14 – Coefficients de magnétostriction du CF-RS-SPS (réaction à 400 °C) mesurés avant et après que l'échantillon ait subit un recuit thermique de 300 °C pendant 1 heure.

La même expérience a été réalisé pour une température légèrement plus élevée (400 °C) mais pour un ferrite de cobalt substitué au zinc, les résultats sont donc présentés en Annexe H. Ceux-ci viennent néanmoins confirmer nos précédentes observations.

7.4.4 La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

Pour confirmer ces premiers résultats, nous avons voulu effectuer de l'EBSD sur nos céramiques frittées. L'EBSD utilise la diffraction des électrons rétrodiffusée pour connaitre la texture cristallographique du matériau. Malheureusement, nous avons rencontré de nombreuses difficultés qui ne nous ont pas permis d'obtenir les diagrammes de Kikoushi nécessaires pour connaitre l'orientation des grains dans la maille.

Après avoir désaimanté le matériau, nous l'avons poli à l'aide du papier de verre puis d'une solution diamant (3 µm puis 1 µm) et enfin d'une suspension colloïdale de silice (40 nm). Ceci permet d'avoir une surface miroir nécessaire pour l'expérimentation EBSD. Dans le cas du CF-RS-SPS, les grains sont de tailles nanométriques (environ 200 nm d'après nos estimations) et nous n'avons pas réussi à obtenir des diagrammes de Kikoushi suffisamment nets (l'indice de confiance était relativement faible) du fait que plusieurs grains diffractaient en même temps, ce qui se traduit par une superposition des digrammes de Kikoushi, qui ne peuvent donc pas être correctement interprétés. Ceci aurait pu être réalisé avec l'utilisation d'un MEB-FEG plutôt que le MEB à filament que nous avons utilisé mais nous n'avons pas eu l'opportunité de vérifier cela.

7.4.5 L'anisotropie induite

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'anisotropie et la magnétostriction du ferrite de cobalt proviennent du couplage spin-orbite des ions Co^{2+}, généralement distribués au hasard parmi les sites octaédriques (sites B). Certains auteurs ont signalé que lorsqu'un recuit magnétique est effectué sur le $CoFe_2O_4$, l'anisotropie uniaxe induite est une conséquence de la diffusion des cations Co dans certains sites B particuliers, conduisant à un axe magnétique préférentiel proche du champ magnétique appliqué pendant le recuit (cf. Chapitre 1).[18–21] Dans notre cas, il ne s'agirait pas d'une ré-orientation des cations au cours d'un recuit mais d'une première orientation des cations au cours de la synthèse. De plus, cette orientation serait influencée par la pression uniaxe plutôt que par un champ magnétique. Dans le ferrite de cobalt, le couplage magnéto-élastique est fort, et la pression peut jouer le rôle d'un champ magnétique. En outre, grâce à la pression appliquée, la phase se forme à une température inférieure à la température de

Curie, ce qui permet au cation d'être sensible au champ magnétique et/ou au champ de pression, influençant ainsi la position des ions Co^{2+} dans les sites B conduisant à une anisotropie uniaxe dans la direction de la pression. Cela pourrait expliquer le fait que la direction (3) soit l'axe facile du CF-FR-SPS. Elle justifie également l'absence d'anisotropie induite lorsque le frittage SPS est effectué sur la phase déjà formée. En effet, lors de la réaction classique (calcination) de l'échantillon CF-F-SPS, les ions Co^{2+} migrent de manière aléatoire vers les différents sites B en position d'équilibre et y restent fixés pendant le frittage car cette étape est trop courte (2 min) pour permettre la diffusion.

7.5 Effet de l'anisotropie uniaxe sur le couplage magnétoélectrique

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à l'effet de cette anisotropie magnétique uniaxe sur le couplage magnétoélectrique dans les bicouches CFO/PZT. En effet, les matériaux magnétiques utilisés dans les composites ME sont généralement isotropes. En ce qui concerne les propriétés magnétostrictives, nous avons vu qu'il en résulte un ratio entre magnétostrictions longitudinales et transversales maximales de 2:1. De plus, l'isotropie du matériau implique que les magnétostrictions parallèles λ_{11} et perpendiculaires λ_{21} sont de signe opposé. Le même comportement se reproduit pour la sensibilité de la déformation $\partial\lambda/\partial H$, qui est une première approximation de l'effet piézomagnétique et qui est à l'origine du couplage magnétoélectrique. En effet, la dérivée parallèle $q_{11}^m \sim \partial\lambda_{11}/\partial H$ et perpendiculaire $q_{21}^m \sim \partial\lambda_{21}/\partial H$ sont de signe opposé, et le maximum $|q_{11}^m|$ est généralement deux fois plus élevé que $|q_{21}^m|$ dans le cas isotrope. Or, nous avons vu que le coefficient magnétoélectrique transverse α_{31} à basse fréquence dépend de la somme $q_{11}^m + q_{21}^m$, dont on rappelle la formule globale :

$$\alpha_{31} = \frac{\eta(q_{11}^m + q_{21}^m)d_{31}^e}{\epsilon_{33}^T\left[(s_{11}^e + s_{21}^e) + \eta\gamma(s_{11}^m + s_{21}^m)\right] - 2(d_{31}^e)^2} \tag{7.5}$$

Ainsi, le fait que q_{11}^m et q_{21}^m soient de signe opposé réduit considérablement l'effet magnétoélectrique α_{31}.

Par conséquent, pour augmenter l'effet ME, il faut améliorer la somme de ces deux coefficients, ce qui est possible en augmentant q_{11}^m tout en maintenant q_{21}^m assez faible ou vice versa. Or, nous avons montré dans la Section 7.3.3.1 que l'anisotropie uniaxe permettait d'augmenter la magnétostriction à saturation parallèle tout en diminuant la perpendiculaire. Nous allons donc étudier l'anisotropie uniaxe pour vérifier son rôle sur la sensibilité de la déformation, ce qui permettrait d'améliorer l'effet magnétoélectrique à basse fréquence et à la résonance.

7.5.1 Sensibilité de la déformation

Pour mettre en évidence cet effet, nous avons repris les trois échantillons précédemment caractérisés, à savoir CF-CM (synthèse et frittage céramique), CF-S-SPS (synthèse céramique et frittage SPS) et CF-RS-SPS (frittage réactif au SPS). Nous avons tracé Figure 7.15 la pente de leurs courbes de magnétostriction que nous avions présenté en Section 7.3.3.1. Dans un premier temps, ces courbes nous permettent de comparer la dureté (au sens magnétique) de chaque échantillon : plus le maximum de la sensibilité est atteint pour des valeurs de champ appliqué faible et plus cet échantillon sera doux. En effet, la forme géométrique de nos trois échantillons étant la même, le champ démagnétisant est globalement similaire dans les trois cas. Les résultats montrent donc que le matériau le plus dur est le CF-CM (maximum atteint à 300 kA/m) tandis que le plus doux est le CF-S-SPS (maximum atteint à 50 kA/m), ce qui est en adéquation avec les mesures au VSM (cf. Section 7.3.2). Le CF-RS-SPS se situe entre les deux avec un maximum atteint à 150 kA/m. On remarque également que plus le matériau est doux, et plus la sensibilité dans la direction parallèle est élevée. Néanmoins, dans le cas du CF-S-SPS, ceci se traduit par une sensibilité dans la direction perpendiculaire qui est également élevée, maintenant un ratio 3:1 entre ces deux directions. En revanche, l'échantillon CF-RS-SPS possède une sensibilité

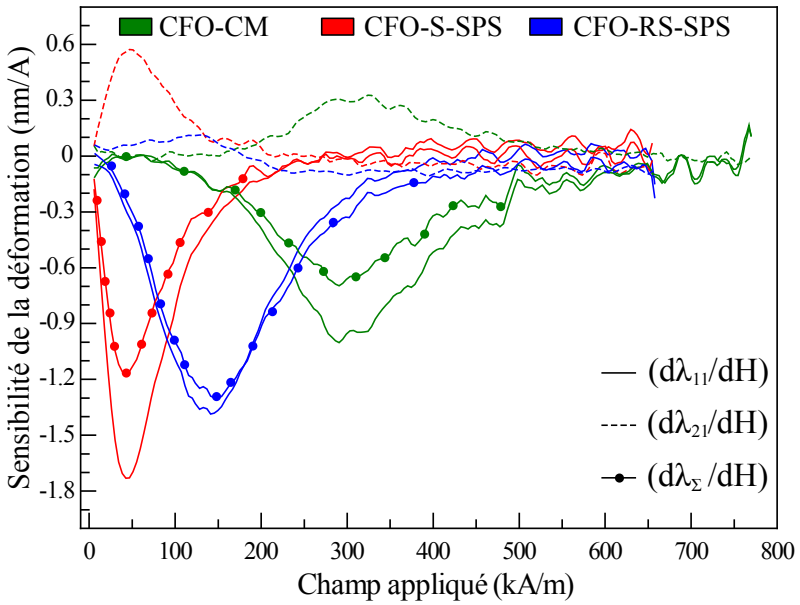


FIGURE 7.15 – Sensibilité de la déformation de nos trois échantillons CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS pour les direction parallèles ($\partial\lambda_{11}/\partial H$), perpendiculaire ($\partial\lambda_{21}/\partial H$), et la somme des deux ($\partial\lambda_{\Sigma}/\partial H$).

dans la direction perpendiculaire quasi-nulle (au champ optimum). En effectuant la somme des sensibilités dans la direction parallèle et perpendiculaire, on remarque donc que c'est le CF-RS-SPS qui a la somme la plus élevée (-1.3 nm/A) suivie de celle du CF-S-SPS (-1.11 nm/A) puis enfin celle du CF-CM, qui est nettement plus faible (-0.65 nm/A).

On peut donc remarquer l'influence du frittage SPS, qui permet d'obtenir un matériau plus doux (CF-S-SPS) et qui présente donc une bonne sensibilité de la déformation pour de faibles champs magnétiques comparée au frittage classique (CF-CM). Le frittage réactif, qui permet d'induire l'anisotropie, permet à la fois d'améliorer la sensibilité dans la direction parallèle et de la décroitre dans la direction perpendiculaire, ce qui se traduit par une somme de la sensibilité largement améliorée comparée à celle de la céramique classique.

7.5.2 Effet magnétoélectrique à basse fréquence

Pour mettre en avant l'influence de la somme $q_{11}^m + q_{21}^m$ sur le coefficient magnétoélectrique α_{31}, nous avons préparé trois échantillons magnétoélectriques avec les trois ferrites de cobalt différemment fabriqués. Pour cela, nous avons collé un PZT de 1 mm d'épaisseur (polarisé selon la direction de l'épaisseur) en utilisant la colle argenté (Epotek E4110), permettant d'obtenir trois bicouches. Dans un premier temps, nous avons effectué les mesures en excitant les échantillons avec un champ magnétique alternatif d'environ 1 mT à 80 Hz orienté radialement. La tension magnétoélectrique en fonction du champ de polarisation est mesurée avec le lock-in et le coefficient magnétoélectrique associé pour chaque échantillon est reproduit Figure 7.16.

On peut tout d'abord remarquer que les maximum de ces coefficients sont atteints à des champ de polarisation sensiblement proche de ceux obtenus dans le cas de la sensibilité de la déformation $\partial\lambda/\partial H$. En effet, on relève 50 kA/m pour CF-S-SPS, 120 kA/m pour CF-RS-SPS et 275 kA/m pour CF-CM. En terme d'amplitude du coefficient magnétoélectrique, là encore on retrouve un comportement similaire à celui observé dans le cas de la sensibilité de la déformation. C'est bien le CF-RS-SPS qui présente l'amplitude la plus élevée (80 mV/A), suivi du CF-S-SPS (75 mV/A) puis du CF-CM (26 mV/A). Ces résultats viennent confirmer l'intérêt d'avoir une anisotropie uniaxe selon la direction de l'épaisseur pour le matériau magnétique. En effet, cela permet de minimiser la contribution de la sensibilité de la déformation dans la direction perpendiculaire et d'augmenter celle dans la direction parallèle, bénéfique pour améliorer le couplage magnétoélectrique transverse dans les composites. Si on compare CF-RS-SPS avec CF-S-SPS,

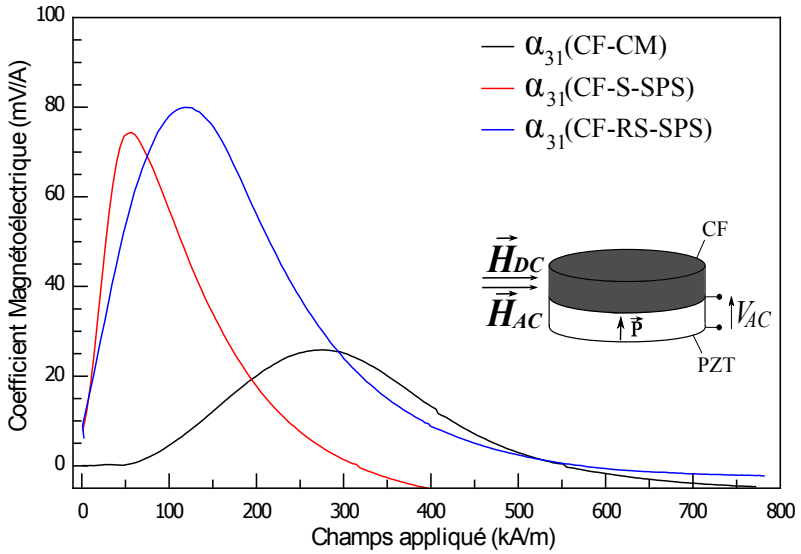


FIGURE 7.16 – Coefficient magnétoélectrique à basse fréquence pour CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS.

on remarque que la différence n'est pas aussi grande que si on le compare à CF-CM, qui sont pourtant tous deux des ferrites isotropes. La principale différence entre ces deux céramiques est leur dureté magnétique et donc leur sensibilité à se déformer facilement pour un faible champ magnétique. En effet, comme on le verra par la suite, la sensibilité de la déformation n'est pas le paramètre adéquat pour décrire le piézomagnétisme. Néanmoins, en première approximation, il nous permet de mettre en avant l'influence de l'anisotropie induite sur les propriétés magnétoélectriques, ce qui était l'objectif ici. On peut également noter que la technique SPS présente deux avantages : (i) si on l'utilise uniquement pour fritter, elle permet d'obtenir des ferrites plus doux que le frittage céramique classique, ce qui améliore l'effet magnétoélectrique ; et (ii) si on l'utilise pour effectuer un frittage réactif, elle permet d'induire une anisotropie uniaxe, favorable pour améliorer l'effet magnétoélectrique transverse.

7.5.3 Effet magnétoélectrique à la résonance électromécanique

Pour aller plus loin dans la caractérisation de ces matériaux et montrer l'influence de l'anisotropie, nous avons mesuré le coefficient magnétoélectrique des bicouches CF/PZT en fonction de la fréquence. Pour cela, nous avons fixé le champ d'excitation à 0.15 mT et balayer en fréquence tout en mesurant la tension magnétoélectrique à l'oscilloscope (à l'aide d'une sonde de tension 10 MΩ). Ainsi, on peut s'intéresser aux effets magnétoélectriques à la résonance électromécanique. Nous avons vu au cours du chapitre précédent que la résonance apparaissait autour de 300 kHz pour un bicouche composé d'un disque PZT de 10 mm de diamètre.

La mesure a été réalisée pour les trois ferrites différemment fabriqués, à savoir CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS, et les résultats sont présentés Figure 7.17. Tout d'abord, on observe une fréquence de résonance principale, autour de 315 kHz, pour nos trois échantillons. On retrouve ici un comportement global similaire à celui observé à la basse fréquence : c'est CF-RS-SPS qui présente les effets les plus importants, suivi de CF-S-SPS puis CF-CM. Dans les trois cas, l'effet a été largement amélioré mais par un facteur différent dans les trois cas. En effet, l'effet a été amélioré à 7.5 V/A (i.e. une amélioration d'un facteur 290) pour CF-CM, à 9.82 V/A (i.e. une amélioration d'un facteur 130) pour CF-S-SPS et à 11.02 V/A (i.e. une amélioration d'un facteur 137) pour CF-RS-SPS. On remarque donc que le facteur d'amélioration dans le cas CF-CM est deux fois plus important que pour les ferrites ayant été fabriqué à l'aide du SPS (CF-S-SPS et CF-RS-SPS). Si on émet l'hypothèse que le coefficient piézomagnétique est le même à 300 kHz et à basse fréquence, c'est que l'origine de cette amélioration accrue pour CF-CM à la résonance est autre. En effet, nous avons vu qu'à cette fréquence particulière, ce sont notamment les effets mécaniques qui sont prédominants (amortissement, couplage mécanique...).

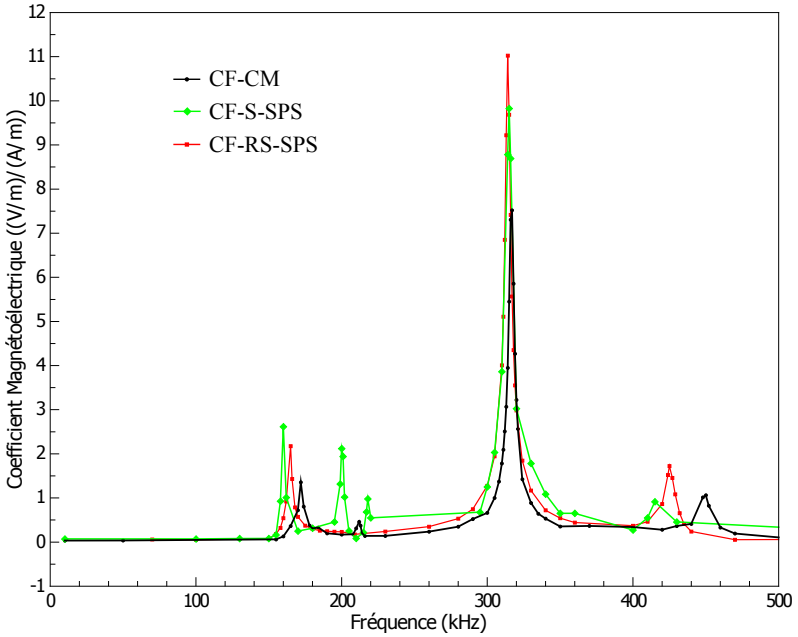


FIGURE 7.17 – Coefficient magnétoélectrique en fonction de la fréquence pour CF-CM, CF-S-SPS et CF-RS-SPS.

Nous avons mesuré la souplesse mécanique de ces trois échantillons à l'aide de la méthode décrite précédemment. Dans les trois cas, nous trouvons une souplesse proche de 6.5 nm^2/N (avec une valeur légèrement supérieure pour CF-CM), ce qui montre que le comportement mécanique de nos ferrites est sensiblement similaire. Ici, la différence entre les ferrites SPS et le ferrite classique est principalement la densité (97 % contre 90 %) ce qui pourrait avoir une influence sur la résonance, puisque le ferrite de cobalt devrait contribuer à atténuer cet effet.

D'autres pics de résonance apparaissent pour les bicouches magnétoélectriques à différentes fréquences. Ceux-ci ont probablement pour origine des effets de résonance induit par la structure en bicouche, qui n'est pas une structure de contrainte symétrique.[22] Il est possible que d'autres phénomènes soient à l'origine de ces petites résonances mais nous ne les connaissons pas.

7.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué trois méthodes de fabrications du ferrite de cobalt. Ces céramiques ont été caractérisées structurellement (DRX, MEB) et magnétiquement (cycle d'hystérésis et magnétostriction). Nous avons trouvé que la méthode utilisant le frittage réactif au SPS permettait d'induire une anisotropie uniaxe au sein du matériau. À priori, l'origine de l'anisotropie serait magnétocristalline et il s'agirait donc d'anisotropie induite, mais d'autres expériences (vérification de la texture notamment et la spectroscopie Mossbauer) doivent venir confirmer cette hypothèse. Nous avons ensuite mis en avant l'influence de cette anisotropie sur les propriétés magnétostrictives, ce qui a une répercussion directe sur l'effet magnétoélectrique transverse. De ce fait, l'effet ME a été évalué à basse fréquence et à la résonance électromécanique puis comparé avec des composites à base de ferrites isotropes pour montrer l'apport de l'anisotropie magnétique sur le couplage magnétoélectrique.

L'anisotropie induite dans le ferrite de cobalt grâce au procédé SPS a donné lieu à une publication scientifique :

A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Uniaxial anisotropy and enhanced magnetostriction of $CoFe_2O_4$ induced by reaction under uniaxial pressure with SPS* J. Eur. Ceram. Soc. **37**, 3101 – 3105 (2017)

L'impact de cette anisotropie sur l'effet magnétoélectrique à également fait suite à une publication scientifique :

A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Enhancement of the magnetoelectric effect in multiferroic $CoFe_2O_4$/PZT bilayer by induced uniaxial magnetic anisotropy* IEEE Trans. Magn. **53**, 1 – 5 (2017)

Bibliographie

[1] R. Sato Turtelli, M. Kriegisch, M. Atif, and R. Grössinger. Co-ferrite – a material with interesting magnetic properties. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 60(1) :012020, 2014.

[2] J. Smit and H.P.J. Wijn. *Ferrites*. Philips Technical Library, 1959.

[3] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3) :763–777, 2006.

[4] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 63(4–6) :127 – 287, 2009.

[5] N. Millot, S. Le Gallet, D. Aymes, F. Bernard, and Y. Grin. Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2–3) :921 – 926, 2007.

[6] T. Gaudisson, M. Artus, U. Acevedo, F. Herbst, S. Nowak, R. Valenzuela, and S. Ammar. On the microstructural and magnetic properties of fine-grained $CoFe_2O_4$ ceramics produced by combining polyol process and spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 370 :87 – 95, 2014.

[7] D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez. Demagnetizing factors for rectangular prisms. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(6) :2077–2088, 2005.

[8] I. C. Nlebedim, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Effect of deviation from stoichiometric composition on structural and magnetic properties of cobalt ferrite, $Co_xFe_{3-x}O_4$ (x = 0.2-1.0). *Journal of Applied Physics*, 111(7) :07D704, 2012.

[9] I. C. Nlebedim, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Non-stoichiometric cobalt ferrite : Structural, magnetic and magnetoelastic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343 :49 – 54, 2013.

[10] I. C. Nlebedim and D. C. Jiles. Dependence of the magnetostrictive properties of cobalt ferrite on the initial powder particle size distribution. *Journal of Applied Physics*, 115(17) : 17A928, 2014.

[11] I. C. Nlebedim, J. E. Snyder, A. J. Moses, and D. C. Jiles. Dependence of the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite on processing parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(24) :3938 – 3942, 2010.

[12] K. Khaja Mohaideen and P.A. Joy. Influence of initial particle size on the magnetostriction of sintered cobalt ferrite derived from nanocrystalline powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 346 :96 – 102, 2013.

[13] A. Muhammad, R. Sato-Turtelli, M. Kriegisch, R. Grössinger, F. Kubel, and T. Konegger. Large enhancement of magnetostriction due to compaction hydrostatic pressure and magnetic annealing in $CoFe_2O_4$. *Journal of Applied Physics*, 111(1) :013918, 2012.

[14] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. International Series of Monographs on Physics. OUP Oxford, 2009.

[15] H. D. Chopra and M. Wuttig. Non-Joulian magnetostriction. *Nature*, 521(7552) :340, 2015.

[16] Y. He, Y. Han, P. Stamenov, B. Kundys, J. M. D. Coey, C. Jiang, and H. Xu. Investigating non-Joulian magnetostriction. *Nature*, 556(7699) :E5–E7, 2018.

[17] J. Wang, X. Gao, C. Yuan, J. Li, and X. Bao. Magnetostriction properties of oriented polycrystalline $CoFe_2O_4$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401 :662 – 666, 2016.

[18] J. C. Slonczewski. Origin of magnetic anisotropy in cobalt-substituted magnetite. *Physical Review*, 110 :1341–1348, 1958.

[19] J.-G. Na, T.-D. Lee, E.-C. Kim, C.-S. Kim, and S.-J. Park. The migration path of Co ions in Co-substituted spinel ferrite thin films during magnetic annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(2R) :796, 1993.

[20] J.-G. Na, T.-D. Lee, and S.-J. Park. Migration path and charge conversion of cations in co-substituted spinel ferrite thin films during magnetic annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(11R) :6160, 1994.

[21] Y. X. Zheng, Q. Q. Cao, C. L. Zhang, H. C. Xuan, L. Y. Wang, D. H. Wang, and Y. W. Du. Study of uniaxial magnetism and enhanced magnetostriction in magnetic-annealed polycrystalline $CoFe_2O_4$. *Journal of Applied Physics*, 110(4) :043908, 2011.

[22] D. A. Filippov, U. Laletsin, and G. Srinivasan. Resonance magnetoelectric effects in magnetostrictive-piezoelectric three-layer structures. *Journal of Applied Physics*, 102(9) : 093901, 2007.

Chapitre 8

Magnétostriciton dynamique dans les matériaux semi-durs et applications

Sommaire

8.1 Introduction 186
8.2 Influence de la magnétostriction dynamique sur l'effet magnétoélectrique dans le ferrite de cobalt 186
8.2.1 Préparation des échantillons 187
8.2.2 Caractérisation de la magnétostriction statique et de la susceptibilité . . 187
8.2.3 Caractérisation de la magnétostriction dynamique 189
8.2.4 Caractérisation de l'effet magnétoélectrique 191
8.2.5 Comparaison avec le Ferrite de Nickel 194
8.3 Optimisation de l'effet magnétoélectrique dans les composites CFO/PZT195
8.3.1 Tricouche CFO/PZ27/CFO 195
8.3.1.1 Effet magnétoélectrique à basse fréquence et faible H_{AC} 196
8.3.1.2 Effet magnétoélectrique à basse fréquence et différents H_{AC} . . 196
8.3.1.3 Effet magnétoélectrique à très basse fréquence 197
8.3.2 Optimisation de la fraction volumique (par calcul théorique) 198
8.3.3 Tricouche CFO/PZ26/CFO 199
8.3.3.1 Impédance du PZ26 vs. PZ27 199
8.3.3.2 Effet à la résonance du bicouche CFO/PZ26 vs. CFO/PZ27 . . 200
8.3.3.3 Effet magnétoélectrique à la résonance du tricouche 201
8.3.3.4 Effet magnétoélectrique à basse fréquence 201
8.4 Applications des composites CFO/PZT : capteur de courant AC sans champ de polarisation 203
8.4.1 Étude des différents signaux d'excitation 204
8.4.2 Étude en fréquence 205
8.5 Conclusion 206
Bibliographie 208

8.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude complète de l'influence de la magnétostriction dynamique, i.e. du piézomagnétisme, sur le couplage magnétoélectrique dans le cas des composites constitués de ferrite de cobalt. En effet, grâce à la technique de mesure que nous avons mis au point au cours de la thèse, nous avons pu mesurer directement la magnétostriciton dynamique et corréler ces résultats avec des mesures magnétoélectriques (sur des bicouches). Nous avons ensuite optimisé les effets magnétoélectriques pour des tricouches CFO/PZT/CFO en utilisant l'équation analytique et des résultats de mesures précédentes. Un autre matériau piézoélectrique (PZ26) est utilisé afin d'évaluer l'influence du facteur de qualité mécanique sur l'effet magnétoélectrique à la résonance, car ce matériau possède un facteur beaucoup plus élevé ($Q_m > 1000$) que le PZ27 ($Q_m \simeq 80$). Enfin, nous présentons un début de travail sur un potentiel capteur de courant alternatif "auto-polarisé", c'est-à-dire qui n'utilise pas d'aimant de polarisation mais qui est fonctionnel à la rémanence grâce à la "dureté magnétique" des ferrites de cobalt.

8.2 Influence de la magnétostriction dynamique sur l'effet magnétoélectrique dans le ferrite de cobalt

L'effet magnétoélectrique consiste au changement de la polarisation électrique induite par un champ magnétique AC. Dans les composites, nous savons que ce couplage découle de la variation de la polarisation électrique de la couche piézoélectrique causée par la déformation dynamique du ferromagnétique, c'est-à-dire la magnétostriction dynamique, induite par un champ alternatif H_{AC} superposé à un champ magnétique de polarisation H_{DC}. Par conséquent, l'effet ME provient principalement de la magnétostriction dynamique, c'est-à-dire du coefficient piézomagnétique du matériau magnétique. Nous avons vu au cours du Chapitre 1 que le coefficient piézomagnétique est défini par $q^{AC} = (\partial\lambda_{AC}/\partial H_{AC})|_{H_{DC}}$.

Cependant, le coefficient piézomagnétique est généralement extrapolé à partir de la dérivée de la courbe de magnétostriction quasi-statique, à savoir $q^{DC} = \partial\lambda/\partial H_{DC}$, et est généralement considéré comme le paramètre principal caractérisant les matériaux magnétostrictifs. Pourtant, la sensibilité de la déformation q^{DC} peut difficilement être utilisée pour extrapoler le coefficient piézomagnetique q^{AC} pour tous les matériaux. En effet, la dérivée de la magnétostriciton q^{DC} est, par définition, liée à la susceptibilité différentielle du matériau χ_{diff}, alors que la magnétostriction dynamique – et donc le coefficient piézomagnétique q^{AC} – dépend de la susceptibilité dynamique χ_{AC} du matériau en tout point de polarisation. Cela signifie également que cette magnétostriction dynamique est corrélée à l'amplitude du champ alternatif H_{AC} car χ_{AC} dépend de l'amplitude du cycle mineur. Par conséquent, la sensibilité de la déformation ne prend pas en compte l'aspect dynamique mais seulement la déformation différentielle quasi-statique, pointant une possible inexactitude dans la manière de caractériser les matériaux magnétostrictifs pour les applications dynamiques.

De plus, cette approximation pourrait être particulièrement trompeuse pour les matériaux semi-durs tels que le ferrite de cobalt. En effet, comme suggéré par Srinivasan,[1] ce matériel présente une forte anisotropie magnétocristalline, ce qui limite la rotation des domaines et donc la déformation dynamique, bien que ce matériau présente une très forte magnétostriction à saturation ($\lambda_S > 300$ ppm).[2] Cette anisotropie pourrait expliquer le meilleur effet magnétoélectrique rapporté dans le cas des matériaux à haute perméabilité et à faible magnétostriction à saturation (λ_S) tels que le ferrite de nickel (NFO), le ferrite de nickel-zinc (NZFO) et le ferrite de manganèse-zinc (MZFO) comparé aux matériaux à faible perméabilité et à λ_S élevé tels que le ferrite de cobalt.[3–7] Pourtant, la pente de la magnétostriction q^{DC} est plus élevée pour CFO que pour NFO, NZFO ou MZFO, ce qui montre que ce paramètre n'est pas le plus approprié pour caractériser l'effet ME. Cette approximation a également influencé la modélisation de l'effet magnétoélectrique, où certains auteurs ont dû introduire un très faible facteur de couplage η pour les composites ME à base de CFO, afin d'ajuster les valeurs théoriques avec les données expérimentales, ce qui n'est pas le cas pour les composites à base de NFO et NZFO.[3,8]

Dans cette section, nous allons donc nous intéresser à la magnétostriction dynamique du ferrite de cobalt en utilisant le banc expérimental que nous avons mis au point au cours de la thèse et qui utilise les jauges de déformation semi-conductrice. Dans un premier temps nous comparons ces données aux valeurs de sensibilité de la déformation afin de mettre en évidence la différence entre ces deux paramètres. Ensuite, nous comparons deux types de ferrite de cobalt : un isotrope et un autre présentant une anisotropie uniaxe afin de souligner l'effet de ce type d'anisotropie sur la déformation dynamique. Ceci sera complété par un série de mesure du coefficient piézomagnétique en fonction de l'amplitude du champ d'excitation. Ensuite, l'effet magnétoélectrique pour un bicouche CFO/PZT sera mesuré afin de valider nos observations sur la déformation dynamique. Enfin, l'effet magnétoélectrique en fonction de l'amplitude du champ d'excitation sera comparé pour trois types de matériau : doux (NFO), semi-dur isotrope (CFO-I) et semi-dur anisotrope (CFO-A).

8.2.1 Préparation des échantillons

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de ferrite de cobalt. Le ferrite de cobalt isotrope (CFO-I), obtenu par réaction classique et frittage SPS et le ferrite de cobalt anisotrope (CFO-A) est fabriqué par frittage réactif au SPS (avec palier réactif à 500°C) et présente une anisotropie uniaxe selon la direction de l'épaisseur du disque.

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que la pré-contrainte des matériaux magnétostrictifs (et notamment du Terfenol-D) peut mener à une modification des propriétés magnéto-mécaniques. L'étude dynamique du ferrite de cobalt requiert des mesures magnétoélectriques, ce qui implique de coller un ferrite de cobalt sur un PZT pour obtenir un bicouche magnétoélectrique. Le fait de coller le PZT sur la surface du disque du ferrite de cobalt peut être vu comme une pré-contrainte appliqué par le PZT sur cette surface. Dans cette étude, nous avons donc d'abord réalisé un bicouche magnétoélectrique (en utilisant la colle argenté Epotek) puis caractérisé la magnétostriction statique et dynamique à l'aide de la jauge de déformation (Kyowa) collé sur la surface libre du ferrite. Ainsi, en comparant ces résultats aux mesures magnétoélectriques, l'effet induit par la précontrainte du PZT sur la surface du ferrite de cobalt devrait être éliminé.

8.2.2 Caractérisation de la magnétostriction statique et de la susceptibilité

La magnétostriction a été mesurée dans la direction parallèle (λ_{11}) et perpendiculaire (λ_{21}) afin d'en déduire les sensibilités à la déformation, qui sont usuellement intégrées dans le modèle magnétoélectrique analytique. Les mesures du coefficient de magnétostriction pour le ferrite de

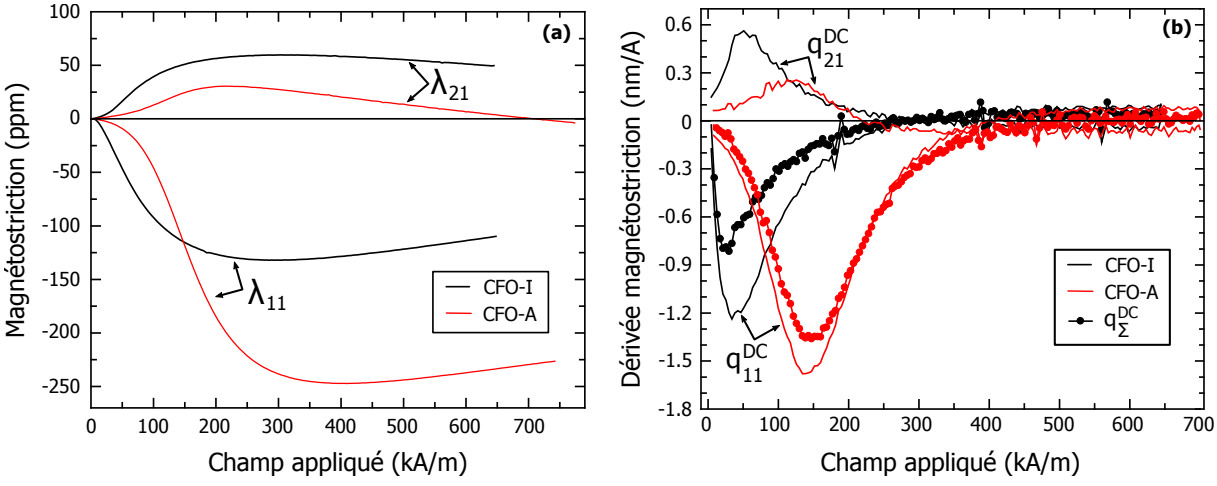


FIGURE 8.1 – (a) Coefficients de magnétostriction statique parallèle (λ_{11}) et perpendiculaire (λ_{21}) et (b) pente du coefficient de magnétostriction dans les deux directions ainsi que la somme des deux ; pour CFO-I et CFO-A.

cobalt isotrope et anisotrope sont représentés Figure 8.1 (a). Pour chaque échantillon, les dérivés de la courbe de magnétostriction sont également tracées (Figure 8.1 (b)), ainsi que la somme des deux. L'échantillon isotrope montre un comportement magnétostrictif habituel avec un rapport parallèle/perpendiculaire d'environ 2:1 à la saturation. Cette isotropie résulte en une somme $q_{11}^{DC} + q_{21}^{DC} \simeq -0.8$ nm/A, qui est 1.5 fois inférieure à la valeur parallèle ($q_{11}^{DC} \simeq -1.2$ nm/A). Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'anisotropie uniaxe modifie grandement le comportement magnétostrictif, que l'on retrouve pour l'échantillon CFO-A avec une augmentation de λ_{11} et une diminution de λ_{21}. Concernant la sensibilité de la déformation, ceci permet de maintenir la somme $q_{11}^{DC} + q_{21}^{DC} \simeq -1.35$ nm/A relativement proche de q_{11}^{DC}. Néanmoins, nous avons déjà pointé l'inconvénient d'induire une anisotropie, qui est la diminution de la susceptibilité. En effet, si on considère la direction parallèle, on remarque que le maximum de la pente de magnétostriction est atteinte pour un champ de polarisation de 38 et 135 kA/m pour CFO-I et CFO-A, respectivement. Si le champ de polarisation est inférieur pour l'échantillon isotrope, cela signifie qu'il est beaucoup plus sensible au champ magnétique et donc qu'il est plus doux (puisque le coefficient démagnétisant devrait être équivalent pour les deux disques car ils possèdent le même rapport d'aspect).

Ceci a pu être confirmé à l'aide des mesures magnétiques au VSM. Pour se remettre dans la situation de la mesure magnétostrictive et magnétoélectrique (matériau magnétique prépolarisé dans la direction du champ appliqué au départ), nous avons effectué une montée en champ à partir de la rémanence pour nos deux ferrites de cobalt (ce que nous avons appelé courbe de re-aimantation dans le Chapitre 1). Les mesures sont représentées Figure 8.2 et dans l'encadré est représentée la dérivée de l'aimantation en fonction du champ appliqué. On remarque que l'échantillon isotrope est plus doux puisque l'aimantation à saturation est atteinte pour un champ appliqué plus faible. Ceci est confirmé par la dérivée de l'aimantation (encart), dont la valeur maximum est plus de deux fois supérieure à celle du ferrite anisotrope. De plus, ce maximum est obtenu pour des valeurs de champ de polarisation de 35 et 120 kA/m pour le CFO-I et CFO-A, respectivement. Ces valeurs de champ sont très proches de celles nécessaires pour obtenir le maximum de la pente de la magnétostriction et ceci peut être expliqué en développant la définition de la sensibilité de la déformation :

$$\begin{aligned} q^{DC} &= \frac{\partial \lambda}{\partial H_{DC}} \\ &= \frac{\partial \lambda}{\partial M} \cdot \frac{\partial M}{\partial H_{DC}} \\ q^{DC} &= \frac{\partial \lambda}{\partial M} \cdot \chi_{diff} \end{aligned} \tag{8.1}$$

avec ici χ_{diff} la susceptibilité de la courbe de re-aimantation.

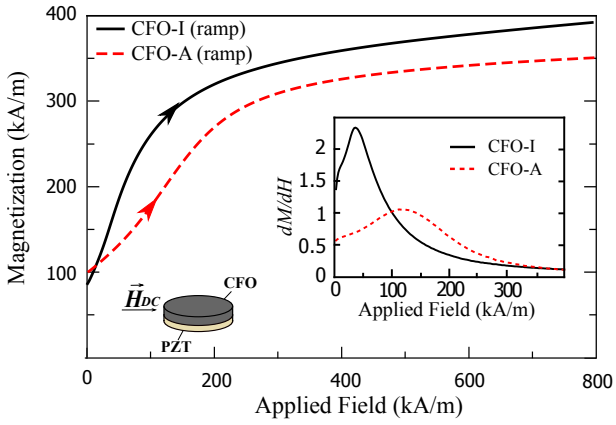


FIGURE 8.2 – Mesure magnétique effectuée sur les bicouches CFO-I/PZT et CFO-A/PZT sur une montée en champ en partant de la rémanence. (Encart) Dérivée de la courbe d'aimantation par rapport au champ appliqué.

8.2.3 Caractérisation de la magnétostriction dynamique

Des mesures de magnétostriction dynamique ont été effectuées en utilisant la configuration expérimentale présentée dans le Chapitre 4. Dans un premier temps, nous faisons une mesure avec un champ alternatif à basse fréquence (80 Hz) et faible amplitude (0.8 kA/m) qui est superposé au champ magnétique statique. Nous effectuons cette mesure pour nos deux ferrites de cobalt (collés au PZT) dans la direction parallèle, ce qui nous permet de déterminer le coefficient piézomagnétique dans cette direction, i.e. q_{11}^{AC}. Les résultats sont représentés sur la Figure 8.3 pour CFO-I et CFO-A. À titre de comparaison, les sensibilités à la déformation q_{11}^{DC} de nos deux matériaux sont également représentées sur la figure. Pour les deux échantillons, le coefficient dynamique (q_{11}^{AC}) est beaucoup plus faible que le coefficient statique (q_{11}^{DC}) correspondant. En effet, comparé à la pente de la magnétostriction, le coefficient piézomagnétique mesuré pour CFO-I et CFO-A est réduit à 0.36 et 0.30 nm/A, respectivement. On remarque que cette diminution est moins importante pour l'échantillon isotrope. Cela pourrait être une conséquence de la forte anisotropie et du fort champ coercitif trouvé pour CFO-A, ce qui pourrait limiter la rotation des domaines, et donc limiterait la déformation dynamique. Ce résultat prouve que les matériaux à haute perméabilité sont plus efficaces lorsqu'ils sont excités par un champ alternatif de faible amplitude (environ 1 mT).

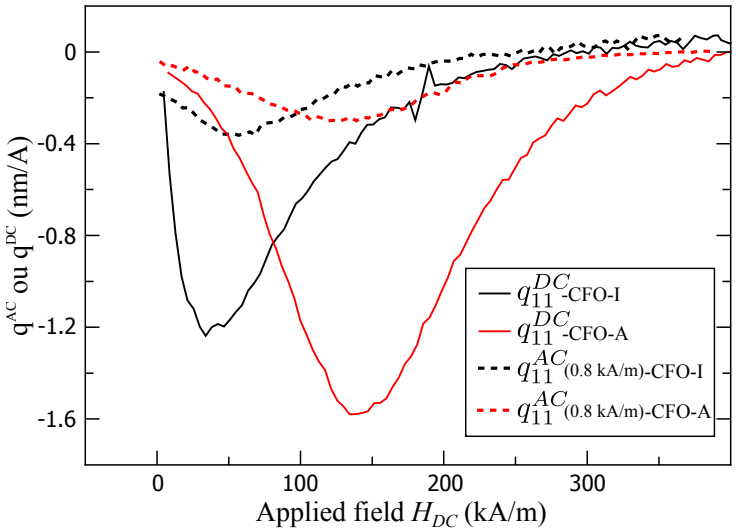


FIGURE 8.3 – Pente de la magnétostriction q_{DC}^{11} et coefficient piézomagnétique q_{AC}^{11} ($H_{AC} \sim$ 0.8 kA/m) pour CFO-I et CFO-A.

Afin de montrer la dépendance du coefficient piézomagnétique q^{AC} sur l'amplitude du champ alternatif, les mêmes mesures ont été effectuées pour plusieurs amplitudes de notre champ d'excitation H_{AC} :0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 12.7, 25.5, 38.2, 50.9, 63.7 et 76.4 kA/m. Dans la Figure 8.4, la valeur maximale du coefficient piézomagnétique (en module) est tracée en fonction de l'amplitude de H_{AC} pour les deux échantillons CFO-I et CFO-A (semilog$_2$ plot). On remarque que dans les deux cas, la magnétostriction dynamique, c'est-à-dire le coefficient piézomagnétique, dépend de l'amplitude du champ d'excitation. Ceci peut s'expliquer si on développe la définition du coefficient piézomagnétique :

$$\begin{aligned} q^{AC} &= \left(\frac{\partial \lambda_{AC}}{\partial H_{AC}}\right)_{H_{DC}} \\ &= \left(\frac{\partial \lambda_{AC}}{\partial M} \cdot \frac{\partial M}{\partial H_{AC}}\right)_{H_{DC}} \\ q^{AC} &= \left(\frac{\partial \lambda_{AC}}{\partial M} \cdot \chi_{AC}\right)_{H_{DC}} \end{aligned} \tag{8.2}$$

où χ_{AC} correspond à la susceptibilité dynamique du matériau, c'est-à-dire l'aptitude de l'aimantation à varier avec une variation du champ appliqué. De ce fait, q^{AC} dépend de χ_{AC}, qui

dépend lui même de l'amplitude de H_{AC}. Ainsi, q^{AC} dépend de l'amplitude de H_{AC} et c'est ce que nous observons expérimentalement.

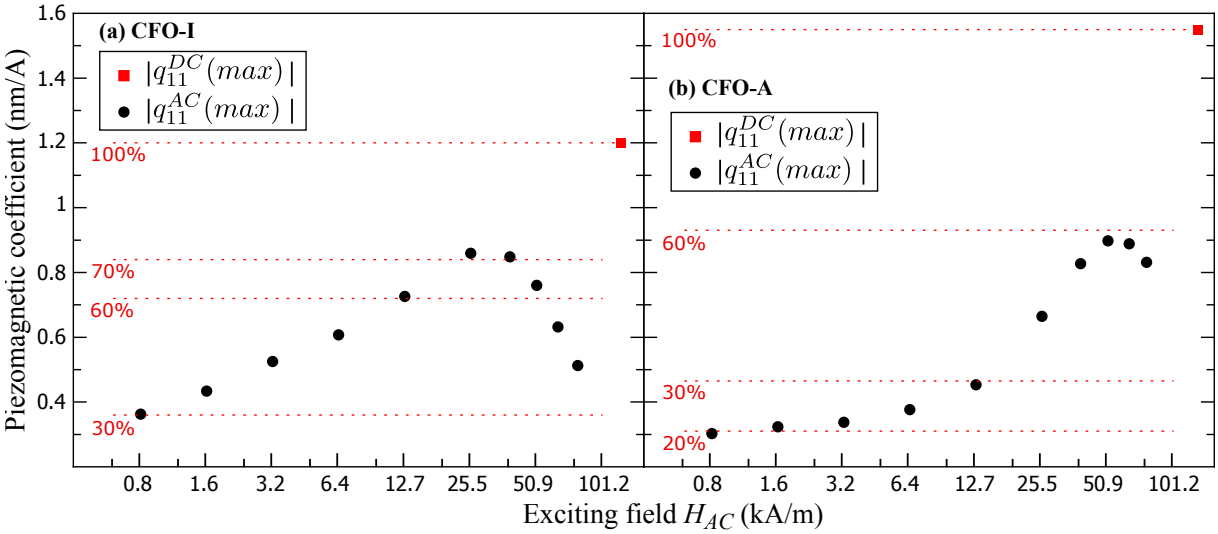


FIGURE 8.4 – Coefficient piézomagnétique maximum q_{AC}^{11} (en module) en fonction de l'amplitude du champ alternatif H_{AC} pour (a) CFO-I et (b) CFO-A (semilog$_2$ plot). Les valeurs sont comparées avec la pente de la magnétostriction q_{DC}^{11}.

Pour les deux échantillons, le coefficient piézomagnétique q^{AC} est amélioré en augmentant le champ d'excitation H_{AC} jusqu'à ce qu'il atteigne un champ optimal puis commence à diminuer. En effet, en augmentant le champ de 0.8 à 25.5 kA/m, le coefficient piézomagnétique pour CFO-I est augmenté de 0.36 à 0.86 nm/A. Pour CFO-A, le coefficient est augmenté de 0.30 à 0.90 nm/A en augmentant le champ à 50.9 kA/m. Par conséquent, un coefficient plus élevé est trouvé pour CFO-A que pour CFO-I, comme dans le cas de la sensibilité de la déformation, mais qui nécessite un champ AC plus élevé. La diminution du coefficient piézomagnétique une fois qu'une certaine valeur de H_{AC} ait été atteinte peut s'expliquer par la non-linéarité de la magnétostriction. En effet, lorsque le champ d'excitation est trop fort, les harmoniques dans le signal mesuré augmentent ce qui réduit le signal fondamental (cf. Section suivante). Or, on précise qu'ici le lock-in ne mesure que la composante fondamentale du signal, ce qui explique la décroissance du signal mesuré à partir d'une certaine amplitude.

Sur la Figure 8.4, les coefficients piézomagnétiques q^{AC} sont également comparés aux dérivés de la magnétostriction q^{DC}. Pour CFO-I, à 0.8 kA/m, le coefficient dynamique est égal à 30% du quasi-statique et atteint 70% à 25.5 kA/m, qui est le champ d'excitation optimum. Pour le CFO-A, à 0.8 kA/m, le coefficient dynamique est égal à 20% du quasi-statique et atteint 60% à 50.9 kA/m. De plus, q^{AC} est augmenté de seulement 50% lorsque le champ alternatif est augmenté de 0.8 à 12.7 kA/m pour le CFO-A, alors que le q^{AC} de CFO-I est augmenté de 100% pour la même plage de champ. Ce résultat confirme que les matériaux présentant une perméabilité élevée montrent les déformations dynamiques les plus élevées à faible champ d'excitation ($H_{AC} \leq 25.5$ kA/m). En revanche, à fort champ d'excitation ($H_{AC} > 25.5$ kA/m), CFO-A améliore son coefficient de 100% et reste élevé entre 38.2 et 76.4 kA/m, alors que le CFO-I n'augmente que de 16% puis diminue de façon drastique pour $H_{AC} > 50.9$ kA/m. Ces résultats montrent que des échantillons à forte anisotropie, c'est-à-dire ceux ayant une faible perméabilité, ont besoin d'un champ alternatif élevé pour être efficace dans les applications dynamiques, mais possèdent un meilleur effet lorsqu'ils sont excités au champ alternatif optimum.

Les mesures dynamiques ont également été effectuées dans la direction perpendiculaire q_{21}^{AC} pour les deux échantillons. Cependant, à cause de la faible déformation dynamique dans cette direction, nous obtenons un signal mesuré trop faible, affectant ainsi la précision de notre mesure et qui rend les mesures peu fiables. Ces coefficient seront donc déduits de q_{11}^{AC} et du rapport q_{11}^{DC}/q_{21}^{DC}. En effet, en première estimation, on peut considérer que la déformation dynamique

perpendiculaire maintient le même rapport entre coefficient parallèle et perpendiculaire que pour la déformation quasi-statique $\frac{q_{11}^{AC}}{q_{21}^{AC}} = \frac{q_{11}^{DC}}{q_{21}^{DC}}$, pour tout champ de polarisation H_{DC}. Ainsi, q_{21}^{AC} est calculé à partir de :

$$q_{21}^{AC} = \left(\frac{q_{21}^{DC}}{q_{11}^{DC}} \cdot q_{11}^{AC} \right)_{H_{DC}} \tag{8.3}$$

8.2.4 Caractérisation de l'effet magnétoélectrique

Nous pouvons à présent nous intéresser à l'effet magnétoélectrique dans les bicouches CFO-I/PZT et CFO-A/PZT (fraction Ferrite/PZT de 2/1). L'objectif est de pouvoir prévoir l'effet magnétoélectrique à partir des courbes de magnétostrictions précédemment mesurés. Nous allons donc faire ce calcul en intégrant soit la sensibilité de la déformation q^{DC} (ce qui se fait habituellement) soit le coefficient piézomagnétique q^{AC}. On rappelle la formule analytique que nous allons utiliser ici pour calculer le coefficient magnétoélectrique :

$$\alpha_{31} = \frac{\eta(q_{11}^m + q_{21}^m)d_{31}^e}{\epsilon_{33}\left[(s_{11}^e + s_{21}^e) + \eta\gamma(s_{11}^m + s_{21}^m)\right] - 2(d_{31}^e)^2} \tag{8.4}$$

où η représente le couplage mécanique, d_{31}^e le coefficient piézoélectrique transverse, ϵ_{33} permittivité diélectrique, s_{ij} les souplesses,$\gamma = \frac{\nu_e}{\nu_m} = \frac{t_e}{t_m}$ le rapport volumique, avec t_e et t_m l'épaisseur du PZT et du CFO, respectivement ; et q_{11}^m et q_{21}^m le coefficient piézomagnétique parallèle et perpendiculaire (et habituellement approximé à la pente de la magnétostriction).

Pour le PZT (PZ27 de chez Ferroperm), nous avons utilisé les paramètres suivants pour le calcul : $d_{31}^e = -170$ pC/N, $s_{11}^e = 17$ e^{-12} m^2/N, $s_{21}^e = -6.6$ e^{-12} m^2/N, $\epsilon_{r33} = 1800$, et pour CFO-A (et de même pour CFO-I) nous avons utilisé $s_{11}^m = 6.44$ e^{-12} m^2/N, $s_{21}^m = -1.96$ e^{-12} m^2/N.[9] Le couplage mécanique η est défini par le rapport entre la déformation moyenne du matériau piézoélectrique et du matériau magnétostrictif $\langle S^e \rangle / \langle S^m \rangle$. Nous avons vu dans le Chapitre 6 qu'il est difficile de le déterminer. Nous prenons ici une valeur de $\eta = 0.25$. Cette valeur a été déterminé par simulation élément finis en modélisant notre bicouche avec une couche de colle à l'interface d'épaisseur 30 µm et en introduisant un coefficient de glissement $k = 0.25$.[10] Cette valeur de η est légèrement inférieure à celle pour un bicouche NCZFO/PZT ($\eta = 0.4$) qui avait été déterminée par Loyau *et al.*,[11] mais son ordre de grandeur est équivalente. On peut remarquer que cela correspond à peu près à la moitié du coefficient de couplage obtenu pour un tricouche.

Dans la Figure 8.5, nous montrons le coefficient magnétoélectrique transversal $\alpha_{31}^{exp}(0.8\text{ kA/m})$ pour le bicouche CFO-A/PZT, mesurée à basse fréquence (80 Hz) et avec un faible courant alternatif (0.8 kA/m) en fonction du champ statique H_{DC}. Deux courbes théoriques du coefficient magnétoélectriques sont également représentées dans cette figure. La première (la ligne pointillée) est calculée en utilisant les coefficients de dérivée de la magnétostriction $\alpha_{31}^{th}(q^{DC})$, alors que le deuxième tracé (en carré bleu) est calculé à l'aide du coefficient piézomagnétique déduit de la magnétostriction dynamique et mesuré à 0.8 kA/m $\alpha_{31}^{th}[q^{AC}(0.8\text{ kA/m})]$. La deuxième méthode permet d'obtenir un résultat beaucoup plus précis et proche de la courbe mesurée, comme on le remarque sur la Figure 8.5. En effet, le coefficient magnétoélectrique maximum calculé est 494 mV/A pour $\alpha_{31}^{th}(q^{DC})$, tandis que la mesure expérimentale donne un coefficient de 100 mV/A. En revanche, l'utilisation de la valeur mesurée au cours de la magnétostriction dynamique donne un coefficient ME maximum de 90 mV/A. Par conséquent, l'erreur relative pour le $\alpha_{31}^{th}(q^{DC})$ comparé à la valeur expérimentale est de 394% alors qu'elle est seulement de 10% pour $\alpha_{31}^{th}[q^{AC}(0.8\text{ kA/m})]$. Même si une bonne précision est trouvée grâce à l'utilisation du coefficient dynamique de la déformation, l'erreur relative (environ 10%) devrait principalement être attribué au coefficient perpendiculaire q_{21}^{AC} que nous n'avons pas réussi à mesurer et qui est calculé à l'aide d'une valeur de rapport statique pour un champ de polarisation arbitraire, tel que décrit dans la section précédente.

Toutefois, afin d'améliorer la précision sur la valeur maximale α_{31}^{max} calculé, nous utilisons une autre méthode pour estimer q_{21}^{AC} à partir des valeurs mesurées. Dans ce cas, le rapport entre coefficient perpendiculaire et parallèle est choisi au maximum de la somme des dérivées

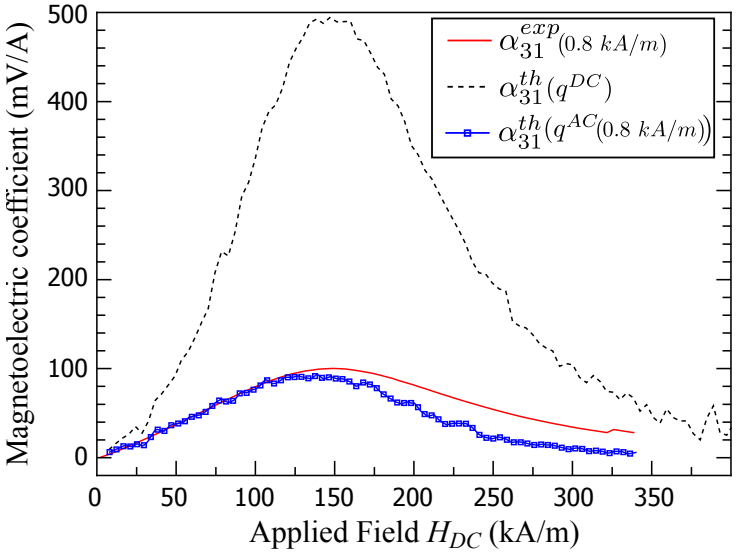


FIGURE 8.5 – Coefficient magnétoélectrique mesuré pour CFO-A/PZT pour H_{AC} fixé à 0.8 kA/m et 80 Hz, et comparé aux coefficients calculés qui intègrent soit la dérivée de la magnétostriction q^{DC} soit le coefficient piézomagnétique q^{AC} à 0.8 kA/m.

de la magnétostriction $q_{11}^{DC} + q_{21}^{DC}$. Le coefficient piézomagnétique parallèle est pris à sa valeur maximale, ce qui donne :

$$q_{21}^{AC}(\alpha_{31}^{max}) = \left(\frac{q_{21}^{DC}}{q_{11}^{DC}}\right)_{max(q_{11}^{DC}+q_{21}^{DC})} \cdot q_{11\,max}^{AC} \tag{8.5}$$

Ainsi, nous trouvons $q_{21}^{AC}(\alpha_{31}^{max}) = -0.125 \cdot q_{11\,max}^{AC}$ pour CFO-A. Dans ce cas, un maximum $\alpha_{31}^{th}(q^{AC}(0.8\text{ kA/m}))$ de 96 mV/A est calculé, ce qui réduit l'erreur relative à 4%. Par la suite, nous nous intéressons uniquement au coefficient magnétoélectrique maximum, et le coefficient de déformation dynamique q_{21}^{AC} sera donc défini par :

$$q_{21}^{AC}(\alpha_{31}^{max}) = -0.35 \cdot q_{11\,max}^{AC} \tag{8.6}$$

pour CFO-I, et :

$$q_{21}^{AC}(\alpha_{31}^{max}) = -0.125 \cdot q_{11\,max}^{AC} \tag{8.7}$$

pour CFO-A.

Étant donné que la magnétostriction dynamique est fonction de l'amplitude du champ alternatif, un comportement similaire est attendu pour l'effet magnétoélectrique. Par conséquent, les mesures ME sur les deux bicouches CFO-I/PZT et CFO-A/PZT sont effectuées pour diverses valeurs de H_{AC} dans l'intervalle compris entre 0.8 et 76.4 kA/m. De ces mesures, nous récupérons le coefficient magnétoélectrique maximum et l'avons reporté en fonction de l'amplitude du champ AC sur la Figure 8.6 (cercle noir). Comme prévu, le coefficient magnétoélectrique montre une forte dépendance à l'amplitude du champ d'excitation et une réponse non linéaire en fonction de celui-ci.

L'effet ME a tendance à se comporter de la même manière que ce que nous avons observé pour la magnétostriction dynamique : une amélioration de l'effet jusqu'à ce qu'il atteigne un champ H_{AC} optimal, puis une diminution du signal mesuré. Comme pour l'effet piézomagnétique, la diminution qui suit le maximum peut s'expliquer par la non-linéarité de la courbe de magnétostriction due à l'hystérèse magnétique. Cette non-linéarité conduit à une augmentation des harmoniques avec l'augmentation de H_{AC}, et donc une diminution du fondamental que nous mesurons. [12–15]

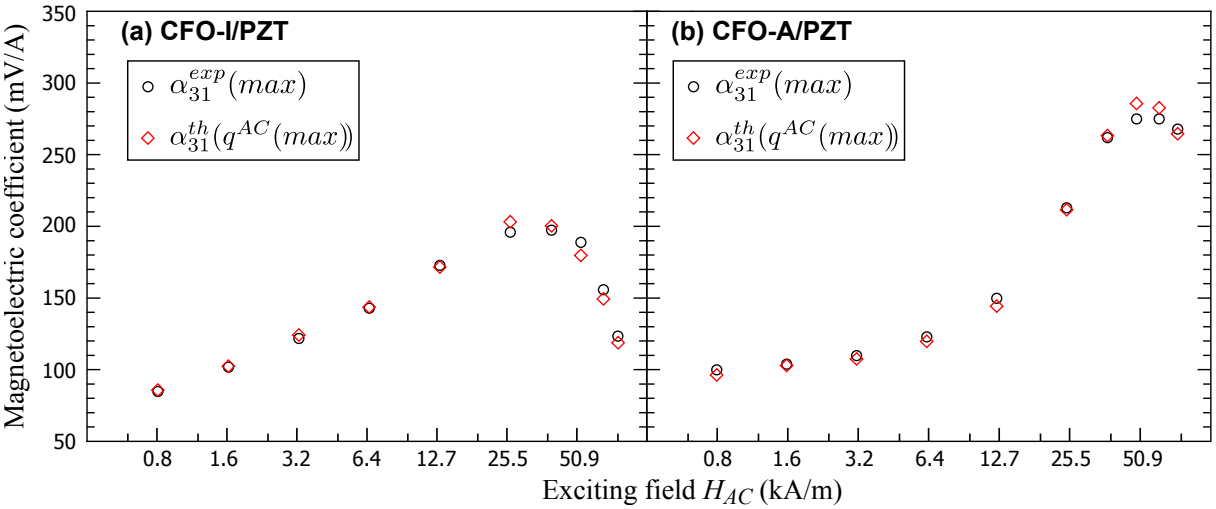


FIGURE 8.6 – Coefficient magnétoélectrique maximum mesuré (α_{31}^{exp}) ou calculé (α_{31}^{th}) pour les bicouches ME (a) CFO-I/PZT et (b) CFO-A/PZT en fonction de l'amplitude du champ d'excitation H_{AC} et fixé à 80 Hz. Les valeurs calculées intègrent les coefficients piézomagnétiques q^{AC} mesurés pour chacun des champs AC.

Pour visualiser cet effet, nous reportons sur la Figure 8.7 le taux de distorsion harmonique total (THD_F) calculé à partir de la tension magnétoélectrique mesurée en fonction du champ AC pour les deux bicouches. On remarque que lorsque le champ d'excitation H_{AC} est augmenté, le THD_F augmente. Pour CFO-I/PZT, l'effet ME cesse d'augmenter à 38.2 kA/m où le THD_F est de 7,8%, tandis que pour le CFO-A/PZT le coefficient maximum est atteint à 50.9 kA/m ce qui correspond à un THD_F de 7.1%. Toutefois, le coefficient ME pour CFO-I/PZT diminue radicalement à 63.7 et 76.4 kA/m, où le THDF est égal à 19.1% et 27.1%, respectivement. En revanche, le THD_F reste relativement bas pour CFO-A/PZT à 76.4 kA/m (environ 10%). Cette faible valeur peut s'expliquer par la perméabilité plus faible du CFO-A par rapport au CFO-I. Les matériaux ayant une perméabilité plus élevée nécessitent un champ plus faible pour atteindre la déformation dynamique maximale. Par contre, si le champ est suffisamment haut, le matériau atteint plus facilement la partie non linéaire de la courbe magnétostrictive, ce qui contribue

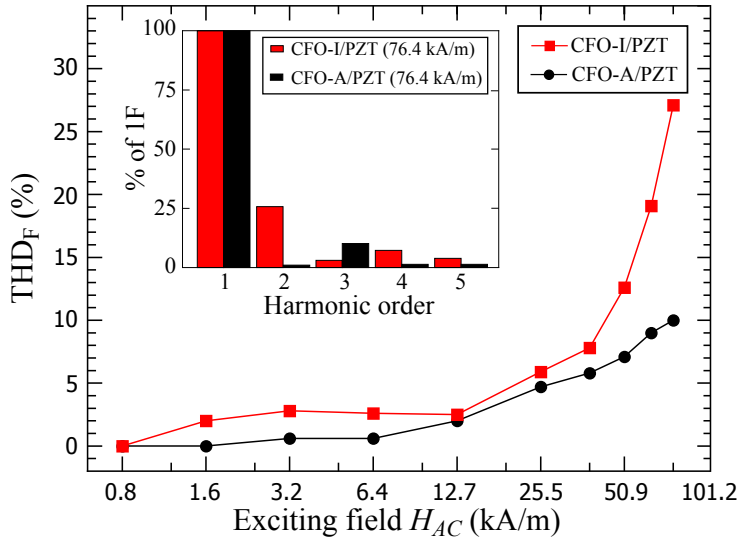


FIGURE 8.7 – Taux de distortion harmonique total en fonction du champ d'excitation pour CFO-I/PZT et CFO-A/PZT. (Encart) Pourcentage de l'amplitude des harmoniques par rapport au fondamental pour le champ d'excitation fixé à 76.4 kA/m.

principalement à l'augmentation de la seconde harmonique.[15] Cette explication est mise en évidence dans l'encadré de la Figure 8.7, qui montre le pourcentage de distorsion harmonique par rapport au fondamental lorsque le bicouche est excité à 76.4 kA/m. La contribution de la deuxième harmonique pour CFO-I/PZT est élevée (environ 25%), alors que la principale contribution de la distorsion dans CFO-A/PZT provient du troisième harmonique (environ 10%) tandis que la seconde harmonique est de faible amplitude. Donc le champ d'excitation n'est pas suffisamment fort pour que le CFO-A atteigne la plage de non-linéarité. Ce phénomène est accentué par la magnétostriction à saturation, qui est plus élevée pour CFO-A que CFO-I et qui contribue également à agrandir la plage de non linéarité (lorsque la saturation est élevée).

Si on revient sur la Figure 8.6, les résultats montrent également que pour un H_{AC} allant de 1.6 à 12.7 kA/m, le CFO-I/PZT a un meilleur effet magnétoélectrique que le CFO-A/PZT. Le bicouche composée de ferrite avec une plus forte perméabilité est plus efficace à faible champ d'excitation que le ferrite avec une perméabilité plus faible. Toutefois, dans le cas d'un H_{AC} de 25.5 kA/m ou plus, c'est le CFO-A/PZT qui atteint un niveau beaucoup plus élevé que le CFO-I/PZT. En effet, le coefficient ME maximum pour le CFO isotrope est de 198 mV/A, alors qu'il est de 275 mV/A pour l'échantillon anisotrope. Nous avions observé le même type de comportement pour la magnétostriction dynamique.

Nous avons représenté en symbole diamant rouge les coefficients magnétoélectriques maximums calculés α_{31}^{th} qui intègrent le coefficient piézomagnétique mesuré précédemment. Pour les deux échantillons, une bonne adéquation est trouvée entre valeurs expérimentales et théoriques, avec une erreur relative assez faible (<5%). Cette précision prouve la pertinence d'utiliser la magnétostriction dynamique plutôt que d'utiliser la sensibilité de la déformation pour modéliser correctement l'effet ME, et par conséquent toutes les applications magnétostrictives dynamiques qui emploient un matériau semi-dur tel que le ferrite de cobalt. Il démontre également que l'utilisation du ferrite de cobalt avec une déformation statique élevée n'est pas nécessairement plus efficace que l'utilisation d'un matériau plus doux et isotrope, principalement car la déformation dynamique, i.e. de l'effet ME, a besoin d'une perméabilité élevée pour avoir une bonne performance pour les faibles amplitudes de H_{AC}.

8.2.5 Comparaison avec le Ferrite de Nickel

Finalement, nous avons comparé les résultats magnétoélectriques en fonction de l'amplitude du champ alternatif du ferrite de cobalt avec ceux obtenus pour le ferrite de nickel (NFO). Les composites ME ont la même forme géométrique et les mêmes dimensions (même diamètre, même épaisseur, même fraction volumique PZT/Ferrite (1/2)). De ce fait, toutes les différences dans les résultats magnétoélectriques doivent être principalement attribuées à la magnétostriction dynamique. Le maximum du coefficient magnétoélectrique (au H_{DC} optimal) mesurés pour ces bicouches en fonction du champ d'excitation H_{AC} sont reproduits Figure 8.8. Il semblerait que le ferrite de cobalt ait un potentiel de déformation dynamique plus élevé que le ferrite de nickel, car il atteint un coefficient plus élevé. Cependant, il nécessite une amplitude d'excitation plus élevé pour atteindre cet optimum magnétoélectrique, ce qui peut être une limitation pour certaines applications. Le ferrite de nickel présente l'avantage d'être 1,5 fois plus efficace que le ferrite de cobalt à faible amplitude de H_{AC}. Cela explique pourquoi il est principalement utilisé dans les applications magnétoélectriques, tout comme le Metglas et le Galfenol,[16–18] qui sont des matériaux très doux et donc très efficaces en termes de déformation dynamique pour de faibles champs alternatif. Cette étude montre que les ferrites de nickel et de cobalt sont complémentaires en raison de leurs différences d'anisotropie magnétique et donc de perméabilité. Ainsi, en fonction de l'application visée et des besoins (i.e. en termes d'amplitude d'excitation), un ferrite pourra être préféré à l'autre.

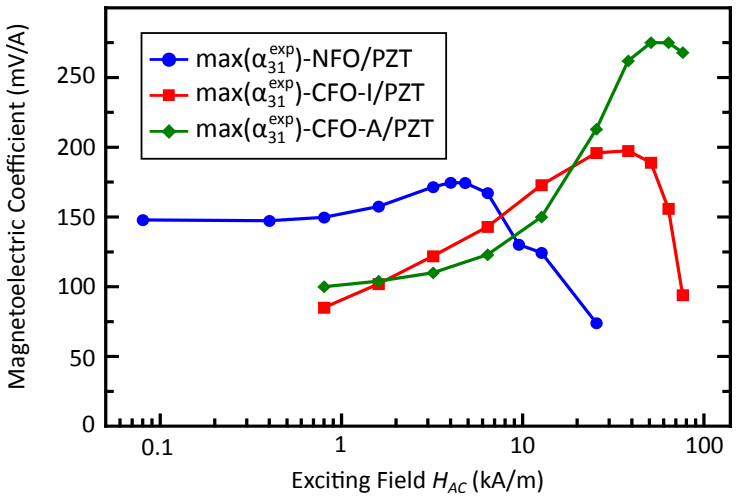


FIGURE 8.8 – Coefficient magnétoélectrique maximum pour NFO/PZT (cercle), CFO-I/PZT (carré) et CFO-A/PZT (losange) en fonction de l'amplitude du champ d'excitation et fixé à 80 Hz.

8.3 Optimisation de l'effet magnétoélectrique dans les composites CFO/PZT

Nous nous sommes ensuite intéressés aux tricouches magnétoélectriques car ils permettent d'améliorer le couplage mécanique entre la phase magnétostrictive et la phase piézoélectrique et donc d'améliorer le couplage magnétoélectrique. Nous avons vu dans le Chapitre 6 que la fraction volumique dans les tricouches joue un rôle important, puisqu'elle influe sur (i) le couplage mécanique et (ii) le champ démagnétisant. Il faut noter que le ferrite de cobalt étant un matériau semi-dur, sa perméabilité reste relativement faible et donc l'influence du champ démagnétisant sur l'effet magnétoélectrique reste minime comparé au ferrite de nickel. En effet, on rappelle que la pénétration du champ est définie par $1/(1 + N_m\chi)$, donc plus le χ est faible et plus l'effet démagnétisant est faible. En revanche, nous avons vu que ce matériau est limité par le champ d'excitation, qui doit être suffisamment élevé pour permettre d'exploiter au mieux le potentiel de ces ferrites.

8.3.1 Tricouche CFO/PZ27/CFO

Pour commencer, nous nous sommes donc basés sur les résultats des tricouches du ferrite de Ni-Co-Zn pour établir les caractéristiques de notre premier échantillon avec la phase volumique optimale. À terme, l'objectif étant de pouvoir utiliser ces composites dans des applications de type capteur de courant, nous avons décidé d'opter pour la fraction volumique qui permet d'obtenir la tension magnétoélectrique la plus élevée (et non le coefficient magnétoélectrique). En effet, nous avons vu au Chapitre 6 que c'est la tension ME qui permet de déterminer la sensibilité de notre capteur et qui est donc un des paramètres clés à optimiser. Pour cela, nous avons vu qu'il fallait choisir une fraction volumique PZT/Ferrite élevée, car plus l'épaisseur du PZT est élevée et plus la tension ME le sera. Nous avons donc établi un premier tricouche CFO/PZT/CFO d'épaisseur 0.2/1.34/0.2, respectivement, ce qui donne $\gamma = 3.35$.[i] La méthode de fabrication des tricouches est identique à celle précédemment employée et le ferrite de cobalt utilisé est celui possédant une anisotropie induite (donc fabriqué par frittage réactif au SPS) tandis que le PZT est le PZ27 de chez Ferroperm.

i. Cette valeur correspond à la valeur la plus grande que nous pouvons obtenir. En dessous de 0.2 mm d'épaisseur, le ferrite est trop fragile.

8.3.1.1 Effet magnétoélectrique à basse fréquence et faible H_{AC}

Les résultats de mesure de ce tricouche pour un champ d'excitation fixé à 1 mT et à 80 Hz est représenté Figure 8.9. Nous avons représenté la tension magnétoélectrique sur l'axe vertical de gauche et le coefficient magnétoélectrique sur l'axe vertical de droite. Nous obtenons une tension magnétoélectrique maximum de 160 mV, ce qui est 3 fois moins que le tricouche de géométrie similaire utilisant le ferrite de Ni-Co-Zn. Cette tension magnétoélectrique correspond à un coefficient magnétoélectrique d'environ 0.15 V/A. On remarque que le coefficient magnétoélectrique n'a été amélioré que de 1.5 fois comparé à la valeur d'un bicouche magnétoélectrique. Ceci s'explique par le couplage mécanique, qui diminue avec l'augmentation de la fraction volumique et de la faible influence de l'effet démagnétisant qui n'améliore donc pas l'effet magnétoélectrique de manière considérable en augmentant γ.

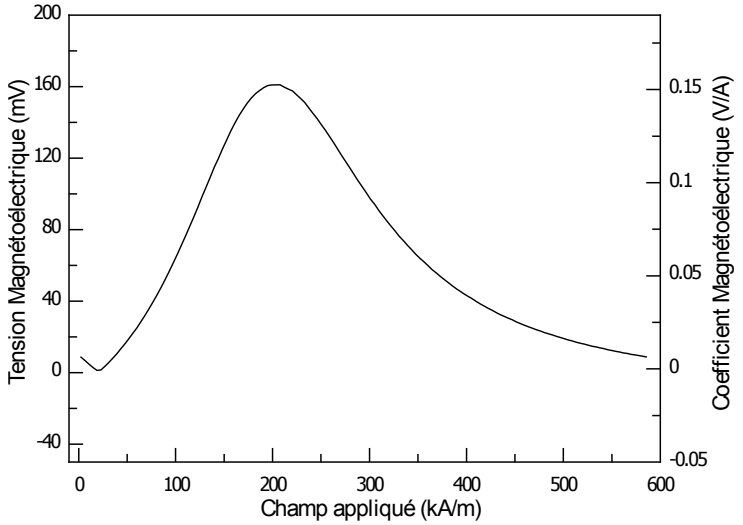


FIGURE 8.9 – Tension et coefficient magnétoélectrique (normalisé sur l'épaisseur du PZT) mesurés pour le tricouche CFO/PZT/CFO (0.2/1.35/0.2) pour un champ alternatif de 1 mT à 80 Hz.

8.3.1.2 Effet magnétoélectrique à basse fréquence et différents H_{AC}

Ensuite, nous avons mesuré le coefficient magnétoélectrique pour différentes amplitudes du champ d'excitation, afin d'examiner au mieux le potentiel de ces matériaux. C'est ce que nous avons représenté sur la Figure 8.10 (a) et nous avons également tracé les valeurs obtenues pour le bicouche CFO-A/PZT. On remarque un comportement global similaire au bicouche, et un coefficient supérieur dans le cas du tricouche pour toutes les valeurs de champ alternatif. Pour mieux visualiser l'écart entre tricouche et bicouche, nous avons représenté Figure 8.10 (b) le rapport entre le coefficient magnétoélectrique mesuré pour le tricouche et le bicouche. On remarque que ce rapport n'est pas constant avec l'amplitude du champ alternatif. Il se pourrait que ceci soit dû à l'effet démagnétisant et à la pénétration du champ magnétique qui n'est pas la même dans le cas du bicouche et du tricouche, et qui modifie donc l'effet magnétoélectrique global mesuré. Ce comportement pourrait aussi être causé par le fait que le taux de déformation du ferrite (qui augmente avec H_{AC}) induit au PZT ne soit pas le même dans le cas d'un composite avec un seul ou deux ferrites. Premièrement, on peut penser que le bicouche subit une flexion, ce qui parait difficile dans le cas du tricouche. De plus, la déformation de la colle ne dépend pas de manière linéaire à l'amplitude de déformation. Dans ce cas, ce serait donc la valeur du couplage mécanique qui diffère avec la variation de l'amplitude de H_{AC} mais ce point nécessiterait d'être étudié plus en détail. En étudiant la Figure 8.10 (a), on remarque que pour un champ d'excitation de 38.2 kA/m, le tricouche donne un coefficient magnétoélectrique de 0.336 V/A. Ce coefficient correspond à plus du double de la valeur à 1 kA/m mais reste inférieur aux valeurs obtenues pour un composite tricouche équivalent à base de NCZFO.

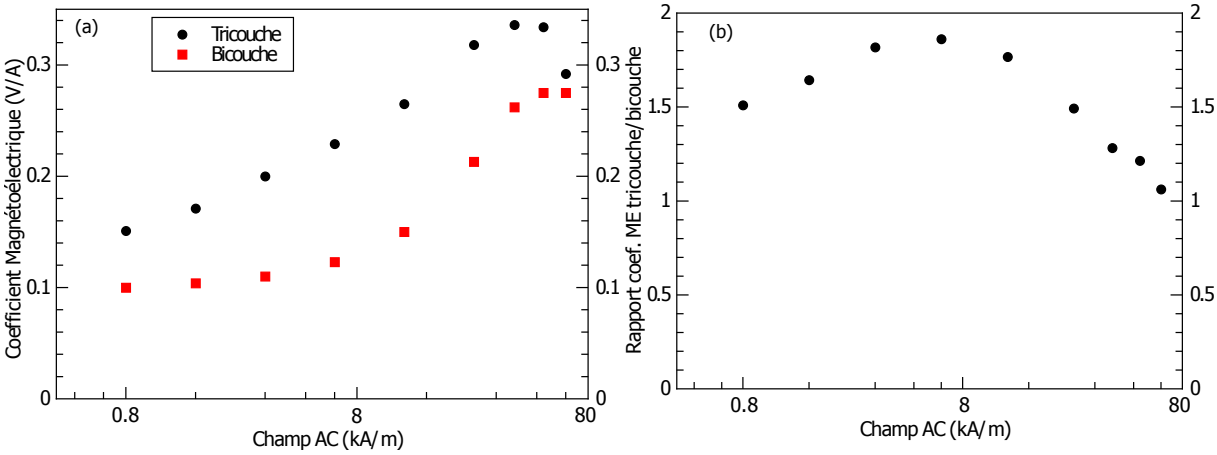


FIGURE 8.10 – (a) Coefficient magnétoélectrique mesurés pour le tricouche CFO/PZT/CFO (0.2/1.35/0.2) et comparé avec le bicouche CFO-A/PZT, et (b) le rapport du coefficient ME entre tricouche et bicouche en fonction de l'amplitude du champ alternatif (fixé à 80 Hz).

8.3.1.3 Effet magnétoélectrique à très basse fréquence

Nous avons vu qu'en augmentant l'amplitude du signal d'excitation H_{AC}, il est possible d'améliorer le couplage magnétoélectrique, car son augmentation permet au cycle mineur de se rapprocher du cycle majeur (χ_{AC} augmente pour se rapprocher de χ_{diff}). Nous avons donc voulu vérifier si la fréquence permet également d'améliorer cet effet en la diminuant pour se mettre en situation quasi-statique (< 80 Hz). En effet, certaines applications – et notamment dans le domaine de la transmission d'énergie sans fil pour les applications biomédicales – visent à utiliser des signaux faibles fréquences. Nous effectuons donc des mesures allant de 100 Hz à 0.005 Hz. Pour pouvoir réaliser correctement la mesure, il faut être capable d'outrepasser certaines difficultés de mesures expérimentales. En effet, le lock-in que nous utilisons habituellement pour réaliser la mesure magnétoélectrique est un 5210 de chez Princeton qui est limité à basse fréquence à 0.5 Hz. En réalité, à partir de 10 Hz, nous avons mesuré une nette décroissance du signal. Ceci est probablement la conséquence de l'impédance d'entrée du lock-in (100 MΩ) associé à la capacité du PZT consituant ainsi un filtre passe-bas qui vient couper notre signal à mesurer. En effet, on rappelle qu'à basse fréquence, le piézoélectrique peut être modélisé par une capacité en série avec une résistance (cf. Chapitre 6). Il a donc fallu modifier le montage pour pouvoir mesurer ces tensions à très basse fréquence. L'outil de mesure qui semble être le plus adapté est l'oscilloscope. Mais celui-ci présente l'inconvénient d'avoir une faible impédance

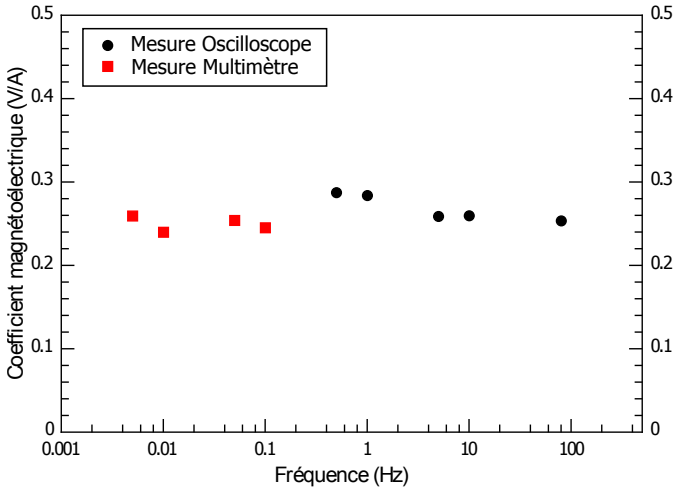


FIGURE 8.11 – Coefficient magnétoélectrique mesuré en fonction de la fréquence pour un champ d'excitation d'amplitude 3 kA/m (ca. 4 mT) sur le tricouche CFO/PZT/CFO (0.2/1.35/0.2).

d'entrée (sonde de tension 10 MΩ). Nous avons donc mis au point un montage tampon (même principe que celui décrit au Chapitre 6 mais où les deux diodes ont été remplacées par une résistance 10 GΩ) qui possède une impédance d'entrée de presque 100 GΩ, ce qui permet de mesurer la tension très basse fréquence à l'oscilloscope en ayant une fréquence de coupure très basse. Ces mesures ont pu être réalisées sur le tricouche CFO/PZT/CFO (0.2/1.34/0.2) jusqu'à 0.5 Hz. En dessous, la mesure était trop imprécise en utilisant ce matériel. Nous avons donc utilisé un multimètre (mesure en mode continu) et relevé les deux tensions extrêmes (pour avoir la tension crête-crête) afin d'obtenir les tensions efficaces pour des fréquences inférieures à 0.5 Hz. Nous avons ainsi pu calculer le coefficient magnétoélectrique, sachant que le champ d'excitation était fixé à 3 kA/m (ca. 4 mT), qui est représenté Figure 8.11. On remarque que le coefficient ne varie quasiment pas avec la fréquence. On observe que celui-ci augmente avec la diminution de la fréquence lorsqu'il est mesuré à l'oscilloscope, mais cette tendance n'est pas validée par la mesure au multimètre. Il est donc possible que cette croissance à l'oscilloscope s'explique par une diminution de la précision de mesure à ces fréquences très faible. Ce résultat indique que dans le cas des ferrites, la fréquence de 80 Hz est suffisamment basse pour être considérée quasi-statique. Ainsi, le couplage magnétoélectrique n'est pas influencé (i.e. ni amélioré ni réduit) par un signal d'excitation de très faible fréquence.

8.3.2 Optimisation de la fraction volumique (par calcul théorique)

Après le tricouche 0.2/1.34/0.2, nous avons voulu étudier l'influence de la fraction volumique PZT/Ferrite γ sur le couplage magnétoélectrique des tricouches CFO-A/PZT/CFO-A. Grâce à nos travaux présentés au Chapitre 6, cette optimisation peut se faire analytiquement en utilisant l'équation du coefficient magnétoélectrique transverse, présenté à l'équation 8.4. Nous avons évalué l'influence de la fraction volumique lorsqu'elle prenait les valeurs suivantes : 0.2, 0.5, 0.75, 1, 2 et 3.35 (pour une épaisseur totale du composite fixée). Dans un premier temps, nous avons calculé la valeur du coefficient démagnétisant pour deux disques espacés et de perméabilité égale à 9 (qui correspond environ à la perméabilité du ferrite de cobalt). Nous avons ensuite calculé le taux de pénétration du champ magnétique $1/(1+N_m\chi)$ pour chacune de ces fractions volumiques. Ensuite, nous utilisons nos mesures du tricouche CFO-A/PZT/CFO-A (0.2/1.34/0.2) pour un champ d'excitation à 1 mT pour fixer la valeur du couplage mécanique η pour $\gamma = 3.35$, et nous trouvons $\eta = 0.35$ (on avait $\eta = 0.42$ pour le tricouche NCZFO/PZT/NCZFO à même fraction volumique). Nous utilisons ensuite la courbe de $\eta(\gamma)$ établie au Chapitre 6 pour calquer la fonction affine (i.e. la pente) afin de la réutiliser ici pour les autres fractions volumiques. Nous pouvons ainsi calculer les valeurs de η pour chaque γ, ce qui nous permet de calculer la

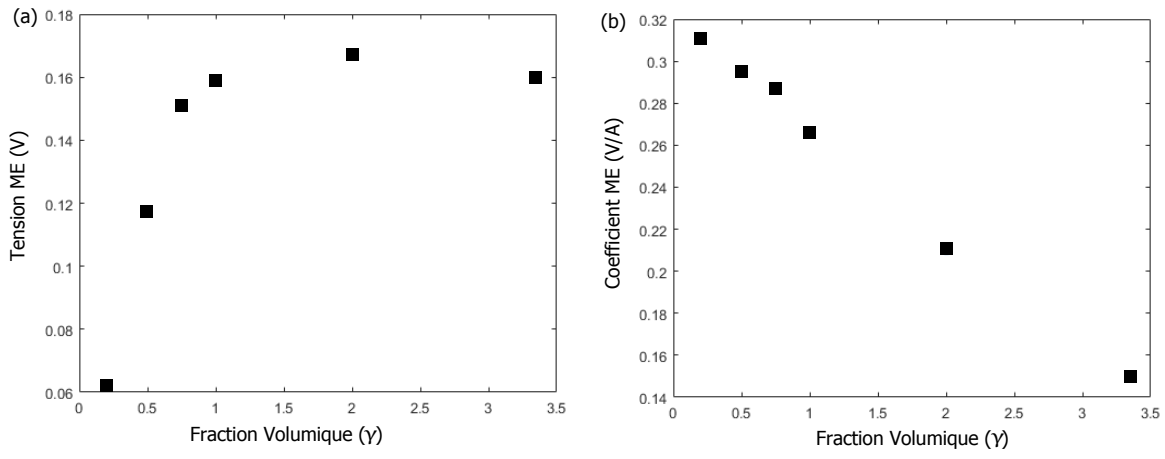


FIGURE 8.12 – (a) Tension et (b) coefficient magnétoélectrique maximum calculé analytiquement pour les tricouches CFO-A/PZT/CFO-A en fonction de la fraction volumique qui prend en considération l'effet démagnétisant et le couplage mécanique.

tension magnétoélectrique (pour $H_{AC} = 1$ mT) ainsi que le coefficient magnétoélectrique pour nos différentes fractions volumiques, ce qui est représenté Figure 8.12.

Concernant la tension magnétoélectrique, on remarque que celle-ci augmente avec la fraction volumique – puisque l'épaisseur de PZT augmente – avant d'atteindre une valeur maximum à $\gamma = 2$ puis de se stabiliser (voir de diminuer). Pour ces composites, on remarque que la fraction PZT/Ferrite influence de manière moins significative la tension magnétoélectrique comparée aux composites à base de NCZFO. Ceci est due au fait que le coefficient démagnétisant à moins d'influence pour le CFO car sa perméabilité est plus faible d'un ordre de grandeur comparé au ferrite doux. Ainsi, les composites à base de CFO n'ont pas besoin d'avoir des ferrites très espacés pour diminuer les interactions magnétiques, puisque celles-ci sont quasiment inexistantes à partir d'une fraction volumique égale à 2 (alors que dans le cas du NCZFO, la tension ME était la plus élevée pour $\gamma = 3.35$, signifiant que les interactions magnétiques entre disques étaient encore fortes). On note également que pour les applications de types capteurs, une fraction volumique de 1 ou de 3.35 semble être équivalente puisque la tension ME est sensiblement équivalente.

En ce qui concerne le coefficient magnétoélectrique (cf. Figure 8.12 (b)), on remarque que celui-ci décroit avec l'augmentation de la fraction volumique. Effectivement, l'effet ME est quasiment divisé par 2 entre $\gamma = 0.2$ et $\gamma = 3.35$. Une telle différence n'était pas notable dans le cas des tricouches NCZFO/PZT. Ceci peut s'expliquer par le fait que le coefficient démagnétisant joue un rôle moins pré-dominant pour les ferrites semi-durs et c'est donc le couplage mécanique qui devient le paramètre le plus influent, contrairement au cas des ferrites doux qui sont très influencés par l'effet démagnétisant (qui diminue avec l'augmentation de la fraction volumique et qui permet d'avoir un couplage magnétoélectrique relativement élevé pour les fortes fraction volumique de PZT/Ferrite).

Au vu des résultats de nos calculs analytiques, il semblerait donc que la fraction PZT/Ferrite avec le meilleur compromis entre tension ME élevée, coefficient ME élevé et difficulté de mise en oeuvre du composite [ii] soit le tricouche à $\gamma = 1$.

8.3.3 Tricouche CFO/PZ26/CFO

Nous avons donc utilisé les résultats précédent pour réaliser un tricouche CFO-A/PZT ayant une fraction volumique de $\gamma = 1$ (épaisseurs respectives 0.4/0.8/0.4). Pour ce tricouche, nous avons décidé d'utiliser le PZ26 plutôt que le PZ27 pour voir si l'effet ME à la résonance peut être considérablement augmenté. En effet, on rappelle que bien que le PZ26 possède un coefficient piézoélectrique plus faible que le PZ27 ($d_e^{31} = -130$ pC/N) celui-ci a un facteur de qualité mécanique élevé $Q_m > 1000$ et une permittivité plus faible (1300), ce qui est bénéfique pour les effets à la résonance électromécanique. De plus, dans le Chapitre 6, nous avons vu que c'est le tricouche NCZFO/PZT à $\gamma = 1$ qui présente les meilleurs effets à la résonance, venant ainsi conforter notre idée d'utiliser cette fraction volumique pour obtenir les meilleurs effets.

Avant de s'intéresser à ce tricouche, nous faisons au préalable une étude sur l'apport du PZ26 à la résonance en étudiant son impédance et son apport en comparant la résonance d'un bicouche CFO/PZ26 avec celui d'un bicouche CFO/PZ27.

8.3.3.1 Impédance du PZ26 vs. PZ27

Pour vérifier l'intérêt porté au PZ26 à la résonance, nous avons mesuré son impédance et comparée sa valeur à celle du PZ27 sur un spectre de fréquence large (cf. Figure 8.13). On remarque que les résonances apparaissent à peu près pour les mêmes fréquences et surtout que l'amplitude de la résonance et de l'antirésonance sont bien plus élevées dans le cas du PZ26 car

ii. En effet, il est plus aisé de mettre en oeuvre les fraction volumique de 1 ou 2 car les épaisseurs des disques sont proches de leur épaisseur en sortie de SPS (pour les ferrites) ou après achat (pour le PZT). Le temps nécessaire pour réaliser un tricouche est donc nettement inférieur puisque ces disques n'ont pas besoin d'être coupés et/ou polis de manière a réduire considérablement l'épaisseur.

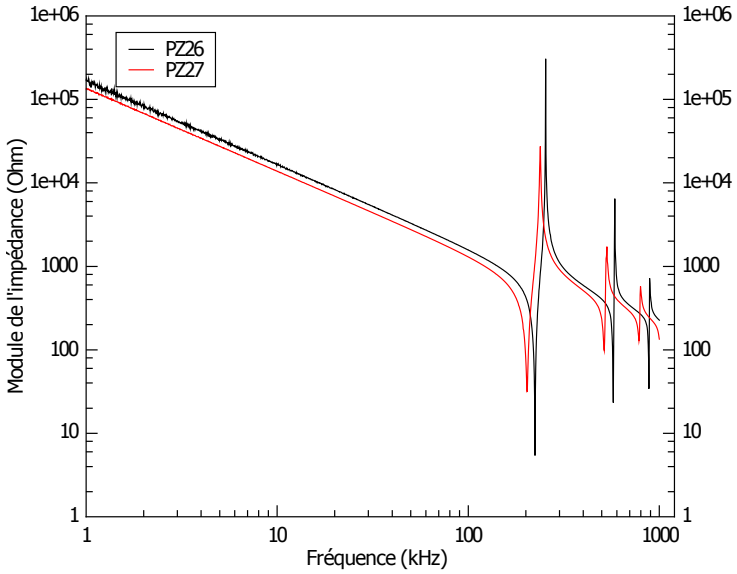


FIGURE 8.13 – Module de l'impédance électrique du PZ26 et du PZ27.

il y a moins d'amortissement mécanique, venant confirmer notre intérêt pour ce matériau dans ce type d'application.

8.3.3.2 Effet à la résonance du bicouche CFO/PZ26 vs. CFO/PZ27

Afin de comparer les effets magnétoélectriques impliquant ces deux matériaux piézoélectriques, nous avons examiné l'effet magnétoélectrique dans des composites bicouches qui emploient ces deux matériaux. Nous avons donc réalisé un bicouche CFO-A/PZ26 de même dimension que le CFO-A/PZ27. L'effet magnétoélectrique à la résonance a été mesuré pour ces deux échantillons et nous avons reporté les résultats sur la Figure 8.14. Les fréquences de résonances pour les deux bicouches sont équivalentes (environ 315 kHz) et il en est de même pour l'amplitude du coefficient magnétoélectrique. Il semblerait donc que le PZ26 n'améliore pas réellement l'effet magnétoélectrique à la résonance, ou du moins pas de manière significative si on le compare au PZ27. Ceci pourrait être expliqué par son plus faible coefficient piézoélectrique mais nous n'avons pas d'explication claire qui permet de justifier ce résultat imprévu.

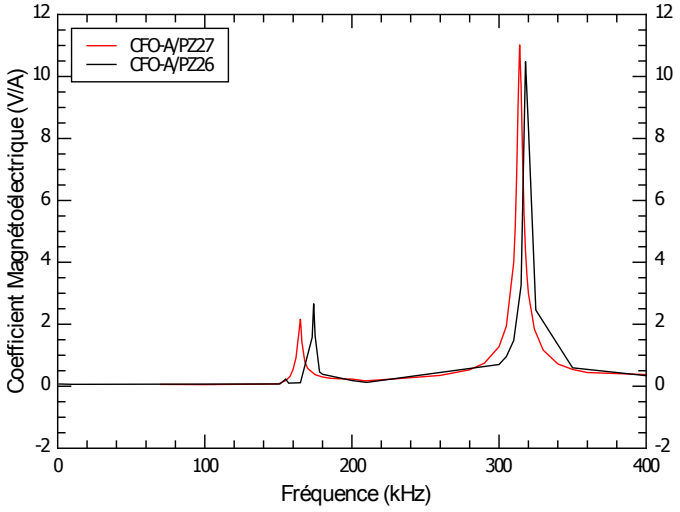


FIGURE 8.14 – Coefficient magnétoélectrique mesuré pour les bicouche CFO-A/PZ26 et CFO-A/PZ27 à la résonance pour un champ d'excitation à 0.15 mT.

8.3.3.3 Effet magnétoélectrique à la résonance du tricouche

Malgré ce résultat, nous avons tout de même évalué l'effet magnétoélectrique à la résonance du CFO-A/PZ26/CFO-A. Dans un premier temps, nous avons donc cherché la fréquence pour laquelle la résonance magnétoélectrique apparait de manière la plus significative. Celle-ci est de 308.9 kHz, ce qui est en accord avec nos précédents résultats. Nous avons alors mesuré le coefficient magnétoélectrique en fonction du champ de polarisation sur un cycle complet à cette fréquence, ce qui est reproduit Figure 8.15. On remarque que l'état magnétique du matériau à une forte influence sur le couplage magnétoélectrique maximum. En effet, on obtient un coefficient magnétoélectrique maximum de 6.8 V/A lorsque le champ DC décroit (en module) tandis qu'il atteint 19.1 V/A lorsque le champ DC croit (en module). Ceci est une conséquence de la forte anisotropie du ferrite de cobalt et de la rémanence élevée. On peut également noter un fort couplage à la rémanence ($H_{DC} = 0$) de 9.2 V/A. Il est difficile de savoir si ce composite aurait donné un meilleur effet à la résonance si on avait utilisé du PZ27 à la place du PZ26 et malheureusement, par manque d'échantillons, nous n'avons pas pu effectuer un tricouche de même fraction PZ27/Ferrite. On peut noter qu'à la fréquence de résonance (environ 300 kHz), le champ d'excitation ne peut pas dépasser 1 ou 2 mT car nous sommes limités par notre solénoïde d'excitation. En général, la mesure à la résonance se fait pour un champ H_{AC} de 0.15 mT. Néanmoins, même en augmentant le champ à 2 mT, nous n'avons pas observé d'amélioration du coefficient magnétoélectrique, et nous avons même une diminution de ce couplage en augmentant l'amplitude de H_{AC}, ce qui va en contradiction avec les mesures basses fréquences liées à l'amplitude du champ d'excitation. Il est donc possible que la magnétostriction dynamique à la résonance magnétoélectrique n'ait pas le même impact qu'à basse fréquence. Ce point pourra faire l'objet d'études futures.

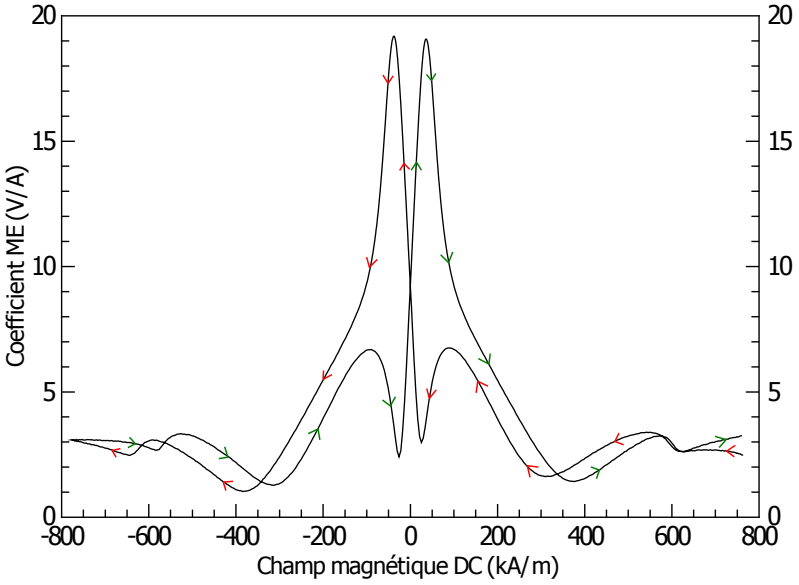


FIGURE 8.15 – Coefficient magnétoélectrique mesuré pour le tricouche CFO-A/PZ26/CFO-A en fonction du champ de polarisation et pour un champ d'excitation à 0.15 mT et 308.9 kHz.

8.3.3.4 Effet magnétoélectrique à basse fréquence

Nous avons ensuite étudié ce tricouche à basse fréquence, afin de confirmer les résultats issus de notre optimisation par calcul théorique. Dans un premier temps, nous avons caractérisé notre tricouche à basse fréquence (80 Hz) et excité par un faible signal $H_{AC} \simeq 1$ mT tout en effectuant un cycle complet magnétoélectrique, ce qui est représenté Figure 8.16. Ce cycle permet de se rendre compte de l'effet de l'anisotropie et de la rémanence du ferrite de cobalt. On observe effectivement deux maximum magnétoélectriques d'amplitude différentes et qui dépendent de l'état magnétique qui précède le passage par ce maximum. Lorsqu'on renverse l'aimantation,

on obtient un effet plus élevé que si l'aimantation est déjà aligné dans la direction du champ. Ainsi, lorsque le champ DC décroit (en module) on obtient 176 mV/A tandis que si le champ DC croit (en module), on a 209 mV/A. Afin de vérifier la pertinence de notre optimisation analytique, nous avons calculé le coefficient magnétoélectrique pour ce tricouche (en intégrant le d_{31} du PZ26) à basse fréquence et pour une fraction volumique de 1, et il est de 175 mV/A. Ce résultat correspond effectivement à la valeur mesurée lorsque le champ DC décroit (en module). C'est la situation la plus proche de ce que nous mesurons lorsque nous commençons la mesure à la rémanence (courbe de re-aimantation). Ce résultat confirme que la fraction volumique PZT/Ferrite de 1 donne un meilleur coefficient magnétoélectrique que le composite ayant une fraction volumique de 3.35.

Si on compare les effets ME obtenus à basse fréquence et à la résonance pour ce composite, on remarque que le rapport entre coefficient ME à basse fréquence et à la résonance est seulement de 96. Pourtant on rappelle qu'il est de plus de 240 dans le cas des tricouches NCZFO/PZ27 pour la même fraction volumique. Mis à part une différence sur l'anisotropie du matériau magnétique, il est difficile de trouver une explication à cet écart puisque en terme mécanique les ferrites de cobalt et de nickel ont une sensibilité et une densité très proches. Il semblerait que la "dureté magnétique" du ferrite de cobalt ait donc un impact négatif sur la résonance magnétoélectrique puisque nous n'avons pas une amélioration aussi flagrante que dans le cas du NCZFO. En effet, un cycle magnétique plus large pourrait se traduire par un cycle d'hystérésis plus large et donc des pertes magnétiques plus élevées à ces fréquences, venant ainsi augmenter l'amortissement mécanique. L'utilisation optimum du ferrite de cobalt se limiterait donc aux fréquences basses (hors résonance). Ces résultats pourraient être confirmés par une étude de la magnétostriction dynamique à la résonance.

Pour évaluer le potentiel maximum du tricouche que nous avons préparé, nous avons effectué des mesures de coefficients magnétoélectrique en fonction de l'amplitude du champ d'excitation, ce qui est représenté Figure 8.17 (a). Les résultats sont comparés aux effets obtenus pour le bicouche. Nous remarquons que l'effet est plus de 2 fois supérieur pour ce tricouche comparé au bicouche (cf. Figure 8.17 (b)), quelque soit le champ d'excitation appliqué. De plus, à l'optimum du champ d'excitation ($\simeq$ 38.2 kA/m), on a une amélioration d'un facteur 2.5 ce qui donne un effet ME de 0.576 V/A. C'est 3 fois plus que la valeur à 0.8 kA/m et c'est plus que ce que nous avions obtenue pour un tricouche de même fraction volumique PZT/Ferrite et qui utilise le NCZFO et le PZ27 (0.48 V/A). Ce résultat montre donc que lorsqu'il est excité à la

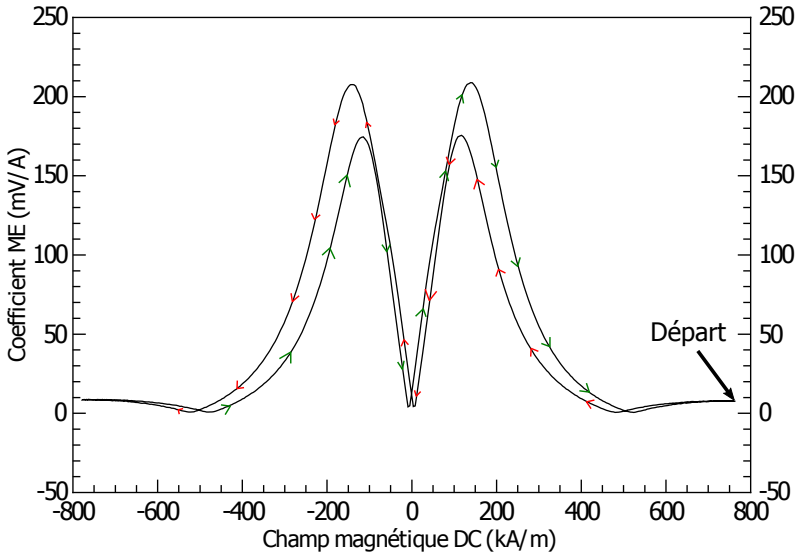


FIGURE 8.16 – Coefficient magnétoélectrique mesuré pour le tricouche CFO-A/PZ26/CFO-A en fonction du champ de polarisation et pour un champ d'excitation à 1 mT et 80 Hz.

bonne amplitude, le CFO est plus efficace que le NCZFO. Ce coefficient pourrait être amélioré en utilisant du PZ27 ou un piézoélectrique encore plus efficace (e.g. le PZ24). Ces résultats confirment également l'amélioration du couplage magnétoélectrique pour la fraction volumique PZT/Ferrite.

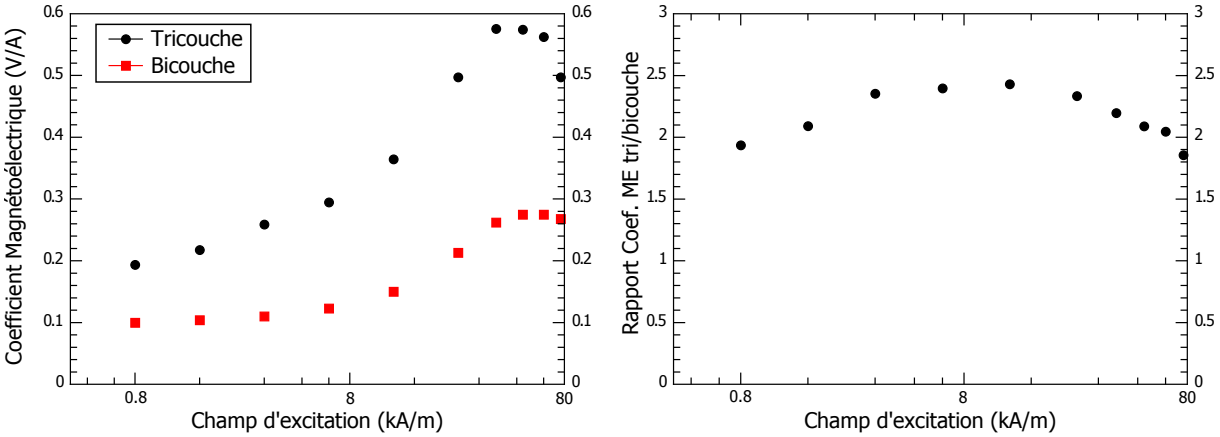


FIGURE 8.17 – (a) Coefficient magnétoélectrique mesurés pour le tricouche CFO/PZ26/CFO (0.4/0.8/0.4) et comparé avec le bicouche CFO-A/PZT, et (b) le rapport du coefficient ME entre tricouche et bicouche en fonction de l'amplitude du champ alternatif (fixé à 80 Hz).

8.4 Applications des composites CFO/PZT : capteur de courant AC sans champ de polarisation

Nous avons vu précédemment que les composites NCZFO/PZT pouvaient être intégrés dans une structure afin de les utiliser comme capteur de courant AC ayant des propriétés satisfaisantes. Une des tendances actuelles dans l'étude des applications des magnétoélectriques est d'essayer de s'acquitter du champ de polarisation, i.e. des aimants dans notre structure capteur, afin d'en faire un système encore plus facile à mettre en oeuvre. Pour ce faire, il existe différents axes de recherche. Le premier porte sur les magnétoélectriques intrinsèques, qui ne nécessitent pas de champ de polarisation du fait de l'origine du couplage ME.[19,20] Dans les composites, un des axes porte sur les matériaux présentant la propriété particulière "exchange-bias", et qui permet de décentrer le cycle d'hystérésis selon l'axe du champ appliqué et donc d'avoir la partie la plus perméable qui se situe au niveau du champ de polarisation nul (χ_{max} pour $H_{DC} = 0$).[21] Un autre moyen est d'utiliser des composites à bases de différentes phases magnétiques, un matériau très doux et un moins doux pour que le premier soit polarisé par le second, ce qui revient à utiliser le système de polarisation mais pour une structure beaucoup plus compacte et facile à mettre en place.[22] Enfin, certains utilisent des matériaux plutôt "durs" magnétiquement et qui présente une rémanence suffisamment élevée pour présenter des effets sans champ de polarisation.[23] C'est ce dernier axe de recherche que nous avons voulu étudier en utilisant le ferrite de cobalt anisotrope, puisqu'il possède l'avantage d'être relativement dur du fait de son anisotropie uniaxe. On peut cependant noter que le cobalt fritté au SPS (CF-S-SPS) présente une rémanence quasiment équivalente au ferrite produit par le frittage réactif (CF-RS-SPS). Ce matériau aurait également pu également être étudié mais nous avons choisi de nous concentrer sur le ferrite anisotrope qui présente un champ coercitif plus élevé et qui serait donc plus difficile à désaimanter, contrairement au CF-S-SPS qui est plus doux de ce point de vue. Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser le tricouche CFO-A/PZ27/CFO-A (0.2/1.35/0.2) car il présente une grande épaisseur de PZT, ce qui est bénéfique pour obtenir des tensions ME élevées, bien qu'a priori une fraction volumique de 1 aurait également pu être utilisée (au vu de la tension ME calculée en fonction de γ à la Section 8.3.2). Ici, nous ne fabriquons pas un capteur complet mais étudions uniquement la possibilité d'utiliser le composite ME pour ce type d'application. En effet, le champ alternatif sera ici produit par un solénoide utilisé pour les bancs de mesure.

8.4.1 Étude des différents signaux d'excitation

Dans un premier temps, nous avons souhaité évaluer la capacité du composite à mesurer différents types de signaux d'excitation : sinus, carré et triangle pour une fréquence d'excitation fixée à 1 kHz. La tension ME a été mesurée à la rémanence (donc sans champ de polarisation) à l'aide d'une sonde de tension passive (10 MΩ) reliée à l'oscilloscope (la moyenne x16 du signal est activée) tandis que le courant de référence a été mesuré en utilisant une sonde de courant (Tektronix TCPA300 1 V/A). Les résultats des mesures pour ces trois signaux sont représentées Figure 8.18. Dans le cas du sinus, on observe une sensibilité du capteur d'environ 19 mV/A avec un signal en phase, ce qui est un point positif. On remarque néanmoins que le bruit sur notre tension ME est relativement élevé et apparait pour les trois signaux d'excitation (sinus, carré, triangle).

Nous avons souhaité déterminer l'origine de ce bruit et savoir s'il était inhérent à notre composite ou d'une autre origine. En effet, la méthode de mesure que nous employons (sonde de tension 10 MΩ relié à l'oscilloscope) pourrait induire un bruit de cette ordre de grandeur car les tensions mesurées sont très faibles. Ainsi, au vu de l'amplitude du bruit et de ses fréquences, il est tout à fait possible que ce bruit soit introduit par notre montage de mesure et non pas par notre composite ME. Pour le vérifier, nous avons mesuré à l'oscilloscope la tension mesurée par la sonde 10 MΩ en court circuit. Ce signal est comparé à la tension ME mesurée durant le plateau du signal carré (sans la composante continue). Ces deux tensions ont été représentées Figure 8.19. L'amplitude de ces deux signaux est sensiblement équivalente ce qui pourrait signifier que le bruit mesuré soit induit par le banc de mesure et non par notre composite. Une bonne partie de ce bruit pourrait donc être filtré (notamment les fréquences hautes) ou éliminé en utilisant un autre montage de mesure.

Dans le cas du signal carré, on observe également une légère décroissance de la tension ME durant le plateau, qui s'explique par le comportement capacitif du matériau piézoélectrique. Ce

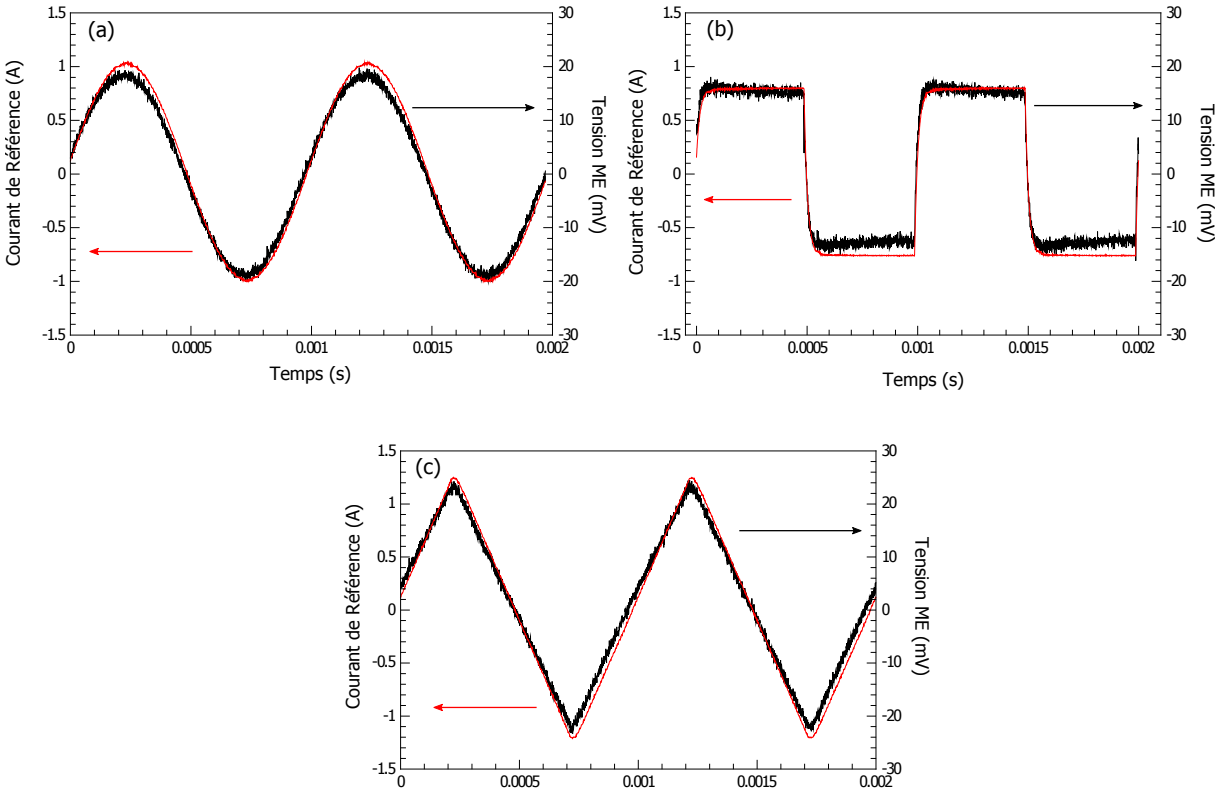


FIGURE 8.18 – Tension ME mesurée pour le tricouche CFO/PZT/CFO (0.2/1.34/0.2) sans champ de polarisation pour un signal d'excitation (a) sinus, (b) carré et (c) triangle de 1 kHz. En rouge est représenté le courant de référence mesuré par une sonde de courant.

comportement reste néanmoins minime et le signal carré obtenu reste tout à fait exploitable. On peut également noter qu'on ne distingue pas d'overshoot sur ce signal, qui est soit noyé dans le bruit soit inexistant. Enfin, le signal triangle obtenu est également utilisable puisqu'il montre une réponse linéaire entre chaque maximum sans déphasage apparent.

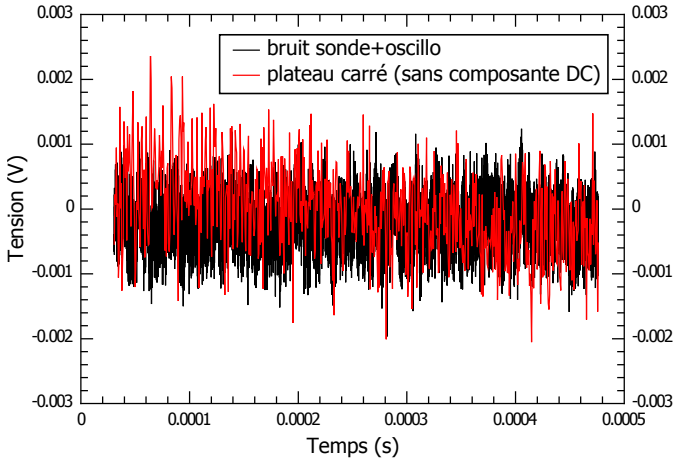


FIGURE 8.19 – Tension mesurée aux bornes de la sonde de tension en court-circuit comparée avec la tension ME mesuré sur le plateau du signal carré à 1 kHz (sans la composante continu).

8.4.2 Étude en fréquence

Nous avons ensuite étudié la réponse magnétoélectrique de notre composite, toujours sans champ de polarisation, sur un large spectre de fréquence afin de voir les limites basses et hautes de notre capteur potentiel. Pour cela, nous avons effectué la même mesure que précédemment en utilisant un signal sinus pour lequel on modifie la fréquence. On mesure à l'oscilloscope la tension ME ainsi que le déphasage avec le signal de référence afin de pouvoir obtenir le gain et la phase de notre capteur en fonction de la fréquence. C'est ce qui est représenté Figure 8.20. On remarque que le gain est relativement stable entre 50 Hz et 50 kHz puisqu'il est compris entre 17.5 et 22 mV, respectivement. Au delà de 50 kHz, le gain augmente et ceci est probablement la conséquence de la première résonance électromécanique qui apparait vers 150 kHz. Ces données sont confirmées par la mesure de la phase puisqu'un léger déphasage (environ 10°) est présent pour la plage 50 Hz – 50 kHz.

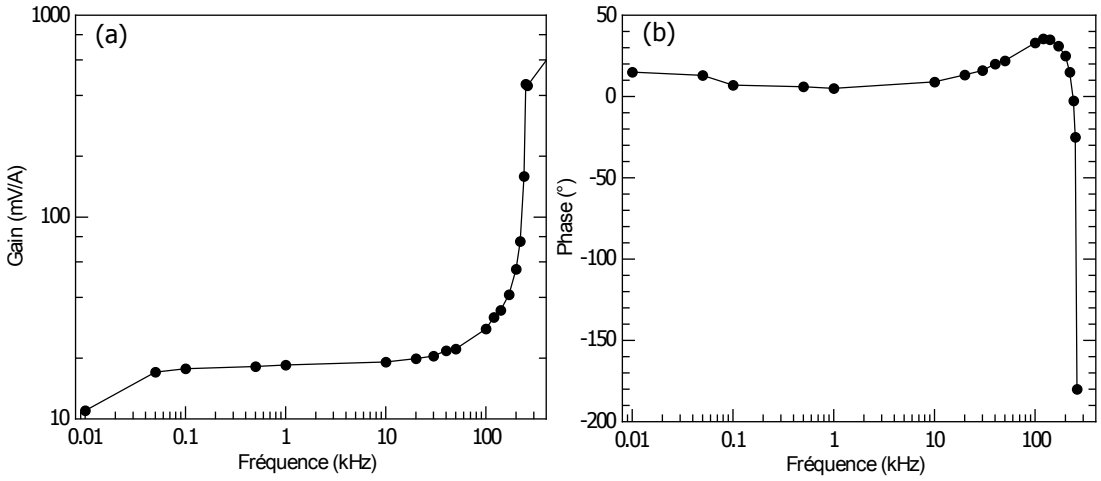


FIGURE 8.20 – (a) Gain et (b) Phase du composite CFO/PZT/CFO (0.2/1.34/0.2) en fonction de la fréquence du signal d'excitation.

8.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en avant les paramètres qui sont les plus influents sur l'effet magnétoélectrique pour des composites utilisants des matériaux semi-durs. Il se trouve que c'est la magnétostriction dynamique qui limite le plus cet effet, et notamment pour des faibles amplitudes du champ d'excitation. En revanche, nous avons montré qu'à l'amplitude d'excitation optimale, ces matériaux montraient un potentiel de conversion magnéto-électrique plus important que les matériaux doux. Après avoir optimisé les dimensions de tricouche CFO/PZT/CFO, nous avons présenté un début d'étude sur l'utilisation de ces matériaux pour des capteurs de courant/de champ sans champ de polarisation. Les résultats sont encourageants et une étude sur l'optimisation du matériau piézoélectrique pourrait permettre d'améliorer un peu plus le couplage magnétoélectrique et donc d'améliorer les performances des capteurs.

L'étude sur la magnétostriction dynamique du ferrite de cobalt et son impact sur les composites magnétoélectriques à fait l'objet d'une publication scientifique :

A. Aubert, V. Loyau, Y. Pascal, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Dynamic Magnetostriction of $CoFe_2O_4$ and Its Role in Magnetoelectric Composites* Phys. Rev. Applied **9**, 044035 (2018)

Bibliographie

[1] G. Srinivasan. Magnetoelectric composites. *Annual Review of Materials Research*, 40(1) : 153–178, 2010.

[2] R. M. Bozorth and J. G. Walker. Magnetostriction of single crystals of cobalt and nickel ferrites. *Physical Review*, 88 :1209–1209, 1952.

[3] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, and R. Hayes. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites : The influence of zinc substitution in ferrites. *Physical Review B*, 67 :014418, 2003.

[4] V. Loyau, V. Morin, J. Fortineau, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. A method to decrease the harmonic distortion in Mn-Zn ferrite/PZT and Ni-Zn ferrite/PZT layered composite rings exhibiting high magnetoelectric effects. *Journal of Applied Physics*, 118(15) :154101, 2015.

[5] U. Laletin, G. Sreenivasulu, V. M. Petrov, T. Garg, A. R. Kulkarni, N. Venkataramani, and G. Srinivasan. Hysteresis and remanence in magnetoelectric effects in functionally graded magnetostrictive-piezoelectric layered composites. *Physical Review B*, 85 :104404, Mar 2012.

[6] H. Zhang, D.-Y Zheng, S.-M. Hu, C. Cheng, G.-G. Peng, J0 Zhang, and L.-L. Li. Structural and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$BaTiO_3$–$Sr_3CuNb_2O_9$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 28(1) :67–74, 2017.

[7] X. Zhuang, C. M. Leung, G. Sreenivasulu, M. Gao, J. Zhang, G. Srinivasan, J. Li, and D. Viehland. Upper limit for power conversion in magnetoelectric gyrators. *Applied Physics Letters*, 111(16) :163902, 2017.

[8] G. Srinivasan, R. Hayes, C.P. DeVreugd, V.M. Laletsin, and N. Paddubnaya. Dynamic magnetoelectric effects in bulk and layered composites of cobalt zinc ferrite and lead zirconate titanate. *Applied Physics A*, 80(4) :891–897, 2005.

[9] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, and M. LoBue. Enhancement of the magnetoelectric effect in multiferroic $CoFe_2O_4$/PZT bilayer by induced uniaxial magnetic anisotropy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 53(11) :1–5, 2017.

[10] V. Loyau, A. Aubert, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. Analytical modeling of demagnetizing effect in magnetoelectric ferrite/PZT/ferrite trilayers taking into account a mechanical coupling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426 :530 – 539, 2017.

[11] V. Loyau, V. Morin, G. Chaplier, M. LoBue, and F. Mazaleyrat. Magnetoelectric effect in layered ferrite/PZT composites. Study of the demagnetizing effect on the magnetoelectric behavior. *Journal of Applied Physics*, 117(18) :184102, 2015.

[12] Y. Shi and Y.-W. Gao. Theoretical study on nonlinear magnetoelectric effect and harmonic distortion behavior in laminated composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 646 :351 – 359, 2015.

[13] K. E. Kamentsev, Y. K. Fetisov, and G. Srinivasan. Low-frequency nonlinear magnetoelectric effects in a ferrite-piezoelectric multilayer. *Applied Physics Letters*, 89(14), 2006.

[14] D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, L. Y. Fetisov, Y. K. Fetisov, G. Sreenivasulu, and G. Srinivasan. Nonlinear magneto-electric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 358-359 :98 – 104, 2014.

[15] D. A. Burdin, D. V. Chashin, N. A. Ekonomov, and Y. K. Fetisov. Static deformation of a ferromagnet in alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406 :217 – 220, 2016.

[16] S. Reis, M. P. Silva, N. Castro, V. Correia, P. Martins, A. Lasheras, J. Gutierrez, J. M. Barandiarán, J. G. Rocha, and S. Lanceros-Mendez. Characterization of metglas/poly(vinylidene fluoride)/metglas magnetoelectric laminates for ac/dc magnetic sensor applications. *Materials & Design*, 92 :906 – 910, 2016.

[17] Chung Ming Leung, G. Sreenivasulu, Xin Zhuang, Xiao Tang, Min Gao, Junran Xu, Jiefang Li, Jitao Zhang, G. Srinivasan, and D. Viehland. A highly efficient self-biased nickel-zinc ferrite/metglas/pzt magnetoelectric gyrator. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 0(0).

[18] J. More-Chevalier, U. Lüders, C. Cibert, A. Nosov, B. Domengès, R. Bouregba, and G. Poullain. Magnetoelectric coupling in $Pb(Zr,Ti)O_3$–Galfenol thin film heterostructures. *Applied Physics Letters*, 107(25) :252903, 2015.

[19] W. Kleemann. Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(22) :223001, 2017.

[20] A. Marzouki, H. Harzali, V. Loyau, P. Gemeiner, K. Zehani, B. Dkhil, L. Bessais, and A. Megriche. Large magnetoelectric response and its origin in bulk Co-doped $BiFeO_3$ synthesized by a stirred hydrothermal process. *Acta Materialia*, 145 :316 – 321, 2018.

[21] E. Lage, C. Kirchhof, V. Hrkac, L. Kienle, R. Jahns, R. Knöchel, E. Quandt, and D. Meyners. Biasing of magnetoelectric composites. *Nature Materials*, 11(6) :523–529, 2012.

[22] Y. Zhou, D. Maurya, Y. Yan, G. Srinivasan, E. Quandt, and S. Priya. Self-biased magnetoelectric composites : An overview and future perspectives. *Energy Harvesting and Systems : Materials, Mechanisms, Circuits and Storage*, 3 :1, 2015.

[23] J. Zhang, P. Li, Y. Wen, W. He, A. Yang, D. Wang, C. Yang, and C. Lu. Giant self-biased converse magnetoelectric effect in multiferroic heterostructure with single-phase magnetostrictive materials. *Applied Physics Letters*, 105(17) :172408, 2014.

Conclusion générale et perspectives

Contexte

L'effet magnétoélectrique direct est défini par la modification de la polarisation électrique à partir de l'application d'un champ magnétique. Bien que cet effet existe de manière intrinsèque dans certains matériaux, nous avons ici étudié l'effet extrinsèque. Dans ce cas, nous avons lié mécaniquement un matériau piézoélectrique à un matériau magnétostrictif (par un collage). Ainsi, en appliquant un champ magnétique, le matériau magnétostrictif se déforme, transmet une contrainte mécanique au matériau piézoélectrique, qui voit sa polarisation changer. Ces matériaux ont un potentiel intéressant pour les applications dans le domaine du génie électrique, telles que les capteurs de champ magnétique ou les capteurs de courant. Néanmoins, avant de s'intéresser aux applications, nous avons au préalable optimisé les propriétés de chaque matériau séparément, et principalement celles du matériau magnétostrictif. Ensuite, nous avons optimisé la conception du composite magnétoélectrique (géométrie, fraction volumique PZT/Ferrite, couplage mécanique) pour obtenir les meilleurs effets possibles. Une fois le couplage optimisé, nous avons pu nous intéresser à l'application de ces matériaux, notamment comme capteurs de courant.

Bilan des travaux réalisés

Après avoir rappelé les théories générales, et exposé l'état de l'art des matériaux magnétostrictifs, piézoélectriques et magnétoélectrique en première partie du manuscrit, nous avons consacré la deuxième partie aux composites laminaires composés de ferrite doux (ici de nickel et de Ni-Co-Zn) associé au PZT. Avant de s'intéresser aux effets magnétoélectriques, nous nous sommes particulièrement intéressés à la caractérisation du ferrite seul (Chapitre 5). En effet, nous avons vu au cours du Chapitre 1 que le paramètre clé à caractériser pour les matériaux magnétostrictifs, i.e. le coefficient piézomagnétique, était régulièrement approximé à la sensibilité de la déformation (la pente de la magnétostriction) sans justification. Nous avons donc réalisé des mesures permettant de valider cette approximation, notamment grâce au banc de mesure de la magnétostriction dynamique que nous avons mis au point au cours de la thèse. Néanmoins, pour le ferrite de Ni-Co-Zn, cette approximation possède deux limites car elle n'est valide que (i) pour des faibles amplitudes du champs d'excitation et (ii) pour des fréquences faibles, c'est-à-dire en quasi-statique. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux effets démagnétisants dans les ferrites doux (de Ni-Co-Zn), qui possèdent une forte perméabilité (ca. 100). Ceci a une forte conséquence sur l'effet magnétoélectrique car la perméabilité élevée réduit la pénétration du champ magnétique au sein du matériau, réduisant ainsi le coefficient piézomagnétique. L'effet démagnétisant doit donc être considérée pour optimiser le couplage magnétoélectrique. Dans le cas des composites magnétoélectriques tricouches ferrite/PZT/ferrite, les deux matériaux magnétiques interagissent, ce qui vient augmenter le champ démagnétisant dans le matériau et les tables de la littérature prédisant la valeur de ce champ pour un corps magnétique seul ne sont plus valables. Ainsi, nous avons développé différentes méthodes (simulation FEM, expérimentales et analytique) pour pouvoir calculer les interactions entre les couches magnétiques et ainsi obtenir un coefficient démagnétisant qui en tient compte. Nous avons notamment mis en place un modèle qui possède l'avantage d'être applicable à un très grand nombre de couches magné-

tiques. Nous avons ainsi montré que d'un point de vue purement démagnétisant, et à épaisseur totale égale, un stack composé de nombreuses couches magnétiques n'est pas plus efficace qu'un stack composé de deux couches magnétiques.

Une fois la caractérisation des ferrites doux exposée, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de l'effet magnétoélectrique dans les tricouches comprenant ces ferrites (Chapitre 6). Pour ce faire, nous avons réalisé une série de tricouche d'épaisseur totale différente et pour une fraction volumique PZT/ferrite fixé à 1/2, ce qui permet de mettre en avant l'influence du champ démagnétisant (et particulièrement l'influence de l'interaction entre les deux couches magnétiques espacées) sur la tension et le coefficient magnétoélectrique. Nous avons montré que le maximum de l'amplitude du signal magnétoélectrique et le champ de polarisation nécessaire pour l'atteindre dépendent fortement du champ démagnétisant. Cette étude nous permet d'affirmer que pour obtenir les tensions magnétoélectriques les plus élevées (et avec un effet démagnétisant le plus faible possible), le tricouche doit minimiser l'épaisseur des ferrites tout en maximisant celle du matériau piézoélectrique. Néanmoins, ceci implique forcément une réduction du couplage mécanique entre les deux phases, ce que nous avons souligné en effectuant une série de mesures magnétoélectriques sur des tricouches d'épaisseur totale égale mais de fraction volumique PZT/ferrite variable. De ce fait, nous avons pu optimiser la géométrie de notre composite tricouche afin d'obtenir la tension magnétoélectrique la plus élevée possible, paramètre essentiel pour obtenir des sensibilités élevées dans les applications de type capteur. Une courte étude sur l'influence de la fréquence d'excitation a également été proposée, et particulièrement à la fréquence de résonance électromécanique. Nous avons montré que c'est le couplage mécanique qui joue un rôle prédominant pour cette fréquence particulière bien que, là encore, la fraction volumique joue également un rôle important. Enfin, nous avons pu établir et caractériser un capteur de courant AC utilisant un tricouche composé de ferrite de Ni-Co-Zn et de PZT. Les caractéristiques de notre capteur sont comparables à celles obtenues dans les capteurs ME à bases de terres-rares mais également avec celles de certains capteurs de courant commercialisés (effet Hall, transformateur de courant).

Dans la troisième partie de ce manuscrit, nous avons porté notre étude sur les composites laminaires composés de ferrite de cobalt (semi-dur) associé au PZT. Nous nous sommes d'abord intéressés aux caractéristiques du ferrite seul (Chapitre 7) avant d'étudier l'aspect magnétoélectrique (Chapitre 8). Ainsi, dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du procédé de fabrication du ferrite de cobalt en utilisant trois différentes méthodes de la voie solide qui utilisent soit un four classique soit le Spark Plasma Sintering. Nous avons montré que la pureté de la phase du ferrite avait une forte influence sur le couplage magnéto-mécanique. Nous avons donc optimisé le procédé de fabrication au SPS pour réduire au maximum les phases secondaires dans le ferrite en faisant varier trois paramètres du procédé : la température, la pression et le temps de réaction. Nous avons également pu mettre en évidence que le frittage réactif au SPS (synthèse suivi immédiatement du frittage) du ferrite de cobalt permettait d'induire une anisotropie magnétique uniaxe dans la direction de la pression appliqué par les pistons du SPS. Nous avons ensuite essayé de déterminer l'origine de l'anisotropie uniaxe dans ces ferrites. À partir des différentes expériences réalisées (DRX, recuit), il semblerait que ce soit l'effet de l'anisotropie induite (c'est-à-dire un processus similaire à celui qui intervient dans le cas du recuit sous champ magnétique) qui est à l'origine de cette propriété. Enfin, nous avons mis en avant l'impact bénéfique de cette anisotropie sur le couplage magnéto-mécanique et donc sur le coefficient magnétoélectrique à basse fréquence et à la résonance électromécanique.

Une fois la caractérisation standard des ferrites de cobalt (semi-durs) présentée, nous avons souhaité comprendre l'origine du faible effet magnétoélectrique dans les tricouches incluant ces ferrites (Chapitre 8). Dans la littérature, les expériences magnétoélectriques à base de ferrite de cobalt n'ont jamais atteint les résultats escomptés, sans comprendre réellement l'origine de cet écart avec les résultats théoriques attendus. Nous avons donc étudié le coefficient piézomagnétique et particulièrement la magnétostriction dynamique qui, dans la littérature, n'est jamais directement mesuré mais toujours approximé à la sensibilité à la déformation (i.e. la pente de la

magnétostriction). Nous avions montré au Chapitre 5 que bien qu'ayant certaines limites, cette approximation est acceptable pour les matériaux doux tels que le ferrite de Ni-Co-Zn. En revanche, dans le cas du ferrite de cobalt, qui est un matériau semi-dur, la forte anisotropie limite la rotation de l'aimantation et donc la déformation dynamique. Afin de mettre en évidence ce phénomène, nous avons mesuré cette magnétostriction dynamique à l'aide du banc d'essai mis au point au cours de la thèse. Nous avons ensuite comparé ces résultats avec la sensibilité à la déformation, et montré à quel point celui-ci surestimait le coefficient piézomagnétique. De plus, nous avons également souligné le fait que plus un matériau était "dur" magnétiquement, et plus sa magnétostriction dynamique était faible pour de faibles amplitudes de champ d'excitation. En revanche, nous avons montré que le piézomagnétisme dépend fortement de l'amplitude du champ appliqué et qu'il augmente avec l'amplitude du champ d'excitation avant d'atteindre un optimum à de fortes valeurs de H_{AC}. Ces résultats ont été confirmés par des mesures magnéto-électriques et comparés avec des calculs analytiques. Nous avons donc mis en avant l'inefficacité du ferrite de cobalt dans les composites magnétoélectriques excités à faible amplitude H_{AC} mais souligné son potentiel à fort champ. Après avoir introduit ces matériaux dans des tricouches laminaires, nous les avons optimisés en termes de fraction volumique PZT/Ferrite grâce aux travaux réalisés dans la partie précédente (Chapitre 6). Nous avons ensuite testé ces composites comme potentiels capteurs de courant AC qui ne nécessitent pas de champ de polarisation magnétique DC. En effet, du fait de leur forte anisotropie (matériau semi-dur), le ferrite de cobalt montre un comportement magnéto-mécanique linéaire et efficace à la rémanence, ce que nous avons souhaité exploiter. Ceci permet d'éviter d'introduire des aimants pour polariser le matériau, ce qui réduit le coût des capteurs et faciliterait leur fabrication. Le capteur développé a montré des caractéristiques intéressantes qui pourraient être exploitées et améliorées dans de futures recherches.

En résumé

En résumé, on peut donc dire que le choix du matériau magnétique dans les composites magnétoélectriques influence grandement le couplage qui en découle. En effet, dans le cas d'un matériau magnétique doux (perméabilité élevée), c'est le champ démagnétisant qui sera le paramètre le plus limitant et qu'il faudra minimiser pour obtenir les meilleurs effets. Ceci est possible en jouant sur la géométrie du matériau et la fraction volumique ferroélectrique/ferromagnétique. Par ailleurs, il faut garder à l'esprit que les interactions magnétiques entre couches magnétiques à distance peuvent venir modifier cette contribution et nous sommes à présent capable de modéliser cet effet. Dans le cas de matériau magnétique semi-dur (perméabilité faible), nous avons souligné que c'est la magnétostriction dynamique qui viendra fortement limiter le couplage magnéto-mécanique et donc l'effet magnétoélectrique. De plus, nous avons mis en avant la dépendance de ce paramètre à l'amplitude du champ d'excitation et montré qu'il était le plus efficace pour des valeurs élevées de champ d'excitation. De plus, quelque soit l'anisotropie du matériau magnétique, le couplage mécanique entre les deux phases est également un paramètre critique à évaluer. Enfin, pour les deux types de composites, nous avons réussi à établir des prototypes de capteurs de courant prometteurs pour les applications industrielles.

Perspectives

Sur la fabrication des composites

Dans cette thèse, nous n'avons pas pu étudier l'influence de la liaison mécanique entre la phase magnétostrictive et piézoélectrique sur le couplage magnétoélectrique. Pourtant, nous avons mis en avant l'influence du couplage mécanique sur les effets à basse fréquence qui est davantage manifeste à la résonance électromécanique. Dans les composites que nous avons fabriqués, nous avons systématiquement utilisé la colle epoxy argenté (Epotek E4110), qui possède l'avantage d'être conductrice. Néanmoins, cette colle reste à l'origine d'un amortissement relativement fort (pratiquement la moitié de la déformation), ce qui diminue grandement les effets magnétoélectriques. En effet, dans la littérature, certains auteurs ont montré la forte influence de la colle sur l'effet magnétoélectrique obtenu dans le cas des couches minces PVDF/Vitrovac.[1] Dans le futur, une telle étude pourrait être effectuée sur des composites massifs afin d'améliorer leur couplage magnétoélectrique.

Une autre possibilité pour lier ces deux phases est d'avoir recours au co-frittage plutôt qu'à de la colle. Dans ce cas, le glissement et l'amortissement devrait être proche de zéro. Le co-frittage pourrait être effectué au SPS sur les deux phases déjà frittées au préalable. Néanmoins, ce procédé requiert une certaine optimisation des différents paramètres de frittage et nous n'avons pas eu le temps nécessaire pour nous pencher sur cette question. L'avantage d'une telle liaison mécanique est qu'elle devrait être plus durable dans le temps en comparaison à la colle. Ceci a récemment été accompli dans des composites BTO/CFO.[2,3]

Concernant le capteur que nous avons réalisé et qui utilise la connexion différentielle, il est fort probable que la première limitation de ce capteur vienne de la liaison mécanique entre nos phases. En effet, il semblerait qu'après plus de 6 mois d'utilisation, les paramètres du capteur aient diminué. Pour pouvoir commercialiser ce type de capteur, il faudrait donc trouver une alternative à la colle epoxy, ce qui augmenterait la durée de vie de notre capteur et sa stabilité dans le temps.

Sur la phase piézoélectrique et magnétostrictive des composites

L'optimisation de la phase piézoélectrique pourrait également faire l'objet d'une étude future. Nous n'avons ici comparé que deux types de composition PZT : le PZ26 et le PZ27 de chez Ferroperm. Or, certains calculs que nous avons effectué montreraient que le PZT de chez Ferroperm le plus efficace pour les effets magnétoélectriques serait le PZ24, que nous avons acheté mais que nous n'avons pas encore essayé. En effet, l'utilisation de ce piézoélectrique permettrait quasiment de doubler les effets. On peut également utiliser d'autres piézoélectriques que le PZT et qui possèdent un couplage électro-mécanique fort, notamment le PMN-PT ou le PZN-PT.[4] Si on souhaite s'intéresser plutôt à l'aspect "écologique/durable" des composites, il est préférable de s'acquitter du plomb, et d'autres matériaux font récemment l'objet d'étude pour atteindre des niveaux de conversion mécano-électrique aussi élevés que les matériaux à base de plomb (e.g. KNN[iii], BTO etc).

Concernant la phase magnétostrictive, il semblerait que le ferrite de Ni-Co-Zn soit optimisé pour les effets magnétoélectriques. En revanche, le ferrite de cobalt pourrait être modifié, par exemple par des substitutions qui permettent de le rendre plus doux magnétiquement et donc plus efficace en terme de magnétostriction dynamique. Nous avons pu montrer cela en comparant les effets magnétoélectriques obtenus pour un ferrite de cobalt pur et un ferrite de cobalt substitué au zinc (cf. Annexe H).

Sur la modélisation du couplage magnétoélectrique

Concernant le modèle magnétoélectrique à basse fréquence, le seul paramètre que nous ne savons pas caractériser est le couplage mécanique. Il serait intéressant d'étudier cet aspect bien

iii. Bien qu'il ne possède pas de plomb, le KNN est composé de Nb, un matériau dont le procédé d'extraction est très polluant, ce qui remet en question son utilisation comme substitut du PZT.[5]

que les pistes qui permettraient de résoudre ce problème ne sont pas évidentes.

Concernant le modèle magnétoélectrique à la résonance, nous n'avons pas pu nous pencher sur cette question. Certains auteurs ont tenté de mettre au point des modèles analytiques mais ils pourraient encore être améliorés car les résultats théoriques obtenus ne sont pas toujours représentatifs des mesures effectuées.

Sur l'origine de l'anisotropie uniaxe dans le ferrite de cobalt après frittage réactif au SPS

Malgré nos efforts pour tenter de déceler l'origine de l'anisotropie magnétique uniaxe induit pendant le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt, nous n'avons pas pu mettre en œuvre toutes les expériences qui nous auraient permis d'établir avec certitude l'origine de ce phénomène. En effet, une étude de la texture du ferrite de cobalt permettrait de s'assurer que la texture n'est pas à l'origine de l'anisotropie. Pour cela, deux expériences peuvent convenir : l'EBSD (en utilisant un MEB plus performant que celui dont nous disposons) ou la diffraction de rayons X (avec un diffractomètre qui permet d'obtenir les figures de pôles du matériau).

La spectroscopie Mössbauer pourrait également être utile. En effet, en effectuant des mesures avant et après recuit, il devrait être possible de voir si la distribution cationique a changé après le recuit, indiquant ainsi le rôle joué par la position des ions dans la maille.[6,7] L'idéal serait d'enregistrer des spectres Mössbauer au cours du recuit thermique pour voir les éventuels changement de distribution cationique.

Enfin, nous pourrions fabriquer deux types de ferrite de cobalt : un ferrite de cobalt texturé (en appliquant un champ magnétique et une pression avant frittage par exemple pour orienter les grains) et un ferrite de cobalt ayant subi un recuit sous champ qui permet d'induire une anisotropie. En comparant les propriétés obtenues pour ces matériaux avec celles du ferrite de cobalt fritté réactivement par SPS, on pourrait ainsi comparer leur comportement et situer l'origine de cette anisotropie.

Sur la mesure de la magnétostriction dynamique

Bien que nous ayons pu mettre au point un banc de mesure de la magnétostriction dynamique, celui-ci peut encore être amélioré. En effet, notre banc reste pour l'instant limité à la mesure du coefficient longitudinal (λ_{11}) et ne permet pas la transverse (λ_{21}), alors que ce dernier joue un rôle important dans l'effet magnétoélectrique transverse. Actuellement, nous sommes principalement limité par la tension induite (tension pick-up). Il faudrait donc se pencher sur ce problème avec plusieurs solutions en vue : (i) soit changer complètement la méthode de mesure de la magnétostriction (c'est-à-dire ne pas utiliser une jauge de déformation) (ii) soit modifier le banc déjà en place pour réduire la contribution du signal perturbateur en utilisant par exemple une deuxième jauge de compensation.

Dans le futur, il serait également intéressant de pouvoir effectuer cette mesure à la résonance magnéto-mécanique (ce qui implique de monter à plusieurs dizaine voir centaine de kHz). En effet, ce type de mesure permettrait de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu à la résonance électromécanique (les deux résonances (électro-mécanique et magnéto-mécanique) apparaissent-elles pour des fréquences similaires ?) et fournirait des informations précieuses pour modéliser l'effet magnétoélectrique à la résonance. Nous avons essayé d'effectuer cette mesure avec notre banc, mais là encore, la tension de pick-up était trop forte, notamment à haute fréquence et il était impossible de mesurer le signal utile. Il serait possible de réaliser ce type de mesure en modifiant notre banc et en utilisant une jauge de compensation à vide (comme lorsque l'on souhaite compenser thermiquement une jauge) qui viendrait annuler la tension induite.

Sur les applications potentielles

Si le capteur de courant AC que nous avons présenté dans le manuscrit semble être approprié pour certaines applications en électronique de puissance, d'autres applications nécessitent la mesure de courant DC. À priori, les composites magnétoélectriques ne sont pas capables de

mesurer ce type de courant car le matériau piézoélectrique, lorsqu'il est chargé par une résistance, agit comme un filtre passe bas et ne mesure donc pas le continu. Cependant, en utilisant deux signaux d'excitations (un que l'on souhaite mesurer et l'autre qui joue le rôle d'une porteuse), on pourrait être en mesure d'effectuer des capteurs de courant DC-30 kHz. Ce type de capteur, qui nécessitent un circuit électronique, pourrait alors combler un certain manque sur le marché des capteurs de courant puisque les technologies permettant de mesurer à la fois le continu et l'alternatif sont rares et relativement chères. Utiliser des composites à base de ferrite de cobalt pourrait également être utile pour fabriquer des capteurs à fort champ magnétique (ou fort courant), car la forte anisotropie de ce matériau permet d'étendre la plage de linéarité de la magnétostriction, ce qui est profitable pour ces applications.

Utiliser les composites comme potentiels récepteurs d'énergie sans fil peut aussi s'avérer prometteur, en fonction du contexte et de l'environnement dans lequel on souhaite introduire ce type de technologie. Pour les applications bio-médicales, il semblerait que les ferrites associés au PZT ne soient pas les composites les plus adaptés de par leur taille (composite massif) et la bio-compatibilité de ces matériaux avec le corps reste à être étudiée. En revanche, pour les applications de type capteurs autonomes (i.e. sans batterie), ce type de composite pourrait être utilisé. Néanmoins, à notre connaissance, peu d'études relatent de la réelle amélioration que pourrait apporter ces matériaux pour ce type d'application.

Bibliographie

[1] M. Silva, S. Reis, C. S. Lehmann, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, A. Lasheras, J. Gutiérrez, and J. M. Barandiarán. Optimization of the magnetoelectric response of poly(vinylidene fluoride)/epoxy/vitrovac laminates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(21) :10912–10919, 2013.

[2] R. Breitwieser, U. Acevedo, S. Ammar, and R. Valenzuela. Ferrite nanostructures consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS). In Mohindar Singh Seehra, editor, *Nanostructured Materials*, chapter 2. IntechOpen, Rijeka, 2017.

[3] Y. Liu, G. Xu, Y. Xie, H. Lv, C. Huang, Y. Chen, Z. Tong, J. Shi, and R. Xiong. Magnetoelectric behaviors in $BaTiO_3/CoFe_2O_4/BaTiO_3$ laminated ceramic composites prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 44(8) :9649 – 9655, 2018.

[4] Z. Yang and J. Zu. Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting. *Energy Conversion and Management*, 122 :321 – 329, 2016.

[5] T. Ibn-Mohammed, S. C. L. Koh, I. M. Reaney, D. C. Sinclair, K. B. Mustapha, A. Acquaye, and D. Wang. Are lead-free piezoelectrics more environmentally friendly ? *MRS Communications*, 7(1) :1–7, 2017.

[6] J.-G. Na, T.-D. Lee, E.-C. Kim, C.-S. Kim, and S.-J. Park. The migration path of Co ions in Co-substituted spinel ferrite thin films during magnetic annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(2R) :796, 1993.

[7] J.-G. Na, T.-D. Lee, and S.-J. Park. Migration path and charge conversion of cations in co-substituted spinel ferrite thin films during magnetic annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(11R) :6160, 1994.

Valorisation des travaux de thèse

Articles de revues

V. Loyau, A. Aubert, M. LoBue, F. Mazaleyrat, *Analytical modeling of demagnetizing effect in magnetoelectric ferrite/PZT/ferrite trilayers taking into account a mechanical coupling* J. Magn. Magn. Mater. **426**, 530–539 (2017)

A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Uniaxial anisotropy and enhanced magnetostriction of $CoFe_2O_4$ induced by reaction under uniaxial pressure with SPS* J. Eur. Ceram. Soc. **37**, 3101 – 3105 (2017)

A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Enhancement of the magnetoelectric effect in multiferroic $CoFe_2O_4$/PZT bilayer by induced uniaxial magnetic anisotropy* IEEE Trans. Magn. **53**, 1 – 5 (2017)

A. Aubert, V. Loyau, Y. Pascal, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Dynamic Magnetostriction of $CoFe_2O_4$ and Its Role in Magnetoelectric Composites* Phys. Rev. Applied **9**, 044035 (2018)

A. Aubert, V. Loyau, G. Chaplier, F. Mazaleyrat, M. LoBue, *Enhanced magnetoelectric voltage in ferrite/PZT/ferrite composite for AC current sensor application* J. Mater. Sci. Mater. Electron. **29**, 14335 (2018)

Conférences

Internationales

Oral – A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue *Enhancement of the magnetoelectric effect in multiferroic $CoFe_2O_4$/PZT bilayer by induced uniaxial magnetic anisotropy* IEEE Intermag Dublin, Ireland 2017

Poster – A. Aubert, V. Loyau, M. LoBue, F. Mazaleyrat *Two experimental ways of measuring the demagnetizing factor for a stack composed of two parallel magnetic disks separated by a non-magnetic layer* 23^{rd} Soft Magnetic Materials Conference (SMM) Sevilla, Spain 2017

Oral – A. Aubert, V. Loyau, G. Chaplier, F. Mazaleyrat, M. LoBue *An AC Current Sensor based on Cylindrical Magnetoelectric Composite Ferrite/PZT/Ferrite* European Magnetic Sensors and Actuators Conference (EMSA) Athens, Greece 2018

Nationales

Poster – A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue *Anisotropie uniaxiale et amélioration de la magnétostriction du $CoFe_2O_4$ induit par une réaction sous pression uniaxiale avec le SPS* Jeunes Chercheurs en Génie Électrique (JCGE) Arras, France

Oral – A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. LoBue *Amélioration de l'effet magnétoélectrique dans les bicouches $CoFe_2O_4$/PZT par anisotropie uniaxiale magnétique induite* 18^{e} Colloque Louis Néel (CLN) Paris, France 2017

Poster – A. Aubert, V. Loyau, M. LoBue, F. Mazaleyrat *Optimisation du procédé de frittage réactif du $CoFe_2O_4$ pour l'amélioration des propriétés magnétostrictives* SPS 2017 : Journées Nationales sur le Frittage par Courant Pulsé Villetaneuse, France 2017

Oral – A. Aubert, V. Loyau, G. Chaplier, F. Mazaleyrat, M. LoBue *Capteur de courant alternatif basé sur un composite magnétoélectrique en mode de connexion différentielle* Symposium de Génie Électrique (SGE) Nancy, France 2018

Quatrième partie

Annexe

Annexe A

Méthodes de mesure de la magnétostriction

Sommaire

A.1 Jauge à fil résistant 219
A.2 Jauge semi-conductrice 219
A.3 Dilatomètre de type tube 220
A.4 Capacité à trois terminaux 220
A.5 Interféromètre optique 220
A.6 Méthode des rayons X 220
A.7 Méthodes indirectes 221

A.1 Jauge à fil résistant

La méthode la plus couramment employée aujourd'hui est celle de la jauge de déformation résistive. Utilisée pour la première fois en 1947 par Goldman, la jauge est une simple résistance de forme serpentine en métal et le principe est basé sur la relation qui lie la résistance et la longueur du fil : $R = \frac{\rho \cdot l}{S}$.[i] Lorsqu'une déformation mécanique apparait, la résistance de la jauge varie et on peut donc connaitre la valeur de cette déformation. Le facteur de proportionnalité entre la déformation et la variation de résistance est appelé facteur de jauge, noté K (voir paragraphe pour plus de détails). Généralement, ce facteur est de l'ordre de 2 pour ce type de jauge. Cette technique possède l'avantage d'être très compact car la jauge possède une faible surface active et est donc adaptée aux petits échantillons. Elle peut donc être utilisée dans les applications nécessitant de fort champs induit par électroaimant avec un faible entrefer. C'est également la méthode la moins couteuse et la plus facile à mettre en place.

A.2 Jauge semi-conductrice

Les jauges semi-conductrices sont également basées sur une mesure de résistance, mais celle d'une céramique semi-conductrice, ce qui est beaucoup plus sensible que les fils résistants. En effet, ces jauges ont l'avantage d'avoir un facteur de jauge qui peut aller jusqu'à 100. On peut donc aisément mesurer de très faible déformations. Par contre, elle possède le désavantage d'être très sensible à la température. Il est donc conseillé d'utiliser une jauge compensée thermiquement. Un autre inconvénient est son coût (deux fois plus élevé qu'une jauge à fil résistant).

i. J. E. Goldman. Magnetostriction of annealed and cold worked nickel rods. *Physical Review*, 72(6) :529–530, 1947.
J. E. Goldman. New techniques and results in the measurement of magnetostriction. *Journal de Physique et Le Radium*, 12(3) :471–475, 1951.

A.3 Dilatomètre de type tube

Ce type d'appareil a été très utilisé dans les premières mesures de la magnétostriction. Dans cette mesure, l'échantillon est bloqué par un transducteur capacitif qui permet de mesurer la déformation une fois le champ magnétique appliqué. Ce type d'appareil a l'avantage d'être multi-usage : on peut également l'utiliser pour mesurer la piézoélectricité et les dilations thermiques avec ou sans précontraintes. [ii] Cependant, il présente une sensibilité plutôt faible et n'est pas fiable à basse température.

A.4 Capacité à trois terminaux

C'est l'australien White qui dans les années 1960, développa cette méthode originellement destinée à mesurer la dilatation thermique à très faible température. [iii] En 1974, Tsuya adapte cette méthode à la magnétostriction. [iv] Le principe réside en la mesure d'une capacité à intervalle variable. Elle possède l'avantage d'être efficace à basse température et d'être très précise. Il faut également noter que cette mesure se fait à champ magnétique alternatif et non en champ statique, ce qui a son importance car la magnétostriction mesurée peut être fonction de la fréquence de mesure.

A.5 Interféromètre optique

C'est la plus ancienne technique utilisée pour mesurer des déformations et possède l'avantage d'être très sensible et sans contact. [v] Néanmoins il y a de fortes restrictions sur la géométrie du matériau et sa préparation, ce qui en fait une méthode lourde d'utilisation et donc non adaptée pour un grand nombre de mesures.

A.6 Méthode des rayons X

Théoriquement, cette méthode serait appropriée pour déterminer les déformations internes du matériaux, et non pas une déformation de surface comme on peut le mesurer avec les méthodes précédemment décrites. Elle a d'abord été utilisée pour vérifier la déformation de la maille cristalline des alliages de Tb. [vi] [vii] Malheureusement, la sensibilité requise pour cette gamme de déformations n'est pas accessible avec un simple Diffractomètre à Rayons X (DRX) de laboratoire, sauf dans le cas de la magnétostriction géante du Terfenol-D, comme nous avons pu le montrer au cours du stage précédent ma thèse au laboratoire. [viii] Théoriquement, la magnétostriction peut être directement liée à l'angle de Bragg mesuré au DRX. Cette méthode devrait également permettre de connaitre les constantes de magnétostriction λ_{100} et λ_{111}, ce qui n'est pas possible avec les autres techniques. Le principal problème que nous avons rencontrés en employant cette méthode est le possible déplacement de l'échantillon lorsque le champ magnétique était appliqué, à cause des forts champs nécessaires pour saturer le Terfenol-D. Le faible temps d'acquisition couplé à l'architecture du DRX de type détecteur courbe (et non $\theta - \theta$) compliqua l'étude ainsi que la précision de mesure. L'une des solutions pour s'abroger de ces

ii. E. Du Tremolet de Lacheisserie. Dilatometre lineaire capacitif a usages multiples. *Revue de Physique Appliquée (Paris)*, 10(3) :169–172, 1975.

iii. G. K.White. Measurement of thermal expansion at low temperatures. *Cryogenics*, 1(3) :151–158, 1961.

iv. N. Tsuya, K. I. Arai, K. Ohmori, and Y. Shiraga. Magnetostriction measurement by three terminal capacitance method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 13(11) :1808, 1974.

v. S. J. Lochner. An interferometric dilatometer. *Philosophical Magazine*, 36 :498, 1893.

vi. A. E. Dwight and C. W. Kimball. $TbFe_2$, a rhombohedral laves phase. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(11) :2791–2793, 1974.

vii. A. E. Clark, J. R. Cullen, O. D. McMasters, and E. R. Callen. Rhombohedral distortion in highly magnetostrictive laves phase compounds. *AIP Conference Proceedings*, 29(1) :192–193, 1976.

viii. Stage effectué au SATIE en 2015 et intitulé *Mesure des Propriétés de Magnétostriction par Diffraction de Rayons X sous Champ Magnétique*

limitations seraient d'utiliser un synchrotron, ce qui permettrait une bien meilleure précision. Cette technique fût expérimentée en 2014 dans le cadre des piézoélectriques de type PZT par Daniel *et al.* en utilisant le synchrotron de Grenoble (ESRF). [ix] En 2016, elle le fût également pour le Terfenol-D. [x]

A.7 Méthodes indirectes

La magnétostriction peut également être mesurée par des méthodes indirectes. Elles peuvent être basées sur l'effet Villari, l'effet de Wiedemann inverse, sur la résonance et sur la technique Mössbauer. [xi]

Pour plus de détails sur les méthodes de mesures de la magnétostriction, il faudra se référer au Chapitre 5 du livre *Magnetostriction* écrit par Etienne du Trémolet de Lacheisserie en 1993 ou à l'article de Ekreem *et al.* de 2007. [xii]

ix. L. Daniel, D. A. Hall, K. G.Webber, A. King, and P. J. Withers. Identification of crystalline elastic anisotropy in PZT ceramics from in-situ blocking stress measurements. *Journal of Applied Physics*, 115(17) :174102, 2014.

x. Z. Nie, S. Yang, Y.-D. Wang, Z. Wang, D. Liu, Y. Ren, T. Chang, and R. Zhang. In-situ studies of low-field large magnetostriction in Tb(1-x)Dy(x)Fe2 compounds by synchrotronbased high-energy x-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 658 :372–376,2016.

xi. E. Du Trémolet de Lacheisserie. *Magnetostriction.* CRC Press, 1993.

xii. N.B. Ekreem, A.G. Olabi, T. Prescott, A. Rafferty, M.S.J. Hashmi. An overview of magnetostriction its use and methods to measure these properties J. Mater. Process. Technol., 191 :96, (2007)

Annexe B

Notations en piézoélectricité

La notation employée en piézoélectricité utilise la convention d'Einstein, c'est-à-dire que si l'indice d'une variable apparaît uniquement dans l'un des deux membres de l'égalité, on sous-entend la sommation sur toutes les valeurs que peut prendre cet indice. Si on reprend la loi de Hooke :

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta} T_\beta \tag{B.1}$$

avec par exemple $\alpha = 1$ et $\beta = 3$, sachant que β n'apparait que dans le membre de droite, on obtient alors la relation :

$$S_1 = s_{11} T_1 + s_{12} T_2 + s_{13} T_3 \tag{B.2}$$

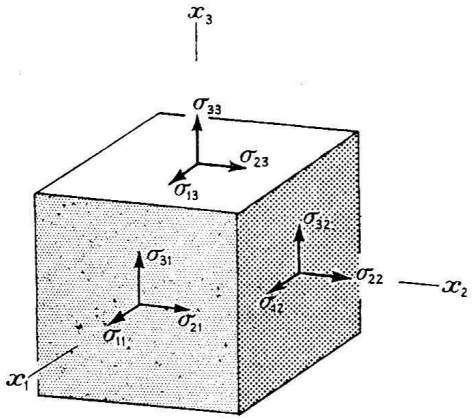


FIGURE B.1 – Les forces s'appliquant sur un cube (avec ici σ la contrainte (T))

Dans la notation tenseur de type A_{xy}, x correspond à la direction de la force (ou champ) et y à la direction de la face perpendiculaire sur laquelle s'applique la force (ou champ). Si la direction de la force (ou champ) et de la face observée est la même, on note alors $A_{xx} = A_x$. Un exemple est donné pour un cube Figure B.1.

On peut également rappelé qu'un tenseur d'ordre 0 est un scalaire. Un tenseur d'ordre 1 est un vecteur (à trois composantes). Un tenseur d'ordre 2 est le produit des composantes de deux vecteurs, c'est à dire une matrice à neuf composantes. Et on peut généraliser par *un tenseur d'ordre r est un ensemble de 3^r composantes repérées par r indices.*[i].

i. D. Royer et E. Dieulesaint. *Ondes élastiques dans les Solides (Tome 1)*. Masson, 1996

Annexe C

Calcul de l'admittance en mode radial

En considérant un système de coordonnées cylindriques, on peut réécrire la formule de l'effet piézoélectrique inverse global de telle sorte que [i]

$$T_{rr} = \frac{S_{rr} + \nu S_{\theta\theta} - d_{31} E_z}{s_{11}(1-\nu^2)} \tag{C.1}$$

$$T_{\theta\theta} = \frac{\nu S_{rr} + S_{\theta\theta} - d_{31} E_z}{s_{11}(1-\nu^2)} \tag{C.2}$$

$$D_z = \epsilon_{33}^T (1 - k_p^2) E_z + \frac{(S_{rr} + S_{\theta\theta}) d_{31}}{s_{11}(1-\nu^2)} \tag{C.3}$$

avec

$$\nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \text{ et } k_p^2 = \frac{2}{1-\nu} \frac{(d_{31})^2}{s_{11}\epsilon_{33}^T} \tag{C.4}$$

où ν est le coefficient de Poisson et k_p le coefficient de couplage électromécanique pour le mode radial. Ce coefficient rend compte de l'énergie électrique convertie en énergie mécanique. Par symétrie axiale, on peut également écrire :

$$S_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} \text{ et } S_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r} \tag{C.5}$$

En considérant l'équation fondamentale de l'élastodynamique des milieux solides continus issus de la loi de Newton, on peut écrire en coordonées polaires :

$$-\omega^2 \rho \, u_r = \frac{\partial T_{rr}}{\partial r} + \frac{T_{rr} - T_{\theta\theta}}{r} \tag{C.6}$$

En injectant dans cette équation les relations obtenues pour T_{rr} et $T_{\theta\theta}$ de l'équation C.1 et C.2 ; et S_{rr} et $S_{\theta\theta}$ de l'équation C.5, on obtient :

$$-\omega^2 \rho \, u_r = \frac{1}{s_{11}(1-\nu^2)} \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right) \tag{C.7}$$

La solution pour les ondes cylindriques est donnée par :

$$u_r \sim J_1(kr) \pm j N_1(kr) \tag{C.8}$$

avec

$$k = \frac{\omega}{v} \quad \text{et} \quad v = \frac{1}{\sqrt{\rho s_{11}(1-\nu^2)}} \tag{C.9}$$

i. T. Ikeda. *Fundamentals of Piezoelectricity.* Oxford : Oxford University Press, 1996

et J_1 et N_1 sont respectivement les fonctions de Bessel et de Neumann du premier ordre et v la vitesse de la longueur d'onde de Lamb.

À partir de ces équations, on peut exprimer le déplacement u_r en fonction de la tension électrique V_3.

Le courant électrique est calculé à partir des équations électriques d'un condensateur, où :

$$I = j\omega \int D_z dx_1 dx_2 \tag{C.10}$$

En utilisant les résultats de l'équation C.3 et C.8, on peut en déduire l'admittance $Y = I/V_3$ à la condition aux limites $T_{rr} = 0$ à $r = a$:

$$Y = Y_0 + Y_p \tag{C.11}$$

$$Y_0 = j\omega C_0 \tag{C.12}$$

$$Y_p = j\omega C_0 \cdot \frac{k_p^2}{1 - k_p^2} \cdot \frac{1 + \nu}{xJ_0(x)/J_1(x) - (1 - \nu)} \tag{C.13}$$

où : $C_0 = \epsilon_{33}^T(1 - k_p^2)\pi a^2/e$ et $x = \omega a/v$. L'admittance Y_0 correspond à l'impédance statique du diélectrique tandis que l'admittance Y_p correspond à l'impédance du matériau piézoélectrique.

A la résonance, la première condition est vérifiée pour :

$$xJ_0(x)/J_1(x) = 1 - \nu \tag{C.14}$$

Cette équation est résolue pour un certain x, et la fréquence de résonance peut alors être trouvée pour ce x en utilisant la formule $x = \omega a/v$.

Dans le cas de l'antirésonance, la condition qui doit être vérifiée est $Y \to 0$, ce qui est vrai pour :

$$\frac{k_p^2}{1 - k_p^2} \cdot \frac{1 + \nu}{xJ_0(x)/J_1(x) - (1 - \nu)} = -1 \tag{C.15}$$

qui peut être simplifié par :

$$xJ_0(x)/J_1(x) = \frac{k_p^2(1 + \nu)}{k_p^2 - 1} + (1 - \nu) \tag{C.16}$$

Il existe donc une valeur de x qui vérifie cette équation, et que l'on notera A_n.

Annexe D

Composites particulaires

Sommaire

D.1 Choix des matériaux 227
D.1.1 Matériaux piézoélectriques 227
D.1.2 Matériaux magnétostrictifs 227
D.2 Composites NFO/BTO avec TMAOH 227
D.3 Composites NFO/PZT avec TMAOH 229

Dans cette annexe nous présentons les résultats obtenus au cours de la thèse sur les composites particulaires, qui ont été un de mes axes de recherche. Néanmoins, les résultats n'ont pas été ceux escomptés et les travaux concernant ce sujet ont petit à petit été délaissé.

D.1 Choix des matériaux

D.1.1 Matériaux piézoélectriques

Dans le cas des composites 0–3, les matériaux du composites se limitent aux céramiques car ce sont les matériaux les moins conducteurs. Concernant les piézoélectriques, c'est le titanate de baryum ($BaTiO_3$) et le PZT qui sont les plus couramment employés (cf. Table 3.1 Chapitre 3), car ils présentent de bonnes caractéristiques électro-mécanique et sont isolants. De ce fait, ce sont ces deux matériaux que nous avons sélectionnés. La poudre PZT (PZ24) est fourni par Ferroperm (grain $\sim$ 800 nm) tandis que le $BaTiO_3$ (BTO) est fourni par Inframat (grain $\sim$ 100 nm).

D.1.2 Matériaux magnétostrictifs

Concernant la phase magnétique, nous avons orienté notre choix sur les deux matériaux les plus utilisés en composites particulaires, à savoir le ferrite de cobalt et le ferrite de nickel (cf. Table 3.1 Chapitre 3). Ces deux ferrites ont été fournis par Inframat et certains essais ont également été effectué en utilisant le ferrite de NiCoZn synthétisé par voie solide au laboratoire.

D.2 Composites NFO/BTO avec TMAOH

Notre premier essai a été de coupler le ferrite de nickel avec le titanate de baryum en y ajoutant un surfactant, le TMAOH (Hydroxide de Tetramethylammonium). Un surfactant est un tensioactif qui permet d'envelopper les nanoparticules et ainsi de diminuer les interactions (e.g. magnétiques) qu'elles peuvent avoir entres elles. L'utilisation d'un surfactant pourrait permettre de réduire les interactions magnétiques qui était à l'origine des chemins de conductions dans les composites particulaires. [i] Idéalement, plusieurs surfactants et plusieurs concentrations

i. V. Morin Thèse

auraient du être testés. La non-agglomération des poudres magnétiques auraient également pu être vérifiées au MEB ou TEM. Dans notre cas, un seul surfactant a été utilisé et pour une seule concentration (1% massique pour 5g total de poudres NFO+BTO), mais nous avons réalisé 2 méthodes de mélanges des poudres. Dans cet essai les pourcentages massiques sont de 28% et 71% pour le NFO et BTO respectivement.

Le premier protocole de mélange que j'ai employé est le suivant : les cristaux de TMAOH sont versés dans un bécher contenant de l'eau distillé (20 mL) puis la poudre de NFO y est ajouté. Le becher est ensuite introduit dans un bain ultrasonique pendant 30 min pour que le NFO soit bien dispersé et que le TMAOH puisse s'accrocher à chaque nanoparticule. On ajoute ensuite le BTO puis la solution est repassée aux ultrasons. La solution est ensuite sécher à l'étuve (95 °C pendant 6 heures).

Dans cette thèse, contrairement à la précédente, nous avons utilisé une jarre en corindon (Al_2O_3) pour éviter la pollution par du fer (matière conductrice) de nos composites. Après discussion avec l'ingénieur de chez Fritsch, il semblerait néanmoins que ce choix de matériau ne soit pas le plus adapté à noter situation : le corindon étant un matériau peu dense (3.8 g/cm^3), cette matière agit en abrasant plutôt qu'en broyant la poudre. Pour le broyage de nanoparticules, il semblerait que la jarre en ZrO_2 soit recommandée (densité de 7.8 g/cm^3). Dans notre cas, nous avons donc employé la jarre en corindon pour mélanger nos poudres NFO+BTO+TMAOH (2 heures à 200 rpm et 3 répétitions de 30 min avec changement du sens de rotation).

Dans un second protocole nous avons refait le même procédé sans utiliser le bain ultrasonique : le TMAOH a été dilué dans l'eau distillé qui a directement été introduit dans la jarre pour le mélange avec le NFO+BTO.

Enfin, dans un troisième protocole, nous avons fait le même procédé sans TMAOH.

Le frittage a ensuite été effectué au SPS à deux pressions différentes : 50 MPa et 100 MPa. Dans les deux cas, deux paliers de température ont du être maintenu pendant environ 5 min (le premier autour de 500 °C et le second vers 1000 °C). Une fois fritté et afin de ré-oxider nos composites, nous avons recuit les échantillons à l'air à 900 °C pendant 4 heures (avec une montée en température en 4 heures). Il semblerait que la montée en température lors du recuit ait été un peu trop rapide : tous les échantillons du premier protocole (NFO/BTO+ultrason+TMAOH) ont été récupérés en petits morceaux donc non utilisable. Pour les échantillons du second protocole (NFO/BTO+TMAOH), seul les échantillons frittés à 100 MPa restent entiers et il en est de même pour les échantillons du dernier protocole (NFO/BTO).

Pour la polarisation électrique, les matériaux sont introduits dans un bac d'huile et chauffé à 80 °C puis une tension est appliquée à leurs bornes pendant 10 min. Les échantillons sont ensuite refroidis en maintenant le champ électrique. Pour les échantillons avec TMAOH, une polarisation électrique jusqu'à 3.5 kV a été possible, ce qui est une avancée puisque V. Morin avait montré que le faible effet ME résultait de la faible polarisation des matériaux. Polarisation qui ne pouvait être amélioré à cause de la trop forte conductivité des composites. À Priori, ce résultat montre donc que nos composites sont moins conducteurs que ceux déployés au cours de la thèse de V. Morin. Une polarisation similaire a pu être atteinte avec les échantillon sans TMAOH. Il semblerait donc que le TMAOH n'apporte pas d'amélioration à nos composites, et ce serait plutôt la jarre en matière non métallique qui permet d'améliorer l'isolation électrique de nos composites.

Néanmoins, les mesures magnétoélectriques sont très faibles pour les deux types d'échantillons (voir quasi-inexistante), puisque l'effet maximum mesuré est de 0.25 mV/A. Ce faible coefficient (qui est peut être simplement un bruit de mesure) peut être lié au faible coefficient piézoélectrique du BTO.

Pour vérifier que nos composites étaient bien piézoélectriques, nous avons alors effectué des mesures à l'analyseur d'impédance en fonction de la fréquence. Les résultats n'ont montré aucunes résonances, signifiant que nos composites n'étaient pas piézoélectrique, expliquant l'effet magnétoélectrique inexistant. Ceci est donc dû à la phase piézoélectrique employée (BTO de chez Inframat) et dans la suite, nous nous sommes uniquement intéressés aux composites à base de PZT.

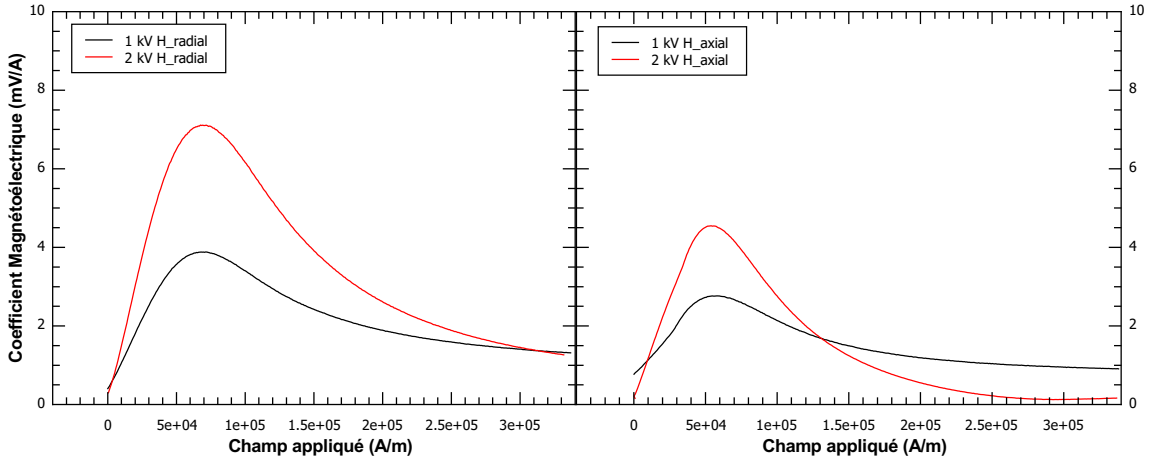


FIGURE D.1 – Coefficient magnétoélectrique pour le composite NFO/PZT avec TMAOH pour deux champ de polarisation (1 et 2 kV) et selon que le champ magnétique est appliqué dans la direction radiale ou axiale du disque ME.

D.3 Composites NFO/PZT avec TMAOH

Nous avons refait la même expérience (même fraction volumique) en remplaçant le BTO par le PZ24 (utilisation des protocoles 2 et 3). Les échantillons ont été fritté à 50 MPa. Nous avons choisi deux étapes de température lorsque le surfactant est présent et une seule étape dans le cas sans surfactant. Dans tous les cas, les échantillons sont recuits après frittage à 900 °C pendant 4 heures.

Pour le cas du composite NFO/PZT avec TMAOH, nous avons mesuré le coefficient magnétoélectrique après deux champs de polarisation (1 et 2 kV) et selon que le champ magnétique est appliqué dans la direction radiale ou axiale du disque ME (cf. Figure D.1). L'influence du champ de polarisation est clairement visible avec une nette augmentation (presque double) du coefficient magnétoélectrique. Les échantillons ont cependant claqué lors de la polarisation à 3 kV. On remarque également un effet ME plus important dans le cas du champ magnétique appliqué radialement à notre échantillon.

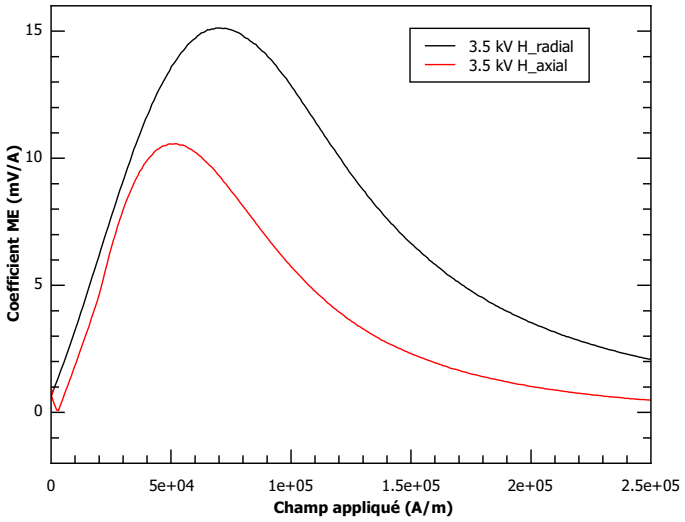


FIGURE D.2 – Coefficient magnétoélectrique pour le composite NFO/PZT polarisé directement à 3.5 kV et selon que le champ magnétique est appliqué dans la direction radiale ou axiale du disque ME.

Pour les composites NFO/PZT sans surfactant, nous avons pu atteindre des polarisations de 3.5 kV, ce qui impliquerait un mélange plus homogène pour les composites sans surfactant. Deux protocoles de polarisation ont été effectué : le premier avec une seule polarisation à 3.5 kV directement, et le second avec une montée en polarisation progressive. Les mesures magnétoélectriques pour l'échantillon polarisé selon le premier protocole est représenté Figure D.2. On note une amélioration par deux si on compare aux échantillons avec surfactant, ce qui peut s'expliquer par la plus forte polarisation électrique (presque 2 fois plus importante). Ici encore, les effets sont plus importants lorsque le champ est appliqué radialement (15 mV/A). Ce coefficient commence à être intéressant car il surpasse les coefficients obtenus pour les magnétoélectriques intrinsèques, qui possèdent un effet autour de 2 mV/A, et qui sont les concurrents de ce type de matériaux. En revanche, les intrinsèques ont l'avantage d'être fonctionnelles sans champ de polarisation, ce qui n'est pas le cas des composites particulaires.

Les résultats magnétoélectriques après chaque palier de polarisation électrique sont représentés Figure D.3. L'effet magnétoélectrique est amélioré après chaque polarisation et on atteint l'effet maximum de 18 mV/A. L'effet radiale est une fois encore le plus efficace. Il n'a pas été possible de monter au delà de cette tension de polarisation car un léger courant de fuite était déjà présent dans le cas 2.5 kV. Ces courants de fuite – lorsqu'ils deviennent trop important – sont à l'origine du claquage du matériau.

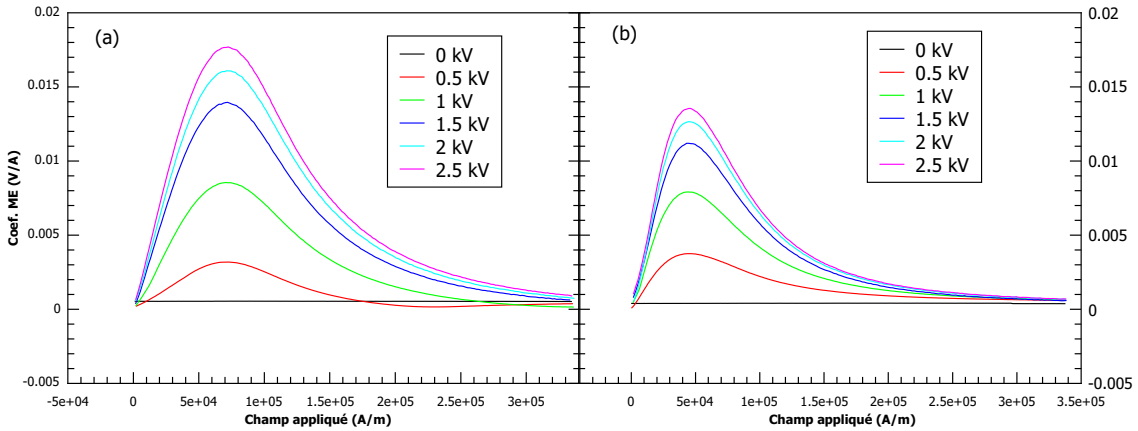


FIGURE D.3 – Coefficient magnétoélectrique pour le composite NFO/PZT polarisé par palier et selon que le champ magnétique est appliqué dans la direction (a) radiale ou (b) axiale du disque ME.

A cours de la thèse, nous avons également mis au point un montage Sawyer-Tower permettant de mesurer la polarisation électrique de nos composites. Ce type de montage permet de s'assurer que le matériau est piézoélectrique et possède une certaine hystérésis P–E. Le montage a été utilisé avec des céramiques PZT mais n'a pas pu l'être pour les composites, ce qui pourra être une perspective pour de futurs travaux.

Annexe E

Propriétés du ferrite de Ni-Co-Zn avant recuit sous air

Sommaire

E.1 La diffraction de rayons X 231
E.2 La magnétostriction 231

Nous avons vu dans le manuscrit que le ferrite de Ni-Co-Zn (NCZFO) a toujours été recuit (1000 °C pendant 4 heures) après le frittage au SPS, puisque c'était le procédé utilisé au cours de la thèse précédente. Dans cette Annexe nous présentons les propriétés structurales et magnétostrictives mesurées pour le ferrite de Ni-Co-Zn avant recuit thermique. En effet, nous avons vu au Chapitre 7 que le frittage réactif au SPS du ferrite de cobalt permettait de modifier ses propriétés magnétiques, mais qui étaient éliminées après un recuit sous air. Nous avons donc voulu vérifier si c'était également le cas pour le NCZFO et nous avons donc comparé les propriétés de ce matériau avant et après recuit. On peut noter que les dimensions du ferrite sont très différentes pour nos deux échantillons. En effet, s'ils possèdent le même diamètre, le ferrite avant recuit à une épaisseur de 2.5 mm alors que celui après recuit à une épaisseur de 0.5 mm. On s'attend donc à une différence de la pente de la magnétostriction du à l'effet démagnétisant.

E.1 La diffraction de rayons X

Dans un premier temps, nous avons vérifié la phase de notre céramique post-SPS et comparé le diffractogramme obtenu avec celui du NCZFO après recuit. Les résultats sont rapportés sur la Figure E.1. Mis à part un pic de carbone qui apparait pour le NCZFO avant recuit, on retrouve bien tous les pics significatifs de la phase spinelle et aucune phase secondaire. Le pic de carbone est probablement la conséquence de l'incrustation de carbone en surface du matériau, et qui devrait donc disparaitre en polissant le matériau de quelques dixième de millimètre. On remarque qu'après recuit, les pics sont plus fin et pointus. Ceci est généralement la conséquence d'une augmentation de la taille des cristallites et une réduction des défauts dans le matériau.

E.2 La magnétostriction

Nous avons ensuite mesuré la magnétostriction de nos échantillons avant et après recuit thermique. Ces mesures ont été effectuées avec les jauges de déformation à fil résistant. À la différence des mesures que nous avons présentés dans le manuscrit au Chapitre 5, nous appliquons ici un champ magnétique 4 fois supérieur afin d'essayer d'atteindre la saturation. Le coefficient de magnétostriction en fonction du champ appliqué est représenté Figure E.2. On remarque que les courbes avant et après recuit sont comparables au niveau du comportement. On peut noter que le matériau après recuit est plus sensible au champ magnétique à cause de ses dimensions. En effet, cet échantillon était beaucoup plus fin que celui sans recuit, l'effet démagnétisant est

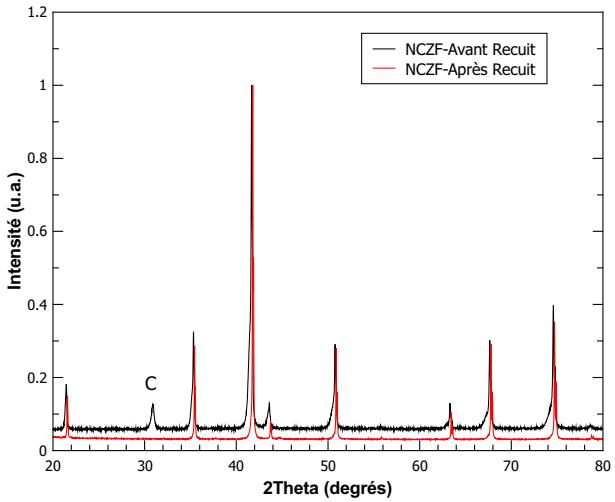


FIGURE E.1 – Diffractogrammes de rayons X avant et après recuit d'une pastille de NCZFO qui a été obtenue par frittage réactif au SPS.

donc beaucoup plus présent pour ce dernier, ce qui explique une pente de la magnétostriction nettement plus élevée pour l'échantillon à plus faible épaisseur.

De manière étrange, on remarque que la saturation n'est atteinte pour aucun des matériaux et dans aucune direction. Sachant que d'après les courbes magnétiques obtenues au VSM, la saturation est normalement atteinte à 80 kA/m pour ce ferrite et pour une épaisseur d'environ 1 mm. On peut donc penser que la décroissance de la magnétostriction observée pour les deux échantillons et dans les deux directions λ_{11} et λ_{21} ne soit pas lié à une propriété magnétique du matériau mais plutôt un artefact de mesure lié possiblement à la jauge de déformation. Ce point pourrait être vérifié en mesurant la déformation d'une jauge à fil résistant lorsqu'elle est collé sur un matériau perméable mais non magnétostrictif.

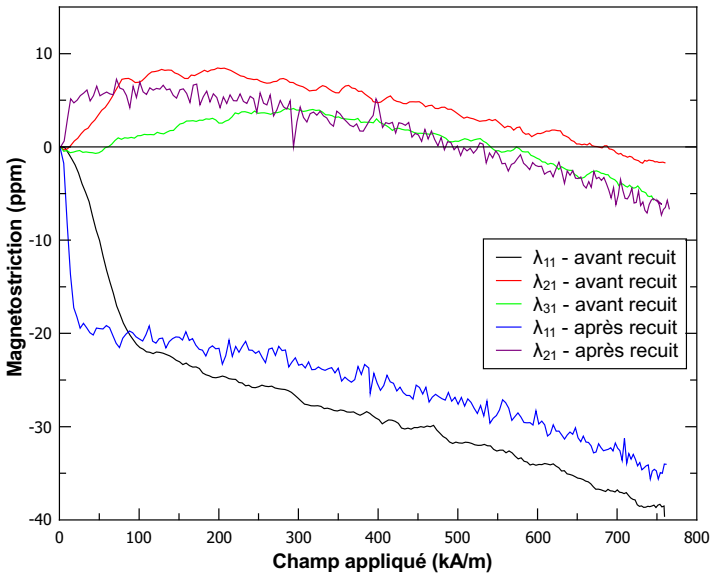


FIGURE E.2 – Courbes de magnétostriction obtenues pour un échantillon de ferrite de Ni-Co-Zn avant et après recuit et pour un fort champ appliqué.

Annexe F

Applications des composites NCZFO/PZT : réception d'énergie sans fil

Dans cette annexe, nous présentons les résultats que nous avons obtenus sur l'utilisation des composites NCZFO/PZT comme potentiels récepteurs d'énergie sans fil. Pour ce type d'application, les paramètres à caractériser sont la tension magnétoélectrique, la puissance, ainsi que la densité de puissance. En effet, ces grandeurs permettent d'évaluer la capacité du système à récupérer et utiliser l'énergie transmise. Généralement, un Pont de Graetz (redresseur) connecté en sortie du transducteur permet de faire la conversion AC/DC. Ce type de système peut être utilisé dans plusieurs applications, e.g. la médecine ou les capteurs autonomes. Dans le premier cas, on sera maitre de choisir la fréquence d'excitation et son amplitude tandis que dans le second cas, on se confronte à une situation de récupération d'énergie ambiante (i.e. energy harvesting). Dans le cas de l'application médecine, il faudra néanmoins suivre certaines limitations sur l'amplitude et la fréquence du champ magnétique d'excitation. En effet, dans le cas du corps humain, des restrictions sur ces valeurs sont recommandés par plusieurs agences de santé. Pour cette étude, nous avons plutôt opté pour l'application médicale, mais nous verrons les différentes limitations auxquelles nous avons été confrontées qui font que notre matériau n'est pas le plus adapté pour ce type d'application. Ici, nous présentons les résultats (tension ME, puissance et densité de puissance) obtenus pour trois tricouches d'épaisseurs différentes mais de même fraction volumique ($\gamma = 1/2$). Nous faisons également une ébauche d'étude théorique de la puissance récupérable pour un système employant une bobine à noyau magnétique ayant le même volume que nos composites pour pouvoir comparer ces deux technologies de transducteur.

F.1 Composites NCZFO/PZT

Le composite magnétoélectrique est ici utilisé comme un transducteur assurant la conversion énergie magnétique/énergie électrique. Pour évaluer notre puissance, une charge résistive doit être connectée en sortie de notre composite. En fonction de la valeur de cette résistance, la tension et la puissance varient et l'objectif est de trouver la résistance permettant de maximiser la puissance fournie. Nous avons donc testé trois de nos composites tricouches NCZFO/PZT/NCZFO qui possèdent la même fraction volumique ($\gamma = 1/2$) mais pour lesquels l'épaisseur d'une couche t varie : 0.35 mm, 0.5 mm et 1 mm. Ces dimensions donnent un volume respectif de 0.082 cm^3, 0.12 cm^3 et 0.24 cm^3. Comme mentionné dans l'article de Bian *et al.*,[i] l'ICNIRP (International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection) limite à 30 μT le champ alternatif, valeur à laquelle nous avons réalisé nos mesures. La fréquence utilisée est réglée pour maximiser la tension ME c'est-à-dire à la fréquence de résonance du composite qui est de 325, 320 et 306 kHz pour

i. L. Bian, Y. Wei, P. Li, Q. Gao, M. Zheng. MMagnetoelectric transducer with high quality factor for wireless power receiving. *Sensors and Actuators A : Physical*, 150 :207–2011, 2009.

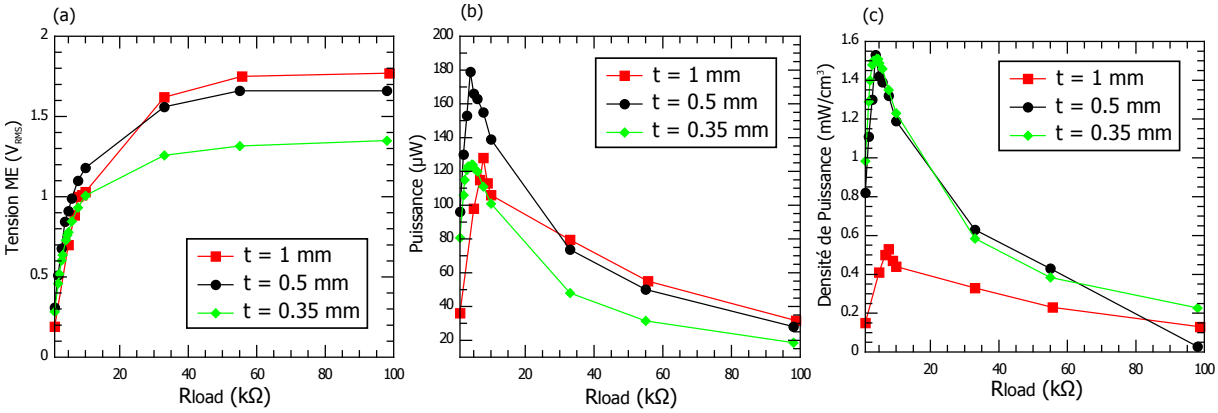


FIGURE F.1 – (a) Tension ME (V_{RMS}), (b) puissance (µW) et (c) densité de puissance (mW/cm^3) en fonction de l'épaisseur du composite ($3t$) et de la résistance de charge connectée.

t=0.35 mm, t=0.5 mm et t=1 mm respectivement. Les résultats sont reportés à la Figure F.1. On remarque que chaque variable (tension, puissance et densité de puissance) varie en fonction de la résistance de charge et de l'épaisseur du composite. En terme de puissance, c'est le composite à t=0.5 mm qui est le plus intéressant, car capable de délivrer 180 µW et 0.85 V pour une résistance de charge de 4 kΩ. Pour le composite à t=1 mm, on obtient 128 µW pour 1 V à 7.8 kΩ et pour le t=0.35 mm, on atteint 124 µW pour 0.76 V à 4.7 kΩ. La densité de puissance permet de mettre en avant le composite le plus efficace pour un volume donné, et les composites d'épaisseur t=0.5 et 0.35 mm montrent tous deux une densité de 1.55 mW/cm^3. Cette valeur est supérieure à la densité rapportées par Bian *et al.* (0.96 mW/cm^3), ce qui est encourageant. Néanmoins, plus les puissances obtenues sont faibles et plus le temps de transfert de l'énergie requis sera long. Il faudrait donc augmenter considérablement le volume de nos composites pour augmenter leur puissance, ce qui est un inconvénient si on veut l'implanter dans un corps humain. Une autre limitation vient des tensions ME récupérées qui sont en dessous de 1 V, ce qui signifie qu'un élévateur de tension (e.g. transformateur ou convertisseur statique) sera requis pour le bon fonctionnement de notre circuit (qui requiert en général de 3.3 à 5 V).

F.2 Bobine à noyau magnétique

Le moyen le plus communs de réceptionner l'énergie magnétique est d'utiliser une bobine, capable de convertir le flux magnétique en une force électromotrice (i.e. une tension). Ses performances sont améliorées lorsqu'elle possède un noyau magnétique (qui permet de concentrer le champ magnétique et donc d'augmenter l'induction magnétique qui la traverse) et qu'elle est couplée à une capacité afin d'en faire un circuit résonant RLC série qui permet d'augmenter l'énergie qu'elle peut recevoir. Nous sommes donc capables de déterminer théoriquement la tension récupérée par la bobine seule puis en résonance. Pour cela, on considère une bobine de N = 180 spires de diamètre de fil 50 µm. Pour avoir un volume proche de nos composites, on considère un noyau magnétique ($\mu_r \simeq 1000$) de forme pavé et de dimension 9×9 mm^2 et d'épaisseur 3, 1.5 ou 1.05 mm. On peut ainsi déduire la résistance de la bobine (R_{bobine}) et son inductance (L). En simulant par élément finis l'induction B obtenue pour un champ d'excitation magnétique de 30 µT, on peut en déduire la f.e.m $e = 2\pi f NBS$ où S représente la section de notre noyau magnétique et f la fréquence d'excitation (300 kHz). On obtient une f.e.m de 1.11, 1.22 et 1.59 V pour les épaisseurs 1.05, 1.5 et 3 mm respectivement.

Généralement, à la résonance, on dimensionne le circuit RLC série (charge connectée en parallèle à la capacité) de manière à ce que la puissance active transmise soit maximale. Ceci requiert une adaptation d'impédance qui peut, au mieux, donner une tension aux bornes de la capacité de 1/2 de la f.e.m (pont diviseur de tension avec $Z_{bobines} = Z^*_{C+Charge}$). Sachant que la tension de la f.e.m est d'environ 1 V et que la résistance de la bobine est d'environ 30 Ω, on obtient une puissance maximale de 8.3 mW, ce qui est 80 fois supérieur aux composites ME.

Cette étude montre qu'à des fréquences aussi élevées (300 kHz), la bobine à noyau magnétique sera plus efficace que les composites ME pour des applications transducteurs. Il faudrait donc plutôt s'intéresser à la résonance des ME en couches minces qui permettent de réduire cette fréquence d'utilisation et qui pourrait donc montrer de meilleurs résultats que la bobine à noyau magnétique.

On peut également préciser que d'après le rapport de l'ICNIRP, il semblerait que l'amplitude maximum du champ magnétique autorisée à 300 kHz soit de 7 μT et non 30 μT comme nous l'avons étudié ici, ce qui réduirait grandement nos valeurs de tensions et puissances. Néanmoins, il semblerait que la limitation en amplitude du champ AC magnétique ne fasse pas l'unanimité, car un autre rapport de IEEE (année 2005) stipule que le champ AC maximum à 300 kHz est de 0.2 mT pour le torse et la tête, ce qui est bien au delà des recommandations de l'ICNIRP. La valeur que nous avons choisi (30 μT) nous permet de comparer l'efficacité des composites NCZFO/PZT avec ceux de Bian *et al.*

On peut également remettre en question le fait d'introduire dans le corps des composites qui comportent des éléments chimiques toxiques tels que le plomb, le nickel ou le cobalt et qui pourraient diffuser dans le corps.

Annexe G

Propriétés du ferrite de cobalt fritté au SPS après recuit sous air

Nous avons vu au Chapitre 7 que le frittage au SPS du ferrite de cobalt induisait une quantité non négligeable de phase secondaire (CoO), ce qui était préjudiciable pour la magnétostriction à saturation de cet échantillon. Nous avons donc voulu vérifier si le recuit thermique, qui devrait à priori éliminer cette phase secondaire, permet de retrouver une magnétostriciton à saturation aussi élevée que dans le cas du ferrite de cobalt obtenu par frittage réactif au SPS. Dans cette Annexe nous présentons les propriétés structurales et magnétostrictives mesurées pour le ferrite de cobalt fritté au SPS (CFO-S-SPS) avant et après un recuit thermique de 1000 °C(montée en 6 heures) pendant 1h30 puis descente lente en température.

G.1 La diffraction de rayons X

Dans un premier temps, nous avons vérifié la phase de notre céramique avant et après recuit thermique et ainsi comparer les diffractogrammes obtenus. Les résultats sont montrés Figure G.1. On remarque que le recuit thermique permet d'éliminer complètement la phase secondaire CoO, ce qui est une bonne chose et de bonne augure pour une amélioration de la magnétostriction à saturation.

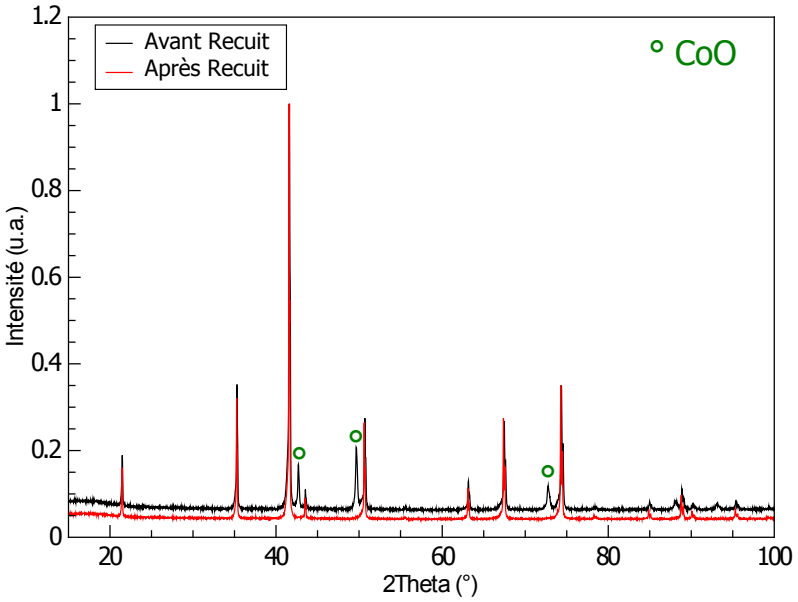


FIGURE G.1 – Diffractogrammes de rayons X avant et après recuit d'une pastille de CFO-S-SPS (frittage SPS du ferrite de cobalt).

G.2 La magnétostriction

Nous avons ensuite mesuré la magnétostriction de nos échantillons avant et après recuit thermique. Les résultats sont exposés Figure G.2. De manière assez inattendue, l'échantillon après recuit (et donc à phase spinelle pure) n'a que très légèrement augmenté sa magnétostriction à saturation. Il est difficile de trouver une explication en se basant uniquement sur ce résultat et des caractérisations supplémentaires pourraient apporter des éléments de réponses : évolution de la densité, taille des grains ou aimantation à saturation (M_S) après le recuit thermique. Au vu de ce résultat, on peut donc se questionner quant à l'influence de la phase secondaire CoO sur les propriétés magnétostrictives du ferrite de cobalt.

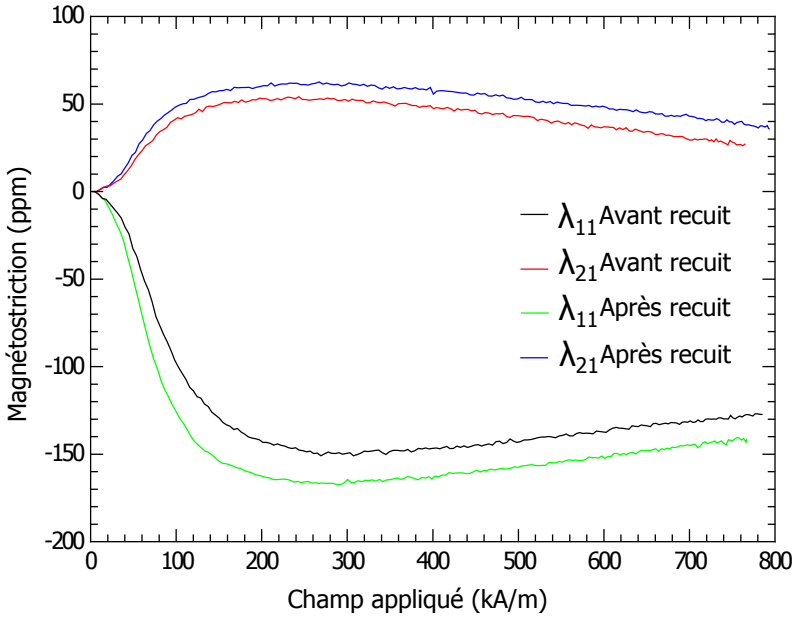


FIGURE G.2 – Courbes de magnétostriction obtenues pour un échantillon de CFO-S-SPS avant et après recuit.

Annexe H

Substitution par du zinc du ferrite de cobalt

Deux études ont montré l'influence de la substitution par du zinc dans le ferrite de cobalt. [i] [ii] La première étude, de Somaiah *et al.*, présente les propriétés magnétiques et magnétostrictives du ferrite de cobalt en substituant l'ion Fe par le Zn. Ceci permet notamment d'améliorer la pente de la magnétostriction, donc d'améliorer la perméabilité de la céramique. Dans la seconde étude, Nlebedim substitut le Co par le Zn, ce qui ne permet aucune amélioration notable dans les propriétés magnéto-mécaniques. Nous avons donc choisi de suivre la substitution de l'ion Fe par le Zn, et particulièrement la formule $CoZn_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ (CZFO), qui présente le meilleur compromis pour améliorer les propriétés.[i] Les échantillons de CZFO ont été préparées par le frittage réactif au SPS avec un premier palier à 550 °C et un second à 800 °C. Nous étudions ici les propriétés structurales, la magnétostriction, l'anisotropie induite, l'effet du recuit sur ces propriétés et l'effet magnétoélectrique.

H.1 La diffraction de rayons X

La diffraction par rayon X a été effectuée et est rapporté Figure H.1. On a également représenté le DRX d'une pastille de ferrite de cobalt pur. On remarque qu'avec la substitution par le

i. N. Somaiah and T. V. Jayaraman and P. A. Joy and D. Das. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites $CoFe_{2-x}Zn_xO_4$ (x=0, 0.1, 0.2, and 0.3). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 :2286, 2012.

ii. I. C. Nlebedim, M. Vinitha, P. J. Praveen, D. Das, D. C. Jiles. Temperature dependence of the structural, magnetic, and magnetostrictive properties of zinc-substituted cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, 113, 2013.

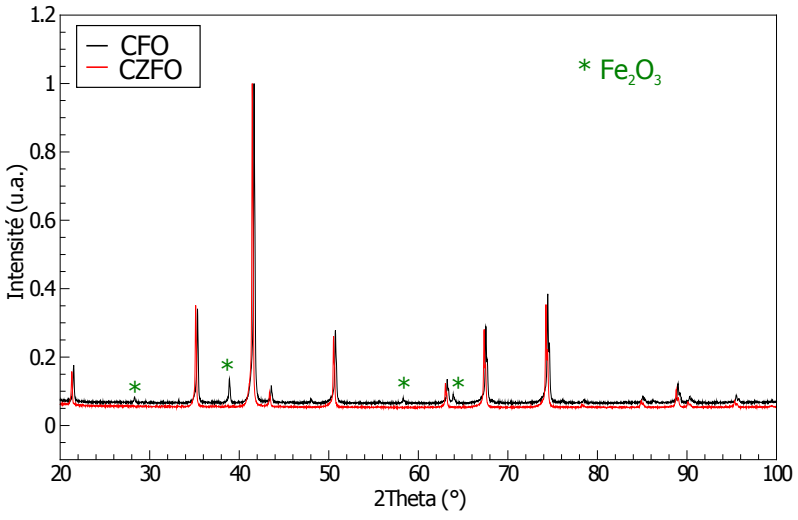


FIGURE H.1 – Diffractogrammes du CFO et du CZFO.

zinc, le ferrite de Co-Zn possède une phase purement spinelle, ce qui n'est pas le cas du CFO.

H.2 Magnétostriction, anisotropie et recuit

Dans un premier temps, nous avons donc évalué la magnétostriction de cette céramique. Dans la Figure H.2, nous avons représenté le coefficient de magnétostriction du CZFO pour les directions parallèle (λ_{11}) et perpendiculaire (λ_{21}). Comme attendu, on a une diminution de la magnétostriction à saturation (-160 ppm) qui s'explique par l'ion Zn qui n'est pas magnétique. On retrouve un comportement anisotropique de la céramique, comme dans le cas du ferrite de cobalt pur, montré par le changement de signe de la magnétostriction perpendiculaire λ_{21}.

Pour voir l'effet du recuit thermique sur l'anisotropie nous avons réalisé un recuit sous air pour cet échantillon avec une montée lente (en 5 heures) jusqu'à 400 °C puis en la maintenant 30 min à cette température. L'échantillon ne présente aucune fissure après recuit, ce qui est un bon point. Nous avons ensuite mesuré les coefficients de magnétostriction sur cet échantillon. On remarque que la saturation parallèle a diminuée tandis que la saturation perpendiculaire a augmentée, permettant de maintenir un signe constant pour λ_{21} et obtenir un ratio parallèle:perpendiculaire de 3:1, ce qui montre que le recuit permet de retrouver un matériau isotrope. Cette expérience viendrait donc confirmer l'origine de l'anisotropie uniaxe qui serait de l'anisotropie induite et non pas de la texture. On peut également remarquer que la pente de la magnétostriction est moins forte lorsque le ferrite est recuit, ce qui signifie que le recuit diminue la perméabilité de notre matériau.

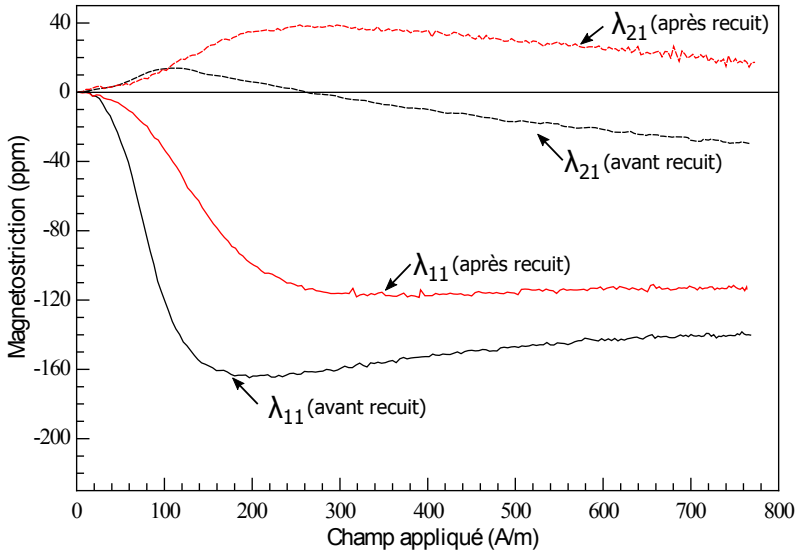


FIGURE H.2 – Courbes de magnétostriction obtenues pour un échantillone de CZFO-RS-SPS avant et après recuit à 400°C.

H.3 Effet magnétoélectrique

Par la suite, nous avons réalisé un bicouche CZFO/PZT afin de mesurer l'effet magnétoélectrique pour ce composite. Le ferrite de cobalt est ici anisotrope (avant recuit). Les résultats sont représentés Figure H.3 et nous les avons comparés avec un bicouche CFO/PZT. On remarque que l'effet obtenu pour le composite avec le ferrite substitué est plus important (90 mV/A) que celui avec le ferrite pur (76 mV/A). De plus, on remarque que ce maximum est obtenu pour un champ de polarisation plus faible et que la largeur du pic est plus faible, gage d'un ferrite plus doux. Ceci corrobore avec les observations faites à la magnétostriction.

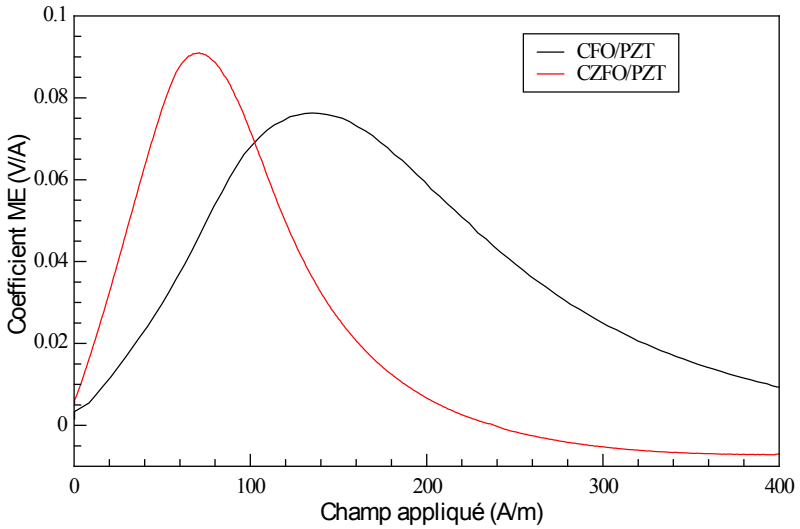


FIGURE H.3 – Courbes magnétoélectrique mesurées pour un bicouche CFO/PZT et CFZO/PZT pour un champ d'excitation de 1 mT à 80 Hz.

Titre : Synthèse, caractérisation et modélisation de matériaux multiferroiques (magnétoélectriques) composites massifs

Mots clés : Composite magnétoélectrique, ferrites, spark plasma sintering, démagnétisant, piézomagnétisme, capteur de courant

Résumé : L'effet magnétoélectrique direct est défini par la modification de la polarisation électrique à partir de l'application d'un champ magnétique. Bien que cet effet existe de manière intrinsèque dans certains matériaux, nous étudions ici l'effet extrinsèque, où l'effet magnétoélectrique résulte d'un couplage intermédiaire entre deux phases distinctes. Dans ce cas, l'idée la plus répandue est de lier mécaniquement (par un collage) un matériau piézoélectrique à un matériau magnétostrictif. Ainsi, en appliquant un champ magnétique, le matériau magnétostrictif se déforme, transmet une contrainte au matériau piézoélectrique qui voit sa polarisation changer.
Dans cette thèse nous nous intéressons à deux types de composites magnétoélectriques laminaires. Ceux employant les ferrites magnétostrictifs doux (ferrite de nickel) et ceux qui utilisent les ferrites semi-durs (ferrite de cobalt). Pour chacun des composites, on s'intéresse à optimiser l'effet magnétoélectrique en mettant en avant les paramètres qui l'influencent majoritairement. De ce fait, nous traitons différents aspects tels que la l'influence de l'effet démagnétisant dans les multicouches, de la fraction volumique des composites, des phases secondaires, de la magnétostriction dynamique, de l'anisotropie magnétique uniaxe, et enfin de la fréquence et de l'amplitude du champ d'excitation magnétique sur l'effet magnétoélectrique.
Grâce à la compréhension de ces phénomènes, nous avons pu optimiser l'effet magnétoélectrique de manière à développer un capteur de courant présentant des caractéristiques comparables aux capteurs de courant actuellement commercialisés et qui utilisent d'autres technologies (effet Hall, transformateur de courant).

Title : Synthesis, characterisation and modeling of bulk multiferroic (magnetoelectric) composite materials

Keywords : Magnetoelectric composite, ferrites, spark plasma sintering, demagnetizing, piezomagnetism, current sensor

Abstract : The direct magnetoelectric effect is defined by the modification of the electric polarization induced by a magnetic field. Although this effect exists intrinsically in some materials, here we study the extrinsic effect, where the magnetoelectric effect results from an intermediate coupling between two distinct phases. In this case, the most common idea is to mechanically couple (by gluing) a piezoelectric material to a magnetostrictive material. Thus, by applying a magnetic field, the magnetostrictive material is deformed and transmits a stress to the piezoelectric material which makes its polarization change.
In this thesis, we are interested in two types of laminar magnetoelectric composites: those using soft magnetostrictive ferrites (nickel ferrite) and those using semi-hard ferrites (cobalt ferrite). For each composites, we want to optimize the magnetoelectric effect by highlighting the parameters that mainly influence this coupling. As a result, we deal with different aspects such as the influence of the demagnetizing effect in multilayers, the volume fraction in the composites, the secondary phases, the dynamic magnetostriction, the uniaxial magnetic anisotropy, and finally the frequency and the amplitude of the magnetic exciting field on the magnetoelectric effect.
Thanks to the understanding of the physical phenomena involved and the optimization of the resulting magnetoelectric coupling, we have been able to develop a current sensor with characteristics comparable to currently marketed current sensors that use other technologies (Hall effect, current transformer).

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France