



HAL
open science

Etude et mise au point de ferrites de structure grenat à basse température de frittage pour intégration dans les circulateurs hyperfréquences

Lilia Qassym

► **To cite this version:**

Lilia Qassym. Etude et mise au point de ferrites de structure grenat à basse température de frittage pour intégration dans les circulateurs hyperfréquences. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS479 . tel-01947554

HAL Id: tel-01947554

<https://theses.hal.science/tel-01947554>

Submitted on 7 Dec 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.

Etude et mise au point de ferrites de structure grenat à basse température de frittage pour intégration dans les circulateurs hyperfréquences

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°564 Physique en Ile-de-France
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 06/12/2017, par

Lilia Qassym

Composition du Jury :

Patrick Quéffélec Professeur des Universités, UBO, Lab-STICC	Président
Thierry Monédière Professeur des Universités, Université de Limoges, Xlim	Rapporteur
Jean-Jacques Rousseau Professeur des Universités, Université Jean Monnet, LT2C	Rapporteur
Agnès Barthélémy Professeure des Universités, Université Paris-Sud, UMPHY	Examineur
Richard Lebourgeois Ingénieur, Thales	Encadrant de thèse
Dorothee Colson Chercheur, Université Paris-Sud, CEA SPEC	Directrice de thèse
Christophe Galindo Ingénieur, Thales	Invité
Gilles Martin Ingénieur, Cobham	Invité
Pierre Filhol Ingénieur, Exxelia Temex	Invité

Remerciements

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'une étude réalisée au Laboratoire de Chimie et des Matériaux Multi-fonctionnels de Thales Research and Technology en partenariat avec le Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA Saclay. Je tenais à remercier Dorothée Colson, ma directrice de thèse, pour son implication.

Je souhaite tout particulièrement remercier Richard Lebourgeois, encadrant de thèse dont tout le monde devrait rêver. Merci pour ta gentillesse, ta bonne humeur à toute épreuve, ton sens de l'humour (pas toujours terrible ...) et surtout pour ta patience. Je suis ravie d'avoir partagé mon bureau avec toi et j'espère continuer à rigoler à tes blagues pendant encore de nombreuses années.

Je remercie aussi Gérard Cibien pour son aide, en particulier lors de la réalisation des démonstrateurs. Merci d'avoir partagé ton savoir-faire et merci pour ta bonne humeur. J'en profite pour remercier toutes les personnes qui ont pu m'aider pendant ces trois ans : Claude, Michel et Quentin pour les mesures hyperfréquences, Françoise pour la TMA, Renato pour la DRX, Frédéric pour le MEB, Frédéric pour le VSM, Richard et Lucile pour le SQUID ... et j'en oublie sûrement.

Merci à l'ensemble du Laboratoire de Chimie et des Matériaux Multifonctionnel d'avoir toujours été présents : Christophe, Elodie, Grégory, Laurent, Paulo, Albert, Annie, Gaëtan ... Merci à Ana et Shaïma pour les pauses midi et leur immense gentillesse ... Merci à Shaïlendra de m'avoir fait confiance pour la suite. Merci aux stagiaires qui se sont succédé pendant ces trois ans, surtout Nico et plus particulièrement, merci à Lucie, Louise, Manon et Xuan pour leur aide ... Pour finir, merci à Laure et Joffrey (pour les longues discussions ...).

Et surtout merci à mes fidèles acolytes Roro et Rémul, ma vie à TRT ne sera plus la même lorsque vous ne serez plus là tous les jours. Vous avez été mes piliers pendant ces trois ans et vous allez me manquer.

Merci à mes amies, Amandine et Muriel, pour tous les bons moments aux quatre coins de la France ... Merci Louis et Laurent pour les super week-ends. Merci aux « copains », pour les nombreuses soirées aux Komptoir. Merci Charlotte, Gratianne, Camille, Phillipe, Sylvia ... Merci Annabelle, Chloé, Pauline (<=SUP4=>), Aurélie, Noémie, et à tous ceux que j'aurais pu oublier ! Je tiens aussi à remercier Alice, Martine (surtout pour la longue relecture ...) et Gérard.

Merci à Justine, ma camarade de voyage, pour les longues soirées entre filles à papoter autour d'un Maï Thaï ou d'une Pina Colada !

Merci à Alison, ma meilleure amie, d'avoir toujours été là, à me supporter, pendant les 24 dernières années ...

Merci à ma famille. Merci papa d'être fier de moi et pour ton soutien. Merci maman pour ton amour, sans toi, rien n'aurait jamais été possible. Merci à mes sœurs Mina et Camilia sans qui ma vie serait nettement plus . . . calme et monotone.

Et pour finir, merci Antoine. Merci pour ton amour inébranlable . . . Merci de m'avoir supportée tout au long de cette thèse, et, on peut le dire, ça n'a pas toujours été facile . . . Merci d'être toi et merci d'être là.

Table des matières

Liste des acronymes	11
Introduction générale	13
1 Les ferrites et leurs applications hyperfréquences	17
1.1 Les ferrites	19
1.2 Circulateurs et isolateurs	20
1.2.1 Principe de fonctionnement d'un circulateur	21
1.2.2 Différentes technologies de circulateurs	22
1.2.2.1 Circulateurs en guide d'onde	22
1.2.2.2 Circulateurs triplaques	23
1.2.2.3 Circulateurs microstrip	24
1.2.3 Quelques performances de circulateurs commerciaux	24
1.3 Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC)	25
1.4 Généralités sur le Yttrium Iron Garnet (grenat d'ittrium fer) (YIG)	27
1.4.1 Composition chimique et structure cristallographique	27
1.4.2 Propriétés magnétiques	31
1.4.2.1 Structures magnétiques	32
1.4.2.2 Aimantation à saturation en fonction de la température	36
1.4.2.3 Anisotropie magnéto-cristalline	38
1.4.2.4 Mécanismes d'aimantation et cycle d'hystérésis	39
1.4.2.5 Perméabilité magnétique	41
1.4.3 Propriétés diélectriques	42
1.4.3.1 Résistivité électrique	42
1.4.3.2 Permittivité	42
1.4.4 Fonctionnement en hyperfréquences	43
1.4.4.1 Résonance gyromagnétique	43
1.4.4.2 Aimantation à saturation et fonctionnement champ fort/champ faible	46
1.4.4.3 Pertes en hyperfréquences	47

2	Synthèse et caractérisations	51
2.1	Synthèse	53
2.1.1	Sélection des matières premières	53
2.1.2	Pesée des matières premières	54
2.1.3	Premier broyage	54
2.1.4	Calcination	55
2.1.5	Second broyage	56
2.1.6	Ajout de fondant	56
2.1.7	Mise en forme des pièces	57
2.1.7.1	Pressage uniaxial	57
2.1.7.2	Pressage isostatique	57
2.1.7.3	Coulage	57
2.1.8	Frittage	58
2.2	Caractérisations physico-chimiques	59
2.2.1	Surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET)	59
2.2.2	Granulométrie	60
2.2.3	Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	61
2.2.4	Mesure de la masse volumique	61
2.2.5	Analyse thermomécanique	62
2.2.6	Microscopie électronique à balayage et microanalyse X par sonde élec- tronique	62
2.2.7	Diffraction des rayons X	63
2.3	Caractérisations électromagnétiques	65
2.3.1	Mesure de l'aimantation à saturation	65
2.3.1.1	Méthode du balancier	65
2.3.1.2	Magnétomètre Super Quantum Interface Device (SQUID)	66
2.3.1.3	Vibrating Sample Magnetometre (VSM)	66
2.3.2	Mesure des pertes magnétiques en hyperfréquences	67
2.3.2.1	Largeur de raie effective ΔH_{eff}	67
2.3.2.2	Largeur de raie gyromagnétique ΔH	69
2.3.2.3	Largeur de raie d'ondes de spins ΔH_k	70
2.3.3	Permittivité et pertes diélectriques à haute fréquence	72
2.3.3.1	Mesures à l'impédancemètre	72
2.3.4	Mesures en cavité	72
3	Optimisation du matériau	75
3.1	Optimisation de la température de frittage	77
3.1.1	Pourquoi diminuer la température de frittage ?	77
3.1.2	Ajouts et substitutions	78

3.1.2.1	Substitutions déjà réalisées	78
3.1.2.2	Substitution du fer tétraédrique par le vanadium	80
3.1.3	Influence des substitutions par le vanadium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	81
3.1.3.1	Formation de la phase	81
3.1.3.2	Effet des substitutions par le vanadium sur la masse volumique	82
3.1.3.3	Substituant ou fondant ?	84
3.1.3.4	Effet sur les tailles de grains	85
3.1.4	Adaptation de la densification par mélange de compositions à taux de vanadium différents	86
3.2	Optimisation de la permittivité	88
3.2.1	Pourquoi optimiser la permittivité ?	88
3.2.2	Substitution de l'yttrium par le bismuth	89
3.2.3	Influence des substitutions de l'yttrium par le bismuth sur les propriétés physico-chimiques	90
3.2.3.1	Formation de la phase : avec et sans le calcium	91
3.2.3.2	Effet des substitutions par le bismuth sur la masse volumique	95
3.3	Optimisation de l'aimantation à saturation	97
3.3.1	Pourquoi optimiser l'aimantation à saturation ?	97
3.3.2	Influence des substitutions par le gadolinium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	98
3.3.2.1	Formation de la phase	100
3.3.2.2	Effet de la substitution de l'yttrium par le gadolinium sur les masses volumiques	102
3.3.2.3	Effet de l'utilisation de vanadium sur la densification du YIG substitué par le gadolinium	103
3.3.2.4	Etude des tailles de grain lors de la substitution de l'yttrium par le gadolinium	106
3.3.3	Influence des substitutions par l'aluminium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	107
3.3.3.1	Effet de la substitution du fer par l'aluminium sur la masse volumique	108
3.3.3.2	Effet de l'ajout d'oxyde vanadium fondant sur le YIG substitué par l'aluminium	109
3.3.4	Influence des substitutions combinées de Fe^{3+} - Y^{3+} par le couple Al^{3+} - Gd^{3+}	110
3.3.4.1	Effet du gadolinium et de l'aluminium sur la masse volumique	112
3.3.4.2	Effet de l'utilisation du vanadium sur le composé substitué gadolinium et aluminium	113

3.3.5	Influence des substitutions par le zirconium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	114
3.3.5.1	Formation de la phase	116
3.3.5.2	Profil de densification	117
3.3.5.3	Effet des substitutions par le zirconium sur la masse volumique	119
4	Caractérisations magnétiques et diélectriques en hyperfréquences	123
4.1	Matériaux à basse température de frittage	125
4.1.1	Mesure de l'aimantation à saturation	125
4.1.2	Mesure des pertes magnétiques	126
4.1.3	Caractérisations diélectriques	132
4.1.3.1	Mesure de la permittivité entre 1 MHz et 1,8 GHz	132
4.1.3.2	Mesures de la permittivité en température	136
4.1.3.3	Mesure de la permittivité à 9,2 GHz	136
4.2	Matériaux à haute permittivité	138
4.2.1	Mesure de l'aimantation à saturation	138
4.2.2	Mesure des pertes magnétiques ΔH	139
4.2.3	Caractérisations diélectriques	142
4.2.3.1	Mesure de la permittivité entre 1 MHz et 1,8 GHz	142
4.2.3.2	Mesure de la permittivité à 9,2 GHz	145
4.2.4	Mélange de matériaux pour adaptation de la permittivité	146
4.3	Matériaux à aimantation contrôlée	147
4.3.1	Effet des substitutions par le gadolinium	148
4.3.1.1	Mesure de l'aimantation à saturation	148
4.3.1.2	Mesure des pertes magnétiques	150
4.3.1.3	Caractérisations diélectriques	151
4.3.2	Effet des substitutions par l'aluminium	152
4.3.3	Effets combinés de l'aluminium et du gadolinium	153
4.3.3.1	Mesure de l'aimantation à saturation	153
4.3.3.2	Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température	154
4.3.3.3	Caractérisations diélectriques en fonction du champ	156
4.3.4	Effet des substitutions du fer par le zirconium	159
4.3.4.1	Mesure de l'aimantation à saturation	159
4.3.4.2	Caractérisations diélectriques	161
4.3.4.3	Mesures des pertes magnétiques	164
4.3.5	Mélange de matériaux pour ajustement de l'aimantation à saturation	165

5	Réalisation et caractérisation de circulateurs	171
5.1	Choix des matériaux	173
5.1.1	Pour les circulateurs fonctionnant en bande X	173
5.1.2	Pour les circulateurs fonctionnant en bande S	173
5.2	Réalisation des assemblages	174
5.2.1	Assemblage à partir de bandes coulées	174
5.2.2	Assemblage en massif	175
5.3	Assemblages pour la Bande X	175
5.3.1	Montage ferrite - diélectrique	175
5.3.1.1	Coefficient d'expansion thermique	175
5.3.1.2	Profil de retrait	176
5.3.1.3	Etude du cofrittage	177
5.3.1.4	Paramètres S	177
5.3.2	Assemblages ferrite – ferrite	186
5.3.2.1	Etude du cofrittage	186
5.3.2.2	Profil de retrait	187
5.3.2.3	Coefficient d'Expansion Thermique (CTE)	187
5.3.2.4	Paramètres S	188
5.3.3	Caractérisation hyperfréquence des-métallisations	197
5.3.4	Compatibilité des ferrites avec les couches métalliques	198
5.3.5	Mesure en température	200
	Conclusion générale	205
	Bibliographie	209
	A Fiche technique du diélectrique VLF220	215
	B Fiches techniques des encres de sérigraphie pour métallisations	217

Liste des acronymes

ATD	Analyse ThermoDifférentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Brunauer, Emmet et Teller
CTE	Coefficient d'Expansion Thermique
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
HTCC	High Temperature Cofired Ceramics
JCPDF	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramic
MCIC	Multilayer Ceramic Integrated Circuit
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MLC	MultiLayer Ceramics
MMIC	Microwave Monolithic Integrated Circuit
PCB	Printed Circuit Board
SQUID	Super Quantum Interface Device
TMA	ThermoMecanical Analysis
TR	Terre Rare
VSM	Vibrating Sample Magnetometre
YIG	Yttrium Iron Garnet (grenat d'ittrium fer)

Introduction

Les hyperfréquences ont un intérêt majeur dans le domaine de l'électronique des télécommunications, et des systèmes radar. Les enjeux actuels sont la miniaturisation des cartes électroniques accompagnée d'une augmentation des puissances de fonctionnement. Le problème des éléments passifs se pose alors : ces composants occupent la majeure partie des dispositifs et sont difficilement intégrables. Grâce au procédé Multilayer Ceramic Integrated Circuit (MCIC), il est possible d'élaborer des éléments passifs intégrables en technologie multicouche. L'intégration de ces composés constitue le point de départ de cette étude, en particulier l'intégration des circulateurs. Comme on peut l'observer sur la FIGURE 0-1 qui présente un module d'émission/réception (T/R) fonctionnant aux alentours de 10 GHz (bande X), le circulateur représente une part importante de la surface et du volume [SCH09].

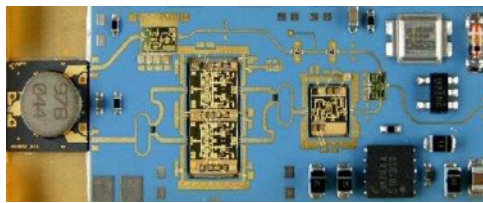


FIGURE 0-1 – Photo d'un module T/R en bande X

Les éléments passifs étudiés dans ces travaux de thèse sont les circulateurs et les isolateurs. Ces dispositifs non-réciproques sont indispensables dans les systèmes radar. Leurs rôles peuvent être de permettre la transmission/réception simultanée de données ou bien de protéger la source d'un retour de puissance. Dans le commerce ces dispositifs sont disponibles dans différentes technologies : guide d'onde, triplaque et microstrip. Dans un contexte de réduction des tailles et d'intégration, l'étude suivante porte sur l'amélioration (taille et performance) des deux dernières technologies.

Les circulateurs sont composés de différents éléments, les principaux sont les suivants : le ferrite central, l'aimant, les lignes conductrices et le diélectrique dans certains cas. Dans un souci d'intégration et de réduction des tailles, la réalisation de ces dispositifs en technologie Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) serait un atout. Cette technologie permet la production de circulateurs cofrittés à basse température avec une réduction des coûts et de la taille. En effet, fritter les assemblages en une seule étape et à basse température entraîne

un gain de temps ainsi que de coût. S'affranchir de l'utilisation de colle pour les assemblages mène à une réduction des tailles et rend possible l'utilisation de métaux sérigraphiés frittés.

Le ferrite central est l'élément principal d'un circulateur. C'est ce matériau qui, grâce à son ferrimagnétisme, confère au composant ses propriétés non-réciproques. Dans notre étude, pour les circulateurs fonctionnant en bande X, ce matériau est le YIG. Les principales propriétés physico-chimiques et magnétiques de ce matériau sont exposées dans le tableau ci-dessous :

T °de frittage	ρ	M_S	T_C	ΔH	ΔH_{eff}	ΔH_k	ε	$tg\delta.10^{-3}$
°C	g.cm^{-3}	mT	°C	Oe			-	-
1500	5,17	180	280	18	3	1,5	15	2

TABLEAU 1 – Grandeurs caractéristiques du grenat d'yttrium fer

Le but de l'étude est donc de travailler sur ce matériau afin d'en améliorer les propriétés, du point de vue du cofrittage mais en limitant l'impact des modifications sur les performances.

Notre principale problématique est créée par la nécessité d'adapter le YIG à la technologie LTCC. Les différents éléments à assembler présentent des températures de frittage différentes : aux alentours de 1500 °C pour le YIG, 850 – 950 °C pour le diélectrique et 960 ou 1060 °C pour les lignes conductrices respectivement en argent ou en or. L'élément limitant de cet assemblage est la haute température du frittage du YIG. Il est donc indispensable de diminuer les températures de frittage de ce matériau grâce à diverses substitutions. De plus, les matériaux modifiés devront être compatibles avec les diélectriques et les lignes conductrices. Il est aussi essentiel de ne pas dégrader les propriétés physico-chimiques du YIG (comme la masse volumique ou la présence de phases parasites). Un autre point important est le contrôle des propriétés magnétiques et diélectriques en hyperfréquences. Par exemple, pour adapter le YIG à un dispositif en Bande S, il faudra modifier la valeur de l'aimantation à saturation. Une autre piste est de jouer sur la valeur de la permittivité dans l'optique de la réduction des tailles des dispositifs ou d'améliorer la tenue en puissance en jouant sur la taille des grains, et cela en conservant de basses température de frittage. Néanmoins lors des modifications de la phase, il est essentiel de s'assurer de ne pas introduire de pertes magnétiques et diélectriques supplémentaires.

Afin de situer clairement le contexte de cette étude, le premier chapitre résume brièvement l'état de l'art sur l'utilisation du YIG. Ses propriétés physico-chimiques, magnétiques et diélectriques sont détaillées par la suite.

Dans le second chapitre, le procédé d'élaboration des ferrites est tout d'abord présenté ; les céramiques sont synthétisées selon un procédé céramique classique. Les différentes techniques

de caractérisation disponibles au laboratoire sont ensuite rassemblées : des méthodes de caractérisations structurales, physico-chimiques magnétiques et diélectriques en hyperfréquence ou non.

Le troisième chapitre regroupe les résultats de l'effet des différentes substitutions du YIG entreprises sur les propriétés structurales et physico-chimiques. Que le but soit de diminuer la température de frittage ou de régler l'aimantation à saturation, il est primordial de contrôler la qualité de la phase, la porosité, etc. Les résultats de l'effet des substitutions du fer par le vanadium, l'aluminium ou le zirconium, ou de l'yttrium par le bismuth, le gadolinium ou le cuivre sont présentés dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre, les analyses magnétiques et diélectriques en hyperfréquences des matériaux élaborés au laboratoire sont présentées. Il sera ainsi possible de conclure sur l'efficacité des substitutions gadolinium et aluminium sur l'aimantation à saturation, ou bismuth sur la permittivité, par exemple.

Le dernier chapitre porte sur la réalisation en laboratoire de circulateurs microstrip à partir des matériaux étudiés dans les chapitres précédents. Les problèmes technologiques lors de l'assemblage ainsi que les paramètres S des circulateurs sont présentés.



Chapitre 1

Les ferrites et leurs applications hyperfréquences

Sommaire

1.1	Les ferrites	19
1.2	Circulateurs et isolateurs	20
1.2.1	Principe de fonctionnement d'un circulateur	21
1.2.2	Différentes technologies de circulateurs	22
1.2.2.1	Circulateurs en guide d'onde	22
1.2.2.2	Circulateurs triplaques	23
1.2.2.3	Circulateurs microstrip	24
1.2.3	Quelques performances de circulateurs commerciaux	24
1.3	Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC)	25
1.4	Généralités sur le YIG	27
1.4.1	Composition chimique et structure cristallographique	27
1.4.2	Propriétés magnétiques	31
1.4.2.1	Structures magnétiques	32
1.4.2.2	Aimantation à saturation en fonction de la température	36
1.4.2.3	Anisotropie magnéto-cristalline	38
1.4.2.4	Mécanismes d'aimantation et cycle d'hystérésis	39
1.4.2.5	Perméabilité magnétique	41
1.4.3	Propriétés diélectriques	42
1.4.3.1	Résistivité électrique	42
1.4.3.2	Permittivité	42
1.4.4	Fonctionnement en hyperfréquences	43
1.4.4.1	Résonance gyromagnétique	43

1.4.4.2	Aimantation à saturation et fonctionnement champ fort/champ faible	46
1.4.4.3	Pertes en hyperfréquences	47

Des ce premier chapitre sont présentées les généralités sur les ferrites et leurs applications en hyperfréquences. Les propriétés du YIG ainsi que son intérêt dans notre étude sont détaillés.

1.1 Les ferrites

Les ferrites, matériaux ferrimagnétiques à base d'oxyde de fer, peuvent être classés en deux catégories [LEB14], [FAN13] :

- Les ferrites durs : ces matériaux présentent un très fort champ d'anisotropie ($>100 \text{ kA.m}^{-1}$). De structure hexagonale, leurs propriétés sont très différentes selon l'axe d'orientation du matériau. Ils sont principalement utilisés pour la production d'aimants permanents bas coûts.
- Les ferrites doux : contrairement aux matériaux durs, ils présentent un faible champ d'anisotropie ($<10 \text{ kA.m}^{-1}$) et sont isotropes (structure cubique). Ces ferrites doux peuvent eux-mêmes être classés en plusieurs sous catégories : les ferrites spinelles et les ferrites grenats.

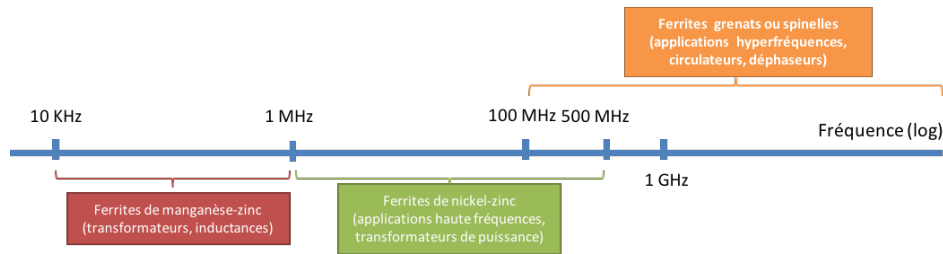


FIGURE 1-1 – Fréquences d'utilisation des différents ferrites doux

Le choix du matériau va dépendre de la fréquence d'utilisation (FIGURE 1-1). Chaque catégorie présente une plage de fréquence spécifique dans laquelle la perméabilité est stable et les pertes faibles.

D'après V. Harris [HAR12], les premières traces de l'existence de tels matériaux dans la littérature datent du VI^{ème} siècle. Mais il aura fallu attendre les années 40 pour que leur utilisation en électromagnétisme à des fréquences élevées soit découverte par Snoeck ([SNO36], [SNO46]).

Dans notre étude, nous nous focaliserons sur la famille des grenats. Ces matériaux isolants présentent de très faibles pertes magnétiques et diélectriques en hyperfréquences. Ils sont particulièrement adaptés à une utilisation dans des dispositifs non-réciproques hyperfréquences : les circulateurs/isolateurs, les déphaseurs, les switches ou les filtres.

Sur la FIGURE 1-2, les différents domaines d'utilisation de ces dispositifs adaptés à chaque fréquence sont présentés. Dans notre cas, nous nous intéresserons aux bandes S et X, pour des applications radar.

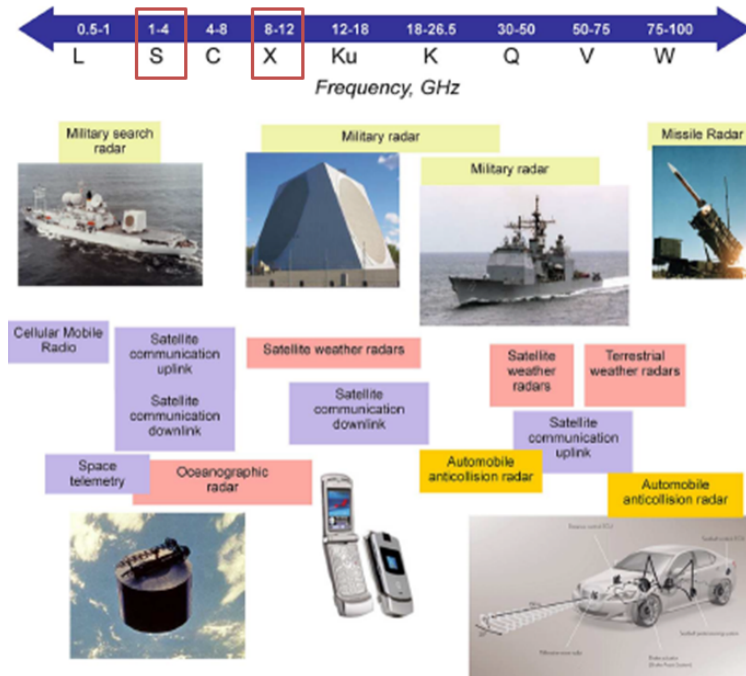


FIGURE 1-2 – Application en fréquence [HAR12]

1.2 Circulateurs et isolateurs

Dans les systèmes radar, dans le but d'avoir des transmission/réception simultanées, des duplexeurs sont utilisés. Ce sont des interrupteurs électroniques ou mécaniques. A haute fréquence, les commutations de ces appareils devraient être bien trop rapides. La solution la plus adaptée aux hautes fréquences de fonctionnement est donc l'utilisation d'un circulateur. Un schéma simplifié d'un module T/R est représenté sur la FIGURE 1-3 ([ADA02]).

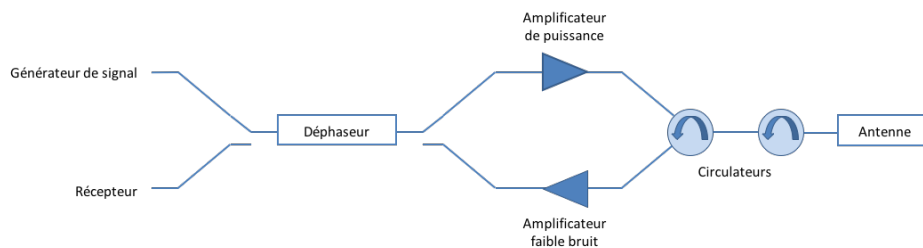


FIGURE 1-3 – Schéma simplifié d'un module T/R

Ces dispositifs sont aussi utilisés dans le but de protéger des sources des désadaptations d'impédance. Ils fonctionneront alors en mode isolateurs.

Que ce soient les isolateurs ou les circulateurs, le fonctionnement de ces dispositifs passifs non-réciproques est basé sur les propriétés gyromagnétiques des ferrites.

1.2.1 Principe de fonctionnement d'un circulateur

Un circulateur possède trois voies de circulation du signal. Ces voies forment un Y, les branches à 120° les unes des autres. La FIGURE 1-4 résume la circulation dans ce dispositif : le signal ira de la voie 1 à la 2 mais pas de la 2 à la 1, et ainsi de suite sur chacune des trois voies.

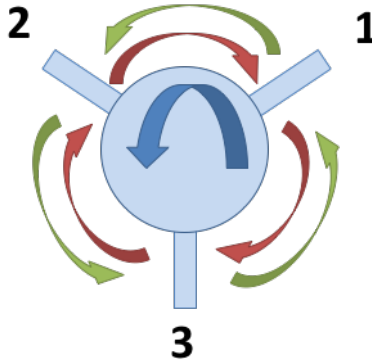


FIGURE 1-4 – Schéma de fonctionnement d'un circulateur

Ce type de dispositif peut être utilisé pour différentes fonctions :

- Aiguillage du système : transmission/réception simultanées ;
- Isolation inter-étage pour s'affranchir des problèmes d'adaptations d'impédance. Dans ce mode de fonctionnement "isolateur", une charge de 50Ω sur l'un des ports du circulateur absorbe l'énergie qui lui est transmise (FIGURE 1-5).

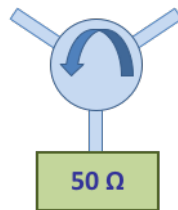


FIGURE 1-5 – Schéma de fonctionnement d'un isolateur

Les circulateurs sont caractérisés principalement par deux grandeurs : les pertes d'insertion et l'isolation. Pour caractériser ces grandeurs les paramètres S sont déterminés :

- S_{21} , S_{32} et S_{13} : les coefficients de transmission, ils permettent d'obtenir des informations sur les pertes d'insertion ;
- S_{12} , S_{23} et S_{31} : les coefficients d'isolation, ils renseignent sur la capacité ou non du dispositif à limiter la puissance dans le sens retour ;
- S_{11} , S_{22} et S_{33} : les coefficients de réflexion au niveau des ports.

La non-réciprocité des circulateurs est attribuée à la présence d'un ferrite aimanté. Sous l'effet d'un champ magnétique, la résonance gyromagnétique entraîne la circulation dans une direction définie. En fonction du matériau ferrite utilisé, les circulateurs pourront être adaptés à des utilisations dans différentes bandes de fréquences. Dans notre cas, nous nous attarderons sur des dispositifs fonctionnant en bande X (8 - 12 GHz) et en bande S (2 - 4 GHz) (FIGURE 1-6).

Les principaux éléments d'un circulateur sont présentés sur le schéma suivant :

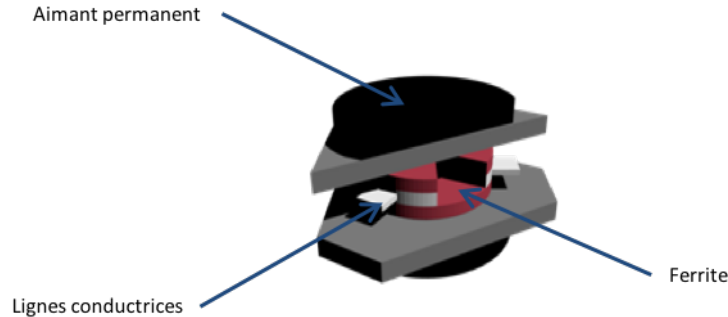


FIGURE 1-6 – Schéma détaillé d'un circulateur triplaque

L'aimant permanent est indispensable : le ferrite, et donc le circulateur, n'acquiert leurs propriétés de non-réciprocité que lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique. En effet, pour observer le phénomène de gyrorésonance, le ferrite doit être soumis à un champ magnétique statique extérieur. Le ferrite central est à l'origine de la non-réciprocité et les lignes conductrices permettent la transmission du signal. Ces lignes conductrices sont en or ou en argent, métaux à faible résistivité.

1.2.2 Différentes technologies de circulateurs

Il existe différentes technologies de circulateurs. Dans la suite de l'exposé, trois d'entre elles seront présentées : les technologies en guide d'onde, triplaque et microstrip. Ces circulateurs font partie de la famille des circulateurs à jonction (FIGURE 1-7) ([BOY11],[ZAH09]).

1.2.2.1 Circulateurs en guide d'onde

Ce circulateur de géométrie Y est composé de trois guides d'ondes espacés de 120° . Le ferrite se trouve au centre des trois branches. Cette technologie est présentée sur la FIGURE 1-8.

Différentes études ont été réalisées sur la taille et la forme du ferrite central, la configuration la plus simple est celle où le ferrite est de forme cylindrique et où sa hauteur est égale à la hauteur du guide d'onde.

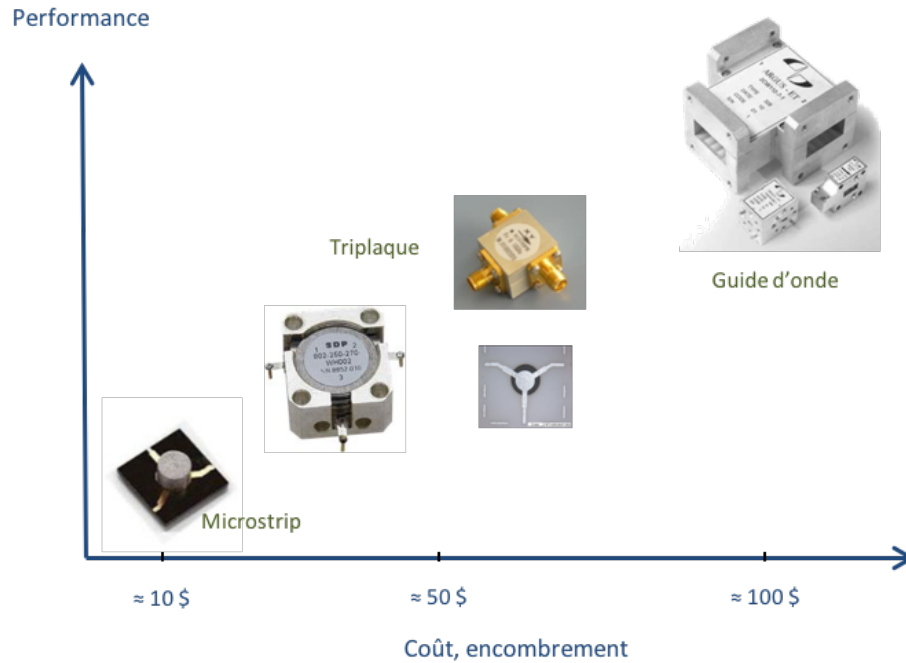


FIGURE 1-7 – Les différentes technologies de circulateurs

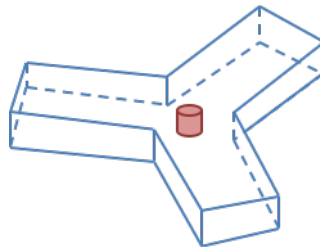


FIGURE 1-8 – Circulateur en guide d'onde

Les guides d'ondes ont des dimensions définies par la fréquence d'utilisation, ce qui peut compliquer leur utilisation : en bande S, par exemple, les dimensions intérieures d'un guide d'onde sont d'environ 7 par 3,5 cm.

Bien que présentant de très bonnes propriétés en fonctionnement, les tailles de ces dispositifs ainsi que leur coût limitent l'utilisation de tels circulateurs. D'autres technologies ont donc été développées.

1.2.2.2 Circulateurs triplaques

Ce type de circulateur est plus utilisé dans le cadre d'applications à bas niveau de puissance. Il possède une jonction Y placée entre deux disques de ferrite. Les plans extérieurs sont métallisés et jouent le rôle de plan de masse. Deux aimants sont placés de part et d'autre de la structure afin de polariser le ferrite (FIGURE 5-29).

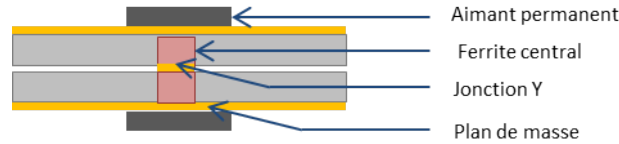


FIGURE 1-9 – Circulateur en technologie triplaque

Dans ses travaux, Bosma décrit, en 1962, le fonctionnement de ces circulateurs [BOS62]. Fay et Comstoc présentent, en 1965, une autre approche dans laquelle les plans de masse constitueraient une cavité résonante [FAY65].

Ces circulateurs sont beaucoup moins imposants que ceux en guide d'onde mais leurs propriétés sont légèrement moins bonnes. De plus, leur production est complexe. Nous verrons dans la partie suivante ce qui peut être envisagé pour simplifier la réalisation de tels dispositifs.

1.2.2.3 Circulateurs microstrip

Les circulateurs microstrip possèdent eux aussi une jonction Y. Celle-ci repose essentiellement sur un substrat en ferrite. La face arrière de cet assemblage est métallisée, c'est le plan de masse. Un aimant est placé sur le dessus (FIGURE 1-10).

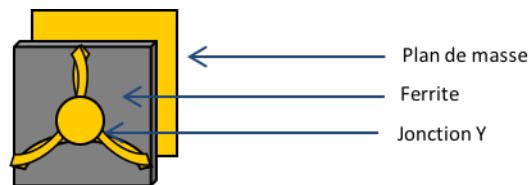


FIGURE 1-10 – Circulateur en technologie microstrip

Ce type de dispositif est le plus simple à réaliser et le moins coûteux mais il présente de moins bonnes performances en termes d'insertion et d'isolation. En effet, l'absence de symétrie du montage et le mauvais blindage de l'assemblage conduisent à des pertes plus importantes.

1.2.3 Quelques performances de circulateurs commerciaux

Ci-dessous, un extrait du catalogue de DORADO [DOR17] pour des circulateurs en guide d'onde et microstrip commerciaux (FIGURE 1-11 et FIGURE 1-12), fournisseurs qui propose des circulateurs au meilleur état de l'art commercial.

Les pertes d'insertion sont de 0,2 dB pour la technologie guide d'onde, sur des bandes de fréquences larges (jusqu'à 4 GHz). L'isolation est très bonne elle aussi, environ -20 dB. A noter aussi, la taille de ces circulateurs qui sont très imposants (par exemple, pour des fréquences de fonctionnement de 10,4 à 11,8 GHz, les dimensions sont 50 x 55 x 42,2 mm).

WAVEGUIDE ISOLATORS & CIRCULATORS WR-90, WR-75, WR-62, WR-51 (8.2 to 22GHz)											
FREQ. RANGE, (GHz)	MODEL NUMBER	BAND WIDTH (%)	INS. LOSS dB (MAX)	ISOLATION dB (MIN)	VSWR (MAX)	FORWARD POWER (W)	LOAD POWER (W)	DIMENSIONS (mm)			FLANGE
								W	L	H	
STANDARD WAVEGUIDE ISOLATORS, WR-90											
8.2-9.6	3IWN89-1	full	0.20	20	1.20	10	0.5, 2.0	31.75	69.85	41.40	UBR-100
8.5-9.6	3IWN90-1	full	0.20	22	1.18	10	0.5, 2.0	31.75	69.85	41.40	UBR-100
9.0-10.0	3IWN95-2	full	0.20	22	1.18	10	0.5, 2.0	31.75	69.85	41.40	UBR-100
10.4-11.0	4IWN11-1	full	0.20	22	1.18	10	0.5, 2.0	31.75	69.85	41.40	UBR-100
8.2-12.4	3IWN(xx)-1Y	10%	0.20	20	1.22	10	0.5, 2.0	31.75	69.85	41.40	UBR-100
8.5-10.5	3IWN(xx)-1B	8%	0.50	18	1.20	10	0.5	35.20	41.40	41.40	UBR-100
8.2-12.4	4IWY10-1**	full**	0.50	17	1.35	10	0.5	TBD	TBD	TBD	TBD
STANDARD WAVEGUIDE CIRCULATORS, WR-90											
8.2-9.6	3CWN89-2	full	0.20	20	1.20	10		60.00	50.50	41.00	UBR-100
9.0-10.0	3CWN95-2	full	0.20	22	1.18	10		50.00	55.00	42.20	UBR-100
9.5-10.0	4CWN10-2	full	0.20	22	1.18	10		50.00	55.00	42.20	UBR-100
10.4-11.8	4CWN11-1	full	0.25	20	1.20	10		50.00	55.00	42.20	UBR-100
8.2-12.4	3CWN(xx)-1Y	10%	0.20	20	1.20	10		50.00	55.00	42.20	UBR-100
8.2-12.4	3CWN(xx)-2Y	10%	0.20	20	1.20	10		60.00	50.50	41.00	UBR-100
8.2-12.4	4CWY10-1**	full**	0.50	17	1.35	5		TBD	TBD	TBD	TBD
STANDARD WAVEGUIDE ISOLATORS, WR-75											
10.5-11.5	4IWN11-3	full	0.20	20	1.22	10	0.5, 2.0	38.10	76.20	38.10	UBR-120
11.5-12.6	4IWN12-6	full	0.20	20	1.22	10	0.5, 2.0	38.10	76.20	38.10	UBR-120
12.75-13.5	4IWN13-1D	full	0.20	20	1.22	10	0.5, 2.0	38.10	76.20	38.10	UBR-120
13.0-14.5	4IWN14-1D	full	0.20	20	1.22	10	0.5, 2.0	38.10	76.20	38.10	UBR-120
10.0-15.0	4IWN(xx)-1X	7%	0.20	20	1.22	10	0.5, 2.0	38.10	76.20	38.10	UBR-120
10.0-15.0	4IWY13-1	full	0.50	18	1.35	5	0.5, 2.0	38.10	76.20	38.10	UBR-120
STANDARD WAVEGUIDE CIRCULATORS, WR-75											
10.5-11.5	4CWN11-3	full	0.25	20	1.22	10		44.45	44.45	38.10	UBR-120
11.5-12.6	4CWN12-1	full	0.25	20	1.22	10		44.45	44.45	38.10	UBR-120

FIGURE 1-11 – Caractéristiques de circulateurs et isolateurs en guide d’onde commerciaux

Si l’on compare cette technologie à la technologie microstrip, il est assez évident que les résultats seront moins bons, les ondes se déplaçant dans l’air dans le premier cas et dans un matériau présentant des pertes dans le second. Les valeurs de pertes d’insertion et d’isolation pour des circulateurs en guide d’onde sont bien meilleures que celle des circulateurs microstrip. Sur des bandes de fréquences plus réduites (environ 2 GHz), les pertes d’insertion sont comprises entre 0,5 et 0,6 dB et l’isolation peut être de l’ordre de -16 dB. Ces dispositifs sont beaucoup moins encombrants, pour des fréquences de fonctionnement de 10 à 12 GHz, les dimensions sont 7 x 6 x 4,5 mm, soit plus de 7 fois moins encombrant qu’un circulateur en guide d’onde.

Ces résultats sont à retenir car c’est à ces valeurs que l’on comparera les performances des circulateurs microstrip ou triplaques réalisés au laboratoire.

1.3 Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC)

Nos travaux de recherche sont motivés par la problématique d’intégration dans les dispositifs des éléments passifs comme les circulateurs. Différentes technologies ont été développées, comme par exemple : Microwave Monolithic Integrated Circuit (MMIC) pour la microélectronique hyperfréquences (réalisations des éléments par dépôts en couches minces de conducteurs ou de diélectriques ou la technologie Printed Circuit Board (PCB) basée sur l’utilisation d’un

**MICROSTRIP CIRCULATORS ON SUBSTRATE
(2.4 to 42.5GHz)**

FREQ. RANGE (GHz)	MODEL NUMBER	BAND WIDTH (%)	INS. LOSS db (MAX)	ISOLATION dB (MIN)	VSWR (MAX)	FORWARD POWER (W)	OPERATING TEMP. RANGE	OUTLINE #
2.40-2.80	3CMM26-3Y	full	0.5	20	1.22	5	-10° to +50° C	7.1
4.20-5.20	3CMM48-3	full	0.5	20	1.22	5	-10° to +50° C	7.3
5.20-5.80	3CMM55-3	full	0.5	20	1.22	5	-10° to +50° C	7.2
5.80-7.20	3CMM65-2	full	0.5	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.4
5.80-7.20	3CMM65-3	full	0.5	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.19
6.30-8.00	3CMM71-1	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.5
6.30-8.00	3CMM71-5	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.21
7.10-8.50	3CMM78-1	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.6
7.10-8.50	3CMM78-3	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.5
8.40-10.70	3CMM95-1	full	0.6	18	1.3	5	-30° to +65° C	7.7
8.50-10.50	3CMM95-2	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +65° C	7.7
9.50-10.50	4CMM10-2	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +65° C	7.7
10.00-12.00	4CMM11-3	full	0.6	20	1.25	5	-30° to +65° C	7.8
11.70-14.50	4CMM10-3Y	full	0.6	18	1.3	5	-30° to +70° C	7.9

FIGURE 1-12 – Caractéristiques de circulateurs et isolateurs microstrip commerciaux

substrat organique mono ou multi couche [DUG07]).

La technologie nous intéressant fait partie de la famille "Multilayer Ceramic Integrated Circuit", ou MCIC, séparée en trois groupes :

- Les High Temperature Cofired Ceramics (HTCC)
- Les Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC)
- Les MultiLayer Ceramics (MLC)

Ces technologies permettent une réduction des tailles en utilisant des techniques de coulage en bande et de sérigraphie. Des couches des différents matériaux sont empilées et par cofrittage les pièces sont obtenues en un seul traitement thermique (gain de coût et de temps).

C'est sur la technologie LTCC que nous nous attarderons. Ce procédé de fabrication est simple et industrialisable. Il présente l'avantage de nécessiter des basses températures de frittage, autour de 800 - 900 °C, permettant l'utilisation de conducteurs comme l'argent, métal à relativement faible coût. Les cofrittages sont généralement réalisés entre un diélectrique (mélange d'alumine et d'une phase vitreuse) et des métallisations en argent ou en or. Ces assemblages sont très utilisés pour la réalisation de circuits complexes pouvant supporter des températures élevées.

Bien que prometteuse, cette technologie possède des limites. Aux alumines sont généralement ajoutées des phases vitreuses afin de diminuer la température de frittage. Ces matériaux frittent alors entre 800 et 900 °C. Ils ne sont donc pas compatibles avec les matériaux ferrites qui frittent, lorsqu'ils ne sont pas optimisés, aux alentours de 1500 °C. Afin d'envisager un cofrittage avec des conducteurs argent ou même or, il est primordial de diminuer les

températures de frittage de nos matériaux. Il faut aussi que les bandes d'alumine et de ferrites soient compatibles. Pour éviter la délamination ou l'apparition de fissures, il est important que les propriétés de retrait lors du frittage et de comportement en température soient proches. Une grande partie de notre travail sera donc d'adapter les propriétés de ferrites grenats standards.

1.4 Généralités sur le YIG

1.4.1 Composition chimique et structure cristallographique

La formule chimique du grenat d'yttrium-fer, appelé YIG dans la suite, est la suivante : $Y_3Fe_5O_{12}$. Sa structure est semblable à celle du grenat $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, matériau non-magnétique présent dans la nature. Les propriétés magnétiques du grenat modifié, le YIG, ont été mises en évidence dans les travaux de Bertaud et Forrat en 1956 [BER56a].

Le YIG est de structure cubique face centrée avec trois sites cristallographiques particuliers : les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques [NOV71]. La structure dite "grenat" est présentée sur la FIGURE 1-13.

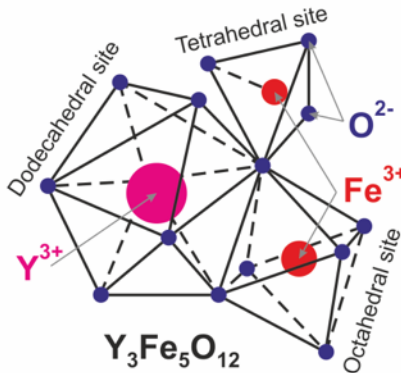
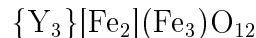


FIGURE 1-13 – Maille de grenat d'yttrium-fer et sites cristallographiques particuliers

Les ions O^{2-} forment la structure cubique face centrée et entraînent l'apparition des sites dodécaédriques, accueillant les ions Y^{3+} (coordination VIII) et des sites octaédriques et tétraédriques accueillant les ions Fe^{3+} (coordination IV et VI). La formule détaillée du YIG est [GIL58a] :



Avec :

- { } pour les sites dodécaédriques *c*
- [] pour les sites octaédriques *a*
- () pour les sites tétraédriques *d*

Ce cristal présente une très grande stabilité chimique due à sa symétrie (8 motifs élémentaires identiques). Cette grande stabilité du cristal est un atout primordial pour des applications hautes performances, elle limite l'apparition de défauts dans la maille.

Ce matériau a un paramètre de maille de 12,375 Å. Dans le but de l'amélioration de nos matériaux, diverses substitutions pourront être effectuées. Pour cela il est important de connaître l'espace disponible au niveau des différents sites cristallographiques particuliers afin de savoir quels ions seront utilisables. Les rayons des sphères pouvant prendre place dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques sans déstabiliser la structure sont donnés par les expressions suivantes :

$$r_t = \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} - 1\right) \cdot R_0 \quad (1.1)$$

$$r_o = (a\sqrt{2} - 1) \cdot R_0 \quad (1.2)$$

Avec :

- a le paramètre de maille
- R_0 le rayon ionique de l'oxygène (1,38 Å en coordinence IV et 1,40 Å en coordinence VI)
- r_t et r_o les rayons des sphères dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Dans la structure YIG, les distances entre les ions Fe^{3+} et O^{2-} sont les suivantes :

- Sites tétraédriques : 1,8810 Å
- Sites octaédriques : 2,0128 Å

L'insertion d'ions de rayons ioniques supérieurs est donc difficile et déstabilise la maille. Cette destabilisation entraîne des dégradations des propriétés magnétiques et diélectriques.

Pour les sites dodécaédriques, le calcul est bien plus compliqué, le motif n'étant pas régulier. Les distances entre les ions Y^{3+} et O^{2-} sont soit 2,3660 Å, soit 2,4173 Å. On se basera sur la plus courte distance pour avoir une idée de la taille maximale des ions à insérer dans ces sites particuliers sans déstabiliser la structure. Le rayon ionique de l'oxygène en coordinence VIII est 1,42 Å. On voit donc que la taille disponible en site c est assez réduite. Il sera donc difficile d'insérer de façon partielle des ions de rayons ioniques élevés.

Dans le TABLEAU 1.1 sont résumées les valeurs des rayons ioniques d'ions couramment utilisés comme substituants ainsi que leurs sites préférentiels d'occupation ([HEN72],[BOC73],[PAS96]).

Tous les sites cristallographiques sont occupés ce qui confère au grenat sa très grande stabilité. En effet, sur le motif répété 8 fois, 16 sites octaédriques et 24 sites tétraédriques sont occupés par des ions fer et 24 sites dodécaédriques sont occupés par des ions yttrium.

Site	Ions	Coordinnence	Rayon ionique (Å)
c	Y ³⁺	VIII	1,019
	Bi ³⁺	VIII	1,17
	Ca ²⁺	VIII	1,12
	Gd ³⁺	VIII	1,053
d	Fe ³⁺	IV	0,49
	V ⁵⁺	IV	0,355
	Al ³⁺	IV	0,39
a	Fe ³⁺	VI	0,65
	Zr ⁴⁺	VI	0,72

TABLEAU 1.1 – Sites préférentiels dans la maille grenat de certains ions et leurs rayons ioniques

Une fois la structure établie, il est très simple de calculer la masse volumique ρ :

$$\rho_{th} = \frac{n \cdot M}{N_a \cdot a^3} \quad (1.3)$$

Avec :

- n le nombre de motif par maille
- M la masse molaire
- N_A le nombre d'Avogadro
- a le paramètre de maille

La présence, ou non, d'ions dans l'un ou l'autre des sites cristallographiques va avoir un fort impact sur les propriétés des matériaux. Les ions iront dans des sites cristallographiques préférentiels. Les préférences des ions sont présentées dans l'article "Magnetic Interactions and Distribution of Ions in the Garnets" de Geller [GEL60]. Ces préférences dépendront principalement de la place disponible dans les sites cristallographiques particuliers et donc de la taille des ions dans des coordinences données (IV, VI et VIII dans notre cas) [GIL58a]. En réalisant diverses substitutions, par exemple, en remplaçant un ion Fe³⁺ magnétique par un ion non-magnétique dans un site tétraédrique, il va être possible de diminuer l'aimantation à saturation. En revanche si cet ion se positionne en site octaédrique, on observera une augmentation de l'aimantation à saturation. Les modifications des propriétés des grenats par des substitutions d'ions magnétiques par des ions non-magnétiques sont présentées dans l'article de Gilleo publié en 1960 [GIL60].

Il pourra cependant y avoir des exceptions. Par exemple pour l'ion Al³⁺ : cet ion se substitue

principalement en site tétraédrique du fait de sa petite taille. En revanche, Geller a montré en 1964, que plus le taux d'aluminium augmente plus les occupations des sites sont modifiées. La FIGURE 1-14 présente l'évolution de l'occupation des sites tétraédriques et octaédriques par l'ion Al^{3+} dans la structure grenat [GEL64c].

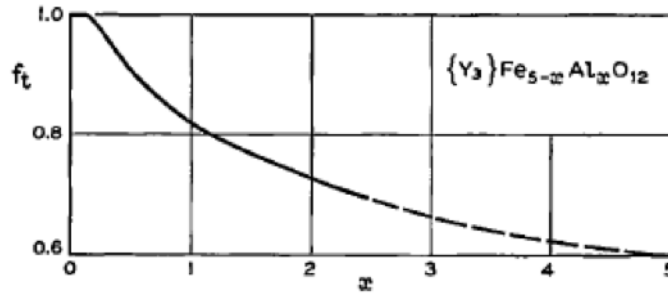


FIGURE 1-14 – Evolution de l'occupation du site tétraédrique par les ions aluminium en fonction du taux d'aluminium

L'analyse cristallographique des matériaux céramiques est réalisée grâce à la diffraction des rayons X. Cette méthode, décrite dans le paragraphe 2.2.7, permet de déterminer la phase cristalline du matériau. On pourra ainsi en déduire le paramètre de maille puis calculer la masse volumique.

Son utilisation permet aussi de déterminer l'insertion de nouveaux ions en substitution des ions Fe^{3+} ou Y^{3+} . En effet, comme transcrit dans le TABLEAU 1.1, les différents ions utilisés n'ont pas les mêmes rayons ioniques. Leur insertion dans la maille va donc provoquer des modifications du paramètre de maille que l'on pourra déterminer sur le diffractogramme [PAS85]. Le graphe suivant présente un exemple d'évolution du paramètre de maille en fonction de substitution partielle, ici de l'yttrium par le gadolinium (FIGURE 1-15). Ces données sont extraites d'une base de données contenant les fiches Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF). Elles sont calculées à partir des positions des pics sur les diffractogrammes en fonction de l'angle de diffraction 2θ , méthode qui sera présentée dans le paragraphe 2.2.7.

L'évolution du paramètre de maille de ces ferrites substitués par le gadolinium a aussi été présentée dans une publication de K. Praveena en 2014 [PRA14].

Si l'on remplace complètement l'yttrium par une autre terre rare dans le but d'adapter les matériaux, le paramètre de maille sera évidemment impacté. La variation linéaire du paramètre de maille en fonction du grenat de Terre Rare (TR), $[\text{TR}]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, est présentée sur la FIGURE 1-16 [ESC80].

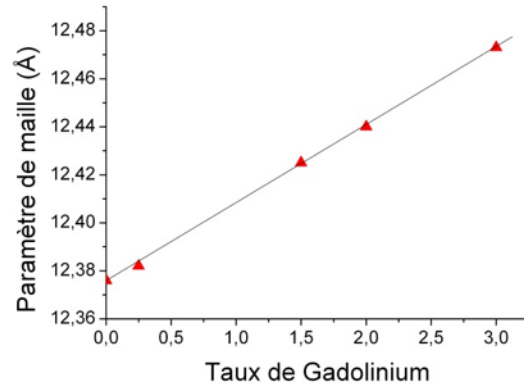


FIGURE 1-15 – Variation du paramètre de maille en fonction du taux de substitution en Gd^{3+}

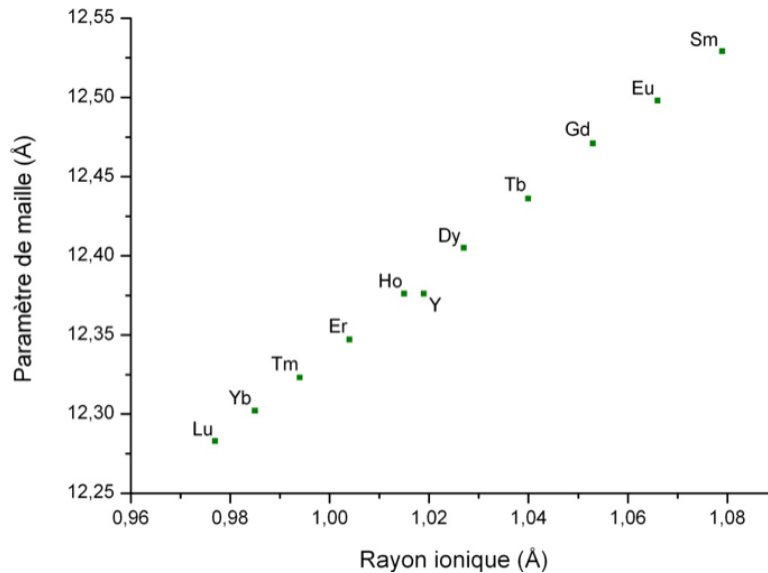


FIGURE 1-16 – Variation du paramètre de maille des grenats $[TR]_3Fe_5O_{12}$ en fonction du rayon ionique de la terre rare

1.4.2 Propriétés magnétiques

Avant de présenter les propriétés particulières de notre matériau grenat, une rapide présentation des différents types de magnétismes est nécessaire.

Les grands types de magnétismes sont les suivants :

- *Diamagnétisme* : les matériaux ne comportent pas de moments magnétiques lorsqu'ils ne sont pas soumis à un champ magnétique extérieur ;
- *Paramagnétisme* : les matériaux ne possèdent pas d'aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique extérieur. Les moments magnétiques sont orientés aléatoirement et se

compensent, l'aimantation globale est nulle. Contrairement aux matériaux diamagnétique, les matériaux paramagnétiques ont une susceptibilité magnétique positive ;

- *Ferromagnétisme* : les moments magnétiques interagissent de façon à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. En absence de champ extérieur, les moments forment des domaines magnétiques. Lors de l'application d'un champ magnétique, les domaines magnétiques s'alignent dans la direction du champ. Les matériaux ferromagnétiques peuvent être classés dans deux catégories : les matériaux doux (si l'aimantation s'aligne facilement sous l'effet du champ) et les matériaux durs (si les champs à appliquer pour aligner l'aimantation sont importants). Ces derniers sont souvent utilisés comme aimants permanents. Ces matériaux deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température appelée température de Curie ;
- *Antiferromagnétisme* : les matériaux sont composés en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. Ce phénomène est dû à l'interaction d'échange ;
- *Ferrimagnétisme* : les matériaux sont aussi composés de deux sous-réseaux. A la différence que dans ce type de magnétisme le moment total de chaque sous réseau est différent. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, ces matériaux adoptent un comportement paramagnétique une fois la température de Curie atteinte.

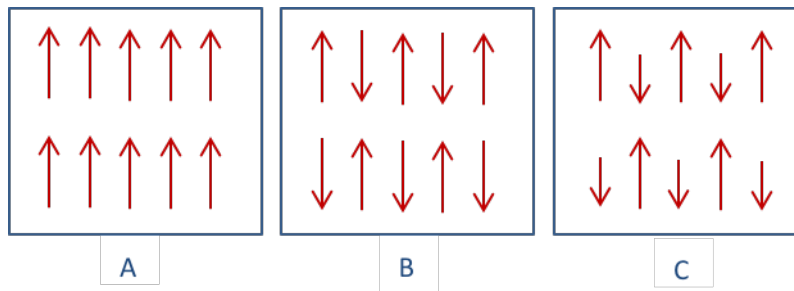


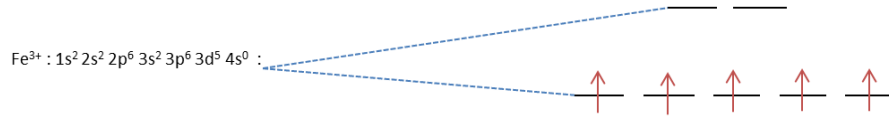
FIGURE 1-17 – Les différents types de magnétisme

A : ferromagnétisme - B : antiferromagnétisme - C : ferrimagnétisme

Une représentation schématique des différents magnétismes est exposée en FIGURE 1-17. Les grenats sur lesquels porte l'étude sont des matériaux ferrimagnétiques.

1.4.2.1 Structures magnétiques

Les sites tétraédriques, octaédriques et dodécaédriques de la structure grenat sont à l'origine de la présence de sous-réseaux magnétiques. Les cations métalliques présents dans les différents sites sont pour la plupart porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons célibataires, présentant chacun un moment magnétique d'un magnéton de Bohr μ_B , sur la couche 3d. En effet, la configuration électronique de l'ion Fe^{3+} , présentée en FIGURE 1-18, confirme la présence d'électrons célibataires sur la couche 3d.


 FIGURE 1-18 – Configuration électronique de l'ion Fe^{3+}

Les ions métalliques, dans la structure grenat, étant séparés par des atomes d'oxygène paramagnétiques, il ne pourra donc pas y avoir d'échanges directs entre les différents réseaux formés par les sites cristallographiques particuliers de la structure. On parle alors de superéchange, les ions métalliques interagissant au travers du réseau d'ions d'oxygène. Cette notion a été introduite dans la littérature pour la première fois en 1934 par Kramers [KRA34] puis confirmée en 1956 par diffraction des neutrons ([BER56b], [PRI57]). Pendant ce temps, Néel confirmait que le ferrimagnétisme avait pour origine cette interaction de superéchange [NEE48].

Les interactions ont donc lieu entre les ions magnétiques et les ions O^{2-} . L'ion Y^{3+} n'étant porteur d'aucun moment magnétique (pas d'électrons célibataires sur les orbitales d : $\text{Y} - [\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ et $\text{Y}^{3+} - [\text{Kr}] 4d^0 5s^0$), les interactions avec le sous-réseau formé par les sites dodécaédriques ne sont pas à prendre en compte.

L'ion O^{2-} a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6$. Ses orbitales 2p sont dirigées vers les ions métalliques Fe^{3+} à la couche 3d incomplète en sites tétraédriques et octaédriques. Tant que ces électrons en couche 2p restent couplés, il n'y a pas d'interactions avec les ions magnétiques. En revanche, les propriétés magnétiques apparaissent lorsqu'un électron de la couche p de l'oxygène passe sur les couches incomplètes de l'ion voisin. D'après la théorie de Néel sur le ferrimagnétisme, ce couplage est antiparallèle, on observe une énergie d'échange négative. Ces résultats ont par la suite été confirmés par des mesures de diffraction de neutrons sur des ferrites ([HAS53], [BAC53]).

Il faut aussi noter que l'intensité des interactions d'échange entre deux sous-réseaux dépend fortement des angles entre les groupes cation-anion-cation (TABLEAU 1.2). L'interaction maximale sera obtenue pour un angle proche de 180° , elle sera minimale pour un angle de 90° . Dans le cas du YIG, l'interaction entre les ions fer en site tétraédrique et octaédrique sera forte : l'angle est de l'ordre de 127° [OZG09]. En revanche, si on regarde l'interaction entre un cation en site dodécaédrique et un fer en site octaédrique, l'angle ne sera plus que de 100° , l'interaction sera donc plus faible [GIL80].

L'aimantation à saturation des matériaux découle directement de ces interactions. Cette aimantation à saturation à 0 K est la différence entre les aimantations des différents sous réseaux constituant la maille. Celle-ci dépend donc des éléments présents dans chaque site, de leurs configurations électroniques et donc de leurs moments magnétiques. Chaque électron célibataire apporte une contribution d'un magnéton de Bohr μ_B égal à $0,927 \cdot 10^{-23} \text{ A.m}^2$. Le

Sites occupés			Angle (°)
a	O ²⁻	d	126,6
c	O ²⁻	d	122
a	O ²⁻	d	102,8 / 104,7
a	O ²⁻	a	147,2
d	O ²⁻	d	74,6 / 86,6

TABEAU 1.2 – Angles d’interaction entre les ions Fe³⁺ ou Y³⁺ à travers les ions O²⁻

moment magnétique est égal à $n_B \cdot \mu_B$ avec n_B le nombre de magnétons de Bohr (FIGURE 1-19).

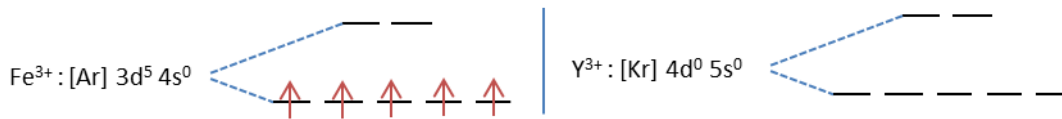


FIGURE 1-19 – Configurations électroniques des ions Fe³⁺ et Y³⁺

L’ion Fe³⁺ possède 5 électrons célibataires sur sa couche 3d, son moment magnétique sera donc de $5 \mu_B$ ([GIL58b], [GEL62]). L’ion Y³⁺ en site dodécaédrique ne possède pas d’électrons célibataires sur ses couches supérieures. L’aimantation du grenat d’yttrium-fer peut donc se résumer comme présenté sur la FIGURE 1-20.



FIGURE 1-20 – Représentation des sites d’occupation de Fe³⁺

En réalisant diverses substitutions dans les sites particuliers (FIGURE 1-21), on pourra donc jouer sur l’aimantation à saturation. Par exemple, en substituant du vanadium au fer en site tétraédrique :

En observant l’aimantation à saturation d’un grenat substitué par le vanadium en fonction du taux de substitution, on retrouve bien cette tendance à la diminution [NIC80].

On peut donc penser qu’utiliser du zirconium à la place du fer en site octaédrique aura l’effet inverse du vanadium (FIGURE 1-22).

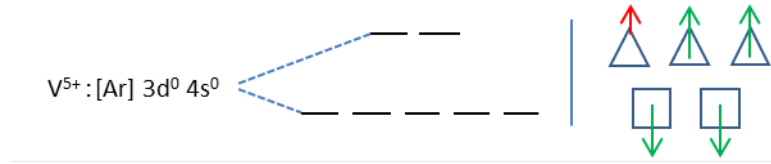


FIGURE 1-21 – Configuration électronique de l'ion V^{5+} et effet sur l'aimantation de sa substitution au Fe^{3+} dans les sites tétraédriques

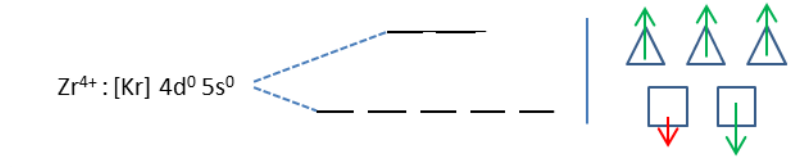


FIGURE 1-22 – Configuration électronique de l'ion Zr^{4+} et effet sur l'aimantation de sa substitution au Fe^{3+} dans les sites octaédriques

En revanche, en observant la courbe ci-dessous (FIGURE 1-23) [NIC80], on se rend compte que, dans un premier temps, l'aimantation à saturation augmente comme attendu. En revanche, elle diminue à partir d'un taux d'environ 0,3 - 0,4. Cette diminution est due à des effets présentés plus loin dans le manuscrit (paragraphe 3.3.5).

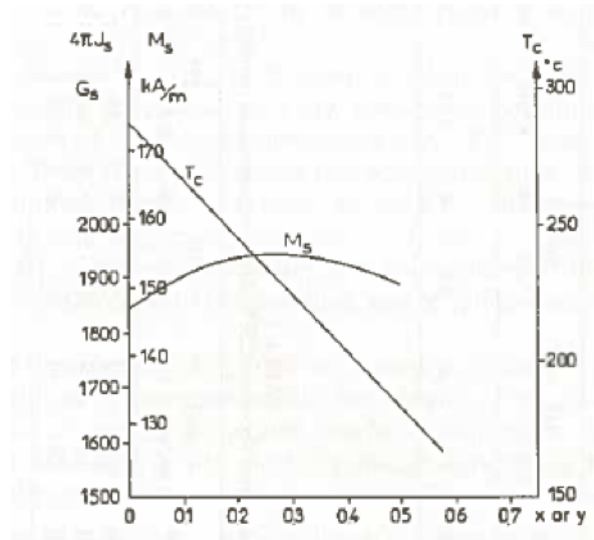


FIGURE 1-23 – Profil de variation de la température de Curie et de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'aluminium [NIC80]

Un ion possédant un moment magnétique pourra être introduit à la place de l'yttrium. Les ions en site dodécaédrique auront donc un rôle à jouer dans le couplage et l'aimantation sera fortement impactée. En effet, on voit que l'ion Gd^{3+} a 7 électrons non-appariés sur sa couche électronique 4f.

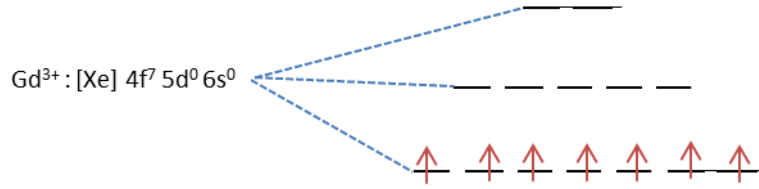


FIGURE 1-24 – Configuration électronique de l'ion Gd^{3+}

A partir de ces informations, les valeurs théoriques de l'aimantation à saturation M_S pourront être calculées. Un écart avec les valeurs expérimentales est constaté, l'alignement des deux sous-réseaux n'étant pas totalement antiparallèle en réalité. De plus, comme on l'a vu avec le zirconium, des phénomènes parasites peuvent venir perturber l'estimation logique du nombre de magnéton de Bohr.

La formule suivante permet de déduire l'aimantation à saturation à 0 K en fonction du nombre de magnéton de Bohr :

$$M_S = \frac{8 \cdot n_B \cdot \mu_B}{a^3} = \frac{n_B \cdot \mu_B \cdot \rho N_A}{M} \quad (1.4)$$

Avec :

- M_S l'aimantation à saturation
- a le paramètre de maille (m)
- μ_B le magnéton de Bohr
- ρ la masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)
- M la masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)
- N_A le nombre d'Avogadro

L'aimantation à saturation dépend fortement de la température, les valeurs calculées grâce à la méthode ci-dessus sont valables à 0 K. Grâce aux éléments présentés dans le paragraphe ci-dessus, il sera possible de prédire l'impact de substitutions sur l'aimantation à saturation. La connaissance et le contrôle de cette grandeur est en effet indispensable pour le fonctionnement de dispositifs hyperfréquences comme les circulateurs.

1.4.2.2 Aimantation à saturation en fonction de la température

Il est aussi très intéressant de s'intéresser à la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température. La notion de température de Curie est introduite dans ce paragraphe.

Pour la plupart des ferrites, on observe un maximum d'aimantation à 0 K. La variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température va ensuite dépendre des variations de moments dans chacun des sous-réseaux.

Le comportement d'un grenat d'yttrium-fer classique, substitué par le vanadium ou par le bismuth par exemple, est assez simple : l'aimantation, maximale à 0 K, diminue jusqu'à s'annuler à une température T_C appelée température de Curie. En effet, en raison de l'agitation thermique, les moments magnétiques de chaque ion sont soumis à des fluctuations tendant à les désaligner. Après le point de Curie, le ferrite a un comportement paramagnétique. Pour le YIG, cette température se situe aux alentours de 280 °C (FIGURE 1-25).

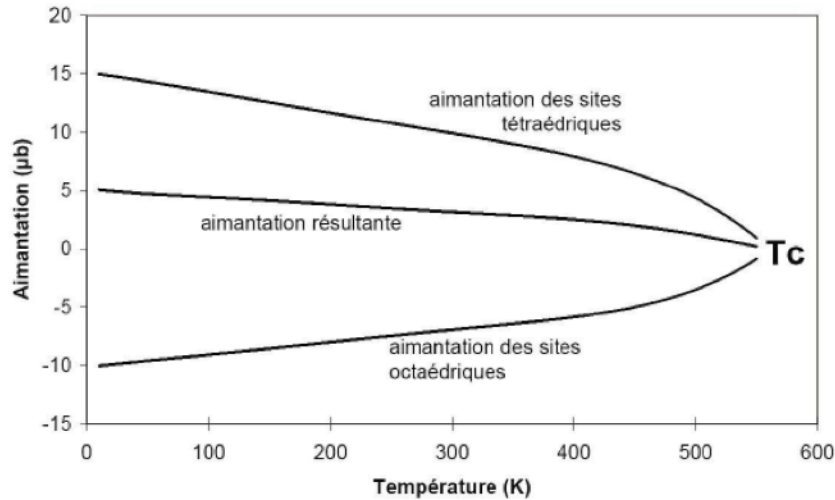


FIGURE 1-25 – Aimantation d'un matériau ferrimagnétique en fonction de la température

L'insertion de certains ions dans la maille pourra modifier cette température de Curie. L'utilisation d'aluminium à la place du fer en site tétraédrique entraîne une importante diminution de T_C [NIC80] : pour un taux de 0,2 en aluminium, la température de Curie est de 250 °C. Elle diminue jusqu'à 200 °C lorsque que le taux passe à environ 0,4.

Pour des matériaux substitués en site dodécaédrique par des terres rares, un phénomène tout à fait particulier est mis en évidence en 1958 par Pauthenet se produit [PAU58a] : on observe tout d'abord une décroissance de l'aimantation à saturation jusqu'à un minimum entre 0 et 300 K, puis M_S augmente pour s'annuler à la température de Curie. Le comportement de grenat de formule $[TR]_3Fe_5O_{12}$ avec TR pour terre rare est présenté dans sur la FIGURE 1-26. Dans les grenats de terre rare, différentes interactions de superéchange ont lieu : entre les sites a et d mais aussi entre les sites d et c. En effet, les ions Y^{3+} sont remplacés par des ions magnétiques, les sites dodécaédriques seront donc à prendre en compte dans les différentes interactions. A basse température, les interactions d/c impliquant les terres rares vont dominer. Mais les moments magnétiques de ces ions sont très rapidement perturbés par l'agitation thermique. Ce sont ensuite les interactions a/d qui prennent le dessus et on retrouve, après le point de compensation, un comportement classique : l'aimantation à saturation diminue jusqu'à atteindre un état paramagnétique au-dessus du point de Curie. Le point de compensation correspond à la température à laquelle les sous-réseaux se compensent.

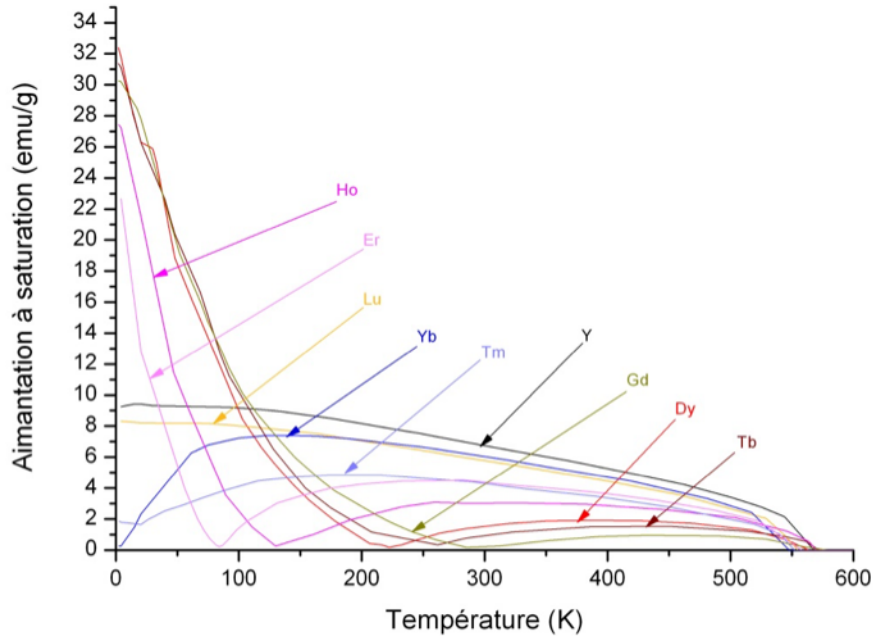


FIGURE 1-26 – Variation de l'aimantation à saturation de grenat de terre rare en fonction de la température [PAU58b]

A cette température, l'aimantation à saturation s'annule en théorie.

1.4.2.3 Anisotropie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline vient de l'interaction des spins avec le moment orbital par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Les orbitales étant elles-mêmes liées aux axes cristallographiques par les champs électrostatiques et les intégrales de recouvrement, les moments atomiques seront orientés selon un axe appelé "axe de facile aimantation". Pour assurer une certaine stabilité, l'énergie magnétique est minimisée : l'aimantation s'oriente en suivant ses axes de facile aimantation.

L'énergie nécessaire pour écarter l'aimantation de cette direction préférentielle est donnée par la formule suivante :

$$E_k = K_1(\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \cdot \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2) \quad (1.5)$$

Avec :

- K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie magnéto-cristallines
- α_1 , α_2 et α_3 les cosinus directeurs des 3 axes du système cubique (100, 010 et 001)

Dans le cas de nos matériaux, K_2 est très largement négligeable devant K_1 . C'est donc les valeurs de K_1 qu'il va falloir prendre en compte. En effet, pour une utilisation haute fréquence,

la minimisation de K_1 permet de réduire les pertes. Différentes substitutions permettent de jouer sur la valeur de cette constante d'anisotropie [HAN71]. L'indium, par exemple, entraîne une importante diminution de K_1 pour des taux peu élevés [WIN72] (FIGURE 1-27).

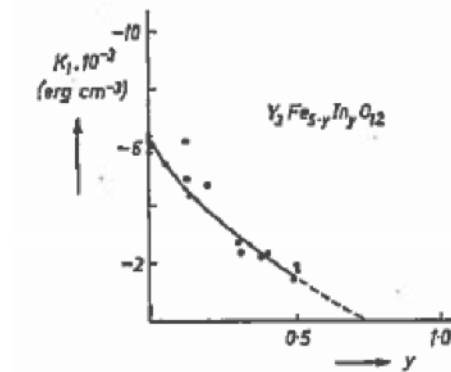


FIGURE 1-27 – Variation de l'anisotropie magnétocristalline en fonction du taux d'indium [WIN72]

La variation en fonction de la température de la constante magnétocristalline, et donc de l'énergie magnétocristalline, est semblable à celle de l'aimantation à saturation : elle diminue jusqu'à s'annuler à la température de Curie.

1.4.2.4 Mécanismes d'aimantation et cycle d'hystérésis

Afin de minimiser l'énergie magnétostatique et en prenant en compte l'énergie magnétocristalline, un matériau non-aimanté va se diviser en un grand nombre de domaines appelés domaine de Weiss. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch. Les différents domaines sont tous orientés dans des directions différentes mais de façon à ce que l'aimantation résultante du matériau soit nulle lorsque celui-ci n'est soumis à aucun champ magnétique [BRU14].

Trois principaux mécanismes sont mis en jeu lors du processus d'aimantation. Tout d'abord, celui des déplacements de parois de Bloch. C'est le phénomène initial du processus d'aimantation, le déplacement des parois entraîne une augmentation de l'énergie totale du système. Cette première étape, à bas champ, est réversible et le système retourne à l'état initial lorsque le champ extérieur est coupé. Le second phénomène est le déplacement non-réversible des parois de Bloch. Lorsque le champ statique appliqué est annulé, les domaines restent figés dans leurs nouvelles positions. On observe alors l'apparition d'un champ rémanent. Le troisième et dernier phénomène est le phénomène de rotation des moments à l'intérieur des domaines de Weiss pour s'aligner avec le champ magnétique extérieur. Les différents mécanismes sont décrits sur la FIGURE 1-28.

Le cycle d'hystérésis d'aimantation permet de comprendre le phénomène d'aimantation. Lorsque le matériau est plongé dans un champ magnétique, les trois mécanismes décrits

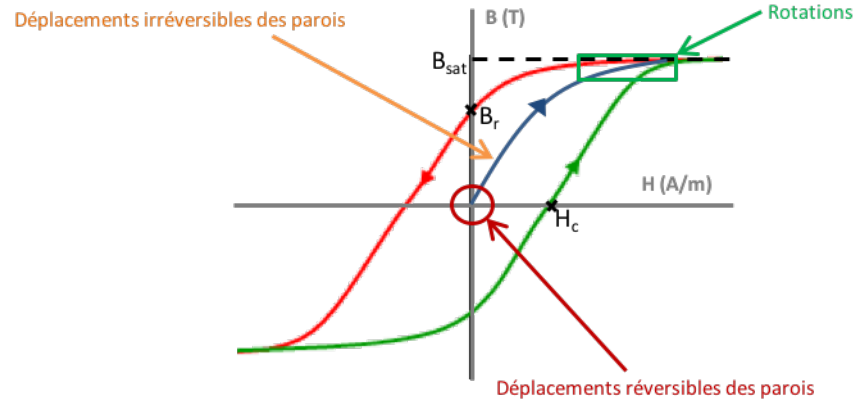


FIGURE 1-28 – Cycle d’hystérésis et mécanismes d’aimantation

ci-dessus ont lieu et décrivent la courbe de première aimantation. L’induction atteint sa valeur à saturation B_{sat} . Ensuite, lorsque le champ extérieur diminue puis s’annule, le matériau entre dans un état rémanent caractérisé par B_r . Pour annuler B_r , il faudra appliquer un champ magnétique opposé et ainsi de suite. Il existe une valeur pour laquelle l’aimantation est nulle : H_c , le champ coercitif.

C’est ce champ coercitif qui permet de différencier les ferrites doux et durs. Les ferrites doux, comme les grenats, possèdent un faible champ coercitif, aux alentours de 10 A.m^{-1} , ils seront facilement aimantés. Au contraire, les ferrites durs ont un champ coercitif pouvant atteindre plusieurs centaines de kA.m^{-1} . Les ferrites durs ont aussi l’avantage de posséder des fortes inductions rémanentes ce qui permet de les utiliser comme aimant permanent. Ces comportements sont illustrés sur la FIGURE 1-29.

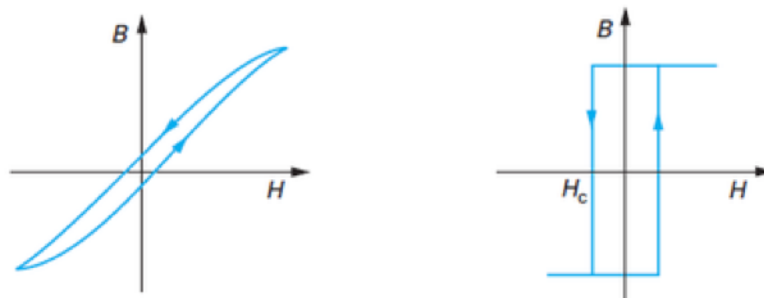


FIGURE 1-29 – Cycles d’hystérésis de : matériaux doux (à gauche) et matériaux durs (à droite)

1.4.2.5 Perméabilité magnétique

La perméabilité magnétique μ d'un matériau est définie comme le rapport entre l'induction magnétique B et le champ magnétique H :

$$B = \mu \cdot H \quad (1.6)$$

Avec : μ la perméabilité en $H.m^{-1}$ ($\mu = \mu_r \cdot \mu_0$ avec μ_0 la perméabilité du vide $4\pi \cdot 10^{-7} H.m^{-1}$)

La perméabilité initiale est le rapport entre l'induction magnétique B et le champ magnétique H à champ faible. Elle est définie par la pente à l'origine de la fonction $B = f(H)$ sur la courbe de première aimantation. Comme vu précédemment, cette partie de la courbe est définie par l'existence de phénomènes réversibles. La perméabilité initiale intervient dans les applications à bas niveau de puissance (FIGURE 1-30).

La perméabilité initiale complexe permet de décrire le comportement de la perméabilité initiale en fonction de la fréquence :

$$\mu^*(f) = \mu'(f) - j\mu''(f) \quad (1.7)$$

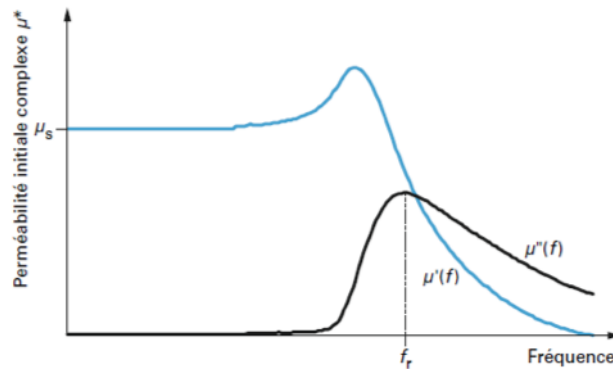


FIGURE 1-30 – Profils de variation en fonction de la fréquence des parties réelles et imaginaires de la perméabilité [LEB14]

La partie réelle μ' représente la partie réactive, la partie imaginaire μ'' représente la partie dissipative. C'est cette partie imaginaire qui décrit les pertes magnétiques. Ces pertes apparaissent quand μ' commence à varier et sont maximales à la fréquence de résonance f_r . Il sera donc important de minimiser cette valeur aux fréquences proches de la fréquence d'utilisation. μ_s représente la perméabilité statique : c'est la valeur de la perméabilité complexe réelle à très basse fréquence.

La perméabilité initiale complexe est engendrée par deux principaux phénomènes : les déplacements réversibles des parois des domaines magnétiques et la précession gyromagnétique. En dessous de 20 MHz, les déplacements des parois sont majoritaires, au-dessus, la précession

gyromagnétique domine. Ces phénomènes dépendent de plusieurs facteurs : de l'aimantation à saturation, de l'anisotropie magnétique et des caractéristiques structurales des matériaux (taille des grains et porosité).

1.4.3 Propriétés diélectriques

Les ferrites sont principalement utilisés pour leurs propriétés magnétiques. Mais leurs propriétés diélectriques sont également importantes. Ce sont de très bons isolants, ce qui en fait des matériaux de choix pour une utilisation en hyperfréquence. C'est pourquoi il est essentiel d'étudier leur résistivité ainsi que leur permittivité.

1.4.3.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique d'un matériau est fortement liée à sa composition chimique, la présence d'ions Fe^{2+} par exemple mais aussi l'existence de défauts comme des écarts par rapport à la stœchiométrie. Pour des ferrites fonctionnant en hyperfréquence, on va chercher à utiliser des matériaux de résistivités électriques les plus élevées possible.

Les ferrites de type grenat possèdent une très forte résistivité électrique ($\rho \approx 1010 \Omega.m$). Cette forte résistivité est due à l'absence d'ions Fe^{2+} dans leur structure. En effet, dans les ferrites spinelles de manganèse-zinc, la résistivité est plutôt faible ($\rho \approx 1 \Omega.m$) : ceci est attribué à la présence des ions Fe^{2+} en site octaédrique (les électrons vont effectuer des sauts entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}).

1.4.3.2 Permittivité

La permittivité d'un matériau est définie par la formule suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \tag{1.8}$$

Avec :

- ε_0 la permittivité du vide ($\frac{e^2}{\mu_0} \approx \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} F.m^{-1}$)
- ε_r la permittivité relative du matériau

Comme la perméabilité, la permittivité diélectrique s'écrit sous forme complexe en fonction de la fréquence :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - j\varepsilon''(f) \tag{1.9}$$

Grâce à cette écriture complexe, on peut déduire l'expression de la tangente des pertes diélectriques $tg\delta$. Comme pour la perméabilité, les pertes sont représentées dans cette expression

par la partie complexe de la permittivité ε'' :

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.10)$$

A l'image de la résistivité électrique, la permittivité est fortement liée à la composition du matériau ainsi qu'au respect de la stœchiométrie. Pour le YIG, la permittivité est de 15. Il est possible, comme pour de nombreux paramètres, de réaliser des substitutions dans les différents sites cristallographiques du YIG pour adapter sa permittivité.

1.4.4 Fonctionnement en hyperfréquences

Les matériaux étudiés au cours de cette thèse sont adaptés pour une utilisation en hyperfréquence : ils présentent de faibles pertes magnétiques et diélectriques pour des fréquences de fonctionnement élevées. Ces grenats seront insérés dans des circulateurs ou isolateurs hyperfréquences bande X ou bande S. Dans cette partie, le fonctionnement de ces matériaux en hyperfréquences est exposé.

1.4.4.1 Résonance gyromagnétique

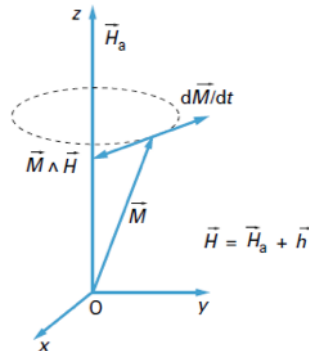


FIGURE 1-31 – Phénomène de gyrotropie

La principale caractéristique des grenats étudiés est leur résonance gyromagnétique (FIGURE 1-31). Ce phénomène de gyromagnétisme est à l'origine de la non-réciprocité indispensable au fonctionnement des circulateurs et isolateurs.

Tout d'abord, nous allons décrire le phénomène de gyrorésonance. Notre matériau est soumis à un champ magnétique statique H dirigé selon Oz et saturé. A l'intérieur du matériau règne un champ interne décrit par H et N_z le coefficient du champ démagnétisant selon l'axe Oz :

$$H_{int} = H - N_z M_S \quad (1.11)$$

Ce matériau est ensuite soumis à un champ hyperfréquence h de pulsation ω , perpendiculaire au champ statique H , dans le plan Oxy. Un champ hyperfréquence, H_{int} , apparait alors dans le matériau et son aimantation M est écartée de l'axe Oz. Le vecteur aimantation est donc modifié et devient :

$$\vec{M} = \chi_{int}(\vec{H}_{int} + \vec{h}_{int}) \quad (1.12)$$

Avec χ_{int} la susceptibilité magnétique du matériau.

En réalisant une analogie avec la mécanique et son théorème du moment cinétique, on obtient :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\mu_0(\vec{M}) \wedge (\vec{H}_{int} + \vec{h}_{int}) \quad (1.13)$$

γ est le rapport gyromagnétique : le rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique. Il est égal à $3,5 \cdot 10^5 \text{ m.A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

La résolution des deux équations (1.12) et (1.13) ci-dessus donne, après élimination des composantes indépendantes du temps :

$$M_x = \chi_{xx} \cdot h_x + \chi_{xy} \cdot h_y \quad (1.14)$$

$$M_y = \chi_y \cdot h_x + \chi_{yy} \cdot h_y \quad (1.15)$$

Ecrite sous forme matricielle, l'expression devient : $[M] = [\chi] \cdot [h]$ avec $[\chi]$ le tenseur de Polder. La matrice $[M]$ est ensuite diagonalisée dans un espace propre :

$$M_+ = \chi_+ \cdot h_+ \quad (1.16)$$

$$M_- = \chi_- \cdot h_- \quad (1.17)$$

Pour un milieu dissipatif, χ_+ et χ_- sont complexes :

$$\chi_+ = \chi'_+ - j\chi''_{++} \quad (1.18)$$

$$\chi_- = \chi'_- - j\chi''_{--} \quad (1.19)$$

$$\gamma_{\pm} = 1 + \chi_{\pm} \quad (1.20)$$

La perméabilité complexe est obtenue simplement en écrivant :

$$\mu_{\pm} = 1 + \chi_{\pm} \quad (1.21)$$

Les variations des parties réelle et imaginaire de la perméabilité complexe en fonction du champ statique appliqué et de la fréquence sont présentées sur la FIGURE 1-32. Dans le cas d'une polarisation circulaire négative, $\mu'_- \approx 1$ et $\mu''_- \approx 0$. Il va être possible de trouver des valeurs de champ statique pour lesquelles μ'_+ et μ'_- seront suffisamment différents et μ''_+ et μ''_- très faibles. Les perméabilités + et - conduisent à des longueurs d'onde + et - différentes ce qui rend possible la recombinaison de certains modes électromagnétiques dans des zones inhabituelles. C'est cette propriété qui est à l'origine de la non-réciprocité dans les dispositifs tels que les circulateurs.

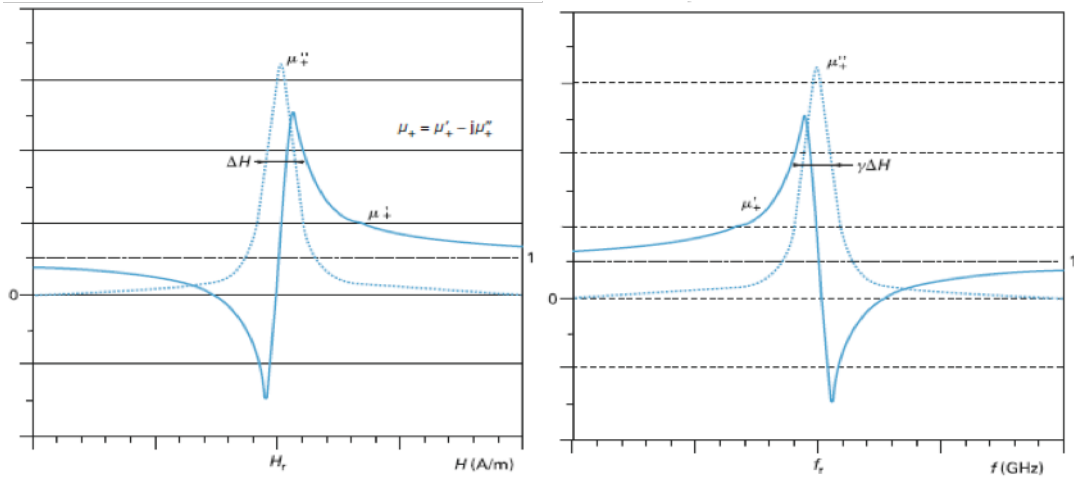


FIGURE 1-32 – Variations des parties réelle et imaginaire de la perméabilité : en fonction du champ (à gauche) et de la fréquence (à droite)

La variation de la perméabilité complexe en fonction du champ est décrite par une lorentzienne :

$$\mu'_+(H) = 1 + M_S \frac{H - H_r}{(H - H_r)^2 + \frac{\Delta H^2}{4}} \quad (1.22)$$

$$\mu''_+(H) = M_S \frac{\frac{\Delta H}{2}}{(H - H_r)^2 + \frac{\Delta H^2}{4}} \quad (1.23)$$

Pour la variation en fonction de la fréquence, le comportement est très semblable. Seulement la variation de μ'_+ est inversée : la perméabilité complexe réelle augmente avant de diminuer :

$$\mu'_+(f) = 1 + M_S \frac{H_r - \frac{f}{\gamma}}{(H_r - \frac{f}{\gamma})^2 + \frac{\Delta H^2}{4}} \quad (1.24)$$

$$\mu''_+(f) = M_S \frac{\frac{\Delta H}{2}}{(H_r - \frac{f}{\gamma})^2 + \frac{\Delta H^2}{4}} \quad (1.25)$$

ΔH représente la largeur à mi-hauteur de $\mu''_+(H)$ ou $\mu''_-(H)$. H_r est le champ de résonance

donné par la formule de Kittel [KIT72] :

$$\omega = 2\pi f = \gamma\mu_0 = \sqrt{(H_r - (N_x - N_z)M_S)(H_r - (N_z - N_y)M_S)} \quad (1.26)$$

Avec N_x , N_y et N_z les facteurs démagnétisants.

Dans le cas d'une sphère $N_x = N_y = N_z$ et donc $\omega = \gamma\mu_0 H_r$. Pour un disque, comme le ferrite utilisé dans les $\omega = \gamma\mu_0 [H_r - (N_{//} - N_z)M_S]$.

1.4.4.2 Aimantation à saturation et fonctionnement champ fort/champ faible

Plus tôt dans l'exposé 1.4.2.1, l'aimantation à saturation a été présentée (paragraphe 1.4.2.1). Nous allons maintenant discuter de son importance lors d'une utilisation des ferrites en hyperfréquences. La valeur de M_S joue un rôle primordial dans la réalisation des dispositifs hyperfréquences tels que les circulateurs et les isolateurs. Il faudra trouver une aimantation à saturation permettant l'utilisation du matériau en dehors de sa zone de résonance, zone où les pertes sont très importantes, tout en restant suffisamment proche pour avoir des valeurs de μ'_+ et μ'_- différentes. Les pertes les plus importantes se situent sur la plage de fréquence allant de $\frac{\gamma}{2\pi}\mu_0 H_a$ à $\frac{\gamma}{2\pi}\mu_0 M_S$. Il faudra donc ajuster la valeur de M_S en fonction de la fréquence d'utilisation.

On peut distinguer deux modes de fonctionnement dépendant du champ appliqué, l'un avant la résonance, l'autre après. Ces fonctionnements sont appelés fonctionnements "champ faible" ou "champ fort". Le schéma ci-dessous permet de se représenter ces fonctionnements (FIGURE 1-33) :

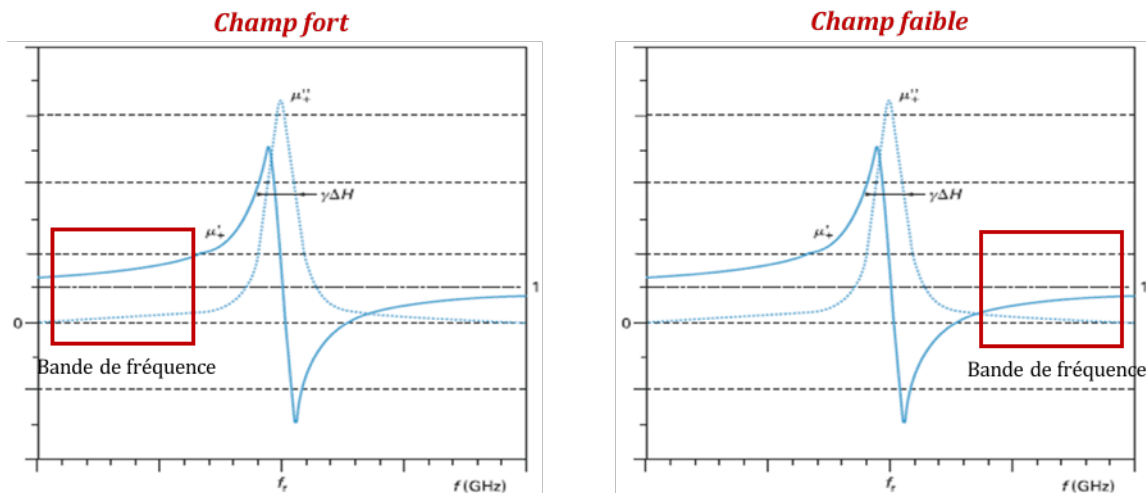


FIGURE 1-33 – Fonctionnement champ fort/champ faible

Par exemple, pour un fonctionnement en bande X, entre 8 et 12 GHz :

– Fonctionnement champ fort : $\frac{\gamma}{2\pi\mu_0} H_a > 12$ mène à $H_a > 4300$ Oe

– Fonctionnement champ faible : $\frac{\gamma}{2\pi\mu_0}H_a < 8$ mène à $H_a < 2800$ Oe

Pour être sûr de se situer en dehors de la résonance, on prendra comme valeur de l'aimantation environ 75% de la fréquence minimale soit environ 2140 Hz.

Chacun de ces fonctionnements présente des avantages mais aussi des inconvénients. Le choix du fonctionnement dépendra donc de l'utilisation du dispositif. En fonctionnement champ fort, le matériau est totalement saturé, on aura moins de pertes et une meilleure tenue en puissance. En revanche, pour des bandes de fréquences élevées, comme la bande X, le champ magnétique pour avoir une résonance au-delà de 12 GHz est assez important et donc difficile à atteindre avec des aimants. Pour un fonctionnement champ faible, l'aimant sera plus petit mais le matériau moins bien polarisé. Il présentera donc plus de pertes.

1.4.4.3 Pertes en hyperfréquences

Lors de la réalisation de dispositifs hyperfréquences à base de ferrite, il est indispensable de maîtriser les pertes d'insertion. Ces pertes sont directement liées aux propriétés du matériau et ont deux origines : magnétiques et diélectriques [NIC74].

Pertes magnétiques

Dans un premier temps, les différentes pertes d'origine magnétique seront présentées. Il en existe trois sortes, deux pour caractériser le comportement du matériau à bas niveau de fréquence, proche ou loin de la résonance et la troisième pour ses caractéristiques à forte puissance.

A basse fréquence, comme nous l'avons vu précédemment, les pertes sont dues à la partie imaginaire de la perméabilité complexe μ'' .

Pertes hyperfréquences à bas niveau de puissance près de la résonance

La largeur de raie de la résonance gyromagnétique ΔH est un facteur fondamental à déterminer pour une utilisation près de la résonance. Elle va permettre de mettre en évidence des défauts dans le matériau. ΔH est en effet directement lié aux imperfections du matériau comme la porosité ou les impuretés ainsi qu'à l'anisotropie magnétocristalline.

Cette largeur est reliée à la porosité, à l'anisotropie magnétocristalline, à l'aimantation à saturation et aux pertes magnétiques effectives (voir paragraphe suivant) par la formule :

$$\Delta H = \Delta H_{eff} + 1,5pM_S + \frac{2,7K_1}{\mu_0^2 M_S^3} \quad (1.27)$$

Avec :

– M_S l'aimantation à saturation

- p la porosité
- K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline
- μ_0 la perméabilité du vide

Pertes hyperfréquences à bas niveau de puissance loin de la gyrorésonance

Pour des fonctionnements assez éloignés de la résonance, la valeur de ΔH donne des résultats pouvant être faussés. C'est pourquoi une nouvelle grandeur a été introduite, la largeur de raie effective ou intrinsèque ΔH_{eff} . C'est cette valeur qui va définir les pertes magnétiques, plus elle sera petite, moins on aura de pertes.

Cette grandeur est fortement liée à la présence d'ions relaxants, comme le Fe^{2+} , dans la structure. Les ions fer trivalents relaxent très peu, la couche électronique 3d à moitié remplie n'est pas propice à du couplage spin-orbite. Les ferrites grenats présentent donc, contrairement aux spinelles, de très faibles ΔH_{eff} dus à l'absence de Fe^{2+} dans leur structure. Néanmoins, de nombreuses substitutions d'ions relaxants peuvent augmenter fortement les valeurs de ΔH_{eff} .

Pertes hyperfréquences à haut niveau de puissance

ΔH et ΔH_{eff} représentent les pertes magnétiques en régime linéaire lorsque la puissance du champ hyperfréquence est faible. En revanche, quand la puissance de ce champ augmente, on observe l'apparition de phénomènes non linéaires. La limite d'apparition de ces effets est appelée champ critique h_c . Lorsque ce champ critique est atteint, des pertes magnétiques supplémentaires apparaissent. Il existe des phénomènes non linéaires du premier et du deuxième ordre. Dans le cas de nos dispositifs, les plus impactantes sont celles du premier ordre, c'est celles-ci qui sont décrites dans la suite.

Les effets non linéaires sont dus à l'apparition d'ondes de spin : les moments magnétiques ne restent pas parallèles les uns aux autres et en changeant d'orientation de proche en proche, les spins des électrons forment une onde ([SUH57]). Le champ critique h_c représente le champ hyperfréquence à partir duquel les effets non linéaires apparaissent. En fonction du champ statique appliqué, h_c présente un minimum appelé H_{sub} . Il augmente à nouveau et tend vers une valeur H_{lim} : cette augmentation correspond à l'amortissement des ondes de spin caractérisé par la largeur de raie ΔH_k (FIGURE 1-34).

Pour des disques de ferrite, on a :

$$h_c \approx 0,5 \cdot \Delta H_k \frac{2\pi f}{\gamma M_S} \quad (1.28)$$

ΔH_k est une grandeur fortement liée à la microstructure. Plus les grains seront fins, plus le matériau aura une bonne tenue en puissance. En 1966 Paladino et al. publient, pour des

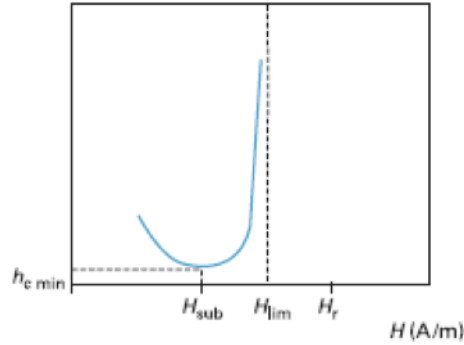


FIGURE 1-34 – Champ critique en fonction du champ statique en hyperfréquence

ferrites de nickel, la relation entre les tailles de grains et le ΔH_k suivis de Borghese en 1969 ([PAL66], [BOR69]). Patton publie en 1970 l'effet de la microstructure sur les propriétés magnétiques de grenat d'yttrium-fer, en particulier en cas de fortes puissances [PAT70].

Les différentes largeurs de raies sont ordonnées de la façon suivante :

$$\Delta H_k < \Delta H_{eff} < \Delta H$$

Il faudra donc trouver un compromis entre tenue en puissance et pertes à bas niveau. En effet un matériau présentant un faible ΔH aura forcément un faible ΔH_k et donc une mauvaise tenue en puissance, et inversement.

Comme pour la plupart des grandeurs caractéristiques des ferrites, il va être possible de jouer sur ces valeurs grâce à des substitutions. L'utilisation de gadolinium permettra une meilleure tenue en puissance mais entraînera une dégradation des pertes magnétiques. Au contraire les substitutions aluminium mènent à une décroissance des pertes à bas niveau de puissance et donc à une moins bonne tenue en puissance.

Pertes diélectriques

Aux pertes magnétiques viennent s'ajouter les pertes d'origine diélectrique. L'origine de ces pertes est principalement la présence de deux mêmes ions de valence différente. Dans le cas du ferrite de type grenat, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent cohabiter. Ceci mène à une importante augmentation de la conductivité électrique et des pertes diélectriques. Les électrons, en excès, peuvent sauter d'un ion à l'autre. Afin de limiter l'apparition de ces pertes, il faut donc préparer le matériau avec soin : peser le mieux possible les matières premières, s'assurer de la reproductibilité du cycle thermique etc. [NIC74]. Pour le YIG, la tangente des pertes diélectriques est de l'ordre de 10^{-4} à 10 GHz. En théorie, en hyperfréquences, ces pertes sont proportionnelles à la fréquence pour les matériaux étudiés.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisations

Sommaire

2.1 Synthèse	53
2.1.1 Sélection des matières premières	53
2.1.2 Pesée des matières premières	54
2.1.3 Premier broyage	54
2.1.4 Calcination	55
2.1.5 Second broyage	56
2.1.6 Ajout de fondant	56
2.1.7 Mise en forme des pièces	57
2.1.7.1 Pressage uniaxial	57
2.1.7.2 Pressage isostatique	57
2.1.7.3 Coulage	57
2.1.8 Frittage	58
2.2 Caractérisations physico-chimiques	59
2.2.1 Surface spécifique par la méthode BET	59
2.2.2 Granulométrie	60
2.2.3 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	61
2.2.4 Mesure de la masse volumique	61
2.2.5 Analyse thermomécanique	62
2.2.6 Microscopie électronique à balayage et microanalyse X par sonde électronique	62
2.2.7 Diffraction des rayons X	63
2.3 Caractérisations électromagnétiques	65
2.3.1 Mesure de l'aimantation à saturation	65
2.3.1.1 Méthode du balancier	65

2.3.1.2	Magnétomètre Super Quantum Interface Device (SQUID)	66
2.3.1.3	Vibrating Sample Magnetometre (VSM)	66
2.3.2	Mesure des pertes magnétiques en hyperfréquences	67
2.3.2.1	Largeur de raie effective ΔH_{eff}	67
2.3.2.2	Largeur de raie gyromagnétique ΔH	69
2.3.2.3	Largeur de raie d'ondes de spins ΔH_k	70
2.3.3	Permittivité et pertes diélectriques à haute fréquence	72
2.3.3.1	Mesures à l'impédancemètre	72
2.3.4	Mesures en cavité	72

Dans ce chapitre sont présentées les différentes étapes de synthèse et caractérisations, tant physico-chimiques que physiques en hyperfréquences (magnétiques et diélectriques).

2.1 Synthèse

La voie de synthèse utilisée dans ces travaux suit un procédé céramique classique. Ce procédé est composé de trois grandes étapes (FIGURE 2-1). Ces étapes sont détaillées dans la première partie de ce chapitre.

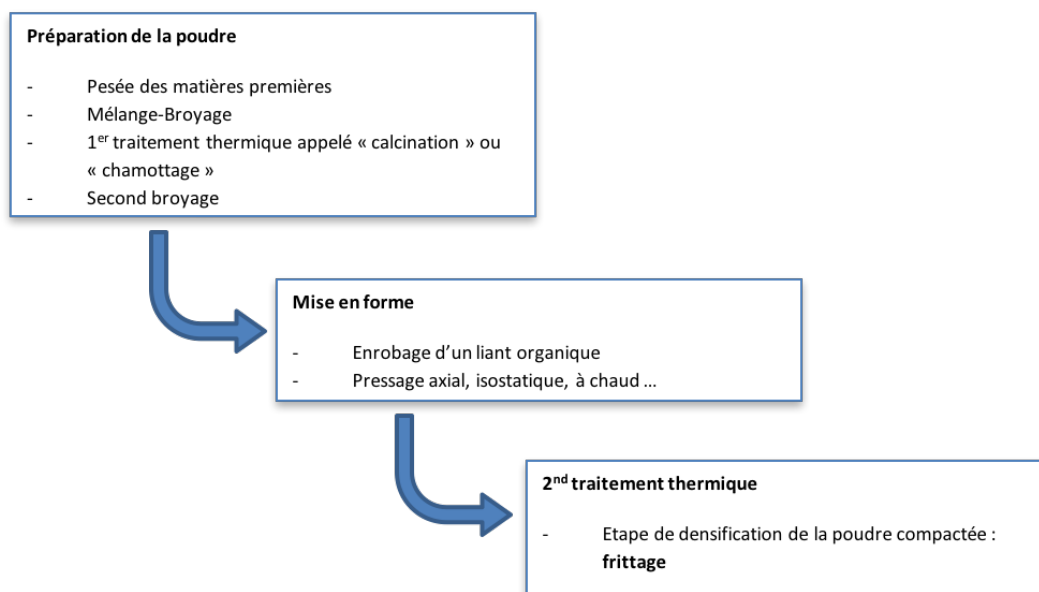


FIGURE 2-1 – Etapes de synthèse des ferrites de type grenat

2.1.1 Sélection des matières premières

Une étude de la pureté, de la granulométrie et de la surface spécifique des poudres est indispensable avant la pesée des oxydes. En effet, il est très important de contrôler la pureté et la réactivité des poudres mais aussi la taille des particules qui va avoir un effet sur la mise en forme et le frittage.

Des études ont été menées au laboratoire, par exemple pour le choix de l'oxyde de bismuth. Différentes matières premières ont été testées.

Les tests ont été réalisés sur des spinelles, les résultats sont exposés dans la thèse d'E. Brun [BRU14]. Deux oxydes ont été testés : le Bismuth (III) oxide 99 % (12230) de Alfa Aesar et le Bismuth (III) oxide (21945.267) de Prolabo. Deux compositions de même formule ont été réalisées avec chacun des oxydes. Les masses volumiques après frittage des deux matériaux ont été comparées : celui réalisé avec l'oxyde Alfa Aesar présente une meilleure densification.

Des analyses des poudres de départ ont alors été réalisées. Dans un premier temps, les surfaces spécifiques des deux oxydes ont été déterminées. Bien que l'oxyde Alfa Aesar possède une surface spécifique plus petite ($0,21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $0,34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), les résultats sont très proches et donc pas forcément responsables des différences de densification. Ces oxydes sont assez grossiers, en effet, la surface spécifique d'une poudre de ferrite chamottée et broyée est de l'ordre de 6 à $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les granulométries des poudres ont ensuite été étudiées. Cette analyse a révélé des tailles de grain non-homogènes pour l'oxyde Prolabo, avec des grains de quelques μm à $50 \mu\text{m}$. Une analyse au microscope électronique à balayage a permis de remarquer que ces grains n'étaient pas sphériques, autre argument en défaveur de cette poudre.

Tous ces résultats ont permis d'expliquer la différence de densification des matériaux synthétisés avec des matières premières différentes. Cette analyse doit être réalisée sur toutes les matières premières afin d'utiliser les poudres les plus adaptées à nos besoins.

2.1.2 Pesée des matières premières

La première étape de la synthèse est la pesée des matières premières. Cette étape est primordiale dans l'élaboration du matériau, un défaut ou un excès d'un des oxydes peut conduire à une modification de la phase attendue, donc de ses propriétés. Une étude de la pureté, de la granulométrie et de la surface spécifique des poudres est indispensable avant la pesée des oxydes. En effet, il est très important de contrôler la pureté et la réactivité des poudres mais aussi la taille des particules qui va avoir un effet sur la mise en forme et le frittage.

Nos ferrites sont synthétisés avec comme base la composition du YIG dont l'équation de réaction est la suivante : $3 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Les matières premières, principalement des oxydes, sont pesées avec une précision absolue de 0,01 g.

Lors des calculs des masses à peser, différents éléments sont à considérer. Le coefficient de perte au feu va permettre de tenir de compte entre autres des traces d'eau présentes à température ambiante dans la poudre mais qui auront disparu à haute température. La reprise en fer est aussi un élément dont on doit se soucier : lors de l'attrition, l'utilisation d'un bol en acier entraîne un apport supplémentaire en fer.

2.1.3 Premier broyage

Le broyage est une étape particulièrement importante dans l'élaboration de céramiques. Il permet d'augmenter l'homogénéité du mélange et d'affiner les grains ce qui leur confère une plus grande réactivité. Deux types de broyages en milieu aqueux sont utilisés dans notre cas : le broyage en jarre et le broyage par attrition.

Le premier type de broyage, en jarre (FIGURE 2-2), est utilisé lorsque que l'on veut produire de grandes quantités de matériau : 300 g de poudres céramiques sont réalisées. Les oxydes sont placés dans une jarre en acier contenant des billes de différents diamètres (800 g), elles aussi en acier. La jarre est placée dans un tourne jarre pendant 24 heures durant lesquelles la poudre va être écrasée entre les billes. Ce procédé, plutôt lent, permet d'obtenir une poudre de granulométrie assez homogène.

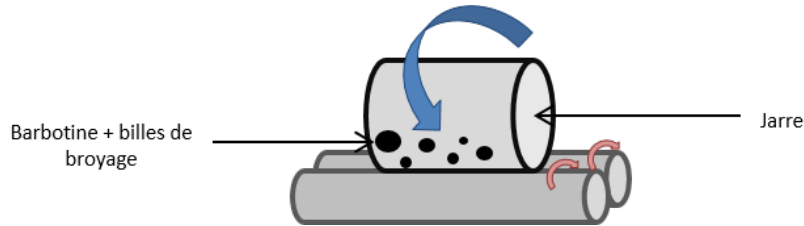


FIGURE 2-2 – Schéma de fonctionnement du broyage en jarre

Le broyage par attrition est beaucoup plus rapide (FIGURE 2-3). Des billes de zirconne sont placées dans un bol en acier dans lequel on ajoute le mélange d'oxyde (200 g). Un bras mécanique, mis en rotation, entraîne les billes et la poudre, permettant son cisaillement. L'énergie apportée par ce bras en rotation permet la diminution du temps de broyage. La poudre est broyée pendant 30 minutes avec une vitesse de rotation du bras de 500 tours par minutes. Ce type de broyage, rapide, est dans le cas de notre étude, plus souvent utilisé.

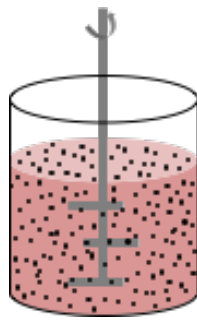


FIGURE 2-3 – Schéma de fonctionnement d'un attritor

Après ce premier broyage, la barbotine, séparée des billes, est récupérée et séchée dans une étuve à 90 °C jusqu'à évaporation complète de l'eau. Une fois sèche, la poudre est tamisée à 400 μm afin de casser les agrégats.

2.1.4 Calcination

La poudre broyée et tamisée va ensuite subir son premier traitement thermique : la calcination ou le chamottage (terme industriel dans le cas de production de grandes quantités de poudre). Cette étape correspond à l'activation thermique de la réaction puis à la formation de la

phase grenat. L'apport de chaleur va permettre aux espèces de migrer vers l'interface entre les particules où une réaction d'interdiffusion a lieu. Le cycle thermique du chamottage est présenté en FIGURE 2-4 :

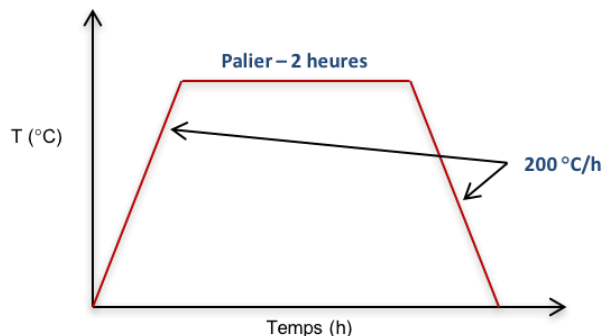


FIGURE 2-4 – Cycle thermique utilisé pour le chamottage

A la fin de cette étape de calcination, la poudre récupérée, la chamotte, présente de gros agglomérats. De plus, la température dans le four et dans la gazette contenant la poudre n'est pas uniforme. Il est donc nécessaire de réaliser un second broyage, par attrition, suivi d'un tamisage.

La chamotte est principalement composée de la phase grenat mais peut présenter des impuretés et des phases parasites si la température du traitement thermique n'est pas suffisamment élevée. Afin de se débarrasser des phases non désirées, il est possible de réaliser un second traitement thermique sur la poudre.

2.1.5 Second broyage

Le second broyage, réalisé par attrition est lui aussi très important. Son rôle est de séparer les agglomérats formés lors du chamottage mais aussi de rendre la poudre plus homogène. Il permet aussi d'augmenter la réactivité des poudres, propriété importante lors du frittage.

2.1.6 Ajout de fondant

Afin de modifier les propriétés de la poudre, l'utilisation de fondant peut être envisagée. Ce fondant va influencer sur l'évolution de la microstructure. Cet ajout est effectué à sec sur la poudre calcinée grâce à l'utilisation d'un mixeur IKA. L'oxyde ajouté comme fondant peut être par exemple de l'oxyde de bismuth ou de vanadium. Ces oxydes possèdent de basses températures de fusion et entraînent une densification du matériau à plus basse température. Le frittage a alors lieu en phase liquide.

2.1.7 Mise en forme des pièces

La dernière étape avant le frittage est la mise en forme des pièces à cru. Différentes techniques sont utilisées comme le pressage (uniaxial ou isostatique), ou le coulage en bande. Dans la partie qui suit sont exposées les principales méthodes que nous avons utilisées.

2.1.7.1 Pressage uniaxial

Dans le cas du pressage uniaxial, la poudre est placée dans une matrice en acier ayant la forme souhaitée (cylindrique, tore ...). Une pression est ensuite appliquée sur les pistons du moule (généralement $1,5 \text{ t/cm}^2$).

La réalisation de pièces en pressage uniaxial nécessite un prétraitement : la poudre doit préalablement être enrobée afin que la pièce garde son intégrité en sortant du moule.

Lors de l'enrobage, la poudre est mélangée avec des liants et/ou plastifiants organiques. Le rôle du liant va être d'assurer la cohésion entre les différents grains de la poudre compactée. Des exemples de liants sont l'alcool polyvinylique ou le polyvinyl butyral. Un plastifiant peut être ajouté pour donner à la pièce un peu de souplesse et éviter l'apparition de fissures lors du démoulage (par exemple : le dibutylphtalate). 15% en masse de la solution d'enrobage sont ajoutés à la poudre puis le mélange est séché et tamisé. La pièce est ensuite mise en forme et sera frittée directement.

2.1.7.2 Pressage isostatique

Le pressage isostatique permet de produire des pièces présentant une meilleure cohésion en cru. En effet, cette méthode de pressage compacte la poudre dans toutes les directions de l'espace sans utilisation d'agents organiques.

La poudre est insérée dans une membrane en latex puis plongée dans un fluide. Ce fluide, mis sous pression, compacte la pièce dans toutes les directions. La pièce ainsi obtenue est un barreau qu'il faudra après le frittage usiner afin d'obtenir une pièce aux dimensions voulues. Cette méthode de pressage est utilisée lorsque les géométries des pièces sont trop compliquées pour être réalisées dans un moule classique.

2.1.7.3 Coulage

La dernière méthode de mise en forme de la poudre est le coulage en bande. Cette technique permet d'obtenir des bandes qui vont ensuite être laminées puis assemblées à d'autres matériaux pour la réalisation du cofrittage.

Pour réaliser ce coulage, une barbotine est élaborée. A la poudre est ajouté un mélange de produit organique : un liant, un plastifiant et un solvant. Le liant et le plastifiant sont utilisés

pour donner à la bande une bonne cohésion et une bonne flexibilité. Ce mélange est ensuite placé dans une jarre et agité pendant 3 heures.

La barbotine obtenue va alors être coulée sur une bande de mylar équipant le banc de coulage. Un couteau est utilisé pour régler l'épaisseur de la bande et le banc est saturé en solvant (afin d'éviter un séchage trop rapide de la bande entraînant l'apparition de craquelures). Le moteur du banc est alors mis en route et la feuille de mylar défile entraînant avec elle une mince épaisseur de barbotine. Les bandes sont ensuite séchées jusqu'à évaporation complète du solvant. Elles pourront par la suite être découpées puis laminées (environ 1 heure à 75 °C).

2.1.8 Frittage

La dernière étape de la réalisation de pièces céramiques est le frittage. Le but de cette opération est la densification du matériau dont la phase grenat a été préalablement formée. Le matériau est placé dans un four et subit un cycle thermique défini selon le mode de mise en forme utilisé.

La première étape du cycle est la phase de déliantage, la pièce est lentement montée en température jusqu'à environ 500 °C afin d'éliminer les phases organiques utilisées pour la mise en forme. Il est important de respecter une rampe de chauffe assez lente (entre 50 et 100 °C/h) afin d'éviter l'apparition de fissures dues à la décomposition trop rapide des produits organiques et au départ des gaz emprisonnés dans la structure.

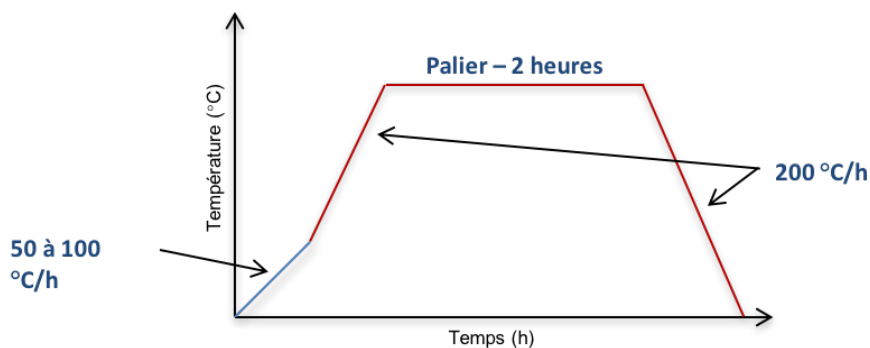


FIGURE 2-5 – Cycle thermique utilisé pour le frittage

Après le déliantage, la rampe de montée en température est augmentée à 200 °C par heure jusqu'à la température de frittage souhaitée. La pièce subit alors un palier de température de 2 heures puis est refroidie à 200 °C/h jusqu'à température ambiante (FIGURE 2-5). Cette rampe de refroidissement a toute son importance : un refroidissement trop rapide pourrait engendrer l'apparition de fissures dans la pièce lors de l'évacuation des contraintes thermo-mécaniques.

Il existe deux principaux types de frittages : le frittage en phase liquide et le frittage en phase solide [FAN11].

Le frittage en phase solide correspond à la densification de la pièce lorsque tous les éléments mis en contact sont solides. Lors du frittage, une diminution de la surface spécifique des poudres est observée. Cette diminution correspond à l'apparition de soudure entre les grains. Arrive ensuite un phénomène de diffusion entre les grains soudés ainsi qu'un phénomène de déplacement des joints de grain : la taille des grains augmente et la porosité diminue petit à petit. La disparition de la porosité ouverte, dans un premier temps, puis fermée entraîne une augmentation de la masse volumique de la pièce (FIGURE 2-6).

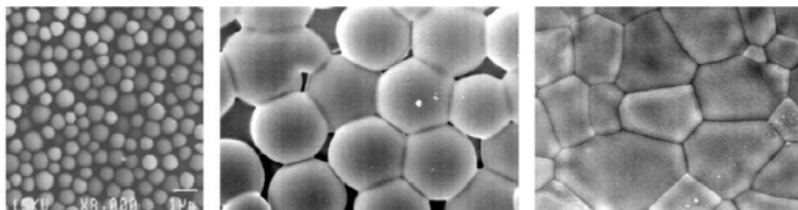


FIGURE 2-6 – Evolution de la microstructure au cours du frittage

Pour un matériau dont le frittage est difficile, un frittage sous charge pourra être réalisé. L'application d'une pression sur le matériau permet la diminution de la température de frittage, les grains auront donc moins de temps pour grossir. De plus, l'application d'une pression sur la pièce entraîne la réorganisation des grains au cours du frittage.

Le frittage en phase liquide a lieu lorsque qu'une espèce liquide cohabite avec les grains. Le liquide présent (issu d'un ajout de fondant par exemple) mène au réarrangement des particules ainsi qu'à l'apparition de ponts liquides entre les grains permettant de les mettre en contact.

2.2 Caractérisations physico-chimiques

Comme vu précédemment, l'analyse poussée des poudres est indispensable à une bonne formation de la phase dans un premier temps puis à une densification efficace. Différentes méthodes de caractérisation des poudres complémentaires sont utilisées dans le laboratoire.

2.2.1 Surface spécifique par la méthode BET

La méthode BET est une technique très efficace pour caractériser la surface spécifique des poudres, en particulier des oxydes précurseurs. La surface spécifique d'une poudre correspond à la surface en contact avec le milieu extérieur par unité de masse. Plus une poudre a une surface spécifique élevée, plus ses grains sont fins. Il est important de contrôler cette surface

spécifique : une poudre trop grossière ne sera pas suffisamment réactive, une poudre trop fine aura tendance à s'agréger et sera difficile à compacter.

La méthode consiste à mesurer la quantité d'atomes adsorbés puis désorbés par une certaine quantité de poudre. Un flux d'azote-hélium (30 - 70%) est envoyé sur la poudre à caractériser préalablement dégazée et chauffée à 205 °C. La fiole est alors placée dans un bain d'azote liquide, entraînant une diminution rapide de la température au sein de la fiole accompagnée d'une adsorption du gaz à la surface de la poudre. La fiole est ensuite réchauffée rapidement à température ambiante et le gaz se désorbe. Le nombre d'atomes de gaz adsorbés puis désorbés est alors mesuré et on obtient la surface de gaz désorbé par l'échantillon.

La surface spécifique est ensuite obtenue grâce à la formule suivante :

$$S_{spé} = \frac{A_{dés}}{M_{dés}} \quad (2.1)$$

Avec :

- $S_{spé}$ la surface spécifique
- $A_{dés}$ la surface de gaz désorbé
- $M_{dés}$ la masse de poudre mesurée

2.2.2 Granulométrie

Un granulomètre permet l'étude de la distribution de la taille des grains. Les résultats obtenus par mesure granulométrique sont complémentaires des résultats de la mesure BET. Les analyses des poudres permettront de savoir comment agir sur les poudres utilisées : réaliser un broyage pour affiner les poudres ou leur faire subir un traitement thermique pour accroître la taille des grains.

Le granulomètre utilisé au laboratoire est un granulomètre laser, un appareil HORIBA LA-960, fonctionnant sur le principe de la diffraction de la lumière. Des particules en suspension dans un solvant (eau, éthanol ...) diffractent la lumière émise par un faisceau laser. Des détecteurs permettent ensuite l'enregistrement de la répartition spatiale de la lumière et cette répartition est ensuite interprétée pour donner une distribution de la taille des grains.

Un prélèvement de la poudre est placé dans la cuve contenant le liquide et le dispersant, de manière à obtenir une faible concentration en poudre de façon à obtenir une transmittance de 90%. Une pompe est ensuite mise en route pour permettre au liquide de circuler dans les différents organes de l'appareil et en particulier dans la cellule de mesure qui est traversée par les deux faisceaux laser de longueurs d'onde différentes. Les particules en suspension vont alors diffracter la lumière émise. La répartition spatiale de cette lumière diffractée, dépendant de la taille des particules, est enregistrée sur un ensemble de photodiodes. Les classes dimensionnelles des particules sont ensuite déterminées grâce à la théorie de Fraunhofer.

2.2.3 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

L'appareil utilisé au laboratoire est un SDT 2960 de TA Instruments. Cet appareil permet une Analyse ThermoGravimétrique (ATG) mais aussi Analyse ThermoDifférentielle (ATD). Deux creusets sont placés sur les cannes de mesure : l'un contient de l'alumine (la référence), l'autre la poudre à caractériser. L'appareil compare alors la variation de la masse et de la température des deux échantillons, sachant que l'alumine est un étalon connu.

L'ATG est une technique qui permet la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette méthode va être utilisée pour le suivi des pertes au feu des matières premières. Grâce à la mesure de perte en masse lorsque la température augmente, il va être possible d'ajuster les masses des oxydes de départ. Il est aussi possible de suivre la stabilité et l'évolution de la phase chamottée en température, sous oxygène, air ou azote.

L'ATD permet de suivre l'évolution de la différence de température entre deux échantillons et ainsi de déterminer si une réaction est exo ou endothermique. Grâce à ces informations, il sera possible de suivre les différentes transformations dans le matériau lors de l'augmentation ou de la diminution de la température comme une oxydation, une réduction, une fusion ou un changement de phase cristalline.

2.2.4 Mesure de la masse volumique

Une fois la pièce formée, une première analyse sur le matériau est la mesure de la masse volumique. Cette mesure, très rapide, permet de se faire une première bonne idée de la densification du matériau et donc de ses propriétés. Les pourcentages de densification habituellement obtenus sont de l'ordre de 97%.

Mesure dimensionnelle

Cette mesure peut être appliquée dans le cas de pièces dont les cotes sont facilement mesurables.

Après avoir mesuré les cotes des pièces, on peut déterminer le volume ($V = \pi \cdot h \cdot r^2$ pour un cylindre et $V = \pi \cdot h \cdot (r_{ext}^2 - r_{int}^2)$ pour un tore). On applique ensuite la formule suivante (avec m la masse dans l'air de la pièce) :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2)$$

Grâce aux valeurs des cotes en cru et en fritté, on peut déterminer le retrait du matériau qui nous donne des informations sur le frittage. Dans le cas des grenats, par exemple, le retrait est habituellement compris entre 15 et 20%.

Mesure hydrostatique

Pour des pièces de géométrie plus complexe ou présentant des défauts à la surface, la méthode hydrostatique sera plus adaptée.

Cette méthode est basée sur le principe d'Archimède. La comparaison de la masse dans l'eau m_{eau} et dans l'air m_{air} d'une pièce donne, grâce à la formule suivante, la valeur de la masse volumique de la pièce.

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \cdot \rho_{eau} \quad (2.3)$$

Les masses volumiques seront plus précises par la mesure hydrostatique car cette méthode prend en compte les différents défauts à la surface, non visibles par mesure des dimensions.

2.2.5 Analyse thermomécanique

Analyser le comportement des pièces céramiques pendant le frittage est très intéressant pour la compréhension de la densification de nos matériaux. L'utilisation d'un dilatomètre permet de suivre l'évolution des dimensions d'un cylindre durant les différentes étapes du frittage. Il sera ainsi aisé de déterminer les conditions de frittage adaptées pour une bonne densification. Le dilatomètre utilisé au laboratoire est un ThermoMechanical Analysis (TMA) Setaram Set-sys Evolution. Le principe de cette mesure est plutôt simple : un cylindre cru est inséré dans un four avec sur le dessus un palpeur. Un cycle de frittage classique est appliqué et grâce au palpeur, les variations de hauteur du cylindre, dilatation ou retrait, sont enregistrées. Cette méthode permet aussi de suivre le coefficient d'expansion thermique.

2.2.6 Microscopie électronique à balayage et microanalyse X par sonde électronique

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie permettant d'observer l'état de surface d'un matériau. Un faisceau d'électron primaire est focalisé sur l'échantillon. Lors de l'impact de ces électrons sur la surface du matériau, des électrons secondaires émergent et sont détectés. Cette méthode permet de faire de la topographie de surface avec une résolution maximale de l'ordre de 10 nm. Au laboratoire, un MEB Hitachi S4000 est à notre disposition.

Dans notre cas, après un polissage puis une révélation thermique (chauffe du matériau à une température proche de la température de frittage puis refroidissement très rapide), il va être possible d'observer les grains et les joints de grains de matériaux frittés. Les grenats étant des matériaux isolants, une métallisation de l'échantillon est indispensable à une bonne évacuation des charges pour l'obtention d'images de bonne qualité.

La microscopie électronique à balayage peut aussi être couplée à une microanalyse X par sonde électronique (Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)). Cette technique permet d'analyser les différents éléments chimiques présents sur une zone précise. Elle se base sur la détection des raies caractéristiques X des différents éléments présents. Lors de l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon, des électrons secondaires sont éjectés. Afin de revenir à son état d'équilibre, l'énergie disponible est libérée par l'émission d'un photon X. Ces photons X sont caractéristiques de chaque élément (FIGURE 2-7).

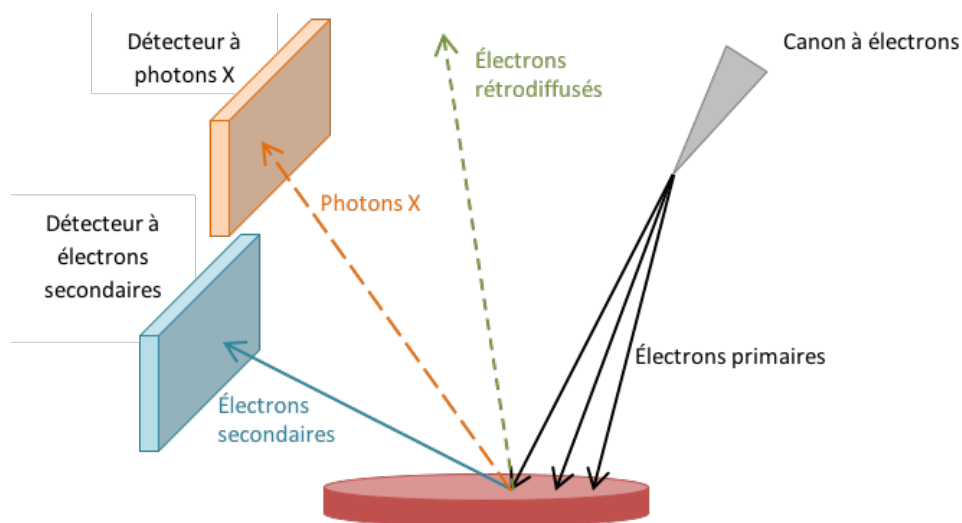


FIGURE 2-7 – Schéma de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage

Ces deux méthodes couplées permettent, non seulement d'obtenir une image de la surface, mais aussi de quantifier les différents éléments ou de détecter des zones de ségrégation (aux joints de grains par exemple). La résolution de cette technique est de quelques nanomètres.

2.2.7 Diffraction des rayons X

L'analyse de nos échantillons par diffraction des rayons X, sous forme de poudres, après le chamottage ou bien sur des pastilles déjà frittées, est indispensable. Cette technique, non destructive, donne accès à l'organisation de la matière, elle va permettre de confirmer la formation de la phase grenat ou de montrer la présence de phases parasites ou d'impuretés.

L'échantillon est bombardé par des photons X. Les rayons X sont produits par arrachement d'électrons d'un filament de tungstène chauffé qui sont accélérés puis qui bombardent une anode en cuivre ou en cobalt. En arrivant sur le matériau, ils sont diffusés selon l'orientation du cristal puis interfèrent entre eux. Le phénomène de diffraction, engendré par ces interférences constructives, entraîne des maxima d'intensité qui vont être enregistrés en fonction de l'angle de déviation (FIGURE 2-8). Au laboratoire, les mesures sont réalisées sur un diffractomètre Empyrean de chez PANalytical.

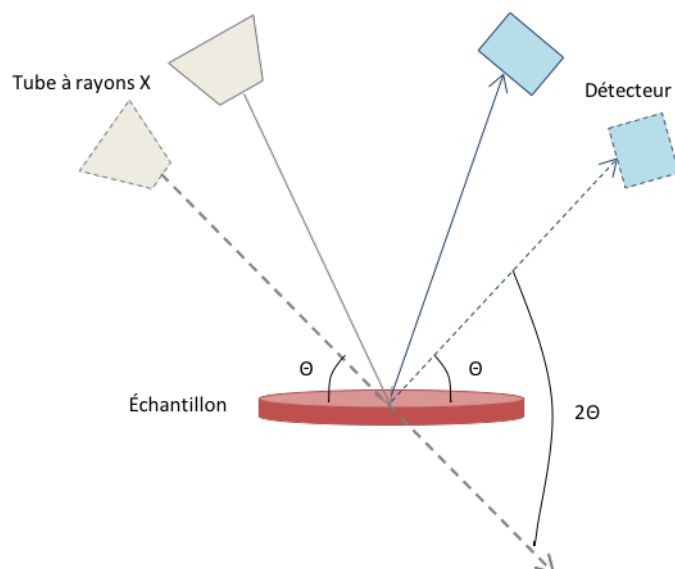


FIGURE 2-8 – Schéma de fonctionnement du diffractomètre à rayons X

Ces mesures donnent un diffractogramme : l'intensité des pics de diffraction est tracée en fonction de l'angle de déviation. Beaucoup d'informations vont pouvoir être extraites de ces données : grâce à une base de données, la comparaison de la position angulaire des différents pics permet de définir les phases présentes. Il est aussi possible de suivre l'évolution du paramètre de maille du matériau lors de la substitution d'un élément par un autre de rayon ionique différent.

La loi de Bragg permet d'interpréter le processus de diffraction. En considérant un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plan cristallin (hkl) définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} . La loi de Bragg suivante est vérifiée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.4)$$

Avec :

- n l'ordre de diffraction
- d la distance interréticulaire
- θ l'angle de diffraction
- λ la longueur d'onde du faisceau incident

Grâce à cette méthode de caractérisation, il est aussi possible de déterminer les paramètres de maille des matériaux. La formule suivante permet d'y accéder rapidement :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.5)$$

Avec :

- d la distance interréticulaire
- a le paramètre de maille
- h, k et l les indices de Miller

2.3 Caractérisations électromagnétiques

2.3.1 Mesure de l'aimantation à saturation

2.3.1.1 Méthode du balancier

L'aimantation à saturation (M_S) est un des paramètres que l'on va chercher à contrôler dans nos travaux. La moindre présence d'impuretés ou de phases parasites altéreront sa valeur. Grâce à une mesure rapide de M_S , exposée ci-dessous, on pourra savoir si le matériau convient pour notre application.

L'aimantation à saturation correspond à la situation où tous les moments magnétiques microscopiques sont orientés dans la même direction. Cette aimantation est mesurée grâce à une étude de la variation du flux magnétique au sein d'un électroaimant. L'échantillon effectue un aller-retour dans l'entrefer de l'électroaimant où règne un champ magnétique de 8 kOe (FIGURE 2-9).

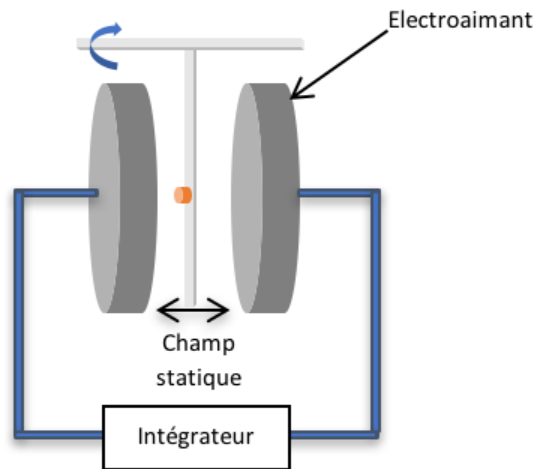


FIGURE 2-9 – Schéma de montage de la mesure de l'aimantation à saturation

La valeur du signal détecté $S_{éch}$ est alors déterminée par un intégrateur qui convertit la variation du flux magnétique en signal électrique.

$$S_{éch} = k \cdot m_{éch} \cdot \sigma_{éch} \quad (2.6)$$

Avec :

- $\sigma_{éch}$ le moment magnétique par gramme de l'échantillon ($emu.g^{-1}$)

- $m_{éch}$ la masse de l'échantillon (g)
- k une constante

Les mesures sont réalisées dans un premier temps avec un étalon de YIG afin de pouvoir déterminer la constante k qui est la même pour les différents grenats étudiés. La formule suivante est alors utilisée :

$$\sigma_{éch} = \frac{S_{éch} \cdot m_{étalon}}{S_{étalon} \cdot m_{éch}} \cdot \sigma_{éch} \quad (2.7)$$

On en déduit que l'aimantation à saturation (en Tesla), mesurée à température ambiante, est égale à :

$$M_S = \sigma_{éch} \cdot d_{éch} \cdot \frac{4\pi}{10000} \quad (2.8)$$

Cette mesure permet d'obtenir très rapidement l'aimantation à saturation mais elle nécessite des précautions particulières. Le flux calculé peut ne pas être tout à fait le même en fonction de l'opérateur (la barre en plastique peut être propulsée avec une force différente).

D'autres méthodes plus précises peuvent aussi être utilisées pour réaliser des mesures en température : le Vibrating Sample Magnetometre (VSM) ou le Super Quantum Interface Device (SQUID).

2.3.1.2 Magnétomètre Super Quantum Interface Device (SQUID)

Ce type d'appareil est utilisé pour mesurer des champs magnétiques très faibles. Il permet des mesures très précises de l'ordre de 10^{-7} emu. Dans notre cas, l'utilisation du magnétomètre SQUID a permis l'étude à basse température de la variation de l'aimantation à saturation.

Ce type de dispositif est basé sur l'effet Josephson. Une boucle supraconductrice est séparée en deux par une couche d'isolant, cette jonction est appelée jonction Josephson. Le tout est placé dans un champ statique créé par un aimant supraconducteur. Lorsqu'un échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, une variation de flux magnétique est détectée. Cette variation totale de flux pendant le déplacement est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. Le magnétomètre utilisé étant muni d'un four, il a été possible de suivre l'évolution de l'aimantation à saturation, et ce, jusqu'à la température de frittage.

Les mesures d'aimantation grâce au magnétomètre SQUID ont été réalisées à l'Unité Mixte de Recherche CNRS – Thales.

2.3.1.3 Vibrating Sample Magnetometre (VSM)

Le VSM permet la mesure de l'aimantation à saturation en température. Le mode de fonctionnement de cet appareil, qui repose sur une méthode de flux, consiste à mesurer le flux induit dans un bobinage par le déplacement périodique de l'échantillon.

Cette méthode est rapide et a été utilisée pour les mesures des températures de Curie. Les mesures en température au VSM ont été réalisées au SATIE, à l'ENS Cachan.

2.3.2 Mesure des pertes magnétiques en hyperfréquences

Comme expliqué dans le chapitre précédent, l'estimation des pertes dans nos ferrites est essentielle. Cette partie présente les différentes méthodes de mesures pour les pertes magnétiques ainsi que les problèmes rencontrés lors de la mise en place de ces mesures.

2.3.2.1 Largeur de raie effective ΔH_{eff}

Il s'agit ici de déterminer les pertes magnétiques loin de la résonance gyromagnétique. Deux méthodes de mesures sont présentées dans l'article de Guerout [GUE80] pour des matériaux à faibles pertes. Pour les matériaux présentant de plus forts ΔH_{eff} , il constate l'apparition de fluctuations qu'il pense liées aux phénomènes de relaxation. La méthode de mesure a ensuite été détaillée dans le manuscrit de thèse de T. Monédière [MON90]. On trouve aussi des indications dans la norme NF EN 60556 [NOR06].

ΔH_{eff} est déterminé par la mesure d'un maximum local de coefficient de réflexion d'un cylindre plongé dans un champ magnétique statique et traversé par un signal hyperfréquence.

Deux cylindres de différentes tailles sont métallisés (diamètres de 6 et 10 mm), en préservant des iris de couplage sur chaque face. Le cylindre est alors placé dans l'entrefer d'un électroaimant et un analyseur de réseau génère le signal hyperfréquence qui le traverse (FIGURE 2-10).

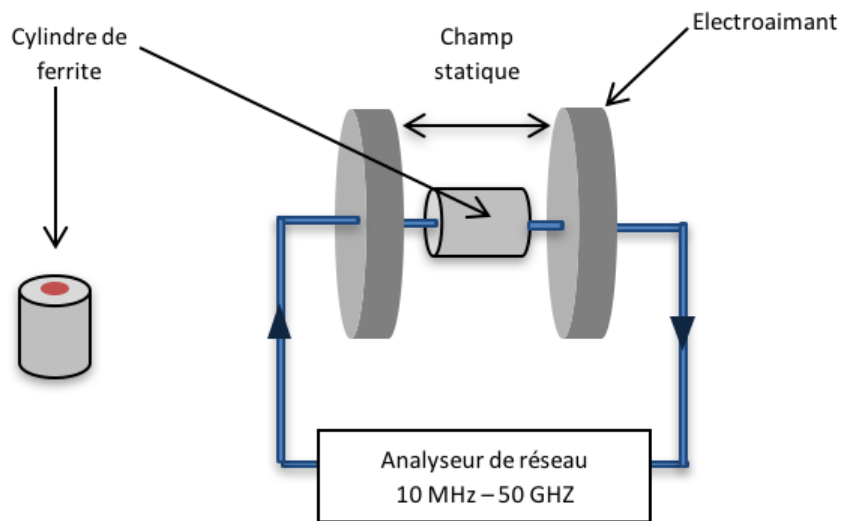


FIGURE 2-10 – Montage pour la mesure de ΔH_{eff}

Pour chaque cylindre, deux modes de résonance transverse magnétique sont étudiés : TM011 et TM010. Les mesures sont donc réalisées à quatre fréquences différentes. La valeur à mi-hauteur Δf des différents pics de résonance à une fréquence f est relevée pour le maximum local de coefficient de réflexion atteint en faisant varier le champ statique H . Le rapport $\frac{\Delta f}{f}$ traduit les pertes totales dans le matériau :

- Les pertes magnétiques : $\frac{1}{Q_m}$
- Les pertes diélectriques : $\frac{1}{Q_d}$
- Les pertes par effet Joule dans la métallisation : $\frac{1}{Q_J}$
- Les pertes par couplage avec la cavité : $\frac{1}{Q_c}$

Les pertes par couplage sont négligeables par rapport aux trois autres. Les pertes diélectriques sont connues, il est très important d'avoir estimé $tg\delta$ correctement. Les pertes par effet Joule sont calculables par la méthode de l'effet de peau après avoir déterminé la conductivité de métallisation.

Le bilan des pertes s'écrit donc :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{Q_J} + \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_m} \quad (2.9)$$

Les valeurs des facteurs de qualité Q_J et Q_d sont calculées à partir des données, il s'agit donc de déterminer le facteur qualité dû aux pertes magnétiques. Cette valeur est déterminée par itération par un programme : différentes valeurs de ΔH_{eff} sont injectées dans l'équation jusqu'à ce que celle-ci soit résolue. Les résultats de ces calculs donnent des courbes paraboliques de ΔH_{eff} en fonction de la fréquence. La droite passant par les minima de chaque parabole et par l'origine donne la valeur de ΔH_{eff} qu'on peut ensuite extrapoler à 10 GHz (FIGURE 2-11).

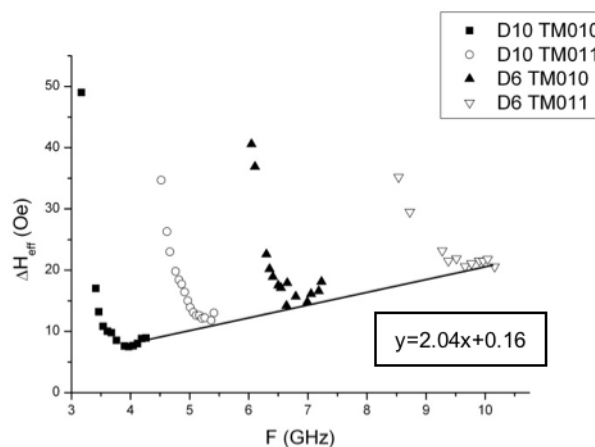


FIGURE 2-11 – Extrapolation linéaire pour ΔH_{eff}

La mesure de ΔH_{eff} est assez délicate car elle prend en compte beaucoup de paramètres qu'il faut déterminer le plus précisément possible. La qualité de la métallisation a aussi une grande

importance sur les mesures. Par exemple, on a vu qu'il était primordial d'estimer correctement les pertes d'origine autre que magnétique. Il est donc particulièrement important d'estimer les pertes diélectriques, par exemple, le plus précisément possible.

2.3.2.2 Largeur de raie gyromagnétique ΔH

Les pertes magnétiques à la résonance gyromagnétique font partie des paramètres à connaître pour décrire correctement le fonctionnement d'un matériau en hyperfréquences. Une grandeur d'autant plus importante que nos ferrites sont susceptibles d'être utilisés proche de la résonance.

ΔH est une valeur fortement liée à la porosité et à ΔH_{eff} . En effet son expression est la suivante :

$$\Delta H = \Delta H_{eff} + 1,47pM_S + \frac{2,7}{M_S} \left(\frac{K_1}{\mu_0 M_S} \right) \quad (2.10)$$

Avec :

- p la proportion d'inclusions non magnétiques dont la porosité en %
- M_S l'aimantation à saturation
- K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline

ΔH est la largeur à mi-hauteur du pic de résonance gyromagnétique. La mesure est assez simple : à fréquence fixe (10 GHz dans le cas de notre étude), on fait varier le champ magnétique statique et on enregistre l'apparition du pic de résonance.

Différentes mesures ont été mises en place.

La première mesure, celle utilisée dans la suite de l'analyse de nos matériaux, repose sur l'utilisation d'un pont réflectomètre. Des billes sont utilisées afin de réduire au maximum l'influence du champ démagnétisant. Ces billes sont mises en forme dans une meule diamantée dans laquelle est injecté de l'air comprimé puis, dans certains cas, polies à la pâte diamant afin d'obtenir le meilleur état de surface possible. La bille d'environ 500 μm est placée en court-circuit d'une ligne coaxiale et soumise à un signal hyperfréquence de 10 GHz. Il est important de garder, au niveau de la bille, les champs hyperfréquence et statique perpendiculaires. En faisant varier le champ statique, la bille entre en résonance et absorbe plus ou moins l'énergie électromagnétique. L'acquisition de l'énergie électromagnétique réfléchie, grâce à un multimètre en sortie du pont réflectomètre, permet de décrire le pic de résonance (FIGURE 2-12).

Une seconde mesure peut être mise en place. En pratique, cette mesure, présentée dans la norme NF EN 60556 [NOR06], est réalisée sur une bille de ferrite d'un diamètre de 1 à 2 mm placée au centre d'une cavité rectangulaire. Un synthétiseur envoie un signal hyperfréquence de 10 GHz et on fait varier l'intensité du champ magnétique statique. Grâce à une diode placée en sortie de la cavité, il est possible d'enregistrer les variations de l'absorption du

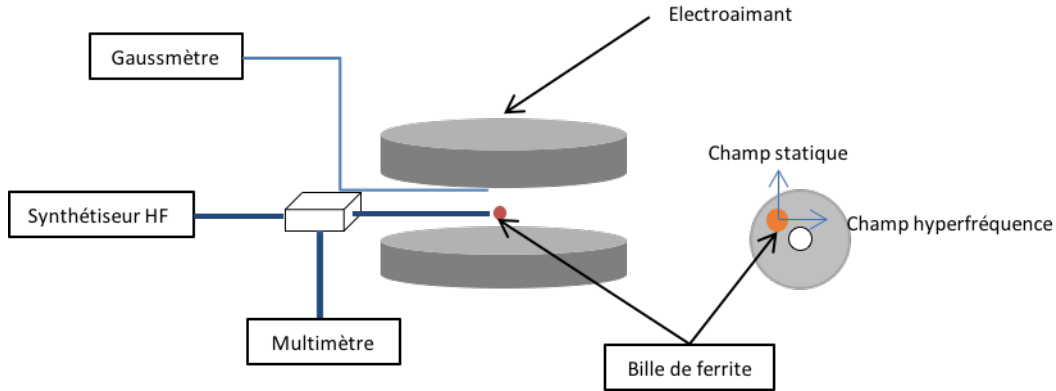


FIGURE 2-12 – Montage pour la mesure de ΔH grâce à un pont réflectométrique

matériau dans la cavité. Le pic de résonance est donc enregistré et on peut mesurer ΔH (FIGURE 2-13).

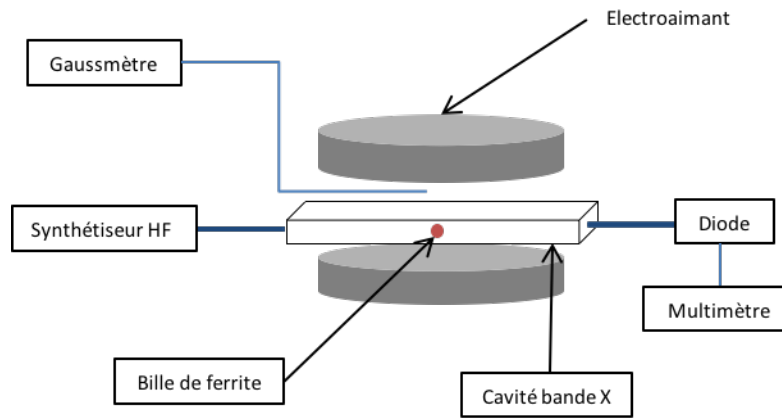


FIGURE 2-13 – Montage pour la mesure de ΔH

Auparavant, ces mesures étaient assez laborieuses, car non automatisées. Grâce à la réalisation d'un programme en Python qui contrôle les différents instruments de mesure, il est à présent beaucoup plus simple de suivre l'apparition du pic de résonance en fonction du champ statique.

2.3.2.3 Largeur de raie d'ondes de spins ΔH_k

Nos ferrites sont voués à être utilisés dans des dispositifs pouvant être soumis à de fortes puissances. Un point intéressant à étudier est donc la tenue en puissance de nos grenats. Pour cela, la mesure du paramètre ΔH_k est indispensable. La méthode de mesure que nous avons utilisée est présentée dans l'article de Hoeppe [HOE02].

Le but de cette mesure est d'observer l'apparition de non-linéarités dans les matériaux à partir d'un certain niveau de puissance. Ces non-linéarités se traduisent par l'apparition de

pertes supplémentaires au niveau du matériau dues à l'excitation des ondes de spin.

En pratique, ce seuil de non-linéarité va être déterminé par l'observation de la déformation d'une impulsion hyperfréquence. Une bille de ferrite de diamètre 1 à 2 mm est introduite au centre d'un résonateur en saphir dont le rôle est de concentrer le signal hyperfréquence. Ce résonateur, maintenu dans l'électroaimant par une cavité métallique, est placé dans un champ magnétique statique dont on contrôlera l'intensité. Un signal hyperfréquence pulsé (de largeur $20 \mu\text{s}$ et de période 50 ms) est émis et amplifié. Des coupleurs directionnels permettent de prélever, au travers de diodes, la valeur des puissances incidentes, réfléchies et transmises (FIGURE 2-14). L'observation des impulsions hyperfréquences sur l'oscilloscope permet de détecter le seuil d'apparition, au niveau de la bille, des effets non-linéaires pour des champs statiques différents. On peut alors en déduire le champ critique qui est directement lié à ΔH_k par la formule (simplifiée) suivante :

$$h_c \approx 0,5 \cdot \Delta H_k \cdot \frac{2\pi f}{\gamma M_S} \quad (2.11)$$

Avec :

- h_c le champ critique
- M_S l'aimantation à saturation

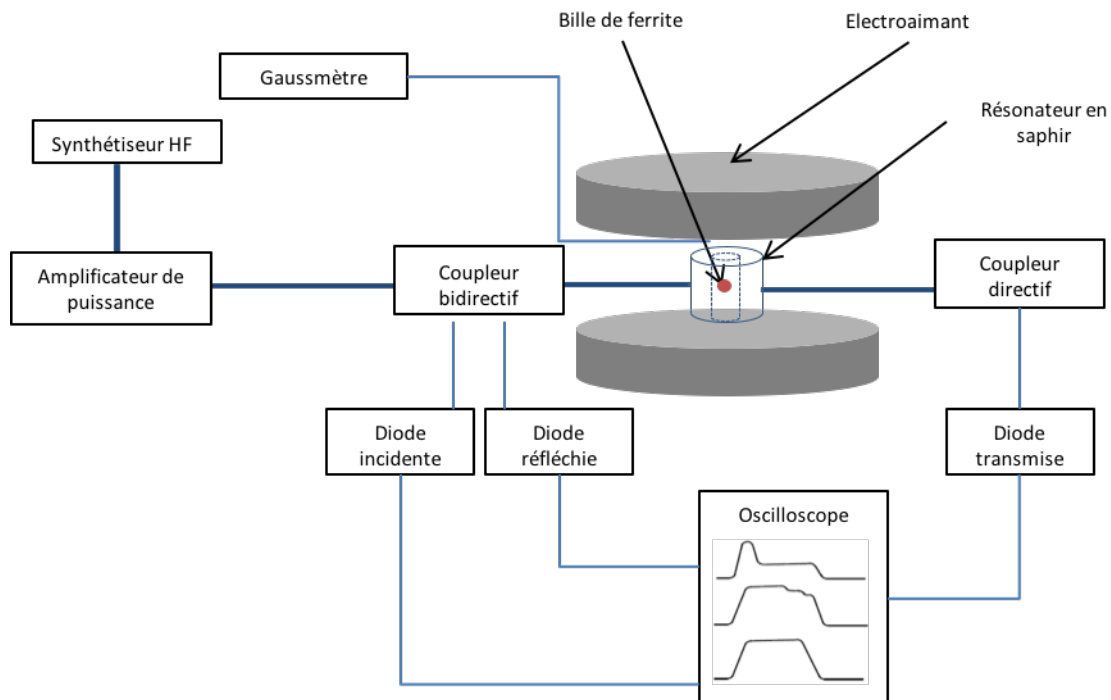


FIGURE 2-14 – Montage pour la mesure de ΔH_k

Cette mesure reste difficile à réaliser pour des matériaux présentant un ΔH_k supérieur à $1,5 \text{ kA.m}^{-1}$. Pour certains matériaux, il sera donc nécessaire de mettre en place un autre

montage, de suivi de la perméabilité en fonction de la puissance par exemple.

2.3.3 Permittivité et pertes diélectriques à haute fréquence

2.3.3.1 Mesures à l'impédancemètre

Deux méthodes sont utilisées pour estimer les pertes diélectriques. La première, mesure à l'impédancemètre HP 4291A, présente l'avantage d'être rapide et réalisable sur des échantillons de forme simple (pastille de 12 mm de diamètre et environ 3 mm d'épaisseur). En revanche, cette mesure est effectuée à plus basse fréquence que celle d'utilisation de nos dispositifs, entre 1 MHz et 1,8 GHz. Elle permet, dans un premier temps, d'estimer l'évolution de la permittivité et de la tangente des pertes en fonction de la fréquence.

La pastille se comporte comme un condensateur, deux électrodes sont disposées sur les faces de cette pastille et une tension électrique est appliquée. La capacité est ensuite déterminée :

$$C = \frac{q}{V} \quad (2.12)$$

Avec :

- q la charge
- V la différence de potentiel entre les deux électrodes

La permittivité ε' est calculée grâce à la formule suivante :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' S}{e} \quad (2.13)$$

Avec :

- S la surface des électrodes
- ε_0 la permittivité du vide
- e l'épaisseur de notre échantillon

ε'' est déterminée à partir de la tangente de l'angle de pertes qui est proportionnelle à la résistance : $\varepsilon'' = tg\delta_\varepsilon \cdot \varepsilon'$.

2.3.4 Mesures en cavité

Il est possible de déterminer les pertes diélectriques sur des plages de fréquences adaptées au fonctionnement de notre dispositif. L'élaboration de ce procédé de mesure a eu lieu lors de la thèse d'Antonio Hermosin Bono en 1970 [HER70].

La mesure exposée ci-dessous permet de déterminer ε'' et $tg\delta\varepsilon$ aux alentours de 10 GHz, en bande X. Cette technique est basée sur la théorie de la perturbation d'une cavité rectangulaire résonante. L'échantillon, un barreau de ferrite de diamètre 1,5 mm est introduit au centre d'une cavité rectangulaire fonctionnant en bande X (à un nœud de champ magnétique et

un ventre de champ électrique) dans laquelle un signal hyperfréquence est envoyé grâce à un analyseur de réseau (FIGURE 2-15).

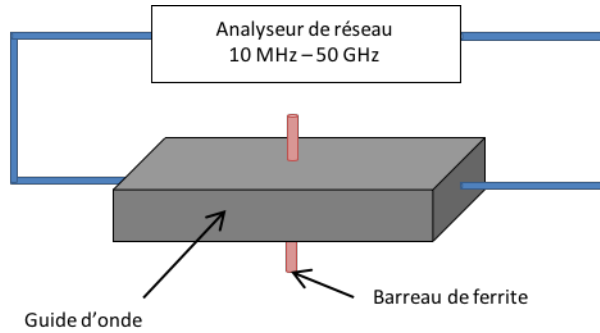


FIGURE 2-15 – Montage pour la mesure de la permittivité

Dans un premier temps, il s'agit de repérer quels sont les pics actifs diélectriquement : ces pics vont se déplacer lorsqu'un matériau diélectrique est introduit dans la cavité. Une fois ces pics actifs déterminés, on choisit d'étudier celui dont la fréquence est d'environ 9,7 GHz. Ce pic est observé, tout d'abord sans échantillon, on relève sa fréquence ainsi que sa largeur à mi-hauteur. Puis le barreau de ferrite est introduit dans la cavité. Un déplacement ainsi qu'un élargissement du pic de résonance sont observés. Les valeurs des permittivités réelle et imaginaire sont ensuite calculées. Leurs expressions sont données par les équations suivantes :

$$\varepsilon' = 1 + \frac{f_r^{vide} - f_r^{éch}}{f_r^{vide}} \cdot \frac{V_{cavité}}{V_{éch}} \quad (2.14)$$

$$\varepsilon'' = \left(\frac{\delta f_r^{éch}}{f_r^{éch}} - \frac{\delta f_r^{vide}}{f_r^{vide}} \right) \cdot \frac{V_{cavité}}{2V_{barreau}} + (\varepsilon' - 1) \cdot \left(\frac{\delta f_r^{éch}}{f_r^{éch}} - \frac{\delta f_r^{vide}}{4f_r^{vide}} \right) \quad (2.15)$$

$$\tan \delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \frac{1}{Q_\varepsilon} \quad (2.16)$$

Avec :

- $V_{cavité}$ et $V_{barreau}$ les volumes de la cavité et du barreau
- f_r^{vide} et $f_r^{éch}$ les fréquences de résonance à vide et avec l'échantillon
- $\delta f_r^{éch}$ et δf_r^{vide} les largeurs à mi-hauteur du pic de résonance à vide et avec l'échantillon

Cette mesure est indispensable : elle permet, bien sûr, la caractérisation diélectrique de nos ferrites. Mais les valeurs obtenues sont d'autant plus importantes qu'elles permettent d'estimer correctement la résultante diélectrique lors du calcul des pertes magnétiques loin de la résonance gyromagnétique. Afin d'améliorer cette estimation, nous avons tenté de déterminer les valeurs de ε' et de $tg\delta\varepsilon$ à d'autres fréquences.

Chapitre 3

Optimisation du matériau

Sommaire

3.1	Optimisation de la température de frittage	77
3.1.1	Pourquoi diminuer la température de frittage?	77
3.1.2	Ajouts et substitutions	78
3.1.2.1	Substitutions déjà réalisées	78
3.1.2.2	Substitution du fer tétraédrique par le vanadium	80
3.1.3	Influence des substitutions par le vanadium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	81
3.1.3.1	Formation de la phase	81
3.1.3.2	Effet des substitutions par le vanadium sur la masse volumique	82
3.1.3.3	Substituant ou fondant?	84
3.1.3.4	Effet sur les tailles de grains	85
3.1.4	Adaptation de la densification par mélange de compositions à taux de vanadium différents	86
3.2	Optimisation de la permittivité	88
3.2.1	Pourquoi optimiser la permittivité?	88
3.2.2	Substitution de l'yttrium par le bismuth	89
3.2.3	Influence des substitutions de l'yttrium par le bismuth sur les propriétés physico-chimiques	90
3.2.3.1	Formation de la phase : avec et sans le calcium	91
3.2.3.2	Effet des substitutions par le bismuth sur la masse volumique	95
3.3	Optimisation de l'aimantation à saturation	97
3.3.1	Pourquoi optimiser l'aimantation à saturation?	97
3.3.2	Influence des substitutions par le gadolinium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	98

3.3.2.1	Formation de la phase	100
3.3.2.2	Effet de la substitution de l'yttrium par le gadolinium sur les masses volumiques	102
3.3.2.3	Effet de l'utilisation de vanadium sur la densification du YIG substitué par le gadolinium	103
3.3.2.4	Etude des tailles de grain lors de la substitution de l'yttrium par le gadolinium	106
3.3.3	Influence des substitutions par l'aluminium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	107
3.3.3.1	Effet de la substitution du fer par l'aluminium sur la masse volumique	108
3.3.3.2	Effet de l'ajout d'oxyde vanadium fondant sur le YIG substitué par l'aluminium	109
3.3.4	Influence des substitutions combinées de Fe^{3+} - Y^{3+} par le couple Al^{3+} - Gd^{3+}	110
3.3.4.1	Effet du gadolinium et de l'aluminium sur la masse volumique	112
3.3.4.2	Effet de l'utilisation du vanadium sur le composé substitué gadolinium et aluminium	113
3.3.5	Influence des substitutions par le zirconium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre	114
3.3.5.1	Formation de la phase	116
3.3.5.2	Profil de densification	117
3.3.5.3	Effet des substitutions par le zirconium sur la masse volumique	119

Dans ce chapitre, nous discuterons des différents axes d'amélioration de nos matériaux ainsi que des premiers résultats obtenus pour ces nouveaux ferrites.

Comme expliqué précédemment, nos ferrites sont destinés à être intégrés dans des circulateurs ou isolateurs hyperfréquences. L'objectif de notre étude est de simplifier le processus de fabrication de ces assemblages, réduire leurs tailles et cela sans dégrader leurs performances. Dans cette optique, nous allons nous attarder sur différentes optimisations : de la température de frittage, de l'aimantation à saturation et de la permittivité.

3.1 Optimisation de la température de frittage

3.1.1 Pourquoi diminuer la température de frittage ?

Les grenats étudiés vont être utilisés comme matériaux centraux dans des dispositifs hyperfréquences : les circulateurs ou isolateurs.

Le processus de réalisation de ces dispositifs est assez long et coûteux, et l'assemblage mécanique des différents éléments est complexe (FIGURE 3-1). En effet, composé d'au moins trois matériaux distincts (le ferrite central, le diélectrique et les lignes conductrices), il est nécessaire d'utiliser des agents organiques pour l'assemblage de circulateurs, des colles par exemple. Ces colles présentent des inconvénients majeurs : leur altération dans l'espace ou bien leur non-résistance aux hautes températures. De plus chaque élément est produit séparément avant d'être associé aux autres.



FIGURE 3-1 – Différents éléments d'un assemblage pour un circulateur microstrip

Une solution pour se débarrasser de cet assemblage laborieux et coûteux est de réaliser ces dispositifs par cofrittage. Les trois matériaux sont assemblés en une seule étape à cru puis frittés. Les métaux choisis pour la réalisation des pistes métalliques cofrittées sont l'or et l'argent. Les températures de fusion de ces métaux étant respectivement 1064 et 960 °C, il est primordial d'adapter les températures de frittage du ferrite (1500 °C) et du diélectrique (950 °C). Le ferrite devra aussi être compatible des diélectriques couramment utilisés (cofrittage efficace, Coefficient d'Expansion Thermique (CTE) proches ...).

Le but de cette étude va être de trouver une solution pour diminuer la température de frittage du matériau ferrite central.

3.1.2 Ajouts et substitutions

3.1.2.1 Substitutions déjà réalisées

Substitution de l'yttrium par le cuivre

L'idée d'utiliser l'oxyde de cuivre vient de recherches préliminaires réalisées en 1999 par J. Ageron sur les spinelles [AGE99]. L'étude avait montré que, si les propriétés magnétiques des ferrites sont dégradées, la température de frittage est tout de même notablement réduite.

Des tests de substitutions ont donc été réalisés en 2001 sur des grenats [FUJ01]. Il a été montré que l'insertion du cuivre en site dodécaédrique permettait une meilleure formation de la phase à basse température. Ces résultats avaient déjà été démontrés en 1960 par Geller et al [GEL60] et précisés par Krishnan en 1969 [KRI69].

L'étude de L. Pinier a permis de confirmer l'efficacité de l'utilisation du cuivre en site dodécaédrique [PIN06]. La température de frittage obtenue était d'environ 1070 °C pour un taux minimal de 0,05 par formule. Les mesures des pertes magnétiques ont montré que l'augmentation du taux de cuivre menait à une augmentation des pertes magnétiques. Le taux finalement choisi pour réaliser des matériaux à basse température de frittage est 0,05 : il permet un abaissement non-négligeable de la température de frittage sans augmentation trop conséquente des pertes magnétiques [GAN07]. Les résultats présentés dans le TABLEAU 3.1 sont extraits du brevet « Matériau ferrite à faibles pertes en hyperfréquence et procédé de fabrication » [LEB07].

Taux de cuivre x par formule	ΔH (Oe)	ΔH_{eff}	$tg\delta_\epsilon$ (10^{-4})
0	40	8	2
0,02	70	11	5,5
0,03	60	17	3
0,04	80	25	3,5
0,05	-	-	25

TABLEAU 3.1 – Propriétés magnétiques et diélectriques du YIG avec et sans substitutions cuivre (formule $Y_{3-x}Cu_{2x/3}Fe_5O_{12}$). La température de frittage est de 1070 °C pour les YIG substitués et 1480 °C pour le YIG.

Substitution de l'yttrium par le bismuth

L'efficacité du bismuth pour diminuer la température de frittage du YIG est connue depuis de nombreuses années. En 1963 puis 1964, S. Geller et al. publiaient un article sur l'influence

des substitutions de l'yttrium par le bismuth : les températures de frittage passaient de 1500 à 1150 °C ([GEL63], [GEL64a]) pour des ferrites YIG substitués aluminium. D'après cet article, le taux maximal de bismuth insérable dans la maille est situé aux alentours de 1,8. Ces résultats confirmant l'impact de la substitution de l'yttrium par le bismuth ont ensuite été publiés dans un brevet déposé par Matsushita [FUR96].

H. Zhao et al. ont montré que l'utilisation d'oxyde de bismuth permet une importante diminution de la température de frittage aux alentours de 1050 °C grâce à l'apparition, durant le frittage, d'une phase liquide qui se fige aux joints de grain au cours de la phase de refroidissement ([ZHA04],[ZHA07]).

L'introduction du bismuth mène à d'importantes perturbations et notamment à une augmentation des pertes magnétiques ([SIA11]). En effet, l'ion Bi^{3+} se substituant à l'ion Y^{3+} , son insertion dans la maille entraîne une déstabilisation de la structure, et ceci à cause des rayons ioniques différents des deux ions : $r_{\text{Bi}} = 1,17 > 1,019 = r_{\text{Y}}$. Comme démontré au laboratoire, le taux de bismuth offrant un bon compromis entre l'apparition des pertes et une température de frittage réduite est 0,67.

L'utilisation de bismuth aura assez peu d'impact sur l'aimantation à saturation. En effet, l'ion Bi^{3+} ne porte pas de moment magnétique et les angles d'interaction de superéchange attendus sont de 126,9 °, très peu différents de ceux en absence de bismuth (122 °).

Les ions Bi^{3+} et Cu^{2+} ont donc chacun une forte influence sur la température de frittage mais leur ajout entraîne l'apparition de pertes importantes. Il faudra donc limiter l'utilisation de chacun de ces substituants. Mais qu'en est-il d'une substitution combinée ?

Substitution combinée de cuivre et de bismuth

En 2011, un brevet portant sur le grenat d'yttrium-fer à basse température de frittage a été déposé au sein de notre laboratoire. Comme il est difficile d'augmenter les taux de cuivre et de bismuth sans trop augmenter les pertes, des tests de substitutions combinées ont été réalisés. Les résultats du brevet "Ferrite grenat d'yttrium-fer, composant hyperfréquences l'incluant et leurs procédés de fabrication" [LEB13] sont présentés dans le TABLEAU 3.2.

Ces résultats montrent l'efficacité des substitutions combinées. Si les taux optimaux de bismuth et de cuivre sont introduits dans la maille, la température de frittage peut être abaissée jusqu'à 1000 °C. Bien qu'elles soient augmentées, les pertes magnétiques et diélectriques restent tout de même largement raisonnables pour l'application souhaitée en hyperfréquences.

Les températures de frittage sont, d'après ces premiers résultats, fortement diminuées jusqu'à 1000 °C. Il sera même montré, au laboratoire, par la suite, que la température de frittage peut être abaissée à 950 °C pour un taux de bismuth de 0,67 et de cuivre de 0,05. En revanche, cette diminution n'est pas suffisante pour pouvoir cofritter avec de l'argent (trop proche

Taux de cuivre x par formule	Taux de bismuth	Température de frittage (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	M _S (mT)	ΔH_{eff} (Oe)	$tg\delta_\epsilon$ (10 ⁻⁴)
0	0	1480	5,4	180	8	2
0,05	0	1070	5,05	170	11	5,5
0	0,5	1070	4,9	160	20	5
0	0,5	1000	3,75	120	25	-
0,05	0,5	1000	5,25	170	9	8
0,05	0,7	1000	5,45	180	10	25

 TABLEAU 3.2 – Propriétés du YIG substitué cuivre-bismuth de formule $Y_{3-x-y}Bi_yCu_{2x/3}Fe_5O_{12}$

de la température de fusion) ou avec certains des diélectriques commerciaux destinés à des applications LTCC.

Nous avons donc étudié l'influence d'un nouvel élément sur les propriétés des ferrites : l'ion vanadium.

3.1.2.2 Substitution du fer tétraédrique par le vanadium

L'oxyde de vanadium possède une basse température de fusion (680 °C). C'est grâce à cette propriété qu'il va être utilisé comme fondant dans le but de réduire la température de frittage. Comme pour l'oxyde de bismuth, son introduction va entraîner l'apparition d'une phase liquide pendant le frittage et donc faciliter la densification à basse température. Dans la littérature, son utilisation est abordée dès 1964 par S. Geller [GEL64b]. D'après cet article, pour des taux de vanadium de 1,25 et 1,50 par formule les températures de frittage diminuent de 1450 °C à respectivement 1165 et 1140 °C. L'utilisation de vanadium en site tétraédrique entraîne une diminution des aimantations à saturation (remplacement d'un ion magnétique par un ion non-magnétique) [ALO12] mais a assez peu d'influence sur les pertes magnétiques et diélectriques [SHI75].

L'introduction d'indium pourrait aider à améliorer les propriétés magnétiques de ces ferrites substitués vanadium. En effet, on trouve dans la littérature que l'indium a un impact important sur ΔH (de 200 à quelques Oe pour des taux entre 0,4 et 0,8) [SHI75].

Lors de l'insertion des ions V^{5+} dans la maille grenat, il est impératif d'utiliser un ion de valence inférieure à 3+ afin d'équilibrer la valence. L'ion Ca^{2+} est donc introduit dans la maille. De plus, l'ion V^{5+} ayant un rayon ionique plus petit que celui du Fe^{3+} , l'utilisation d'un ion de rayon ionique élevé permet de stabiliser la maille.

On constate que l'utilisation de l'oxyde de vanadium a un effet positif sur la diminution de la température de frittage. Mais comme précédemment, la réduction de cette température, bien qu'impressionnante, n'est pas suffisante : on passe de 1450 à 1140 °C. Nous avons donc tenté de réaliser des ferrites substitués à la fois bismuth et cuivre mais aussi vanadium.

3.1.3 Influence des substitutions par le vanadium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre

La composition de départ de notre étude est la suivante : $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$. Ce matériau densifie à 950 °C, ce qui est suffisant pour un cofrittage avec de l'or mais trop élevé pour l'utilisation d'argent. L'utilisation d'oxyde de vanadium est alors étudiée pour réduire la température de frittage.

Dans le TABLEAU 3.3 sont présentées les formulations des différents matériaux synthétisés au laboratoire au cours de cette étude.

Références des compositions	Compositions
BiCu	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$
$V_{0,05}$	$Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$
$V_{0,04}$	$Y_{2,25}Cu_{0,05}Ca_{0,03}Bi_{0,67}Fe_{4,96}V_{0,04}O_{12}$
$V_{0,03}$	$Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$
$V_{0,025}$	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,975}V_{0,025}O_{12}$
BiCu + V_2O_5	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12} + V_2O_5$

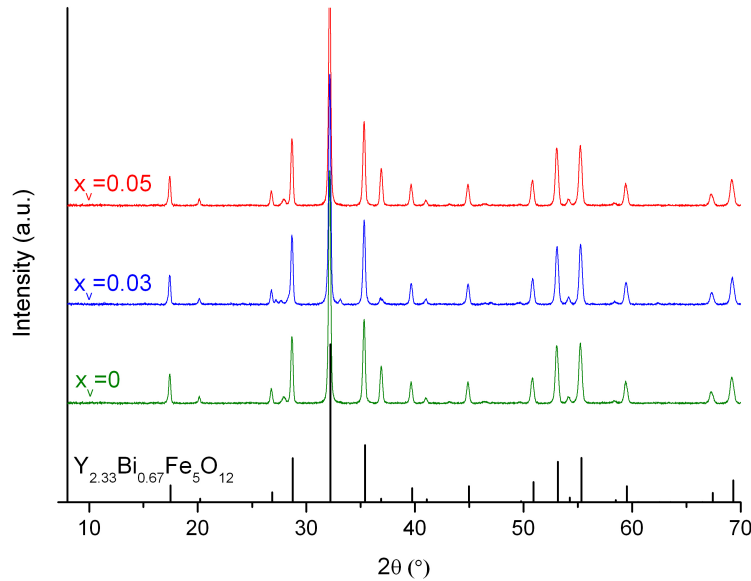
TABLEAU 3.3 – Compositions de ferrites de formule : $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$

3.1.3.1 Formation de la phase

Les cinq ferrites substitués par le vanadium ont été analysés après des frittages à différentes températures (880, 900 et 950 °C).

Comme pour chaque nouveau matériau synthétisé, il est indispensable de caractériser la pureté de la formation de la phase. Pour cela les matériaux sont analysés par diffraction des rayons X. Le diffractogramme FIGURE 3-2 présente les résultats obtenus pour les matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ frittés à 880 °C. La référence utilisée est un matériau substitué bismuth, la base de données ne proposant pas de ferrites substitués à la fois bismuth et vanadium.

Les pics sont principalement attribués à la phase grenat. Cependant quelques pics de phases parasites subsistent après frittage, même à plus haute température. Ces pics sont attribués à


 FIGURE 3-2 – Diffractogrammes des compositions $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$

une phase d'oxyde fer. Cette phase est très minoritaire mais peut entraîner des altérations des propriétés magnétiques et diélectriques. Il sera donc particulièrement important de surveiller ces grandeurs.

3.1.3.2 Effet des substitutions par le vanadium sur la masse volumique

Les masses volumiques de ces nouveaux matériaux ont ensuite été mesurées par la méthode de la mesure des cotes ainsi que par la méthode d'Archimède. Les valeurs de densités mesurées sont très proches par les deux méthodes. Elles sont comparées aux valeurs théoriques calculées à partir des données JCPDF.

Les résultats présentés dans le TABLEAU 3.4 sont ceux obtenus par la méthode dimensionnelle. Les valeurs des masses volumiques obtenues sont tout à fait satisfaisantes : les pourcentages de densification en fonction des densités théoriques sont compris, pour la plupart des matériaux, entre 96 et 98 %. Pour les ferrites avec un taux de vanadium entre 0,03 et 0,05, la température de frittage ne semble pas avoir d'impact sur la densification, les masses volumiques sont stables. En revanche, pour le matériau avec le taux de vanadium le plus faible (0,025), la masse volumique augmente avec la température de frittage.

L'analyse du frittage à 850 °C et 865 °C du matériau $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ a aussi été réalisée, cette mesure permet de s'assurer que la température choisie est bien la plus basse possible. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU 3.5 :

Afin de confirmer ces résultats, une étude dilatométrique pendant le frittage a été réalisée.

	800 °C		900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
V _{0,05}	5,48	97,3	5,47	97,2	5,49	97,9
V _{0,04}	5,52	97,5	5,53	97,7	5,54	97,8
V _{0,03}	5,54	97,8	5,52	97,3	5,54	97,5
V _{0,025}	5,47	96	5,46	96,2	5,53	97,4

TABLEAU 3.4 – Masses volumiques des matériaux substitués par le vanadium pour différentes températures de frittage

	850 °C		865 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
V _{0,05}	5,28	93,7	5,34	94,8

TABLEAU 3.5 – Masses volumiques des matériaux substitués V⁵⁺ frittés à 850 et 865 °C

Les graphes ci-dessous présentent l'évolution des dimensions de cylindres de ferrite au cours du frittage (FIGURE 3-3).

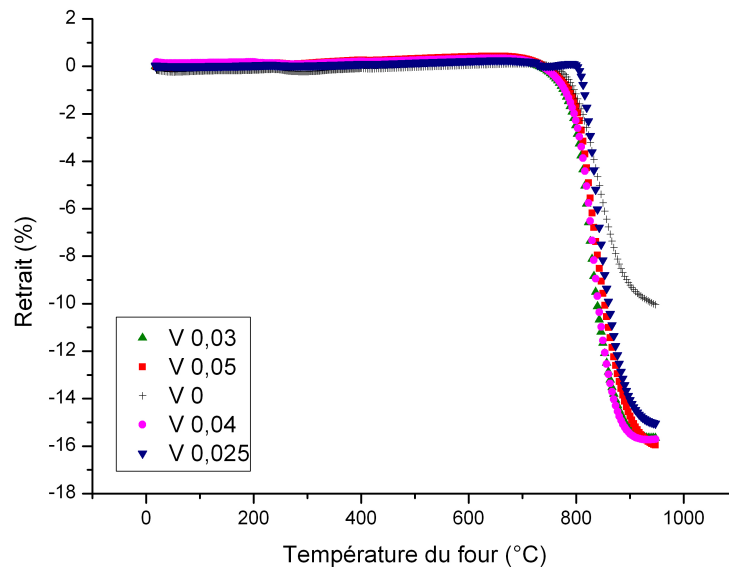


FIGURE 3-3 – Profil de retrait à 950 °C en fonction du taux de vanadium

Ce graphe met en évidence la nette efficacité de la substitution du fer par le vanadium. Les tests de frittage réalisés à 950 °C montrent très clairement l'augmentation du retrait à basse

température dans le cas d'un matériau substitué vanadium, qui passe de 10 à environ 17 %. Le frittage commence légèrement plus tôt dans le cas de composés substitués et la vitesse de retrait est plus élevée. La substitution du fer par le vanadium donne la possibilité de diminuer fortement la température de frittage, jusqu'à moins de 900 °C) ce qui permettrait le cofrittage avec de l'argent.

La valeur limite du taux de vanadium nécessaire pour une densification d'au moins 97 % à basse température est située entre 0,03 et 0,025.

3.1.3.3 Substituant ou fondant ?

Comme expliqué dans le chapitre précédent, il est possible de modifier le matériau soit en le substituant soit en lui ajoutant un oxyde comme fondant après l'étape de calcination.

Le but de cette étude est de voir si l'oxyde de vanadium est plus efficace en substituant ou en fondant.

Des ajouts de différents taux de fondants ont été réalisés sur notre matériau de départ, le YIG substitué par le bismuth et le cuivre. Les résultats sont exposés dans le TABLEAU 3.6. Un ajout de 0,33 % en poids correspond à un taux de 0,03 de vanadium par formule.

Taux d'oxyde de vanadium fondant	800 °C		900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
0,33 %	5,53	98,2	5,50	97,0	5,47	96,5
0,66 %	5,43	95,7	5,49	96,9	5,43	95,9
1,32 %	5,44	95,9	5,45	96,1	5,40	95,4

TABLEAU 3.6 – Masses volumiques des grenats substitués bismuth-cuivre avec ajout de V₂O₅ fondant à différentes températures de frittage

En analysant rapidement les résultats, on peut voir que les valeurs obtenues, pour le taux le plus faible en vanadium sont très satisfaisantes (densification de l'ordre de 97-98 %). En revanche, quand le taux de vanadium augmente, on observe une légère dégradation de la densification. Les taux de vanadium plus élevés ne seront donc pas étudiés dans la suite.

Afin de départager les deux techniques (substitution ou fondant), une analyse par dilatométrie a été réalisée et les résultats sont présentés sur la FIGURE 3-4.

Même si les mesures des masses volumiques semblent, dans un premier temps montrer un comportement similaire pour les deux méthodes d'ajout, la dilatométrie confirme que l'utilisation de vanadium en substitution est plus efficace. Le frittage commence à plus basse température et est plus rapide quand le vanadium est dans la maille.

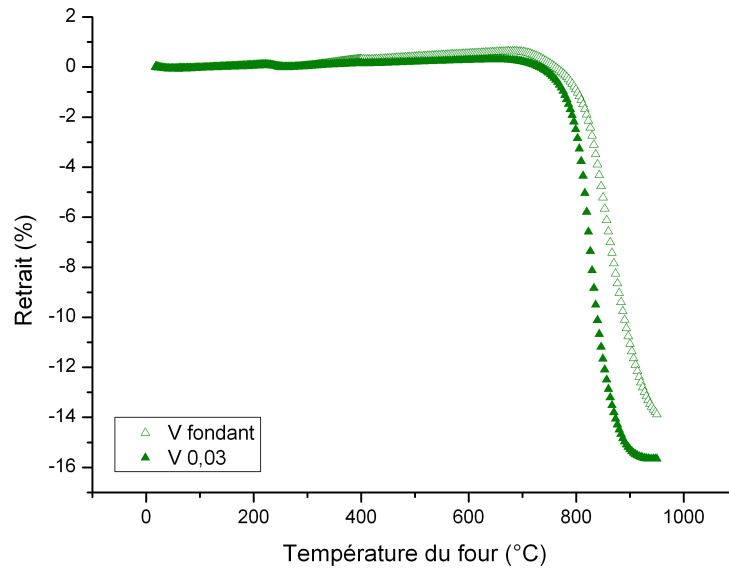


FIGURE 3-4 – Profil de retrait à 950 °C des matériaux substitués bismuth-cuivre avec ajout d'oxyde de vanadium fondant ou dans la maille

3.1.3.4 Effet sur les tailles de grains

Une étude de l'influence du taux de vanadium sur la microstructure a été réalisée.

Les échantillons polis et révélés thermiquement ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Les images présentées FIGURE 3-5 sont obtenues pour des pastilles frittées à 880 °C.

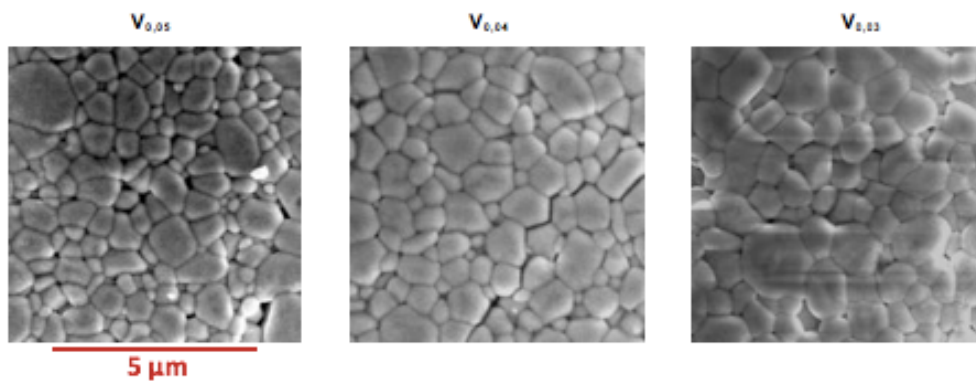


FIGURE 3-5 – Image MEB des échantillons substitués bismuth, cuivre et vanadium

La distribution des tailles de grains semble être de plus en plus homogène au fur et à mesure que le taux de vanadium diminue. Cette constatation est faite pour les différentes températures de traitement des pastilles (880, 900 et 950 °C).

Le vanadium, même s'il entraîne une diminution de la température de frittage, ne semble pas agir de façon homogène lorsqu'il est introduit en plus grande quantité. Deux hypothèses peuvent justifier cette inhomogénéité.

La première consiste à dire que le calcium, présent en plus grande quantité quand le taux de vanadium augmente, agit comme un inhibiteur de croissance. Introduit en très petite quantité, il n'est pas réparti de façon homogène dans le matériau. Il n'agira pas forcément de la même façon sur toute la surface du matériau. Dans certaines zones, la croissance des grains sera donc limitée, alors qu'à d'autres endroits une croissance sera possible.

La seconde hypothèse porte sur les différentes étapes du frittage. Comme expliqué dans l'ouvrage "Science & Technologies Céramiques" [FAN11], lorsque la phase liquide est présente en quantité suffisante, l'étape de réarrangement des grains suffit à la densification de la céramique. Les grains n'ont donc pas l'occasion de croître et c'est pour cela qu'on obtient des disparités dans leur taille, comme dans le composé $V_{0,05}$. Lorsqu'elle est présente en plus faible quantité, la phase liquide n'entraîne plus la croissance de grains. L'étape de dissolution-précipitation au cours de laquelle les gros grains grossissent aux dépens de petits, donne des grains de taille moyenne, comme on peut l'observer sur l'image MEB du matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$.

Une étude de l'effet de la température de frittage sur la taille des grains a aussi été réalisée. Les résultats sont illustrés par les images présentes FIGURE 3-6, pour les matériaux :

$Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$, avec $x = 0,05, 0,04$ et $0,03$.

Dans un premier temps, on peut observer que les échantillons présentent assez peu de porosité ouverte, même pour un frittage à 880 °C. Ce point confirme l'obtention de bonnes densités pour une température de frittage assez faible.

Lorsque la température de frittage augmente, on remarque une augmentation de la taille des grains. Cette modification de la taille des grains est plutôt intéressante. Les échantillons obtenus à "basse" température de frittage présentent de bonnes densités (de l'ordre de 97 % de densification) et de plus petits grains. Les matériaux frittés à plus haute température ont des densités équivalentes mais des grains plus gros. Il va donc être possible d'obtenir des ferrites avec de bonnes densités en contrôlant la taille des grains. Ce contrôle de la taille des grains est primordial en hyperfréquence. En effet, plus les grains sont petits, meilleure est la tenue en puissance (cf. paragraphe 1.4.4.3).

3.1.4 Adaptation de la densification par mélange de compositions à taux de vanadium différents

Grâce à l'ajout de vanadium dans la maille grenat, il a été possible de diminuer la température de frittage aux alentours de 880 °C en obtenant des matériaux avec des densifications de l'ordre de 97 %, et des retraits aux alentours de 16

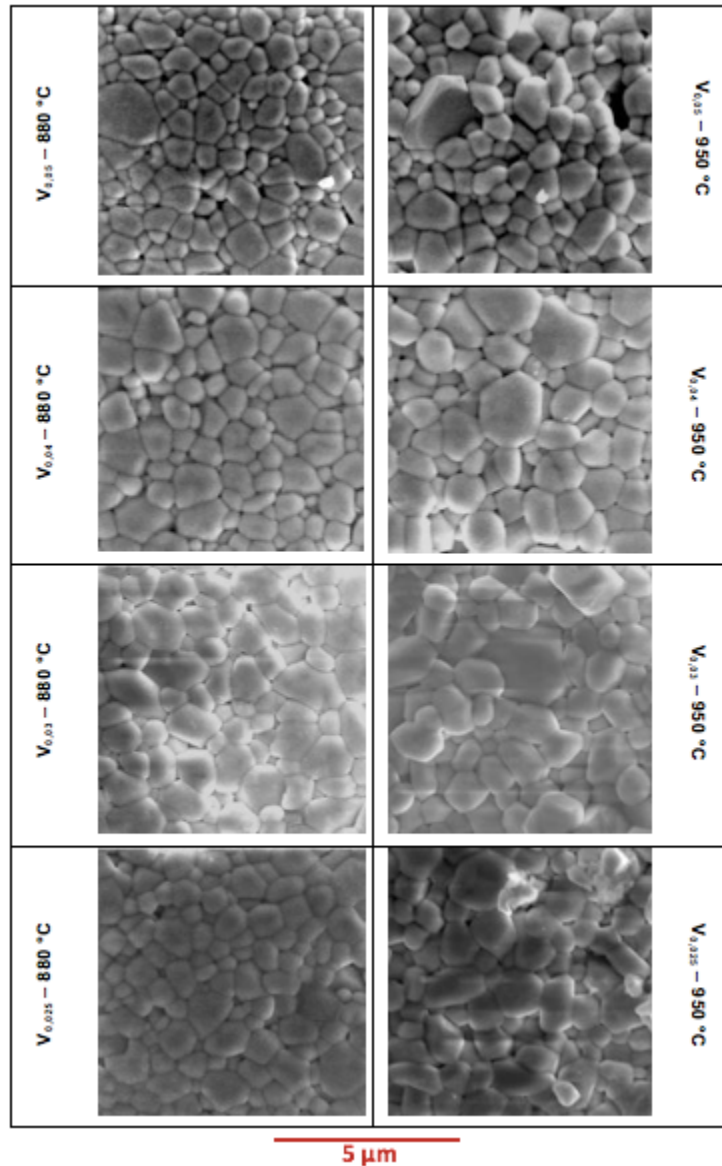


FIGURE 3-6 – Image MEB des microstructures des grenats substitué bismuth, cuivre et vanadium en fonction du taux de vanadium et de la température de frittage

Lors de la réalisation de certains assemblages, un souci parfois rencontré est la différence de retrait entre les deux matériaux céramiques : le ferrite central magnétique et le diélectrique. Les diélectriques utilisés sont des matériaux souvent commerciaux, nous devons donc adapter finement les propriétés de nos matériaux et non l'inverse.

Une idée a été de réaliser des mélanges de matériaux substitués vanadium ou non. Par exemple, des mélanges (au mixeur IKA) sont réalisés avec différents pourcentages de poudres avec ou sans vanadium.

Les résultats de dilatométrie sont présentés sur la FIGURE 3-7 :

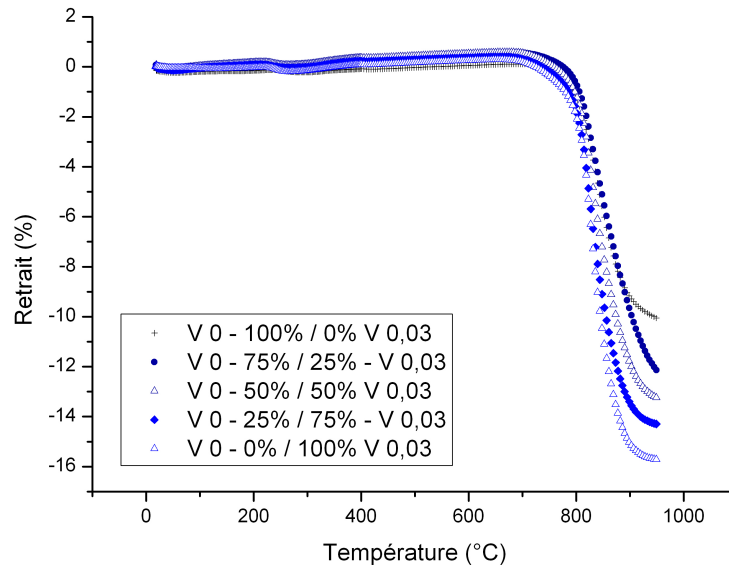


FIGURE 3-7 – Profil du retrait à 950 °C pour des mélanges de matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$

Les résultats sont très convaincants. Plus la quantité de ferrites substitués vanadium augmente plus le retrait est important à 950 °C. Le retrait relatif passe d'environ 16 à 14 % pour l'ajout de 25 % de matériau non-substitué vanadium. Du point de vue de la densification, on peut moyenner les propriétés de chacun des matériaux.

Cette méthode est très intéressante pour des industriels produisant des ferrites en grande quantité par un long procédé de synthèse. Au lieu de produire des quantités réduites pour des matériaux avec des propriétés spécifiques, des lots importants peuvent être produits puis mélangés.

Ces premiers résultats de caractérisation des mélanges de ferrites sont très positifs. D'autres propriétés pourraient peut être ainsi être "réglées", l'aimantation à saturation ou la permittivité par exemple.

3.2 Optimisation de la permittivité

3.2.1 Pourquoi optimiser la permittivité ?

La permittivité est un paramètre à contrôler dans la réalisation de dispositifs comme les circulateurs ou les isolateurs. Un enjeu actuel étant la réduction de la taille des dispositifs, il est intéressant de pouvoir augmenter la permittivité des ferrites utilisés.

La taille d'un résonateur hyperfréquence est inversement proportionnelle à la racine carrée de la permittivité du matériau selon les relations ci-dessous :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad (3.1)$$

$$d = k \frac{\lambda}{2} \quad (3.2)$$

Avec :

- λ la longueur d'onde dans le matériau
- λ_0 la longueur d'onde du signal dans l'air
- ε la permittivité du matériau
- μ la perméabilité du matériau
- d la dimension du composant

Les formules exposées ci-dessus montrent l'importance de l'augmentation de la permittivité dans la réduction des tailles des circulateurs ou isolateurs. Nous avons donc travaillé sur les substitutions permettant d'agir sur les valeurs de permittivité de nos matériaux. Les résultats des caractérisations physico-chimiques sont présentés dans la suite de l'exposé.

3.2.2 Substitution de l'yttrium par le bismuth

Les substitutions par le bismuth présentent divers avantages comme, par exemple, la diminution de la température de frittage dont nous avons parlé précédemment. Un autre avantage de la substitution par Bi^{3+} est sa capacité à augmenter la permittivité.

Cette capacité est attribuée à la paire d'électrons libres sur la couche 6s du bismuth. Ces électrons confèrent au matériau plus de moment dipolaire à l'origine d'une plus grande polarisabilité (Configuration électronique du bismuth : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^0$)

En effet, le bismuth possède un grand rayon ionique, ses électrons de valence sont peu retenus par le noyau et sont donc impactés par le champ électrique créé par le dipôle voisin.

Or la polarisabilité des ions dans la structure est liée à la permittivité du matériau par la formule de Clausius-Mossotti [KIT72] :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j \quad (3.3)$$

Avec :

- ε la permittivité du matériau
- α_j la polarisabilité du matériau
- N_j la dimension de la particule

En modifiant la formule de Clausius-Mossotti, on obtient alors :

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}\Sigma N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3}\Sigma N_j \alpha_j} \quad (3.4)$$

L'insertion dans la maille d'un ion de forte polarisabilité α aura donc un impact positif sur la permittivité ε : quand α augmente, ε augmente. Quand α augmente, le terme au numérateur devient de plus en plus important, tandis que celui au dénominateur diminue. La valeur ε augmente donc.

Une formule approchée de l'expression de Clausius-Mossotti, présentée par Robert en 1949, permet d'estimer rapidement la permittivité attendue de nos matériaux [ROB49], [LEG14] :

$$\varepsilon = \frac{3V_m + 8\pi\Sigma N_j \alpha_j}{3V_m - 4\pi\Sigma N_j \alpha_j} \quad (3.5)$$

Avec V_m le volume de la maille.

Grâce aux valeurs de polarisabilités présentées dans l'article de Shannon, la permittivité est facilement déterminée [SHA93].

Pour le YIG, de paramètre de maille $a = 12,37 \text{ \AA}$, par exemple (TABLEAU3.7) :

Ions	Y ³⁺	Fe ³⁺	O ²⁻
Polarisabilité	3,84	2,28	2
Taux / formule	3	5	12

TABLEAU 3.7 – Polarisation des ions composants le YIG

La polarisabilité totale du YIG est 48,37 et le volume de la maille est égal à 235 \AA^3 . En appliquant à ces valeurs la formule (3.4) ci-dessus, la permittivité du YIG que nous obtenons est 15,72. Cette valeur est en effet la valeur de permittivité du YIG.

En remplaçant l'ion Y³⁺ (de la polarisabilité $3,84 \text{ \AA}^3$) par l'ion Bi³⁺ (de polarisabilité $6,04 \text{ \AA}^3$), il sera donc, en théorie, possible d'augmenter la permittivité du matériau

3.2.3 Influence des substitutions de l'yttrium par le bismuth sur les propriétés physico-chimiques

Le bismuth est ajouté comme substituant dans la phase en site dodécaédrique à la place de l'yttrium. Le but de cette étude est d'estimer le taux d'insertion du bismuth dans la maille. Les résultats présentés dans cette partie font l'objet d'un brevet en cours de publication [LEB17b].

3.2.3.1 Formation de la phase : avec et sans le calcium

Le but de cette étude est, comme dit précédemment, l'augmentation de la permittivité de nos grenats grâce à l'insertion du bismuth dans la maille. Y^{3+} est remplacé par Bi^{3+} , de plus forte polarisabilité. L'objectif va donc être de maximiser l'insertion de l'ion Bi^{3+} dans la structure.

Dans un premier temps, nous avons seulement augmenté le taux de bismuth et les quatre compositions suivantes ont été réalisées (TABLEAU 3.8) :

Références des compositions	Compositions
$Bi_{0,75}$	$Y_{2,217}Cu_{0,05}Bi_{0,75}Fe_5O_{12}$
Bi_1	$Y_{1,967}Cu_{0,05}Bi_1Fe_5O_{12}$
$Bi_{1,25}$	$Y_{1,717}Cu_{0,05}Bi_{1,25}Fe_5O_{12}$
$Bi_{1,5}$	$Y_{1,467}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Fe_5O_{12}$

TABLEAU 3.8 – Compositions de ferrites de formule : $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$

Une fois les poudres calcinées à 825 °C, la phase a été étudiée par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés sur le diffractogramme en FIGURE 3-8.

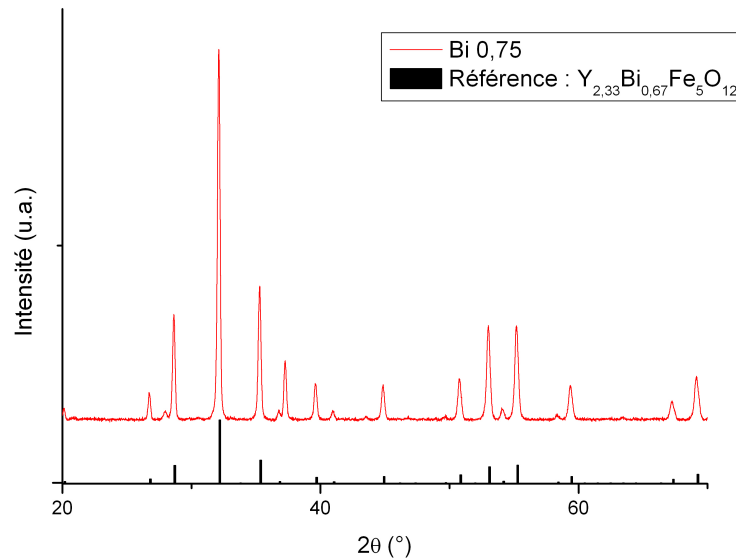


FIGURE 3-8 – Diffractogramme du matériau $Y_{2,217}Cu_{0,05}Bi_{0,75}Fe_5O_{12}$ calcinées à 825 °C

La première chose à remarquer est que la phase grenat est bien formée. Les pics peuvent être attribués à un matériau de phase de grenat substitués bismuth. Les taux de bismuth

entre la référence ($Y_{2,33}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$) et nos matériaux étant légèrement différents, les pics ne sont pas situés exactement aux mêmes angles. En effet, le rayon ionique du bismuth est plus élevé que celui de l'yttrium, ceci entraîne donc un décalage vers les petits angles traduisant l'augmentation du paramètre de maille.

Quelques pics restent non attribués quand le taux de bismuth augmente : une étude de leur angle de diffraction nous montre que ces pics traduisent la présence d'une phase parasite d'oxyde de bismuth-fer (FIGURE 3-9).

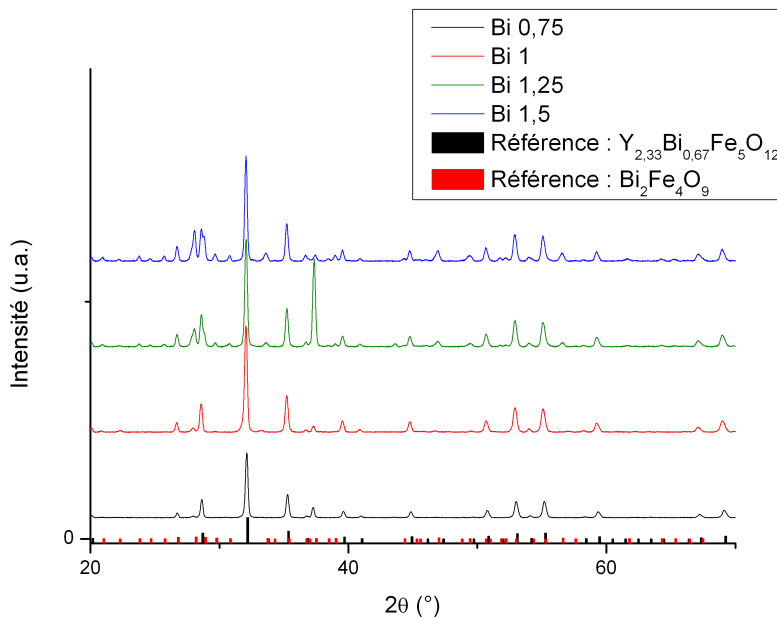


FIGURE 3-9 – Diffractogramme des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ calcinées à 825 °C avec $x = 0,75, 1, 1,25$ et $1,5$

Comme on peut l'observer sur la FIGURE 3-10, plus le taux d'oxyde de bismuth introduit augmente, plus cette impureté est présente. Elle n'apparaît pas dans le matériau $Y_{2,217}Cu_{0,05}Bi_{0,75}Fe_5O_{12}$, ce matériau est constitué uniquement de phase grenat. En revanche, à partir d'un taux de Bi de 1, cette impureté apparaît et reste présente, de plus en plus importante, lorsqu'on augmente ce taux à 1,25 et 1,5.

On observe aussi, lors du passage d'un taux de 0,75 à 1, un décalage des pics de diffraction vers les petits angles : ceci confirme l'insertion du bismuth dans la maille. La substitution par le bismuth, de rayon ionique plus grand que l'yttrium, mène à une augmentation du paramètre de maille. En revanche, après avoir dépassé le taux de bismuth de 1, ce décalage disparaît. La maille semble donc être saturée en bismuth.

Grâce à cette première expérience, nous avons montré que, comme vu dans la littérature, bien que l'augmentation du taux bismuth entraîne une forte augmentation de permittivité,

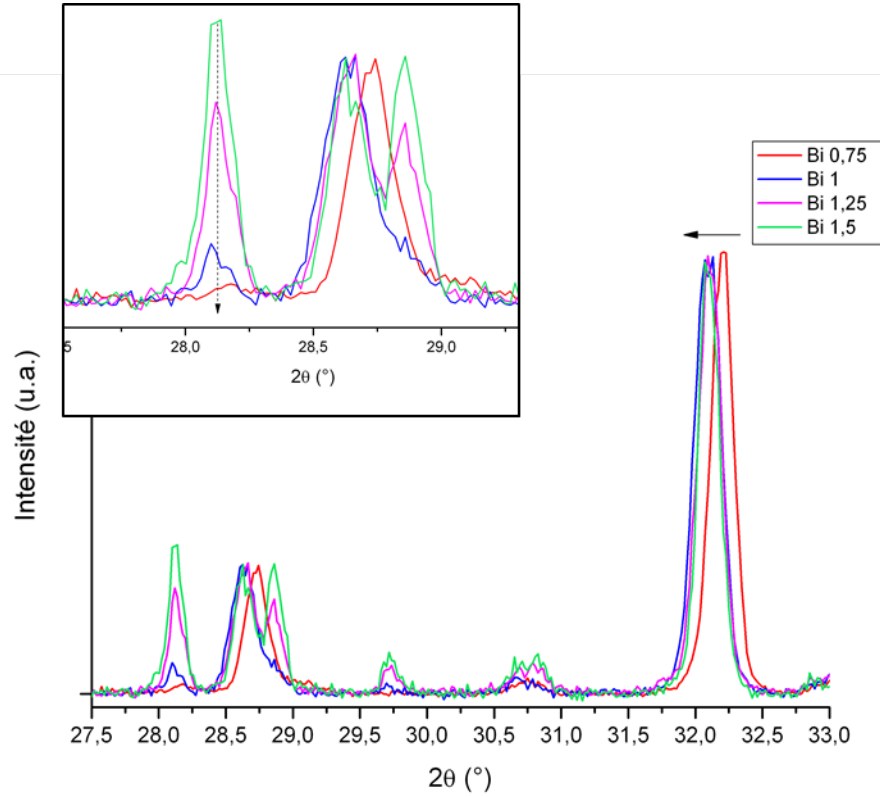


FIGURE 3-10 – Diffractogrammes des poudres $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ calcinées à 825 °C

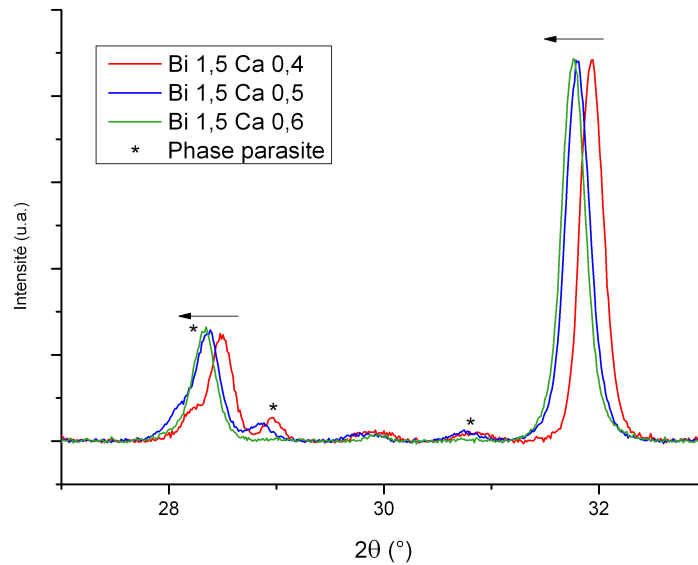
cette augmentation est limitée par l'insertion de bismuth dans la maille. La suite de notre étude va donc porter sur l'optimisation de l'insertion du bismuth dans la maille.

Pour cela, une piste est d'utiliser le calcium [CRU16]. Cet ion, de rayon ionique intermédiaire entre le bismuth et l'yttrium ($r_{Bi} = 1,17 > r_{Ca} = 1,12 > r_Y = 1,019$), pourrait permettre, en minimisant l'écart de taille entre les deux ions substituants en site dodécaédrique, de stabiliser la maille et d'augmenter le taux de bismuth.

De nouvelles compositions ont été réalisées pour un taux de bismuth de 1,5, leurs formulations sont décrites dans le TABLEAU 3.9. Le zirconium et le vanadium sont présents pour contrebalancer la modification de charge induite par l'introduction du Ca^{2+} à la place de l'ion Y^{3+} .

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les poudres et les pastilles. L'extrait du diffractogramme présenté sur la FIGURE 3-11 confirme l'efficacité du calcium. En effet on observe la disparition progressive des pics des phases parasites quand la quantité de calcium introduite augmente. Les résultats sont présentés sur une petite partie du diffractogramme pour une meilleure visualisation mais cet effet sur les phases parasites est présent sur l'ensemble des pics de diffraction. Un décalage des pics vers les petits angles confirme aussi l'insertion des ions bismuth et calcium, de rayons ioniques supérieurs à celui

Références des compositions	Compositions
$\text{Bi}_{1,5}$	$\text{Y}_{1,467}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,4}$	$\text{Y}_{1,067}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,4}\text{Bi}_{1,5}\text{Fe}_{4,65}\text{Zr}_{0,3}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$	$\text{Y}_{0,967}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,5}\text{Bi}_{1,5}\text{Fe}_{4,55}\text{Zr}_{0,4}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,6}$	$\text{Y}_{0,867}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,6}\text{Bi}_{1,5}\text{Fe}_{4,45}\text{Zr}_{0,5}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$

 TABLEAU 3.9 – Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{1,467-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_x\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$

 FIGURE 3-11 – Diffractogramme des poudres de $\text{Y}_{1,467-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_x\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$ calcinées à 825 °C

de l'yttrium, dans la maille.

L'utilisation du calcium étant très concluante, nous avons donc tenté d'augmenter le taux de bismuth introduit dans la maille. Les compositions suivantes ont été réalisées (TABLEAU 3.10).

Après observation du diffractogramme, on constate qu'un nouveau palier de saturation de la maille en bismuth soit atteint. Mais cette fois la phase parasite est constituée d'oxyde de bismuth-calcium-fer. Le calcium ne parvient donc pas, lui non plus, à s'intégrer dans la maille. Peut-être faudrait-il encore augmenter la quantité de calcium introduite, mais trop substituer peut s'avérer risqué pour les propriétés magnétiques et diélectriques. Avec un taux de 1,75, on semble s'approcher une nouvelle fois de la saturation en bismuth de la maille. En effet, d'après Geller, le taux maximal d'insertion est de 1,8.

Références des compositions	Compositions
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,5}$	$\text{Y}_{0,717}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,5}\text{Bi}_{1,75}\text{Fe}_{4,55}\text{Zr}_{0,4}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,6}$	$\text{Y}_{0,617}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,6}\text{Bi}_{1,75}\text{Fe}_{4,45}\text{Zr}_{0,5}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,7}$	$\text{Y}_{0,517}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,7}\text{Bi}_{1,75}\text{Fe}_{4,35}\text{Zr}_{0,6}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$

TABLEAU 3.10 – Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{1,217-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_x\text{Bi}_{1,75}\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$

3.2.3.2 Effet des substitutions par le bismuth sur la masse volumique

Des mesures de masse volumique ont ensuite été réalisées sur ces matériaux. Substitués, pour la plupart, avec des ions bismuth et vanadium, on pourrait penser que leur profil de densification serait proche de celui des ferrites substitués bismuth-cuivre-vanadium (bonne densification à partir de 880 °C).

Dans un premier temps, une détermination de la masse volumique par mesure des cotes a donné les résultats suivants (TABLEAU 3.11).

Compositions	900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
$\text{Bi}_{0,75}$	5,24	91,7	5,37	93,7
Bi_1	5,48	92,4	5,77	97,6
$\text{Bi}_{1,25}$	5,64	91,7	5,97	98,0
$\text{Bi}_{1,5}$	5,66	89,2	6,1	97,3
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,4}$	5,88	94,6	5,96	96,1
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$	5,98	96,5	5,99	96,6
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,6}$	5,89	95,0	5,9	95,4
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,5}$	5,97	93,3	6,11	95,5
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,6}$	6,05	94,5	6,06	94,7
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,7}$	6,02	94,1	6,03	94,2

TABLEAU 3.11 – Masses volumiques des matériaux substitués Bi^{3+} et Ca^{2+}

Pour les compositions sans calcium, à 950 °C, même en présence de phases parasites, les densités sont élevées. Ceci est dû à l'utilisation d'une grande quantité de bismuth. En revanche, lors des substitutions calcium/vanadium/zirconium, les masses volumiques obtenues sont assez faibles par rapport aux masses théoriques attendues. Le vanadium ne semble pas avoir

la même efficacité lorsqu'il est substitué au fer en présence d'autres éléments. La présence du zirconium, lui aussi dans les sites fer, pourrait être à l'origine de cette altération de la densification.

Afin d'analyser un peu plus le phénomène de densification, les variations des dimensions des matériaux pendant le frittage ont été mesurées par dilatométrie. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 3-12.

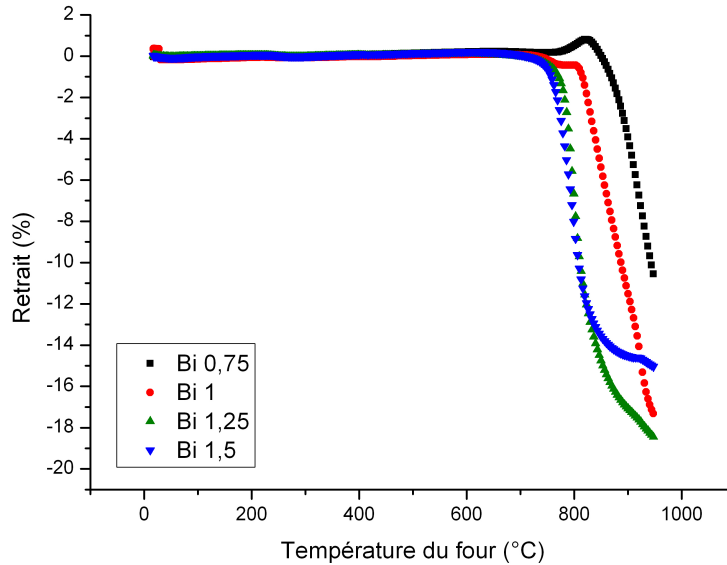


FIGURE 3-12 – Profil de retrait à 950 °C en fonction du taux de bismuth

Cette étude de dilatométrie révèle que le bismuth a bien un impact sur la densification. C'est en effet ce qui avait été discuté au début du chapitre. Plus le taux de bismuth augmente, plus le retrait commence à basse température : il commence un peu avant 900 °C pour le matériau le moins substitué et vers 750 °C pour le matériau très substitué. Le retrait est lui aussi amélioré pour les trois premières compositions (taux de 0,75, 1 et 1,25). En revanche, bien que le frittage commence à plus basse température pour le matériau le plus substitué, les profils de retrait sont différents. Ceci peut être dû à la présence plus importante de la phase parasite toujours plus importante quand le taux de bismuth augmente. La formation de cette phase parasite contenant du bismuth viendrait ralentir la densification car elle serait au moins aussi stable que la phase grenat.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de masse volumique. En effet, les masses volumiques des composés substitués 0,75 et 1,5 sont moins élevées que celles des composés intermédiaires. Ceci est dû à deux phénomènes en compétition : d'un côté l'utilisation de bismuth permet de diminuer la température de frittage, et d'un autre côté, la présence de phase parasite ralentit la densification.

Les propriétés diélectriques et magnétiques de ces matériaux seront discutées dans le chapitre suivant.

3.3 Optimisation de l'aimantation à saturation

3.3.1 Pourquoi optimiser l'aimantation à saturation ?

Il existe différentes justifications au contrôle de l'aimantation à saturation.

– *Du point de vue cofrittage :*

Grâce à l'utilisation de l'oxyde de vanadium, nous sommes parvenus à une importante diminution de la température de frittage. Nos matériaux seraient alors compatibles pour des cofrittages avec une encre de sérigraphie argent. Un nouveau problème apparaît : ces nouveaux ferrites frittent à plus basse température que le diélectrique couramment utilisé VLF220 (fiche technique en Annexe A). Leurs profils de retrait sont assez éloignés comme on peut le voir sur la FIGURE 3-13.

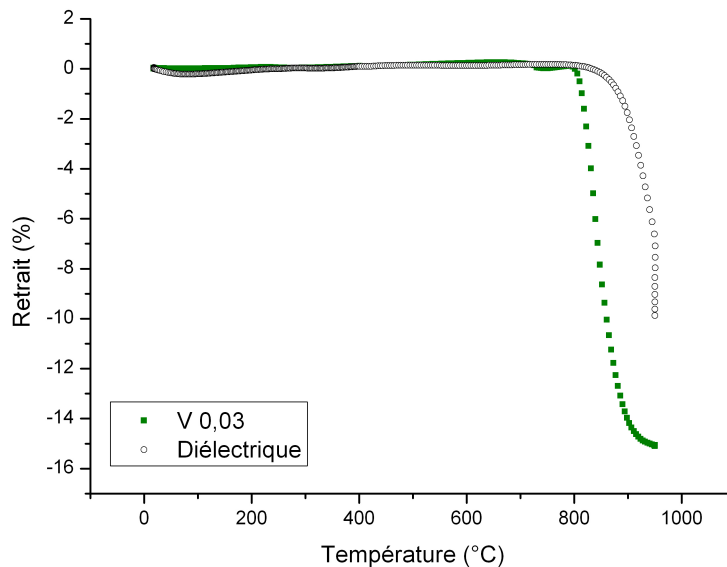


FIGURE 3-13 – Profil de retrait à 950 °C d'un ferrite grenat substitué Bi-Cu-V et du diélectrique VLF220

Il pourrait donc être très intéressant de trouver un matériau présentant des propriétés semblables à celles d'un diélectrique mais avec un retrait similaire lors du frittage. Nous avons tenté de travailler sur la synthèse d'un ferrite grenat de base YIG à propriétés de diélectrique. L'aimantation à saturation a été minimisée afin de réduire au maximum la résultante magnétique. Les résultats de cette étude ont été brevetés par notre laboratoire

en 2017 [LEB17a].

– *Du point de vue de la fréquence d'utilisation :*

Comme vu dans le chapitre 1, la gamme de fréquence de fonctionnement du dispositif final est directement liée à l'aimantation à saturation. Pour une application en bande X, un matériau d'aimantation à saturation aux alentours de 170 mT conviendra. En revanche, il faudra adapter cette aimantation pour une utilisation en bande S, pour des fonctionnements champ faible ou champ fort.

Ce contrôle de l'aimantation à saturation est donc indispensable pour l'étude que nous entreprenons.

Pour cela différentes substitutions ont été étudiées, les résultats portant sur la formation de la phase et sur les propriétés physico-chimiques de nouveaux matériaux sont présentés dans la suite de cette partie.

3.3.2 Influence des substitutions par le gadolinium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre

Dans la littérature, on trouve beaucoup d'exemples de substitutions jouant plus ou moins fortement sur l'aimantation à saturation.

Lors des substitutions du fer par le vanadium, par exemple, une diminution de l'aimantation à saturation avait été constatée. Cependant, cette diminution est très limitée. Nous avons donc cherché dans la littérature de nouvelles substitutions permettant une décroissance contrôlée de l'aimantation à saturation.

Nous avons alors orienté notre recherche vers les grenats de terres rares. Ces grenats présentent un comportement magnétique très particulier. En observant la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température, on constate l'existence d'un point de compensation. Cette particularité, publiée en 1957 par Bertaud et Pauthenet, a déjà été exposée dans le paragraphe 1.4.2.2. [PAU58a].

Lors de l'introduction d'ions magnétiques à la place de l'yttrium non-magnétique, les sites dodécaédriques interviennent alors dans les interactions de superéchange. La résultante magnétique des sites dodécaédriques entre en compétition avec celles des sites tétrédriques et octaédriques. Ces résultantes varient en fonction de la température et vont se compenser à une température précise : la température de compensation. A cette température, l'aimantation à saturation des grenats de terre rares atteint une valeur minimale, elle s'annule presque.

L'introduction de terres rares dans la maille permet donc un contrôle de l'aimantation à saturation. Dans le but de la diminution de M_S , il pourrait donc être très intéressant de réaliser la substitution de l'ion yttrium en site dodécaédrique par un ion terre rare comme Dy^{3+} , Tb^{3+} ou Gd^{3+} . Ces grenats présentent en effet des points de compensation près de la température ambiante.

Le TABLEAU 3.12, extrait de l'article d'Inglebert et Nicolas [ING74], permet de justifier le choix du gadolinium : il présente les écarts obtenus sur les pertes magnétiques pour des variations des substitutions de l'yttrium par des terres rares d'un taux de 0,01. L'ion gadolinium est celui qui présente les plus faibles variations des pertes lorsque son taux varie, même très peu.

Terre rare	$\delta(\Delta H)(Oe)$	$\delta(\Delta H_{\text{eff}})(Oe)$	$\delta(\Delta H_k)(Oe)$
Ce	8,8	8,4	2,6
Nd	14,7	14,8	3,9
Sm	14,1	14,7	5,3
Eu	-	2,91	-
Gd	-	0,7	0,2
Tb	104	102	29,3
Dy	26	27,2	8,5
Ho	46	53	18,2
Er	10	8,7	3,2

TABLEAU 3.12 – Propriétés magnétiques de grenats de terres rares $Y_{3-\delta}TR_{\delta}Fe_5O_{12}$

Nous nous intéresserons donc à ce type de substitution. Comme dit précédemment, le grenat de gadolinium-fer présente un comportement très particulier, la présence d'un point de compensation, valeur de la température pour laquelle l'aimantation est minimale. Il est assez intéressant d'observer comment les substitutions dans le YIG, de l'yttrium par le gadolinium impactent ce point de compensation. Harrison et Hodges présentent, en 1962, l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour différents taux de gadolinium [HAR62] (FIGURE 3-14).

Sur les plages de température nous intéressant, entre - 50 et + 80 °C, il est particulièrement important de surveiller l'aimantation à saturation. Il faut s'assurer que le point de compensation reste en dehors de cette zone de température. Il faudra donc éviter de réaliser des compositions avec des taux de gadolinium supérieurs à 2. Après ce point de compensation, les matériaux présentent une zone de température pendant laquelle la variation de l'aimantation à saturation est plus réduite que celle du YIG. Il serait donc intéressant de se trouver dans cette zone de stabilité pour nos applications. Dernier point à remarquer, la présence de gadolinium ne perturbe pas la valeur du point de Curie qui reste élevé, à 280 °C.

Les substitutions par le gadolinium permettent d'importantes décroissances de l'aimantation à saturation, mais pour obtenir des valeurs très faibles (autour de 40 mT maximum), les taux

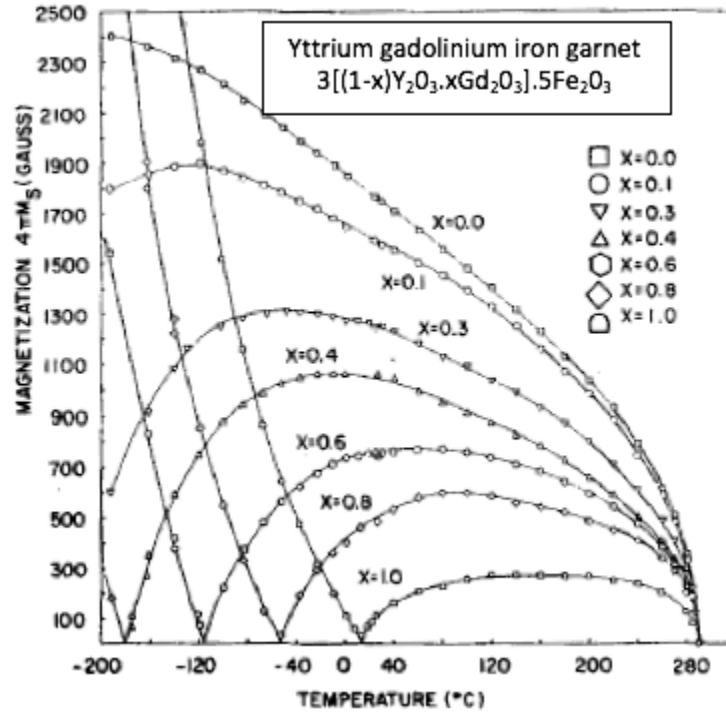


FIGURE 3-14 – Variation en fonction de la température de l'aimantation à saturation de YIG substitué par le gadolinium

de gadolinium à insérer dans la maille sont assez importants et le point de compensation se rapproche de la température ambiante.

L'utilisation de gadolinium pourra donc être très intéressante dans le but de l'ajustement de l'aimantation à saturation à quelques dizaines de mT plus bas que celle du YIG. En revanche, pour obtenir de plus grandes variations, il faudra trouver d'autres substitutions pouvant avoir un effet semblable ou complémentaire comme par exemple les substitutions par l'aluminium, que nous étudierons dans la suite du Chapitre 3.

Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la substitution de l'yttrium par le gadolinium en site dodécaédrique. Les compositions réalisées au laboratoire sont présentées dans le TABLEAU 3.13.

3.3.2.1 Formation de la phase

Avant toutes autres caractérisations, la formation de la phase grenat a été confirmée grâce à une analyse par diffraction des rayons X du matériau fritté à 950 °C. Le diffractogramme en

Références des compositions	Compositions
Gd _{0,2}	Y _{2,097} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,2} Fe ₅ O ₁₂
Gd _{0,4}	Y _{1,897} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,4} Fe ₅ O ₁₂
Gd _{0,6}	Y _{1,697} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,6} Fe ₅ O ₁₂
Gd _{0,8}	Y _{1,497} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,8} Fe ₅ O ₁₂

TABLEAU 3.13 – Compositions de ferrites de formule : Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe₅O₁₂

FIGURE 3-15 présente les pics obtenus comparé au matériau Y_{2,33}Bi_{0,67}Fe₅O₁₂. Tous les pics sont attribués à la phase grenat et le matériau semble pur.

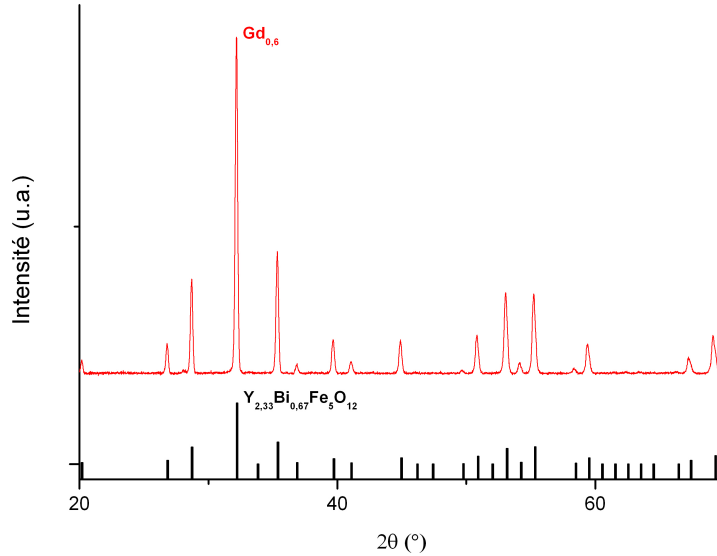


FIGURE 3-15 – Diffractogramme du matériau Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe₅O₁₂ fritté à 950 °C

Cette analyse Diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de vérifier l'insertion du gadolinium dans la maille. En effet, le rayon ionique du gadolinium "3+" étant plus grand que celui de l'yttrium "3+" ($r_{Gd} = 1,053 > 1,019 = r_Y$), son insertion dans la maille va mener à une augmentation du paramètre de maille et à un déplacement des pics de diffraction vers les petits angles doit être observé. C'est en effet ce qui est observé sur la FIGURE 3-16. Ces résultats d'analyse par rayons X de la maille permettent de conclure quand à la bonne formation de la phase et à l'insertion du gadolinium. Une analyse des propriétés de densification a ensuite été réalisée.

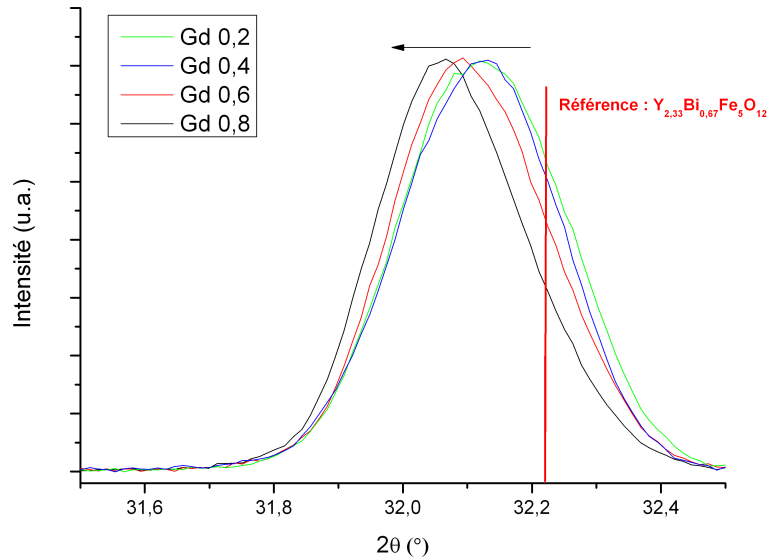


FIGURE 3-16 – Diffractogrammes des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ fritté à 950 °C avec $x = 0,2, 0,4, 0,6$ et $0,8$

3.3.2.2 Effet de la substitution de l'yttrium par le gadolinium sur les masses volumiques

Dans un premier temps, l'effet de la substitution de l'yttrium par le gadolinium a été étudié, sans action d'ions autres que le bismuth et le cuivre pour aider à la densification. Les pièces ont été frittées à 900 et 950 °C.

Les résultats des mesures de masse volumique sont présentés dans TABLEAU 3.14.

Compositions	900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Gd _{0,2}	5,24	90,9	5,36	92,9
Gd _{0,4}	5,36	91,5	5,55	94,7
Gd _{0,6}	5,45	91,6	5,80	97,7
Gd _{0,8}	4,09	77,7	5,81	96,2

TABLEAU 3.14 – Masses volumiques des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$

La première constatation est que les masses volumiques sont meilleures pour un matériau fritté à 950 °C plutôt que 900 °C. Cette amélioration de la densification à plus haute température est attendue : le matériau est substitué par du Bi^{3+} et du Cu^{2+} de façon à avoir un

frittage optimal à 950 °C. En revanche, le gadolinium perturbe légèrement la densification : même à 950 °C, le pourcentage de densification est compris entre 93 et 97 % ce qui est plutôt faible comparé au matériau de départ $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$. On constate aussi, entre le taux de gadolinium de 0,6 et 0,8, une diminution de la densification. Cette diminution traduit peut-être la limite d'insertion de l'ion Gd^{3+} dans la maille.

3.3.2.3 Effet de l'utilisation de vanadium sur la densification du YIG substitué par le gadolinium

Au vu des faibles densifications des ferrites substitués par le gadolinium à basse température de frittage, des tests d'ajout/substitution de vanadium ont été réalisés.

Le matériau suivant a donc été synthétisé : $Y_{1,87}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,97}V_{0,05}O_{12}$ fritté à 950 °C. Les autres matériaux étudiés sont les matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ avec $x = 0,2, 0,4, 0,6$ et $0,8$ avec un ajout, après la phase de calcination, d'oxyde de vanadium fondant à 0,33 % en poids.

Les densités de ces matériaux ont été déterminées par la méthode dimensionnelle. Les résultats, présentés dans le TABLEAU 3.15, sont plutôt concluants.

Compositions	900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Gd _{0,2} V _{0,03}	5,62	98,4	5,72	98,1
Gd _{0,4} V ₂ O ₅	5,39	93,5	5,46	94,8
Gd _{0,6} V ₂ O ₅	5,52	94,2	5,60	95,6
Gd _{0,8} V ₂ O ₅	5,76	96,8	5,71	95,9
Gd _{0,8} V ₂ O ₅	5,73	94,9	5,68	94,0

TABLEAU 3.15 – Masses volumiques des matériaux substitués Gd^{3+} avec ajout de vanadium dans la maille ou fondant

Les masses volumiques sont plus élevées lorsque l'oxyde vanadium est ajouté dès l'étape de pesée des matières premières. Ces résultats concordent avec les résultats obtenus pour le matériau de base substitué bismuth-cuivre. Les meilleures densités sont obtenues avec cette méthode d'ajout du vanadium. Le gadolinium ne perturbe pas l'action de l'ion V^{5+} .

Les résultats obtenus avec ajout de V_2O_5 fondant sont tout de même positifs, surtout à basse température de frittage. On peut néanmoins observer que, même si le vanadium aide à la densification, le matériau avec un taux de 0,8 en gadolinium présente toujours une moins bonne densification. Le maximum de densification est obtenu pour le matériau $Gd_{0,6}V_2O_5$.

Une étude de dilatométrie nous a permis ensuite de comparer les profils de densification de trois ferrites : sans vanadium, avec du vanadium en substituant du fer et avec l'ajout d'oxyde de vanadium après le chamottage. L'étude a été réalisée sur un matériau substitué avec un taux de gadolinium de 0,4 (FIGURE 3-17).

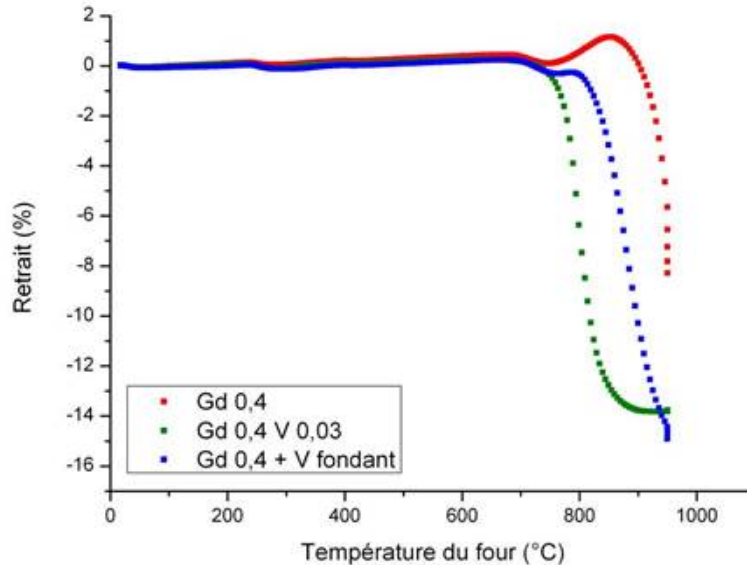


FIGURE 3-17 – Effet du vanadium sur le retrait de matériaux substitués par le gadolinium

La première constatation porte sur la formation de la phase : les matières premières ont été calcinées à la même température, 825 °C. Le profil dilatométrique révèle que lorsque le vanadium n'est pas présent lors de l'étape de calcination, la formation de la phase n'est pas totalement achevée après le premier traitement thermique. Cela se traduit par une dilatation du matériau au début de l'étape de frittage. La fin de la formation de la phase retarde le frittage qui démarre à plus haute température. Cette hypothèse sur la dilatation du matériau en début de cycle est confirmée par les résultats de diffraction des rayons X présentés en FIGURE 3-18.

Un autre élément à observer est la vitesse de retrait, qui est légèrement moins importante pour le matériau pour lequel de l'oxyde vanadium a été ajouté après la calcination.

Il faut noter que les retraits à la fin du cycle de frittage sont différents : ceci peut venir de la différence de densité à cru des pièces de départ qui a un impact sur le retrait final du matériau.

La présence de gadolinium ne semble pas altérer l'efficacité du vanadium pour améliorer le frittage à basse température. Afin de conclure sur les différences de densifications entre des matériaux substitués gadolinium ou non, nous avons comparé les profils de retrait obtenus par dila-

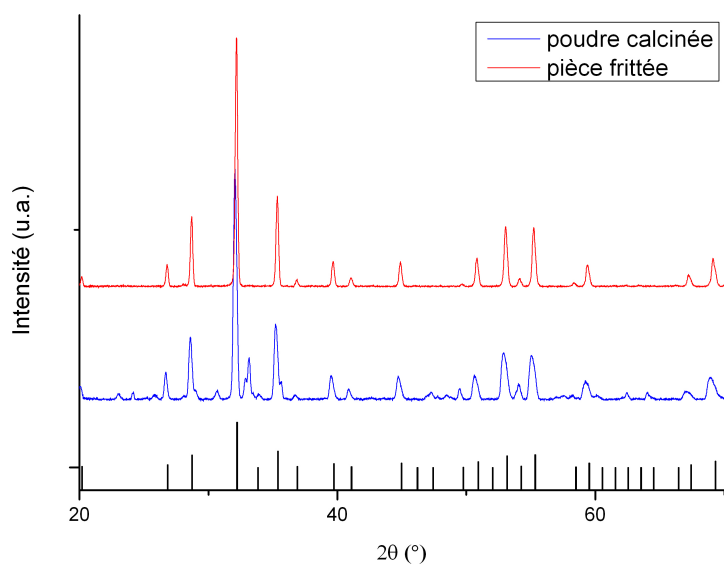


FIGURE 3-18 – Diffractogramme du matériau $Y_{1,87}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ fritté à 950 °C ou calciné à 850 °C

tométrie des ferrites $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{1,87}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ (FIGURE 3-19).

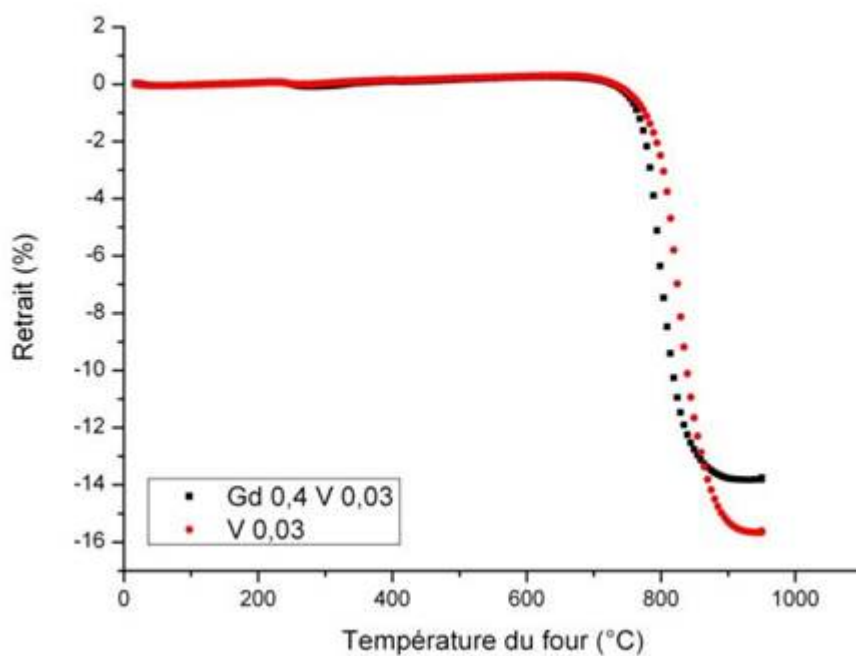


FIGURE 3-19 – Comparaison de matériaux substitué vanadium avec ou sans gadolinium

Les profils de retrait de ces matériaux sont très semblables, la densification commence à la même température et s'achève avant la fin du cycle thermique, vers 900 °C.

Lors de réalisation de YIG substitué par le gadolinium, l'utilisation de bismuth, de cuivre et de vanadium est indispensable pour optimiser la densification à basse température. Dans la suite de l'étude, dans un souci de simplification du procédé de synthèse des poudres, l'oxyde vanadium sera utilisé comme fondant ajouté après l'étape de frittage.

3.3.2.4 Etude des tailles de grain lors de la substitution de l'yttrium par le gadolinium

Une étude de l'influence du taux de gadolinium sur la taille des grains a été effectuée pour les taux de gadolinium 0,8 ($Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_5O_{12}$) avec (frittage à 880 °C) ou sans ajout de vanadium (frittage à 950 °C) après la calcination. Ces images sont comparées à celles obtenues pour le matériau substitué bismuth-cuivre ($Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ fritté à 950 °C). Les images MEB obtenues après polissage et traitement thermique sur les pastilles sont présentées sur la FIGURE 3-20.

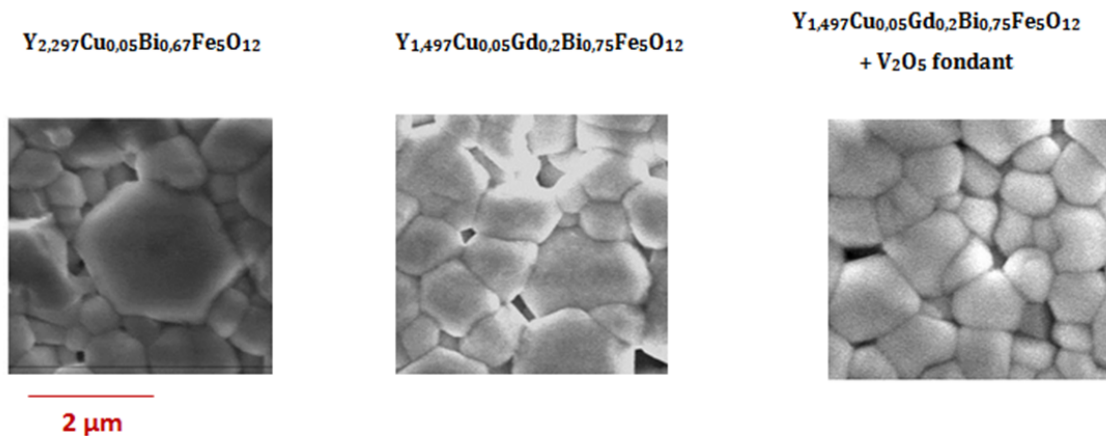


FIGURE 3-20 – Image MEB des matériaux substitués bismuth, cuivre, gadolinium et vanadium

Si les matériaux $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_5O_{12}$ sont comparés, un effet du gadolinium sur la microstructure est observé. Le gadolinium entraîne une diminution de la taille des grains pour des températures de frittage semblables à celles du ferrite substitués bismuth-cuivre, les grains semblent plus homogènes.

L'utilisation de vanadium permettant une diminution de la température de frittage, la taille des grains du dernier matériau est réduite par rapport aux ferrites frittés à 950 °C.

La réduction des tailles de grain pourra avoir un impact positif sur la tenue en puissance de ces matériaux à aimantation contrôlée.

3.3.3 Influence des substitutions par l'aluminium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre

Une autre piste pour la diminution de l'aimantation à saturation est la substitution en sites tétraédriques des ions Fe^{3+} par les ions Al^{3+} dont la configuration électronique est décrite en FIGURE 3-21.

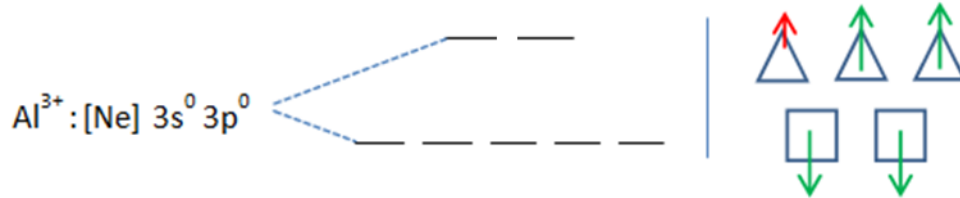


FIGURE 3-21 – Configuration électronique de l'ion Al^{3+}

Dès 1964, l'effet de l'aluminium sur l'aimantation à saturation du YIG a été mis en avant par Geller [GEL64a] (FIGURE 3-22). Un faible taux d'aluminium permet une diminution très importante de l'aimantation à saturation. Ceci est dû au remplacement en site tétraédrique d'ions Fe^{3+} par des ions Al^{3+} , remplacement d'un ion magnétique par un ion non-magnétique, comme pour le vanadium précédemment.

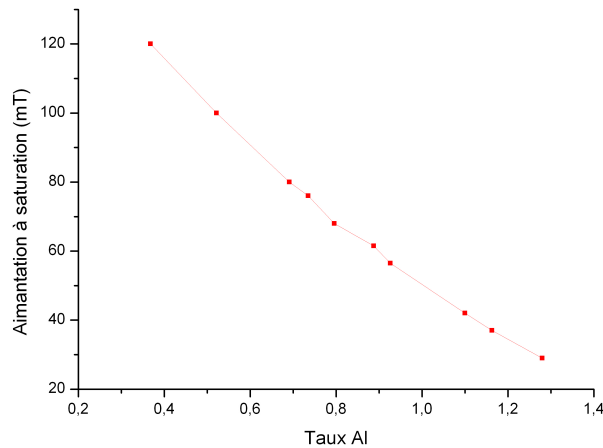


FIGURE 3-22 – Variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'aluminium

Le principal problème est que cette décroissance de l'aimantation à saturation est accompagnée d'une forte diminution de la température de Curie due à une baisse de la stabilité des moments dans les différents sites (FIGURE 3-23).

Résultats expérimentaux

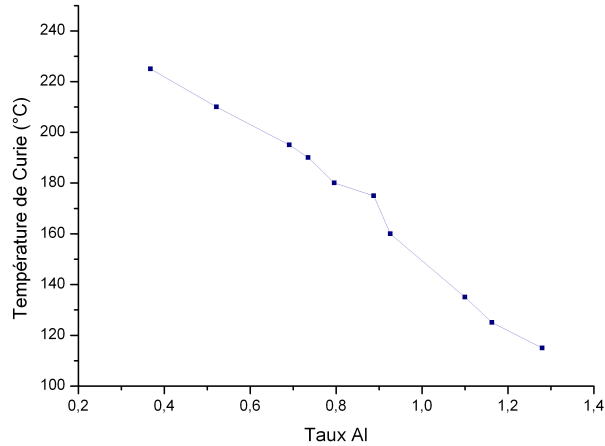


FIGURE 3-23 – Variation de la température de Curie en fonction du taux d'aluminium

Des tests de substitution du fer par l'aluminium ont été réalisés, les compositions étudiées sont présentées dans le TABLEAU 3.16 :

Références des compositions	Compositions
$Al_{0,2}$	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,8}Al_{0,2}O_{12}$
$Al_{0,4}$	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$
$Al_{1,5}$	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{3,5}Al_{1,5}O_{12}$

TABLEAU 3.16 – Nouveaux ferrite de formule : $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{5-x}Al_xO_{12}$

3.3.3.1 Effet de la substitution du fer par l'aluminium sur la masse volumique

Comme dit précédemment, un autre ion connu pour impacter l'aimantation à saturation d'un grenat ferrimagnétique est l'aluminium. Il va permettre une importante réduction de l'aimantation à saturation accompagnée d'une diminution de la température de Curie.

Nous avons vu dans la littérature qu'un taux d'aluminium d'au moins 1,5 était nécessaire pour une diminution de l'aimantation à saturation suffisante pour notre application (réalisation d'un grenat ferrimagnétique avec des propriétés proches d'un matériau diélectrique).

Les résultats de densification de ces nouveaux matériaux sont présentés dans le TABLEAU 3.17.

Les premiers résultats montrent des difficultés de densification. Ceux-ci sont dus à l'insertion de l'aluminium dans la maille. Si les masses volumiques restent raisonnables pour un frittage à 950 °C pour les ferrites plus faiblement substitués (taux en aluminium de 0,2 et 0,4), les

Compositions	900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Al _{0,2}	5,06	89,6	5,26	93,3
Al _{0,4}	5,04	88,9	5,24	92,3
Al _{1,5}	-	-	-	-

TABLEAU 3.17 – Masses volumiques des matériaux substitués Al³⁺

résultats sur le matériau fortement substitué sont beaucoup moins concluants, le matériau ne densifie pas. Au vu des premiers résultats de densification, l'utilisation en grande quantité de l'aluminium sera mise de côté dans la suite de l'étude. En effet, ces matériaux nécessitent une température de frittage supérieure à 950 °C, on perd donc l'avantage de la basse température de frittage compatibles avec la technologie LTCC.

L'utilisation d'aluminium perturbe fortement la densification de nos grenats. Il va donc être indispensable de limiter son taux dans la formule ou bien de le combiner à un agent diminuant la température de frittage, comme l'oxyde de vanadium par exemple.

3.3.3.2 Effet de l'ajout d'oxyde vanadium fondant sur le YIG substitué par l'aluminium

Après avoir constaté ce problème de densification sur les matériaux substitués aluminium, des tests de substitution combinées avec le vanadium ont été réalisés.

La composition étudiée est la suivante : $Y_{2,27}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_{0,01}Fe_{3,47}Al_{1,5}V_{0,05}O_{12}$.

Son comportement pendant le frittage a été étudié par dilatométrie et les résultats ont été comparés à des profils de retrait pour des ferrites sans vanadium, ou sans aluminium. Les graphes obtenus sont exposés sur la FIGURE 3-24.

L'effet de l'ajout de vanadium sur la densification du matériau est impressionnant. Comme remarqué lors des mesures de masses volumiques, en l'absence de vanadium, le frittage a à peine commencé à 950 °C. Bien que permettant de catalyser le frittage de façon impressionnante, l'effet du vanadium semble limité par l'utilisation d'aluminium. Les deux ions se substituant au même fer de la maille grenat en site tétraédrique, ceci peut potentiellement perturber l'action de diminution de la température de frittage du vanadium.

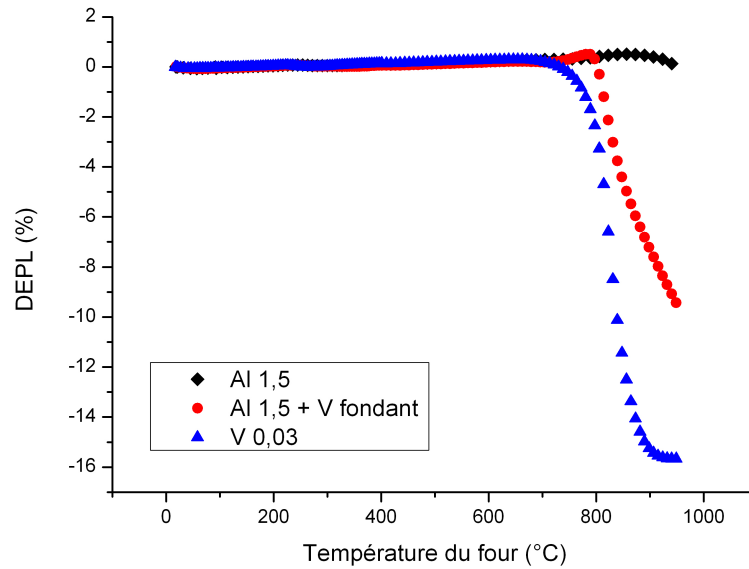


FIGURE 3-24 – Profil de retrait des ferrites substitués aluminium à 950 °C - Effet du vanadium

3.3.4 Influence des substitutions combinées de Fe^{3+} - Y^{3+} par le couple Al^{3+} - Gd^{3+}

Les substitutions combinées gadolinium-aluminium ont été étudiées par Harrison et Hodges en 1962 [HAR62]. La FIGURE 3-25, extraite de leur article, permet de se représenter l'effet de cette double substitution sur la structure YIG.

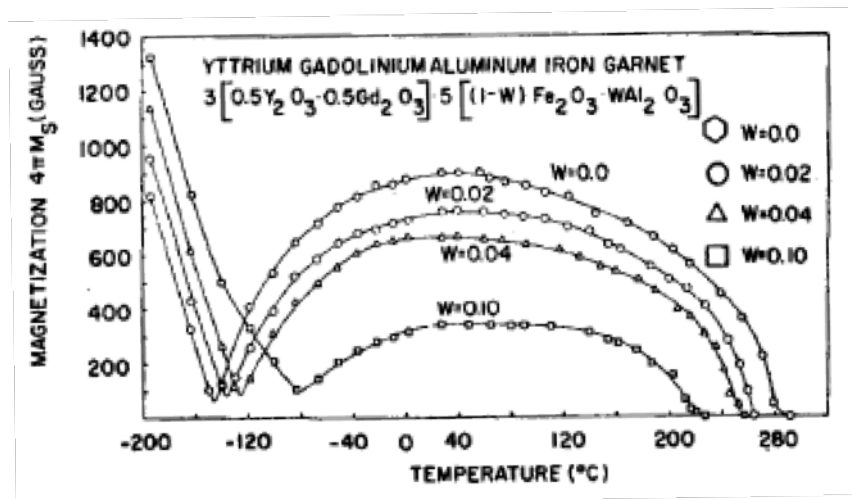


FIGURE 3-25 – Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température du YIG substitué par Gd^{3+} et Al^{3+}

L'ajout d'aluminium sur un grenat substitué par le gadolinium entraîne une diminution de la

température de frittage, même pour de faibles taux. Un décalage du point de compensation vers les plus hautes températures est remarqué.

Pour atteindre une aimantation à saturation de 40 mT, la substitution combinée permet de limiter l'utilisation de l'aluminium à un taux de 0,1 contre un peu plus de 1 lorsqu'il est introduit seul.

Le TABLEAU 3.18 présente les résultats extraits de l'article de Jean Nicolas [NIC80]. On y voit la variation de l'aimantation à saturation à 20 °C et de la température de Curie en fonction des taux d'aluminium et de gadolinium.

Taux Al	Taux Gd	M_s (mT)	T_c (°C)
0,372	0,375	102	235
0,275	0,6	102	240
0,65	0,39	95	230
0,422	0,45	80	220
0,695	0,3	67	190
0,826	0,3	54	175
0,989	0,3	40	160
1,071	0,15	39	160

TABLEAU 3.18 – Valeur d'aimantation à saturation et de température de Curie de YIG substitué Gd^{3+} et Al^{3+}

L'effet de l'aluminium sur la diminution de la température de Curie est encore bien présent. En revanche grâce à l'utilisation du gadolinium cumulé à l'aluminium, lorsqu'une aimantation à saturation d'environ 80 mT est atteinte, avec l'aluminium seulement, sans gadolinium, la température de Curie est de 195 °C alors que lorsqu'on combine aluminium et gadolinium, toujours pour une aimantation à saturation de 80 mT, la température de Curie est située autour de 220 °C.

Ces résultats montrent qu'il sera plus judicieux de réaliser des substitutions combinées lorsque l'on voudra atteindre des aimantations à saturation de quelques dizaines de mT afin de limiter, d'un côté la diminution de la température de Curie et d'un autre côté l'augmentation de la température du point de compensation.

Résultats expérimentaux

Dans les analyses précédentes, ont été constatées :

- Une mauvaise insertion du gadolinium dans la maille au-delà d'un taux de gadolinium de 0,8 ;
- Une forte perturbation de la densification quand le taux d'aluminium est trop élevé.

Une piste que nous avons donc souhaité explorer est la combinaison des substitutions aluminium et gadolinium afin de pouvoir limiter les taux de chacun des ions mais de profiter de leurs effets sur l'aimantation à saturation.

3.3.4.1 Effet du gadolinium et de l'aluminium sur la masse volumique

Les compositions suivantes ont été réalisées au laboratoire (TABLEAU 3.19) :

Références des compositions	Compositions
Gd _{0,2} Al _{0,2}	Y _{2,097} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,2} Fe _{4,8} Al _{0,2} O ₁₂
Gd _{0,4} Al _{0,4}	Y _{1,897} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,4} Fe _{4,6} Al _{0,4} O ₁₂
Gd _{0,6} Al _{0,6}	Y _{1,697} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,6} Fe _{4,4} Al _{0,6} O ₁₂
Gd _{0,6} Al ₁	Y _{1,697} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,6} Fe ₄ Al ₁ O ₁₂
Gd _{0,8} Al _{0,2}	Y _{1,497} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Gd _{0,8} Fe _{4,2} Al _{0,8} O ₁₂
Gd _{0,8} Al _{0,2} V _{0,03}	Y _{1,897} Cu _{0,05} Ca _{0,01} Bi _{0,67} Gd _{0,4} Fe _{4,57} Al _{0,4} V _{0,03} O ₁₂

TABLEAU 3.19 – Compositions de ferrites de formule : Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO₁₂

Dans un premier temps, une étude de la densification a été réalisée afin de connaître la qualité de nos matériaux pour des frittages aux alentours de 900 – 950 °C. Nous avons en effet constaté que l'utilisation des ions Gd³⁺ et Al³⁺ perturbait plus ou moins fortement la densification à basse température de frittage

Les résultats de l'analyse des masses volumiques sont exposés dans le TABLEAU 3.20.

Compositions	880 °C		900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ₃)	%densification	ρ (g.cm ₃)	%densification	ρ (g.cm ₃)	%densification
Gd _{0,2} Al _{0,2}	4,02	70,4	4,51	78,9	4,98	87,2
Gd _{0,4} Al _{0,4}	3,54	60,8	4,64	79,7	4,84	83,2
Gd _{0,6} Al _{0,6}	3,34	57,1	3,63	62,1	5,14	87,9
Gd _{0,6} Al ₁	4,62	73,4	5,02	79,9	5,18	82,4
Gd _{0,8} Al _{0,8}	3,17	53,7	3,32	56,1	4,23	71,6

TABLEAU 3.20 – Masses volumiques des matériaux Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO₁₂

Même frittés à 950 °C, les matériaux présentent de faibles pourcentages de densification. Alors que les ferrites substitués bismuth-cuivre frittent à au moins 96 % à 950 °C, les masses volumiques n'atteignent pas 88 % de densification dans ce cas. Pour que nos matériaux restent compatibles LTCC à basse température de frittage, il est indispensable de tenter la substitution du fer par le vanadium ou bien d'envisager d'utiliser de l'oxyde de vanadium fondant, ajouté après la phase de chamottage.

3.3.4.2 Effet de l'utilisation du vanadium sur le composé substitué gadolinium et aluminium

Comme vu précédemment, en présence d'aluminium dans la maille, l'effet du vanadium sur la température de frittage est perturbé. Deux test ont été réalisés : l'utilisation du vanadium comme fondant ou bien dans la maille. Trois ferrites sont donc étudiés :

- $Y_{1,897}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$
- $Y_{1,897}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$ avec de l'oxyde de vanadium fondant ajouté après l'étape de calcination
- $Y_{1,897}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,57}Al_{0,4}V_{0,05}O_{12}$.

Les masses volumiques obtenues sont présentées dans le TABLEAU 3.21

Compositions	880 °C		900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Gd _{0,4} Al _{0,4}	3,54	60,8	4,64	79,7	4,84	83,2
Gd _{0,4} Al _{0,4} V ₂ O ₅	5,42	93,1	5,35	91,9	5,44	93,5
Gd _{0,4} Al _{0,4} V _{0,03}	4,62	78,4	5,02	85,2	5,18	87,8

TABLEAU 3.21 – Effet de l'ajout de vanadium dans la maille ou en fondant sur les masses volumiques des ferrites $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ substitués par les ions Al³⁺ et Gd³⁺ frittés à différentes températures

L'utilisation de vanadium est plus efficace quand celui-ci est ajouté sous forme d'oxyde après la phase de chamottage que lorsqu'il est utilisé directement dans la maille grenat. L'aluminium et le vanadium se substituant dans les mêmes sites tétraédriques du fer, la présence simultanée des deux ions semble perturber l'efficacité du vanadium.

Nous avons donc réalisé des tests d'ajout d'oxyde de vanadium comme fondant, à 0,33 % en poids, après le chamottage des cinq matériaux présentés ci-dessus. Leurs masses volumiques, obtenues par mesure des côtes, sont présentées dans le TABLEAU 3.22.

Les densités obtenues après ajout d'oxyde de vanadium sont bien meilleures que celles obtenues auparavant. Les pourcentages de densification sont autour de 90 %. Le matériau

Compositions	880 °C		900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Gd _{0,2} Al _{0,2} V ₂ O ₅	5,32	95,3	5,39	96,6	5,48	98,2
Gd _{0,4} Al _{0,4} V ₂ O ₅	5,42	93,1	5,35	91,9	5,44	93,5
Gd _{0,6} Al _{0,6} V ₂ O ₅	5,36	89,7	5,31	88,9	5,54	92,8
Gd _{0,6} Al ₁ V ₂ O ₅	4,94	78,5	5,02	79,8	5,20	82,7
Gd _{0,8} Al _{0,8} V ₂ O ₅	5,22	84,3	5,41	87,4	5,46	88,2

TABLEAU 3.22 – Effet de l’ajout d’oxyde de vanadium fondant sur les masses volumiques des ferrites Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe₅O₁₂ substitués par les ions Al³⁺ et Gd³⁺ frittés à différentes températures

substitué avec un taux de 1 en aluminium densifie à seulement 80 %. Lors de l’étude des substitutions du YIG par le gadolinium, nous avons remarqué une densification moins élevée lorsque le taux de gadolinium passait de 0,6 à 0,8. C’est pourquoi, dans un premier temps, le taux de gadolinium maximum a été fixé à 0,6 et seulement le taux d’aluminium a été augmenté. En l’absence d’utilisation d’oxyde de vanadium fondant, les masses volumiques sont plus élevées lorsque le taux de gadolinium est de 0,6 et que celui d’aluminium est augmenté à 1. En revanche, lors de l’utilisation de vanadium, même comme fondant, l’insertion de l’aluminium dans la maille en quantité trop importante, limite la densification. Le matériau avec un taux plus élevé de gadolinium densifie, au final, mieux.

Encore une fois, on a pu démontrer que le vanadium permet d’améliorer de façon significative la densification du grenat, même en cas de multiples substitutions.

Par la suite, ces matériaux à basse température de frittage seront caractérisés et leurs aimantations à saturation seront discutées.

3.3.5 Influence des substitutions par le zirconium sur les propriétés physico-chimiques du YIG substitué bismuth-cuivre

Les substitutions présentées précédemment visent à diminuer l’aimantation à saturation. Il est aussi possible grâce à d’autres ions d’augmenter M_S. Il suffit pour cela de remplacer des ions Fe³⁺ en sites octaédriques par des ions non-magnétiques, comme le Zr⁴⁺. Du calcium sera introduit en site dodécaédrique dans le but d’équilibrer les charges.

Les valeurs d’aimantation à saturation reportées sur la FIGURE 3-26 sont extraites de l’article de Winkler publié en 1972 [WIN72]. On y observe l’évolution de l’aimantation à saturation en

fonction du taux de zirconium introduit : tout d'abord l'aimantation à saturation augmente puis à partir d'un taux entre 0,3 et 0,4, M_S diminue.

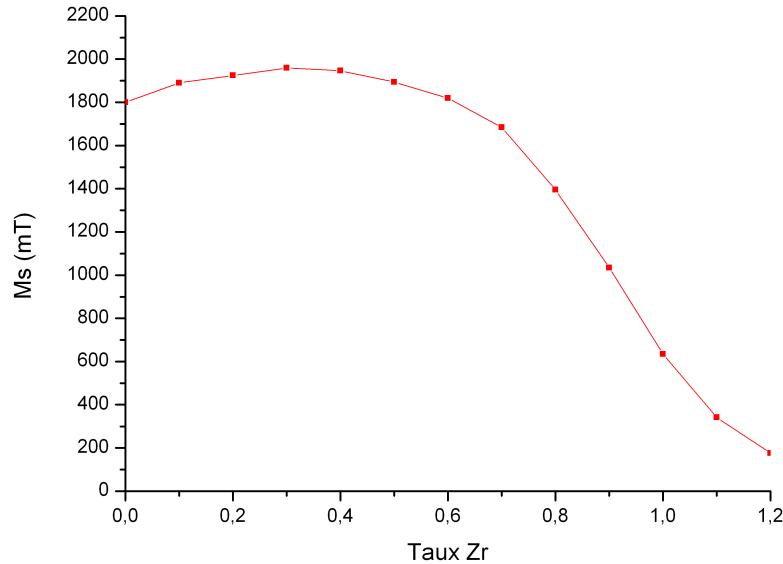


FIGURE 3-26 – Variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux de zirconium [WIN72]

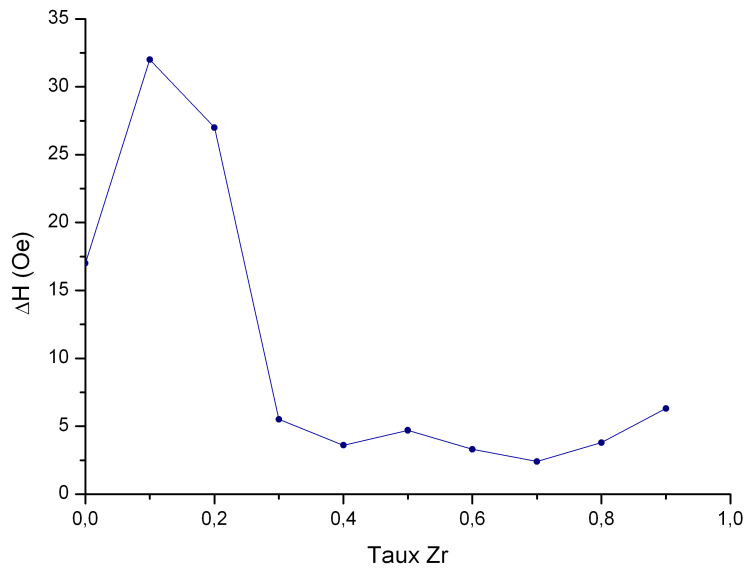
Comme expliqué dans le Chapitre 1, lorsqu'on substitue des ions Fe^{3+} en site octaédrique par des ions non magnétiques, il en résulte une augmentation de l'aimantation à saturation. Pour les taux élevés de zirconium ($> 0,4$). Cette modification de comportement est due au spin canting. Les spins des noyaux en sites octaédriques se déparallélisent. Les sites octaédriques deviennent magnétiquement dilués, les sites tétraédriques dominant encore plus.

De plus, le zirconium peut mener à d'importantes réductions des largeurs de bandes [WIN72]. En effet, comme l'indium, il entraîne une diminution du champ d'anisotropie magnétocristalline. La FIGURE 3-27 présente les largeurs de bande en fonction du taux de zirconium.

Comme pour les substitutions de l'ion Fe^{3+} par Al^{3+} , il est très important de surveiller l'évolution de la température de Curie, très impactée par la présence de Zr^{4+} . T_C diminue très fortement lors de l'insertion du zirconium.

Pour nos applications, il sera indispensable de surveiller la température de Curie de ces ferrites substitués zirconium. En effet, à partir d'un taux de 0,8, la température de Curie se situe sous les 100 °C.

Pour ce qui nous concerne, les matériaux présentant les plus hautes aimantations à saturation possèdent toujours des points de Curie acceptables (240-220 °C). En revanche, si le zirconium est utilisé dans le but d'une diminution des largeurs de raie, il faudra absolument surveiller la valeur de la température de Curie.


 FIGURE 3-27 – Variation de la largeur de raie ΔH en fonction du taux de zirconium [WIN72]

Résultats expérimentaux

Quatre compositions ont été réalisées avec des taux de zirconium différents : 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 (TABLEAU 3.23). On a vu précédemment que l'aimantation à saturation maximale pour des grenats à haute température de frittage était obtenue pour un taux de substitution compris entre 0,3 et 0,4.

Références des compositions	Compositions
Zr _{0,2}	Y _{2,097} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Ca _{0,2} Fe _{4,8} Zr _{0,2} O ₁₂
Zr _{0,3}	Y _{1,997} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Ca _{0,3} Fe _{4,7} Zr _{0,3} O ₁₂
Zr _{0,4}	Y _{1,897} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Ca _{0,4} Fe _{4,6} Zr _{0,4} O ₁₂
Zr _{0,5}	Y _{1,797} Cu _{0,05} Bi _{0,67} Ca _{0,5} Fe _{4,5} Zr _{0,5} O ₁₂

 TABLEAU 3.23 – Compositions de ferrites de formule : Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO₁₂

3.3.5.1 Formation de la phase

Suite à l'ajout de zirconium dans la maille, la formation de la phase grenat est plus compliquée. Habituellement, pour les grenats substitués vanadium ou bismuth, la température de chamottage est comprise entre 800 et 830 °C. Dans le cas des ferrites substitués par le

zirconium, la phase se forme plus difficilement et le chamottage doit être réalisé à 850 °C. Les courbes de dilatométrie ci-dessous permettent de se rendre compte des difficultés de densification. Le matériau chamotté à plus basse température possède énormément de phase parasite. C'est pourquoi, pour chaque lot de poudre, un second chamottage a été réalisé à plus haute température. Les diffractogrammes ci-dessous permettent de se rendre compte des difficultés de formation de la phase (FIGURE 3-28).

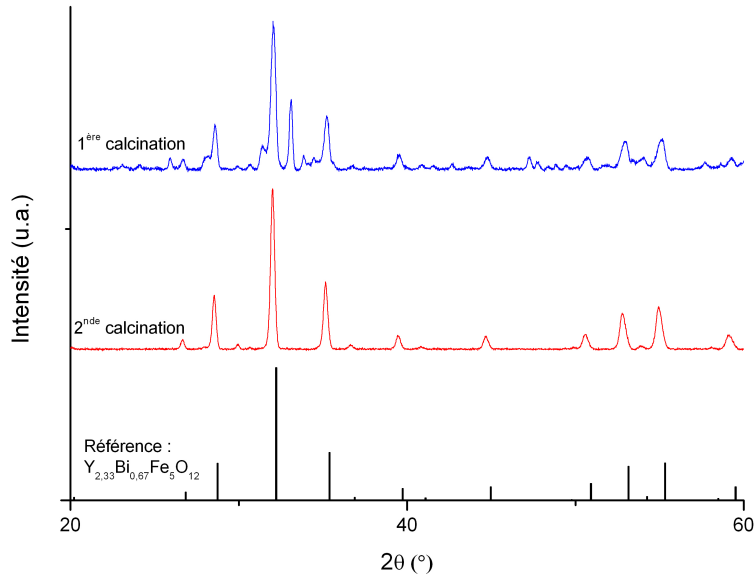


FIGURE 3-28 – Diffractogramme des matériaux substitués par le zirconium après deux chamottages

Le second chamottage permet d'éliminer toutes ces phases parasites. Le broyage intermédiaire est réalisé dans le but d'homogénéiser à nouveau la poudre et de la rendre plus réactive lors du second chamottage.

Une fois la phase pure obtenue, l'étude de la position de pics peut renseigner sur la phase formée (FIGURE 3-29).

Les ions Zr^{4+} et Ca^{2+} sont introduits dans la maille. Leurs rayons ioniques étant plus grands que ceux du fer et de l'yttrium (0,72 pour Zr^{4+} à la place du Fe^{3+} de rayon 0,49 et 1,12 pour Ca^{2+} à la place du Y^{3+} de rayon 0,49) un décalage des pics vers les petits angles sur le diffractogramme devrait permettre de confirmer l'insertion de ces deux ions. C'est bien ce qui est retrouvé sur la FIGURE 3-29.

3.3.5.2 Profil de densification

En FIGURE 3-30, le profil de retrait des différents ferrites substitués zirconium est présenté.

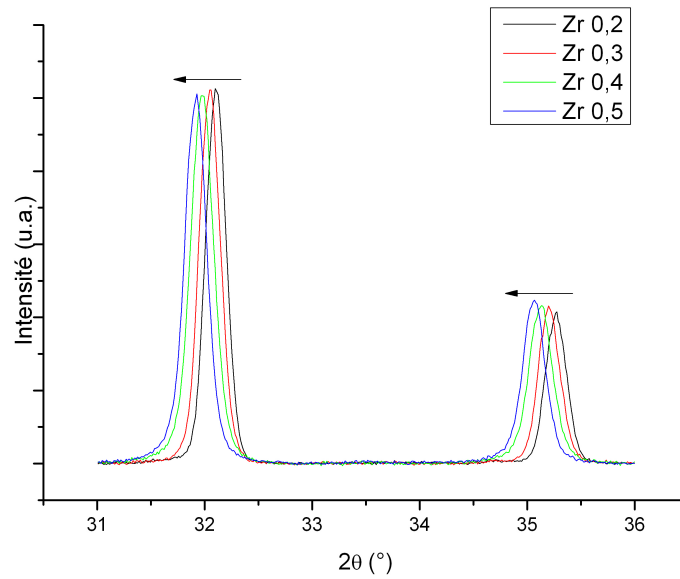


FIGURE 3-29 – Diffractogramme des matériaux $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_yFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ en fonction du taux de zirconium x

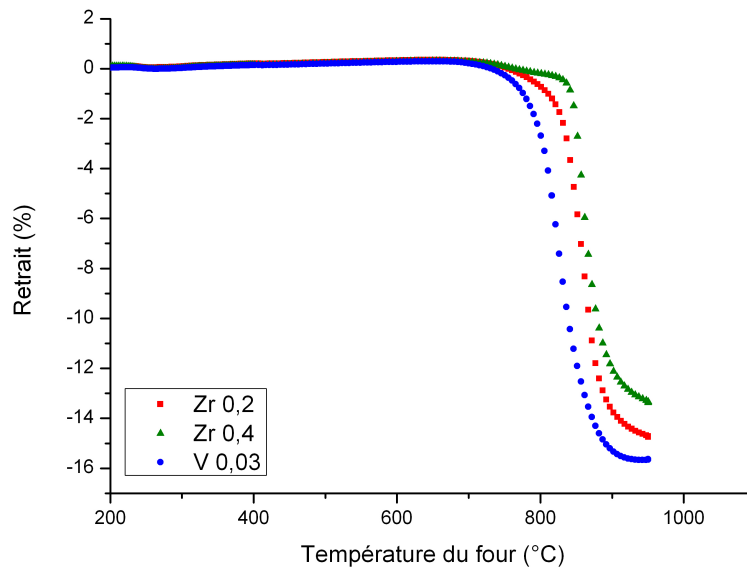


FIGURE 3-30 – Profil de retrait à 950 °C des ferrites substitués par le zirconium en fonction de la température comparé au matériau $V_{0,03}$

Comme pour les ferrites $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$, la densification commence aux alentours de 830 °C contrairement aux matériaux substitués vanadium pour lesquels elle commence

en dessous de 800 °C. Pour un faible taux de zirconium, le frittage du matériau n'est que faiblement perturbé à basse température. En revanche, plus le taux de zirconium augmente plus la densification est retardée. Une combinaison des substitutions zirconium et vanadium pourrait permettre de fritter à plus basse température ces nouveaux matériaux à aimantation contrôlée.

3.3.5.3 Effet des substitutions par le zirconium sur la masse volumique

Le TABLEAU 3.24 présente les résultats de masse volumique obtenus pour des frittages à 900 et 950 °C. Ces ferrites étant substitués par le bismuth et cuivre, leurs températures de densification devraient se situer autour de 950 °C.

Compositions	900 °C		950 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Zr _{0,2}	5,35	95,3	5,38	96,1
Zr _{0,4}	5,4	96,9	5,48	98,4
Zr _{0,6}	5,28	95,1	5,42	97,7
Zr _{0,8}	5,36	96,6	5,38	97,5

TABLEAU 3.24 – Masses volumiques des matériaux substitués zirconium à différentes températures de frittage

Les mesures de densités montrent que, comme pour le chamottage, le zirconium ralentit légèrement la densification. Cette hypothèse avait déjà été avancée dans le paragraphe 3.2.3.2. Les pourcentages de densification à 950 °C sont légèrement plus faibles que pour un matériau substitué bismuth-cuivre seulement. Ces masses volumiques sont en particulier plus faibles pour le matériau à faible taux de zirconium ($x = 0,2$) : seulement 96,1 % de densification. Ce matériau a été synthétisé une seconde fois pour éliminer l'hypothèse d'un problème de synthèse. Ce problème apparaît toujours. C'est pourquoi, nous avons dans un second temps fritté ces matériaux à 975 °C (TABLEAU 3.25).

Encore une fois, le matériau Zr_{0,2} densifie moins bien que les 3 autres ferrites. La cause de cette masse volumique moins élevée n'a pas encore été définie. Une solution pour améliorer les masses volumiques de ces composés serait l'utilisation de vanadium en substitution du fer ou l'ajout d'oxyde de vanadium après la calcination.

Compositions	975 °C	
	ρ (g.cm ⁻³)	%densification
Zr _{0,2}	5,43	97,0
Zr _{0,4}	5,53	99,2
Zr _{0,6}	5,34	96,2
Zr ^{0,8}	5,43	98,4

TABLEAU 3.25 – Masses volumiques des matériaux substitués zirconium frittés à 975 °C

Conclusion

Au cours de ce chapitre, différents points d'amélioration des matériaux ont été abordés avec comme but l'optimisation de la production de circulateurs hyperfréquence.

Dans un premier temps, le but était de diminuer la température de frittage afin de synthétiser un matériau compatible de la technologie LTCC. Grâce à la substitution du fer par le vanadium combinée au remplacement de l'yttrium par le bismuth-cuivre, il a été possible de diminuer la température de frittage aux alentours de 880 °C. Ces matériaux ont alors des propriétés de frittage compatibles LTCC.

Un autre aspect des matériaux à améliorer est la permittivité : l'augmentation de la permittivité permet une diminution des tailles des dispositifs. La miniaturisation est un enjeu permanent dans les télécommunications radar. La solution pour augmenter les permittivités de nos grenats est de substituer le YIG avec un ion de haute permittivité. C'est pourquoi l'utilisation de bismuth a permis d'apporter une solution à ce challenge. Différentes compositions ont été obtenues avec une phase pure, en particulier grâce à l'utilisation de calcium pour stabiliser la maille lors de l'insertion de bismuth en site dodécaédrique.

Le dernier axe d'amélioration est le contrôle de l'aimantation à saturation : en fonction des fréquences de fonctionnement et du type de fonctionnement des dispositifs, il faudra adapter M_S .

Deux études ont été menées :

– La diminution de l'aimantation à saturation :

Différentes substitutions dont les effets ont déjà été prouvés sont étudiées : les substitutions du fer par l'aluminium et/ou de l'yttrium par le gadolinium. Ces modifications de la structure sont connues pour leur influence sur la diminution de l'aimantation à saturation. En revanche, ces matériaux ne sont pas compatibles LTCC, notre but était donc d'obtenir des ferrites à faible aimantation à saturation et à basse température de frittage. Bien que les substitutions avec le gadolinium et l'aluminium perturbent la densification, il a été possible, grâce à l'utilisation du vanadium, d'obtenir des matériaux compatibles de la technologie LTCC.

– L'augmentation de l'aimantation à saturation :

L'utilisation de zirconium à la place des ions fer octaédriques permet, dans un premier temps, l'augmentation de l'aimantation à saturation. De plus, le zirconium entraîne une diminution des largeurs de raie de résonance gyromagnétique. En revanche, l'introduction du zirconium dans la maille perturbe la densification à basse température. Il sera donc indispensable de tester, dans la suite de l'étude, l'effet de l'utilisation de vanadium.

Les propriétés diélectriques et magnétiques de tous les matériaux présentés dans le Chapitre 3 seront détaillées dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Caractérisations magnétiques et diélectriques en hyperfréquences

Sommaire

4.1	Matériaux à basse température de frittage	125
4.1.1	Mesure de l'aimantation à saturation	125
4.1.2	Mesure des pertes magnétiques	126
4.1.3	Caractérisations diélectriques	132
4.1.3.1	Mesure de la permittivité entre 1 MHz et 1,8 GHz	132
4.1.3.2	Mesures de la permittivité en température	136
4.1.3.3	Mesure de la permittivité à 9,2 GHz	136
4.2	Matériaux à haute permittivité	138
4.2.1	Mesure de l'aimantation à saturation	138
4.2.2	Mesure des pertes magnétiques ΔH	139
4.2.3	Caractérisations diélectriques	142
4.2.3.1	Mesure de la permittivité entre 1 MHz et 1,8 GHz	142
4.2.3.2	Mesure de la permittivité à 9,2 GHz	145
4.2.4	Mélange de matériaux pour adaptation de la permittivité	146
4.3	Matériaux à aimantation contrôlée	147
4.3.1	Effet des substitutions par le gadolinium	148
4.3.1.1	Mesure de l'aimantation à saturation	148
4.3.1.2	Mesure des pertes magnétiques	150
4.3.1.3	Caractérisations diélectriques	151
4.3.2	Effet des substitutions par l'aluminium	152
4.3.3	Effets combinés de l'aluminium et du gadolinium	153
4.3.3.1	Mesure de l'aimantation à saturation	153

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN HYPERFRÉQUENCES

4.3.3.2	Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température	154
4.3.3.3	Caractérisations diélectriques en fonction du champ	156
4.3.4	Effet des substitutions du fer par le zirconium	159
4.3.4.1	Mesure de l'aimantation à saturation	159
4.3.4.2	Caractérisations diélectriques	161
4.3.4.3	Mesures des pertes magnétiques	164
4.3.5	Mélange de matériaux pour ajustement de l'aimantation à saturation	165

Grâce aux différentes substitutions, nous avons pu mettre en évidence les effets de l'insertion de différents ions sur les propriétés physico-chimiques telles que la formation de la phase à basse température ou la masse volumique.

Pour chacune des adaptations désirées (diminution de la température de frittage ou de l'aimantation à saturation par exemple), les caractérisations magnétiques et diélectriques sont présentées dans ce chapitre.

4.1 Matériaux à basse température de frittage

4.1.1 Mesure de l'aimantation à saturation

La première caractérisation magnétique réalisée est la mesure de l'aimantation à saturation par la méthode du pendule magnétique. Les résultats de cette mesure sont présentés dans le TABLEAU 4.1.

Taux de vanadium	880 °C		900 °C		950 °C	
	M_S (mT)	σ (emu/g)	M_S (mT)	σ (emu/g)	M_S (mT)	σ (emu/g)
$V_{0,05}$	171	24,2	171	24,2	175	24,8
$V_{0,04}$	170	23,9	172	24,3	163	22,8
$V_{0,03}$	175	24,7	174	24,5	170	23,7
$V_{0,025}$	177	25,1	176	24,8	171	24,1

TABLEAU 4.1 – Aimantations à saturation des matériaux $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ substitués vanadium pour différentes températures de frittage.

Pour les différentes températures de frittage, l'aimantation à saturation semble diminuer lorsque le vanadium prend peu à peu la place du fer. Cette variation est la variation attendue : un ion Fe^{3+} magnétique est remplacé par un ion V^{5+} non magnétique en site tétraédrique [GEL66].

Dans la littérature, la corrélation entre le taux de vanadium et l'aimantation à saturation était présentée. Comme mis en évidence sur la FIGURE 4-1, l'effet du vanadium est assez léger pour de faibles taux [ALO12]. C'est pourquoi les valeurs présentées dans le TABLEAU 4.1 varient peu en fonction du taux de vanadium. La vitesse de décroissance de M_S augmente lorsque le taux de vanadium augmente.

Une analyse de l'aimantation à saturation en fonction de la température pourrait elle aussi être intéressante : on trouve, toujours dans le même article, que l'utilisation de vanadium dans la maille mène tout d'abord à une augmentation puis à une diminution de la température de Curie.

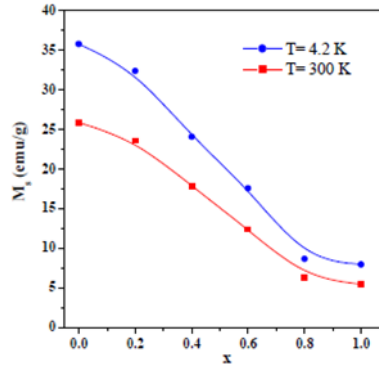


FIGURE 4-1 – Aimantation à saturation en fonction du taux de vanadium à deux températures

Bien que variant, les aimantations à saturation des composés substitués bismuth, cuivre et vanadium restent adaptées à notre application. Le choix des matériaux pour les différentes applications sera présenté dans le Chapitre 5.

4.1.2 Mesure des pertes magnétiques

Dans cette partie seront traitées les différentes données obtenues lors des mesures des pertes magnétiques ΔH , ΔH_{eff} et ΔH_k . Ces grandeurs ont été obtenues grâce aux méthodes de mesures présentées dans le paragraphe 2.3.2.

Pertes magnétiques loin de la résonance ΔH_{eff}

L'étude de la variation des pertes magnétiques loin de la résonance en fonction du taux de vanadium est présentée dans ce paragraphe. Ces mesures sont particulièrement délicates, le moindre défaut de métallisation ou d'usinage des cylindres peut entraîner des erreurs de mesure.

Les résultats obtenus pour les matériaux substitués vanadium sont présentés dans le TABLEAU 4.2.

Les variations des pertes magnétiques peuvent être reliées à plusieurs phénomènes.

Kaelberer présente, dans son article de 1977, une relation entre le paramètre de maille et ΔH_{eff} en $\frac{1}{\sqrt{a_0}}$ [KAE77];

En revanche, dans notre cas, les variations du paramètre de maille lors de l'insertion du vanadium dans la maille sont trop faibles pour avoir un impact notable sur les valeurs des pertes (variation de paramètre de maille le plus important parmi les substitutions est d'environ 0,2 %).

Patton décrit dans son article le lien entre la porosité et ΔH_{eff} ([PAT70]). Cette hypothèse permet d'expliquer les différences ΔH_{eff} aux différentes températures de frittage.

Taux de vanadium	ΔH_{eff}		
	880 °C	900 °C	950 °C
V _{0,05}	4,1	4,2	3,9
V _{0,03}	37,6	8,6	5,4
V ₀	-	-	19,5

TABLEAU 4.2 – Pertes magnétiques ΔH_{eff} des matériaux substitués bismuth-cuivre-vanadium

Quand le taux de vanadium est maximal ($x = 0,05$), cette disparité dans les résultats disparaît. Les largeurs de raies effectives sont équivalentes aux différentes températures de frittage pour le matériau substitué avec un taux de 0,05 en vanadium fritté à différentes températures. ΔH_{eff} est moins élevé lorsqu'en plus du bismuth et du cuivre, le matériau est substitué par le vanadium.

La mesure des pertes magnétiques s'est avérée particulièrement compliquée pour ces ferrites substitués par le vanadium. En effet, comme présenté dans le Chapitre 5, l'oxyde de vanadium possède une très grande affinité avec l'argent. La diffusion de l'argent dans le matériau pourrait donc fortement perturber les mesures de pertes, le résonateur créé par la couche d'argent serait en effet modifié. Une analyse EDX d'une coupe d'un des cylindres permettrait de mettre en évidence la présence ou non d'argent dans le matériau. Une solution pour s'affranchir de ce problème de diffusion pourrait être de métalliser les cylindres de ferrite avec de l'encre de l'or.

Pertes magnétiques au voisinage de la résonance ΔH

Dans la littérature [SHI75], il est écrit que, contrairement aux substitutions par l'indium ou le gadolinium, la largeur de raie de résonance n'est, en théorie, que très peu impactée par la modification du taux de vanadium (pour de faibles taux de vanadium $< 0,75$) [HOD66].

ΔH a donc été mesuré, grâce à la méthode de mesure présentée dans le paragraphe 2.3.2.2, pour les matériaux substitués afin de conclure sur la dépendance de ces pertes au taux de vanadium. Le graphe FIGURE 4-2 est l'exemple de mesure du matériau $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ fritté à 950 °C.

Dans le TABLEAU 4.3, l'évolution de la largeur de raie peut être suivie en fonction du taux de vanadium. Le YIG est fritté à 1500 °C, le matériau $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ à 950 °C et $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ et $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ à 880 °C. Les valeurs obtenues sont légèrement surestimées par rapport aux valeurs théoriques, en effet pour le YIG pur, ΔH est supposé être de l'ordre de 20 Oe et la mesure donne des valeurs de

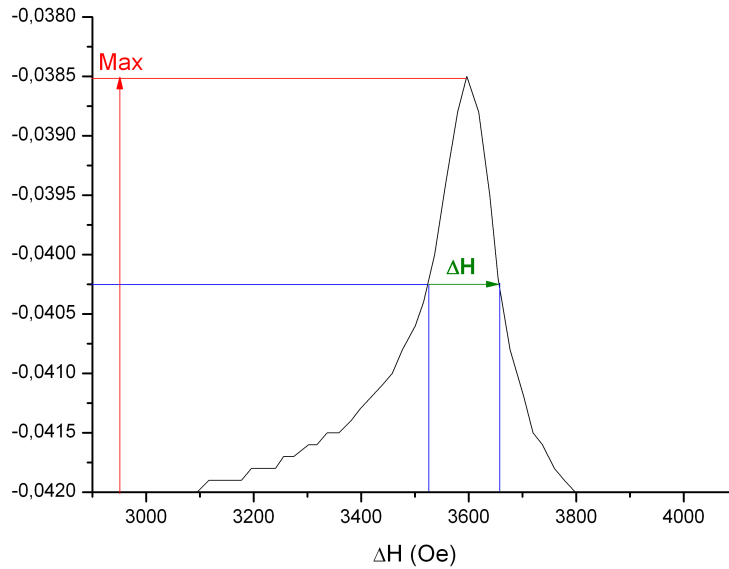


FIGURE 4-2 – Détermination de ΔH

75 Oe. Cette erreur de mesure peut-être due à l'état de surface de la bille [NOR06], [DIO72]. En effet, un poli optique peut être nécessaire pour mesurer de faibles largeurs de raies.

Taux de vanadium	ΔH (Oe)
YIG	75
V_0	240
$V_{0,025}$	250
$V_{0,03}$	215
$V_{0,05}$	185

TABLEAU 4.3 – Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$

Bien que les valeurs de ΔH soient bien plus élevées que pour le YIG pur, elles restent cohérentes. S'il est connu que l'ajout de bismuth dans la structure entraîne une importante augmentation de ΔH [SON98], le vanadium semble améliorer ces valeurs.

Dans la suite du paragraphe, le but est de déterminer l'origine de ces pertes à la résonance élevées.

Comme expliqué dans le Chapitre 1, les pertes ΔH sont constituées de deux contributions :
 – Une contribution intrinsèque ΔH_{eff} due à la présence d'ions relaxants dans la structure ;

- Une contribution extrinsèque due aux défauts microstructuraux comme la porosité ou la nature polycristalline du matériau.

ΔH peut donc être décomposé comme la somme de la contribution d'anisotropie ΔH_a , de la contribution de la porosité ΔH_p et de la contribution intrinsèque ΔH_{eff} :

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_p + \Delta H_{eff} \quad (4.1)$$

La contribution d'anisotropie ΔH_a est estimée à 10 Oe à 20 °C pour le YIG [WAR84]. L'effet de la porosité sur la largeur de raie est exprimé par la relation suivante :

$$\Delta H_p = 1,47 \cdot p \cdot M_S \quad (4.2)$$

Avec p la fraction volumique de porosité.

Il est ainsi possible d'estimer la valeur de ΔH_p afin de s'approcher de la valeur des pertes intrinsèques au matériau. Les résultats du TABLEAU 4.4 sont présentés pour le ferrite $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ fritté à 880 °C.

	p	M_S (mT)	ΔH_p (Oe)
$V_{0,05}$	0,027	171	68
$V_{0,03}$	0,022	175	57
$V_{0,025}$	0,040	177	104

TABLEAU 4.4 – Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$

ΔH_p est assez élevé en particulier pour le matériau dopé vanadium avec un taux de 0,025 : ce matériau présente en effet plus de porosité à basse température de frittage. Cette résultante extrinsèque représente pratiquement la moitié de pertes constatées pour ce matériau très faiblement substitué. Les ferrites les plus faiblement substitués (0,025 et 0,03) ont, une fois la résultante liée à la porosité déduite, des pertes intrinsèques aux alentours de 150 Oe. En revanche, le matériau substitué par le vanadium à un taux de 0,05, semble avoir de plus faibles pertes intrinsèques.

L'impact de la température de frittage sur ces valeurs a aussi été observé : il semblerait que l'augmentation de la température de frittage entraîne une diminution des pertes magnétiques à la résonance. En effet, ces pertes sont fortement liées à la porosité, une augmentation de la température de frittage mènera à une légère différence de densification qui influera fortement sur les pertes magnétiques à la résonance. Ces pertes sont impactées par la structure du matériau : monophasé ou cristallin.

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN HYPERFRÉQUENCES

Le TABLEAU 4.5 donne un exemple de ΔH en fonction de la température de frittage pour le matériau substitué bismuth, cuivre et vanadium : $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$.

Température de frittage	ΔH (Oe)
880 °C	185
900 °C	170
950 °C	130

TABLEAU 4.5 – Pertes magnétiques ΔH du matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ en fonction de la température de frittage.

Dans le but de s'approcher de la valeur des pertes intrinsèques du matériau, la valeur de ΔH_p a été déterminée. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU 4.6 pour le matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ fritté à 880, 900 et 950 °C.

Température de frittage	p	M_S (mT)	ΔH_p (Oe)
880 °C	0,027	171	68
900 °C	0,028	171	70
950 °C	0,021	175	54

TABLEAU 4.6 – Pertes magnétiques liées à la porosité du matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ en fonction de la température de frittage.

Pour les plus basses températures de frittage (880 et 900 °C), la contribution due à la porosité n'est pas impactée par la variation des températures de frittage. La diminution de ΔH est donc liée à un autre facteur que la porosité comme la présence de phases parasites. Il est aussi envisageable de penser que cette variation est due à un défaut de surface sur une des billes, la mesure y étant très sensible. Pour le matériau fritté à 950 °C, une diminution du ΔH_p est observée d'où une diminution du ΔH .

Des solutions existent pour faire diminuer ces pertes magnétiques : par exemple, combiner la substitution vanadium-calcium avec une substitution zirconium ou indium ([HUA12], [MAC72]).

Cette première méthode de mesure nous a permis d'estimer l'influence d'un élément sur les pertes magnétiques. En revanche, les résultats sont plus élevés que ceux attendus : pour le YIG, on obtient un ΔH compris entre 70 et 80 Oe alors que la valeur théorique est d'environ 20 Oe. Ces fortes valeurs peuvent, par exemple, être liées à l'état de surface des billes. En effet, cette méthode est très sensible à l'état de surface des matériaux et des petits défauts pourront perturber l'estimation des pertes magnétiques.

La bille de YIG a donc été remesurée grâce au second montage mis en place (cf. paragraphe 2.3.2.2). Les résultats sont très reproductibles et les valeurs du ΔH du YIG sont beaucoup plus proches de la réalité. On obtient une largeur de raie de 28 Oe. Cette mesure semble mieux adaptée à la mesure de ΔH , les matériaux synthétisés au laboratoire ont donc été caractérisés par cette méthode.

Ces mesures, bien que plus précises, nécessitent une meilleure résolution du pic de résonance. Si pour le YIG, matériau à très faibles pertes, le pic de résonance est très facilement obtenu, cela devient plus compliqué avec nos matériaux. Il est donc très difficile d'utiliser cette seconde méthode pour des matériaux présentant des pertes plus élevées.

Dans la suite du manuscrit, les pertes magnétiques seront donc mesurées par la première méthode.

Pertes hyperfréquences à haut niveau de puissance

Après les mesures de ΔH et ΔH_{eff} , la tenue en puissance, traduite par ΔH_k , des ferrites substitués, restait à déterminer. Ces mesures sont réalisées sur des billes de ferrite d'un diamètre de maximum compris entre 2 et 3 mm.

Dans un premier temps, la précision de la méthode par la mesure de deux étalons a été estimée, le YIG et le ferrite A23. Le matériau A23 est un spinelle de formule : $\text{Li}_{1,25}\text{Mn}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{4,2}\text{O}_6$ dont les grandeurs caractéristiques sont connues. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU 4.7 avec une précision de $\pm 15\%$. A première vue, les valeurs de ΔH_k semblent sous-estimées par la mesure mise en place. Les matériaux ont, en théorie, une meilleure tenue en puissance.

	Valeur théorique (Oe)	Valeur mesurée (Oe)
YIG	1,5	1,3
A23	3	1,7

TABLEAU 4.7 – Comparaison des valeurs théoriques et mesurées des ΔH_k des deux références

Une étude a ensuite été effectuée sur le A23 pour estimer l'influence de la taille de la bille sur le ΔH_k . Les tenues en puissance de 3 billes de diamètres différents sont exposées dans le TABLEAU 4.8.

La taille de la bille ne semble pas avoir d'incidence majeure sur les valeurs de ΔH_k de nos ferrites qui diminuent légèrement avec le diamètre.

Les matériaux réalisés au laboratoire ont ensuite été mesurés. Comme expliqué dans le paragraphe 2.3.2.3, cette mesure est basée sur l'apparition des déformations sur les pulses de puissance lors du passage du signal dans la cavité. Cette déformation traduit l'apparition

	Diamètre de la bille (mm)	Valeur mesurée (Oe)
A23	1,02	1,65
	1,92	1,61
	2,40	1,58

TABLEAU 4.8 – Etude de la variation de ΔH_k en fonction de la taille de la bille mesurée

des effets non-linéaires dans la bille. Lorsque cette méthode a été appliquée à des ferrites à faible tenue en puissance, comme le YIG ou le A23, la déformation est facilement observée. En revanche, lors de la mesure des ferrites substitués bismuth, cuivre et vanadium, la déformation n'apparaît plus, même à des puissances élevées. En effet, les limites de cette méthode sont exposées dans la norme [NOR06] portant sur les méthodes de mesure des propriétés de matériaux gyromagnétiques destinés à des applications hyperfréquences. Le coefficient ΔH_k maximal mesurable est 12,5 Oe. Or, dans la thèse de L. Pinier, les valeurs atteintes pour le ΔH_k d'un matériau substitué bismuth sont de l'ordre de 12,5 Oe, donc à la limite de la mesure [PIN06]. Dans le Chapitre 3, une légère décroissance supplémentaire de la taille des grains a été mise en évidence lors de l'ajout de vanadium dans la structure. Or, des grains plus petits conduisent à une meilleure tenue en puissance donc à un ΔH_k plus élevé. Cette décroissance permet de justifier que la mesure n'est pas réalisable sur ces ferrites substitués par le vanadium.

4.1.3 Caractérisations diélectriques

4.1.3.1 Mesure de la permittivité entre 1 MHz et 1,8 GHz

Dans un premier temps, l'influence de la température de frittage a été étudiée sur les propriétés diélectriques de chacun des ferrites substitués vanadium $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$. Ces mesures ont été réalisées entre 1 MHz et 1,8 GHz grâce à un impédancemètre HP 4291A.

Les permittivités obtenues, aux alentours de 21–22, sont cohérentes avec la permittivité du matériau sans vanadium. Les FIGURES 4-3 et 4-4. présentent les variations de la permittivité en fonction de la fréquence pour deux des matériaux à différentes températures de frittage (880, 900 et 950 °C).

En revanche, pour le matériau avec le plus fort taux de vanadium ($Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$) fritté à 880 et 900 °C, une légère relaxation est observée. Cette relaxation disparaît pour la pastille frittée à 950 °C. Ceci pourrait être dû à la présence d'une phase parasite ou à une moins bonne densification lorsque le matériau n'est pas fritté à une température suffisamment haute. Ces deux hypothèses ne sont pas confirmées par les diffractogrammes et les masses volumiques. Une autre hypothèse pourrait être la présence aux joints de grain d'une seconde phase qui contiendrait du vanadium. Cette seconde phase diffuserait dans les

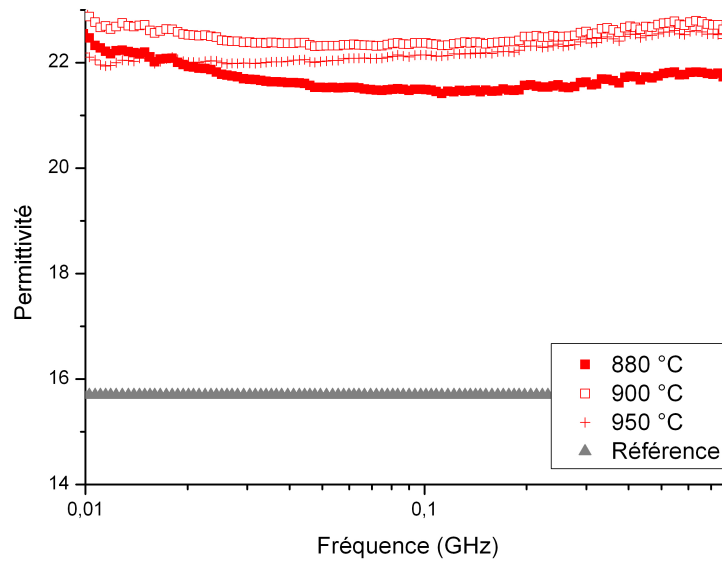


FIGURE 4-3 – Pertes diélectriques du matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ en fonction de la température de frittage

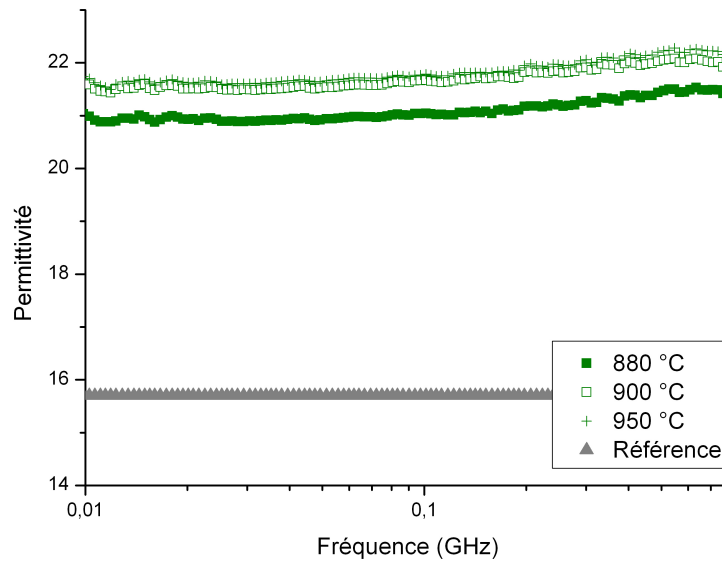


FIGURE 4-4 – Pertes diélectriques du matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ en fonction de la température de frittage

grains lorsque la température de frittage augmente, ce qui pourrait justifier la stabilisation de la permittivité quand le matériau est fritté à 950 °C. Ces résultats sont cohérents avec les

résultats de mesure des pertes magnétiques.

Pour les autres matériaux, la permittivité semble augmenter avec la température de frittage mais les valeurs sont assez proches. La permittivité est stable en fréquence, ce qui confirme la qualité des phases formées ainsi qu'une bonne densification lors du frittage.

L'effet sur la permittivité de la variation du taux de vanadium dans la maille est ensuite étudié grâce à la même méthode de mesure.

Pour différentes températures de frittage (880, 900 et 950 °C), les permittivités et pertes diélectriques des quatre matériaux ont été comparées. La FIGURE 4-5 présente les résultats obtenus pour les matériaux frittés à 880 °C avec comme référence le YIG fritté aux alentours de 1500 °C.

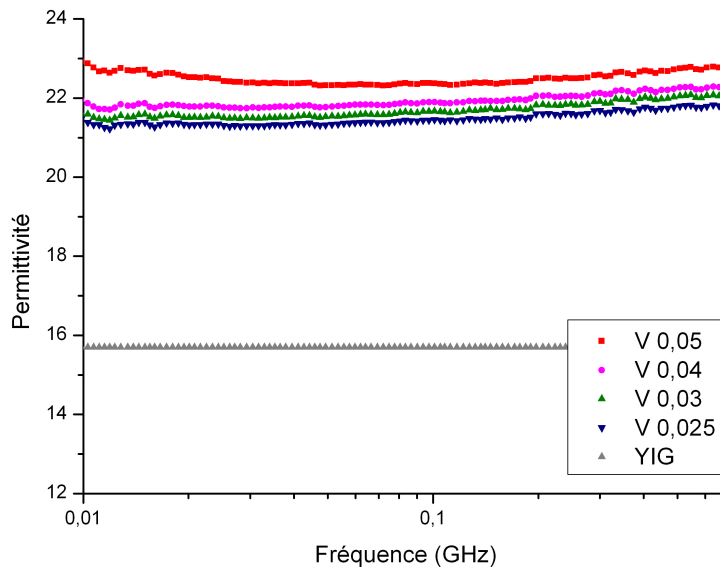


FIGURE 4-5 – Pertes diélectriques des matériaux substitués par le vanadium frittés à 900 °C

Les valeurs des permittivités sont assez peu impactées par la présence de vanadium : elles sont situées entre 21 et 22 et il est difficile de déterminer une tendance liée au taux de vanadium pour les différentes températures de frittage. Les valeurs sont très proches des résultats obtenus pour un matériau substitué bismuth-cuivre sans vanadium mais pour des températures de frittage plus basses. Ceci concorde avec la littérature qui confirme que le taux de vanadium n'a pas une grande influence sur la permittivité. En effet, L.R. Hodges et al publient, en 1966 [HOD66], que la permittivité du grenat de calcium-vanadium-fer est 18 % moins élevée que celle du grenat d'yttrium fer. Pour un taux maximal de vanadium inséré dans la maille de 0,05, la variation sur la permittivité sera de moins de 3 %, soit une diminution de la permittivité de 0,25 pour le taux le plus élevé de vanadium. Cette très faible

variation n'est pas visible sur les spectres présentés ci-dessus. Une raison peut-être une très légère différence de rugosité en surface qui contrebalancerait la diminution attendue.

L'étude des polarisabilités des ions introduits dans la maille grâce à la formule de Clausius-Mossotti permettent d'arriver aux mêmes conclusions [SHA93]. Dans le TABLEAU 4.9 sont présentées les variations attendues de la permittivité lorsque les taux de vanadium et de calcium sont modifiés :

Taux de vanadium	Taux de calcium	$\delta\epsilon'$
0,025	0	+ 0,6
0,03	0,01	+ 0,6
0,04	0,03	+ 0,4
0,05	0,1	+ 0,3

TABLEAU 4.9 – Variation de la permittivité en fonction du taux de calcium et de vanadium

Comme vu précédemment, on remarque une nouvelle fois que les variations de la permittivité lors des modifications de la structure du ferrite sont très faibles.

Les pertes diélectriques à 50 MHz de ces ferrites sont présentées dans le TABLEAU 4.22 :

Taux de vanadium	$tg\delta.10^{-3}$		
	880 °C	900 °C	950 °C
V _{0,05}	23,8	14,2	3,7
V _{0,04}	4,8	3,9	3,2
V _{0,03}	3,9	3,2	2,8
V _{0,025}	3,9	2,9	1,6

TABLEAU 4.10 – Pertes diélectriques des matériaux substitués bismuth-cuivre-vanadium

Les pertes diélectriques sont du même ordre de grandeur que celles du matériau non substitué par le vanadium. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature. On observe tout de même une très légère diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation de la température de frittage. Ceci peut être dû, comme précédemment, à la présence d'une seconde phase aux joints de grains qui diffuserait dans le grain lorsque la température de frittage augmente. Les pertes diélectriques du matériau substitué par le vanadium $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$, plus élevées à basse température de frittage, sont cohérentes avec les résultats obtenus sur la permittivité.

4.1.3.2 Mesures de la permittivité en température

Les dispositifs finaux peuvent, s'ils reçoivent trop de puissance par exemple, avoir à fonctionner en température. Des mesures de la permittivité en température ont donc été réalisées afin de pouvoir anticiper les variations des propriétés diélectriques. Les valeurs pour le matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ sont présentées relativement à la valeur de la permittivité à température ambiante à 50 MHz (FIGURE 4-6).

La variation de la permittivité est linéaire avec la température. A. Hermosin Bono montrait, dans ses travaux de thèse en 1970, la linéarité de la variation de la permittivité du YIG en fonction de la température de mesure [HER70]. Ces résultats concordent avec la théorie établie par I. Bady et T. Collins en 1963 [BAD63] qui confirmait l'augmentation de la permittivité, mais aussi des pertes diélectriques, avec la température grâce à des mesures en cavité.

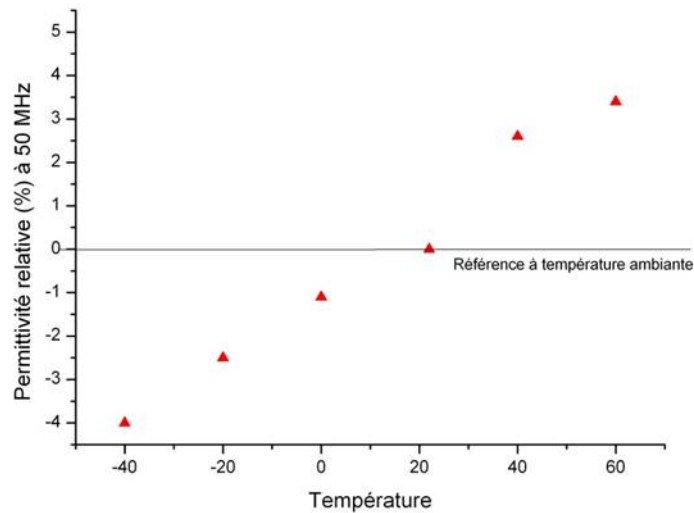


FIGURE 4-6 – Variation de la permittivité du matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ en température

Bien qu'une variation soit observée, les permittivités ne sont que très faiblement impactées par la température (moins de 4 % de variation par rapport à la valeur de référence de -40 à $+60$ °C). Ceci est un point très positif, les dispositifs étant voués à fonctionner sur des plages de température allant de -50 à 80 °C.

4.1.3.3 Mesure de la permittivité à 9,2 GHz

Comme expliqué dans le paragraphe 2.3.4, il est possible de déterminer la permittivité des matériaux dans une cavité rectangulaire grâce à la théorie des perturbations. Les mesures

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN
HYPERFRÉQUENCES

sont réalisées autour de 9,2 GHz.

Les résultats obtenus sont présentés dans le TABLEAU 4.11.

	800 °C		900 °C		950 °C	
	ε'	$tg\delta.10^{-3}$	ε'	$tg\delta.10^{-3}$	ε'	$tg\delta.10^{-3}$
V_0	-	-	-	-	20,1	1,6
$V_{0,05}$	20,9	2,1	21	1,5	20,4	1,9
$V_{0,04}$	20,8	2,6	23,3	2,5	20,8	2,3
$V_{0,03}$	21,4	2,4	20,9	2,8	21,8	3,5
$V_{0,025}$	21,1	3,4	21	2,9	21,6	12

TABLEAU 4.11 – Pertes diélectriques et permittivité du matériau $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$

Dans un premier temps, l'insertion du vanadium ne modifie pas significativement la permittivité qui reste élevée, aux alentours de 20-21. Ces mesures confirment les mesures réalisées à plus basses fréquences. Il est, pour l'application visée, primordial de garder cette valeur de permittivité suffisamment importante pour pouvoir réduire la taille des dispositifs. On rappelle que cette permittivité élevée (21 pour les matériaux substitués avec un taux de bismuth de 0,67 contre 15 pour le YIG) est due à la présence de bismuth en site dodécaédrique dans la maille (cf. paragraphe 3.2).

L'augmentation du taux de vanadium ne semble pas entraîner de modification de la permittivité. En revanche, il semblerait que la diminution du taux de vanadium mène à une légère augmentation des pertes. Cette dégradation des propriétés diélectriques est vraisemblablement due à l'apparition de porosité, en particulier pour le matériau $V_{0,025}$ dont les densités sont moins élevées comparées à celles des matériaux à plus fort taux de vanadium pour des températures de frittage basses.

En comparaison des mesures à plus basse fréquence, pour le matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$, les pertes ont disparu et les valeurs sont de l'ordre de grandeur habituel. Les effets des phases parasites aux joints de grain ne semblent pas perturber les propriétés diélectriques à 9,2 GHz.

4.2 Matériaux à haute permittivité

4.2.1 Mesure de l'aimantation à saturation

Comme pour les autres grenats synthétisés, une mesure de l'aimantation à saturation est indispensable avant toute autre caractérisation diélectrique ou magnétique. En plus de confirmer que ces nouveaux matériaux seront utilisables dans les dispositifs visés, ces mesures renseignent sur la qualité de la phase formée, en complément de l'analyse par diffraction des rayons X. Une pièce présentant beaucoup d'impuretés ou de phases parasites aura une aimantation à saturation dégradée.

Les résultats de M_S mesurés sur les poudres chamottées à 825 °C des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ avec $x = 0,75, 1, 1,25$ et $1,5$) sont présentés dans le TABLEAU 4.12.

	M_S (mT)
YIG	180
$Bi_{0,75}$	178
Bi_1	180
$Bi_{1,25}$	152
$Bi_{1,5}$	135

TABLEAU 4.12 – Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$

Une forte diminution de l'aimantation à saturation est constatée lorsque le taux de bismuth dépasse 1 par formule. Dans le paragraphe 3.2.3.1, les résultats de diffraction des rayons X confirment en effet la présence de phase parasite. C'est cette phase parasite qui modifie la valeur de l'aimantation à saturation.

Afin de connaître les réelles valeurs de l'aimantation à saturation, il est donc indispensable de réduire cette phase parasite. Comme expliqué précédemment, le calcium a été utilisé à ces fins. Du zirconium Zr^{4+} et du vanadium V^{5+} sont utilisés pour compenser les charges. Les aimantations à saturation obtenues pour ces matériaux substitués par le bismuth et calcium sont exposées dans le TABLEAU 4.13.

Dans un premier temps, l'aimantation à saturation augmente puis elle semble diminuer à nouveau. Cette augmentation peut être justifiée par l'utilisation du zirconium. En effet, afin de compenser l'utilisation du calcium "2+", du zirconium "4+" ou du vanadium "5+" doivent être introduits dans la maille. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé Zr^{4+} . En observant l'influence du taux de zirconium sur l'aimantation à saturation, une augmentation de l'aimantation à saturation jusqu'à un taux d'environ 0,4 est observée. Puis M_S va à nouveau décroître. Comme expliqué dans le Chapitre 3, les matériaux YIG substitués zirconium

	M_S (mT)
$\text{Bi}_{1,5}$	135
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,4}$	185
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}$	196
$\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,6}$	175

TABLEAU 4.13 – Aimantation à saturation des matériaux $\text{Y}_{1,467-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_x\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$

possèdent un maximum d'aimantation pour un taux de zirconium compris entre 0,3 et 0,4 [NIC80], [WIN72]. L'augmentation constatée dans un premier temps peut aussi être justifiée par une meilleure qualité de la phase formée, l'utilisation du calcium permettant de limiter la quantité de phase parasite.

Les aimantations de composés substitués par 1,75 de bismuth ont aussi été mesurées. Ces valeurs sont très faibles (TABLEAU 4.14). Ceci est vraisemblablement dû à la phase parasite mise en évidence précédemment lors de l'étude DRX des phases.

	M_S (mT)
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,5}$	143
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,6}$	149
$\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_{0,7}$	101

TABLEAU 4.14 – Aimantation à saturation des matériaux $\text{Y}_{1,217-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,75}\text{Ca}_x\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$

Une solution pour obtenir une phase pure sans phase parasite pourrait être d'augmenter le taux de calcium. Dans la suite, ces ferrites seront tout de même analysés afin de conclure sur le besoin d'augmenter le taux de calcium dans la structure.

Dans l'article de Geller publié en 1963 [GEL63], il est indiqué que le taux maximal de bismuth insérable dans la maille se situe aux alentours de 1,8. Nos grenats atteignent donc cette limite, ce qui pourrait expliquer une densification moins efficace à basse température entraînant de moins bonnes propriétés magnétiques et diélectriques.

4.2.2 Mesure des pertes magnétiques ΔH

Dans son manuscrit de thèse, Ludovic Pinier montrait que le remplacement de l'yttrium par du bismuth menait rapidement à une forte augmentation des pertes magnétiques ΔH (pour un matériau YIG substitué cuivre 0,05) [PIN06]. Pour un taux de bismuth de 1, les

ΔH présentés sont supérieur à 300 Oe. Ces résultats ont été confirmés par la mesure des ferrites $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ avec $x = 0,75, 1, 1,25$ et $1,5$ (TABLEAU 4.15). L'augmentation des pertes magnétiques constatée est due à l'augmentation de la phase parasite d'oxyde de bismuth-fer dans le matériau.

	ΔH (Oe)
YIG	75
Bi _{0,75}	290
Bi ₁	345
Bi _{1,25}	480
Bi _{1,5}	500

TABLEAU 4.15 – Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$

Afin de déterminer l'origine des forts ΔH , la valeur des pertes liées à la porosité du matériau a été déterminé. Ses valeurs sont présentées dans le TABLEAU 4.16.

Taux de bismuth	p	M_S (mT)	ΔH_p (Oe)
Bi _{0,75}	0,063	178	165
Bi ₁	0,024	180	64
Bi _{1,25}	0,02	152	45
Bi _{1,5}	0,027	135	53

TABLEAU 4.16 – Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$

Lorsque le taux de bismuth augmente, la résultante extrinsèque des pertes diminue. En effet, la porosité diminue lorsque le taux de bismuth augmente, accompagnée d'une diminution de l'aimantation à saturation (liée à l'augmentation de la présence d'une phase parasite). Les hautes pertes magnétiques sont donc plutôt liées au matériau en lui-même. En effet, l'ion Bi^{3+} étant relaxant, son introduction dans la maille entraîne directement une augmentation des pertes intrinsèques.

Les ferrites $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$ avec $x = 0, 0,4, 0,5$ ou $0,6$ frittés à $950^\circ C$ ont été caractérisés. Les résultats obtenus sont présentés dans le TABLEAU 4.17.

L'ajout de calcium dans la maille permet la diminution progressive de la phase parasite de bismuth-calcium-fer dans le matériau. Ceci peut justifier en partie la diminution de la largeur de raie ΔH . Un autre argument est l'ajout du calcium : cet ajout est accompagné d'une substitution du fer par le zirconium (pour compenser le remplacement d'ion Y^{3+} par

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN
HYPERFRÉQUENCES

	ΔH (Oe)
Bi _{1,5}	500
Bi _{1,5} Ca _{0,4}	415
Bi _{1,5} Ca _{0,5}	390
Bi _{1,5} Ca _{0,6}	320

TABLEAU 4.17 – Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$

des ions Ca^{2+}). Or, il est connu que l'insertion du zirconium, comme de l'indium, dans la maille entraîne une diminution de la largeur de raie ([SHI75]).

Le ΔH_p a été déterminé. Ses valeurs sont présentées dans le TABLEAU 4.18.

Taux de bismuth	p	M_S (mT)	ΔH_p (Oe)
Bi _{1,5}	0,027	135	54
Bi _{1,5} Ca _{0,4}	0,039	185	106
Bi _{1,5} Ca _{0,5}	0,034	196	97
Bi _{1,5} Ca _{0,6}	0,046	175	118

TABLEAU 4.18 – Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$

Les variations de la résultante extrinsèque des pertes magnétiques sont celles attendues. Les pertes magnétiques sont principalement dues à la résultante intrinsèque au matériau et donc à la présence d'ion Bi^{3+} .

Bien que les valeurs soient positivement impactées par l'insertion de calcium dans la maille, la résultante intrinsèque des pertes magnétiques reste plus élevée lors de la présence de bismuth dans la structure.

Les pertes magnétiques sont de l'ordre de grandeur de celles mesurées par L. Pinier en 2006 mais pour un taux de bismuth plus élevé (1,5 au lieu de 1).

L'utilisation du bismuth entraîne une augmentation des pertes magnétiques qui pourra être compensée par l'insertion du calcium dans la maille. En revanche, les substitutions YIG le bismuth mènent à des tailles de grains réduites (frittage à plus basse température que le YIG), la tenue en puissance sera donc, en théorie, améliorée.

4.2.3 Caractérisations diélectriques

4.2.3.1 Mesure de la permittivité entre 1 MHz et 1,8 GHz

Les permittivités de ces nouveaux ferrites ont été mesurées à l'impédancemètre entre 1 MHz et 1,8 GHz pour un frittage à 950 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la FIGURE 4-7.

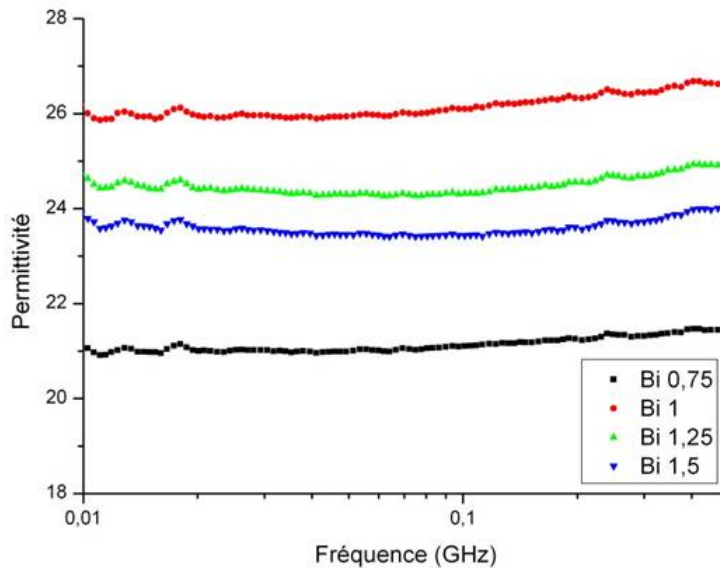


FIGURE 4-7 – Permittivité des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ frittés à 950 °C

L'effet du bismuth est remarqué : pour une évolution du taux de bismuth de 0,75 à 1, la permittivité passe de 21 à 26, bien que la présence d'une phase parasite dans le matériau $Y_{1,967}Cu_{0,05}Bi_{0,75}Fe_5O_{12}$ soit notée. Lorsque le taux de bismuth continue d'augmenter, la permittivité se stabilise puis diminue. Cette diminution peut être due à l'augmentation de la phase parasite d'oxyde de bismuth-fer. De plus, le pourcentage de densification est moins important lors de l'augmentation de la phase parasite, une porosité plus importante peut aussi justifier cette diminution de la permittivité (présence d'air dans le matériau).

Ces résultats ont été comparés aux calculs des permittivités à partir des polarisabilités des ions [SHA93], [ROB49]. Malheureusement les résultats obtenus sont très différents de la mesure : pour le ferrite $Y_{2,217}Cu_{0,05}Bi_{0,75}Fe_5O_{12}$, par exemple, la permittivité calculée est 17,6 alors que la valeur mesurée est aux alentours de 21. Cette différence est peut-être due aux valeurs de polarisabilité utilisées dans le calcul. La polarisabilité du bismuth est donnée pour l'ion dans un oxyde ou un fluorure. Son environnement chimique différent, la polarisabilité du bismuth peut être mal estimée dans la formule.

Les pertes diélectriques à 50 MHz ont été mesurées afin d'estimer la qualité de nos ferrites (TABLEAU 4.19).

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN
HYPERFRÉQUENCES

	$tg\delta (10^{-3})$
YIG	0,2
Bi _{0,75}	2,7
Bi ₁	3,1
Bi _{1,25}	7,9
Bi _{1,5}	8,3

TABLEAU 4.19 – Pertes diélectriques des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ frittés à 950 °C

Les pertes diélectriques, comme attendu, augmentent avec l'apparition de la phase parasite et avec la diminution de la densification du matériau. Une nouvelle fois, ces résultats concordent avec l'analyse par diffraction des rayons X.

Les ferrites substitués avec les ions Bi^{3+} et Ca^{2+} ont ensuite été caractérisés diélectriquement, comme on le voit sur la FIGURE 4-8. Comme on l'a vu sur les diffractogrammes, le calcium a permis l'insertion du bismuth dans la maille. L'effet du bismuth sur la permittivité est tout de suite remarqué : comme on le voit sur la figure ci-dessous, ε' passe de 24 à plus de 30. Même pour le taux le plus faible de calcium, on observe une nette augmentation de la permittivité. En revanche, la permittivité n'est pas stable en fréquence, elle tend à se stabiliser lorsque le taux de calcium augmente. Là encore, cette instabilité peut être due à la présence d'une phase parasite.

Les pertes diélectriques à 50 MHz des trois matériaux $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Ca_xBi_{1,5}Fe_5O_{12}$ ($x = 0,4, 0,5$ et $0,6$) ont été déterminées sur les ferrites frittés à 950 °C. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU 4.20.

	$tg\delta (10^{-3})$
YIG	0,2
Bi _{1,5}	8,3
Bi _{1,5} Ca _{0,4}	7,8
Bi _{1,5} Ca _{0,6}	7,3

TABLEAU 4.20 – Pertes diélectriques des ferrites $Y_{1,467-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,5}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C

La variation des pertes est celle attendue : quand le taux de calcium augmente, elles diminuent. En effet, la diffraction des rayons confirme la disparition de la phase parasite grâce à l'insertion du calcium.

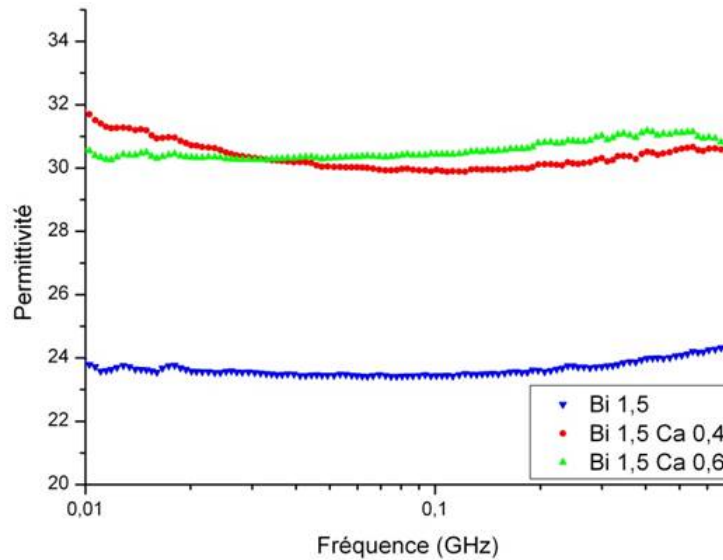


FIGURE 4-8 – Permittivité des matériaux $Y_{1,467-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,5}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à $950\text{ }^{\circ}C$

Ces premiers résultats sont très positifs et permettent de confirmer que l'utilisation de bismuth mène à une forte augmentation de la permittivité accompagnée de faibles pertes diélectriques grâce à l'insertion de calcium.

La suite de l'étude concerne les matériaux substitués avec un taux de bismuth de 1,75 (FIGURES 4-9).

Bien que ces matériaux présentent des phases parasites pour les trois taux de calcium testés ($Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ avec $x = 0,5, 0,6$ et $0,7$ et $y = 0,4, 0,5$ et $0,6$), les caractérisations de leurs propriétés diélectriques ont été réalisées. Comme pour les autres matériaux, ces résultats mettent en lumière l'effet de la présence d'une phase parasite sur les propriétés diélectriques, les courbes de la permittivité n'étant pas stables. En revanche, ils permettent de se rendre compte de l'effet positif du calcium sur la formation de la phase. En effet, plus le taux de calcium augmente, plus la permittivité augmente et plus elle semble se stabiliser. Ces résultats sont en accord avec la diffraction des rayons X et avec les mesures de masses volumiques.

Afin d'améliorer ces résultats, une solution serait d'augmenter le taux de calcium afin de faciliter l'insertion du bismuth.

La mesure des pertes diélectriques confirme (TABLEAU 4.21), en plus des différents résultats présentés précédemment, la présence de défauts de formation de la phase. La valeur de la tangente de l'angle de pertes $tg\delta$ est près de 10 fois plus élevée pour ces compositions que pour les précédentes.

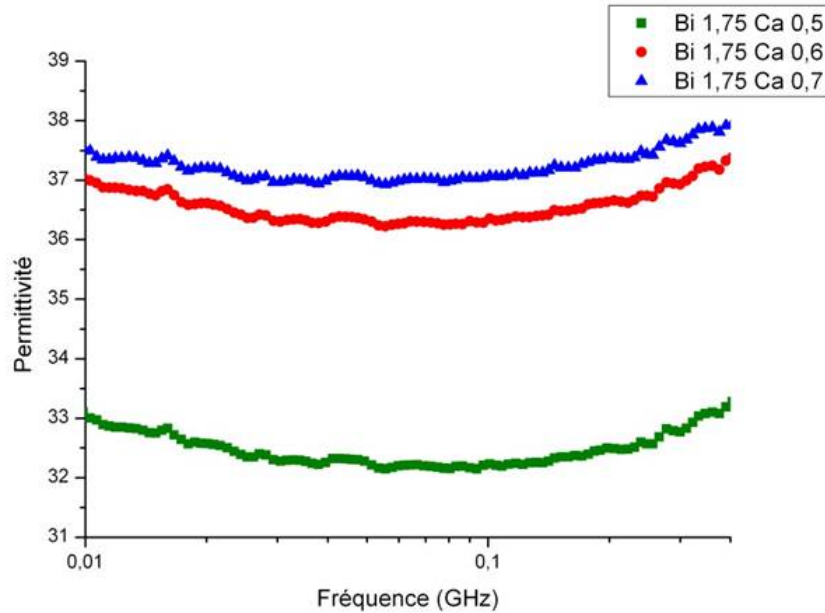


FIGURE 4-9 – Permittivité des matériaux $Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à $950\text{ }^\circ\text{C}$

La présence de calcium a tout de même un impact positif sur les pertes, son augmentation permet une diminution de $tg\delta$.

	$tg\delta (10^{-3})$
YIG	0,2
$Bi_{1,75}Ca_{0,5}$	36
$Bi_{1,75}Ca_{0,6}$	27
$Bi_{1,75}Ca_{0,7}$	23

TABLEAU 4.21 – Pertes diélectriques des matériaux $Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à $950\text{ }^\circ\text{C}$

4.2.3.2 Mesure de la permittivité à 9,2 GHz

Après une première caractérisation des propriétés diélectriques de nos ferrites jusqu'à 1,8 GHz, il est indispensable de déterminer leurs pertes en bande X. Seuls les matériaux présentant les propriétés diélectriques les plus intéressantes à plus basse fréquence ont été mesurés. Le TABLEAU 4.22 présente les résultats pour les matériaux substitués par le bismuth avec un taux de 1,5. Du calcium (taux par formule de 0,4 et 0,6) a été inséré dans la maille pour permettre sa stabilisation.

	ε'	$tg\delta\varepsilon (10^{-3})$
Bi _{1,5}	31,9	22
Bi _{1,5} Ca _{0,4}	33	19
Bi _{1,5} Ca _{0,6}	34,5	14

TABLEAU 4.22 – Permittivité et pertes diélectriques des matériaux $Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C à 9,2 GHz

L'effet du bismuth sur la permittivité est le même qu'à plus basse fréquence : ε' augmente au fur et à mesure que le calcium est introduit dans la maille. Cette augmentation confirme que l'ajout de Ca^{3+} , de rayon ionique intermédiaire entre Y^{3+} et Bi^{3+} , en site dodécaédrique, permet de limiter la déstabilisation de la maille par l'ajout de bismuth.

Une diminution des pertes diélectriques est aussi observée lorsque le taux de calcium dans la formule augmente. Cette diminution est liée à la disparition progressive de la phase parasite mise en évidence lors de l'analyse de la phase par diffraction des rayons X (paragraphe 3.2.3.1).

En revanche, les pertes diélectriques $tg\delta\varepsilon$ sont plus élevées à 9,2 GHz qu'à 50 MHz.

4.2.4 Mélange de matériaux pour adaptation de la permittivité

Comme présenté dans le Chapitre 3, il va être possible de jouer sur les valeurs de permittivité grâce à la réalisation de mélanges de poudres aux propriétés ajustées : $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ et $Y_{0,867}Cu_{0,05}Ca_{0,6}Bi_{1,5}Fe_{4,45}Zr_{0,5}V_{0,05}O_{12}$. La FIGURE 4-10 prouve l'efficacité de cette méthode. Les matériaux mélangés sont deux grenats de permittivité aux alentours de 21 et 31 frittant à 950 °C. Les mélanges en différentes proportions sont réalisés grâce à l'utilisation d'un mixeur IKA puis les poudres sont mises en forme et frittées. Les caractéristiques diélectriques sont ensuite déterminées, dans un premier temps, grâce à un impédancemètre HP 4291A

L'effet de la réalisation du mélange est mis en évidence : la permittivité est un paramètre "réglable" par mélange.

Les pertes diélectriques des mélanges ont aussi été déterminées et sont présentées dans le TABLEAU 4.23.

Les pertes diélectriques sont plus élevées pour les mélanges, surtout quand le taux de matériau substitué bismuth augmente.

Il serait intéressant de compléter ces résultats grâce à des mesures en bande X afin de voir si les pertes restent aussi élevées à 9 GHz. Du point de vue de la permittivité, ε' étant stable en fréquence pour cette famille de matériau, ces résultats donnent une première idée des

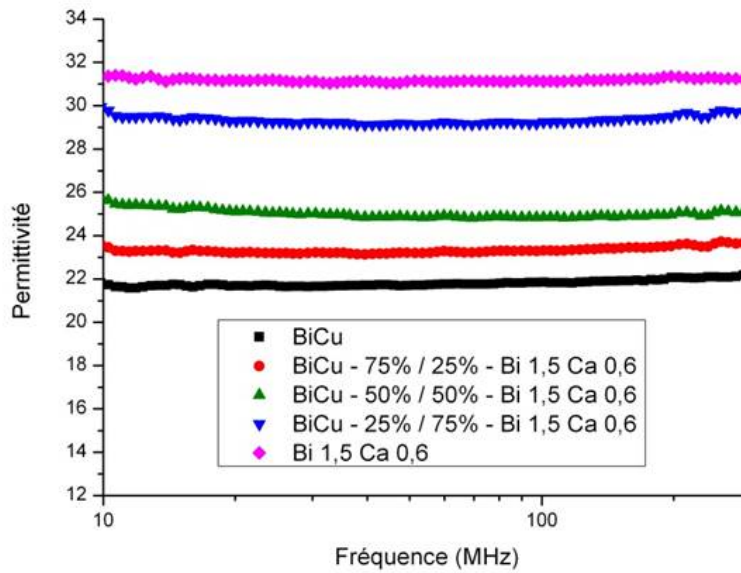


FIGURE 4-10 – Pertes diélectriques des mélanges de matériaux pour adaptation de la permittivité

	$tg\delta\varepsilon$ (10^{-3})
BiCu	2,7
BiCu - 75 % / 25 % - $Bi_{1,5}Ca_{0,6}$	7,1
BiCu - 50 % / 50 % - $Bi_{1,5}Ca_{0,6}$	20,9
BiCu - 25 % / 75 % - $Bi_{1,5}Ca_{0,6}$	15
$Bi_{1,5}Ca_{0,6}$	7,3

TABLEAU 4.23 –

valeurs attendues à plus haute fréquence et permettent de conclure quant à l'efficacité de tels mélanges.

4.3 Matériaux à aimantation contrôlée

Dans le début du chapitre, on a pu constater que diverses substitutions permettent d'améliorer les propriétés de nos ferrites. Dans cette partie est traitée l'optimisation de l'aimantation à saturation. Grâce à différentes substitutions, l'aimantation à saturation est ajustée. Les propriétés magnétiques, en particulier M_s , et diélectriques, sont présentées dans la suite.

4.3.1 Effet des substitutions par le gadolinium

4.3.1.1 Mesure de l'aimantation à saturation

Nous avons vu dans le paragraphe 3.3.2 que les substitutions par le gadolinium étaient un moyen d'ajuster l'aimantation à saturation. A partir du grenat de référence substitué par le bismuth et le cuivre, nous avons étudié l'effet de substitutions croissantes par le gadolinium.

Les aimantations à saturation ont été déterminées par la méthode du balancier mais aussi en fonction de la température grâce à un magnétomètre SQUID afin de pouvoir déterminer l'existence d'un point de compensation dû à l'insertion du gadolinium dans la maille grenat.

Les ferrites ont été frittés à 950 °C afin d'avoir de bonnes densités. Les résultats des mesures sont présentés dans le TABLEAU 4.24.

	M_S (mT) à 20 °C
YIG	180
Gd _{0,2}	177
Gd _{0,4}	162
Gd _{0,6}	156
Gd _{0,8}	145

TABLEAU 4.24 – Aimantation à saturation de matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ frittés à 950 °C

La décroissance de M_S observée est celle attendue. Comme présenté sur la FIGURE 4-11. où est présentée la variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux de gadolinium, le M_S a tendance à décroître quand la substitution en Gd^{3+} augmente.

Les résultats obtenus sur nos matériaux et mesurés en laboratoire concordent avec ceux obtenus par Nicolas en 1980 sur des grenats d'yttrium-fer substitués par du gadolinium de formule $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ [NIC80].

Comme vu dans le chapitre précédent, le remplacement des ions Y^{3+} par les ions Gd^{3+} en site dodécaédrique entraîne une diminution de la densification. De l'oxyde de vanadium a donc été ajouté à 0,33 % en poids. L'effet de l'ajout d'oxyde de vanadium sur le matériau n'entraîne pas de modifications importantes de l'aimantation à saturation (TABLEAU 4.25).

Les résultats obtenus sont plus faibles en présence de vanadium. C'est ce qui avait été mis en évidence lors de la caractérisation des matériaux $Y_{2,28-x}Cu_{0,05}Ca_xBi_{0,67}Fe_{5-y}V_yO_{12}$ avec $x = 0,01, 0,03$ et $0,05$ et $y = 0,025, 0,03, 0,04$ et $0,05$.

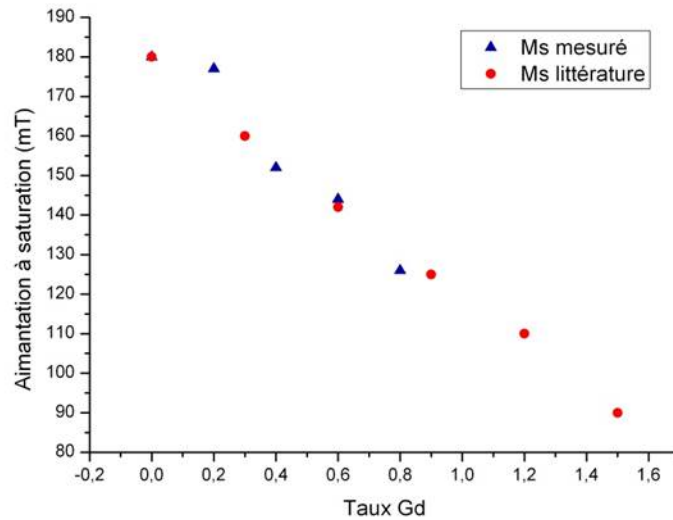


FIGURE 4-11 – Aimantation à saturation en fonction du taux de gadolinium

	M_S (mT)
YIG	180
$Gd_{0,2} + V_2O_5$	161
$Gd_{0,4} + V_2O_5$	158
$Gd_{0,6} + V_2O_5$	142
$Gd_{0,8} + V_2O_5$	132

TABLEAU 4.25 – Aimantation à saturation de matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ frittés à 880 °C grâce à l’ajout d’oxyde de vanadium

Précédemment, il a été établi que le grenat de fer-gadolinium possédait un point de compensation aux alentours de la température ambiante. Quand le taux de gadolinium diminue, ce point de compensation diminue vers les basses températures (FIGURE 3-14).

Une fois passé ce point de compensation, l’aimantation à saturation présente un comportement plutôt stable et ses variations sont peu importantes. Pour les ferrites présentés ci-dessus, la température de fonctionnement se situera au-delà de ce point particulier.

Les mesures de l’aimantation à saturation en fonction de la température ont permis d’avoir une idée de la variation de 0 à 300 K de nos matériaux (FIGURE 4-12). L’objectif est d’avoir les variations les plus réduites possible en température.

Les courbes présentées FIGURE 4-12 montrent la présence d’un point de compensation seulement pour le matériau $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Gd_xBi_{0,67}Fe_5O_{12}$ avec un fort taux de gadolinium ($x =$

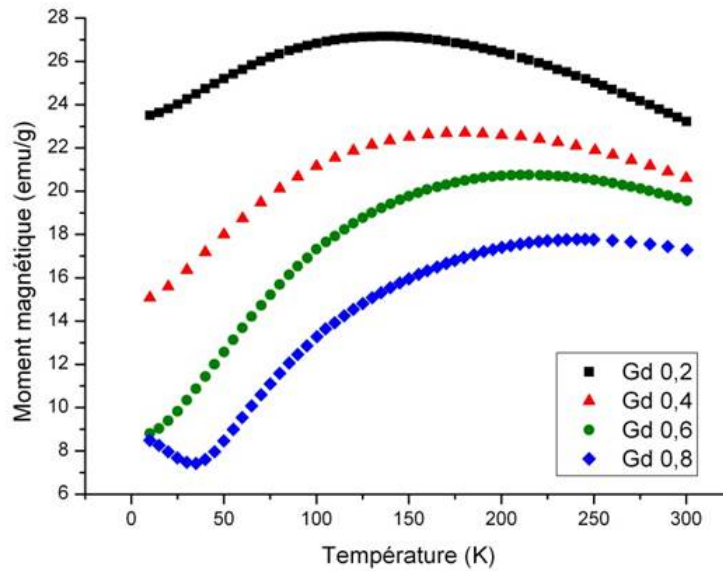


FIGURE 4-12 – Variation des aimantations à saturation des matériaux substitués par le gadolinium en fonction de la température

0,8). C'est en effet ce qui était présenté dans l'article de Harison [HAR62]. La compensation entre tous les sous-réseaux magnétiques a lieu à très basse température (environ 40 K) et ne viendra donc pas perturber le fonctionnement du matériau lors de son insertion dans un dispositif.

Lorsque l'on s'approche de la température ambiante, les variations de l'aimantation à saturation, pour les quatre taux de gadolinium étudiés, sont réduites comparées à leurs variations à basse température.

4.3.1.2 Mesure des pertes magnétiques

Les pertes magnétiques ΔH ont été déterminées sur des billes de ferrite substituées bismuth, cuivre et gadolinium TABLEAU 4.26. Ces matériaux ont été frittés à 950 °C.

	ΔH (Oe)
BiCu	240
Gd _{0,2}	245
Gd _{0,6}	313

TABLEAU 4.26 – Pertes magnétiques ΔH des matériaux substitués par le gadolinium

Comme attendu, les substitutions par le gadolinium augmentent ΔH . En effet, l'ion Gd^{3+}

est un ion relaxant. Cette augmentation est assez modérée car le grenat de référence contient déjà des ions relaxants comme Bi^{3+} et Cu^{2+} .

4.3.1.3 Caractérisations diélectriques

Comme vu précédemment, la substitution de l'yttrium par le gadolinium permet d'ajuster l'aimantation à saturation. Mais quel est son effet sur les pertes diélectriques ?

Des pastilles des quatre ferrites étudiés précédemment ont été réalisées et frittées à $880\text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus à l'impédancemètre, entre 1 MHz et 1,8 GHz, sont comparés à ceux du YIG et de $\text{Y}_{2,23}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{4,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$ (FIGURE 4-13).

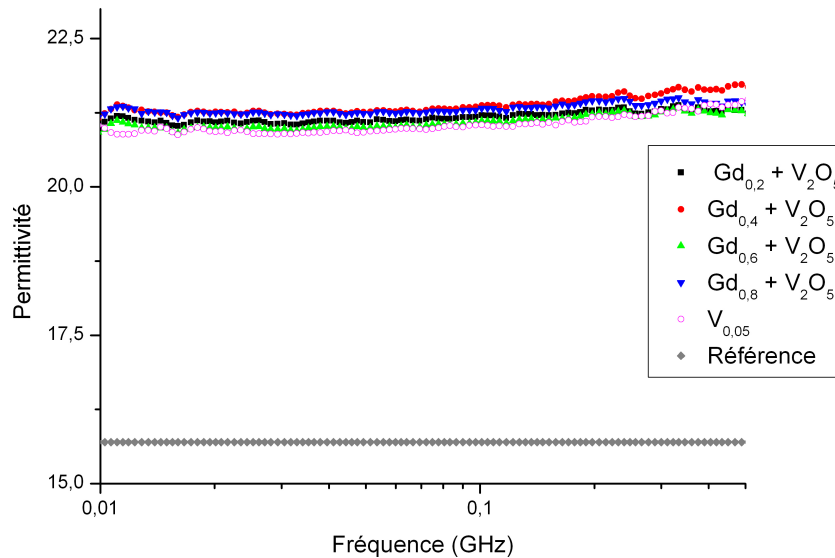


FIGURE 4-13 – Permittivité des matériaux substitués par le gadolinium

Les substitutions par le gadolinium en site dodécaédrique n'entraînent apparemment pas de modification de la permittivité qui reste élevée, surtout comparée au YIG pur. La permittivité en présence de gadolinium semble tout de même être légèrement supérieure lorsqu'il n'y a pas de gadolinium dans le ferrite. Ces résultats concordent parfaitement avec la littérature qui confirme que le gadolinium dans la maille a un faible impact sur la permittivité [SHA93]. La polarisabilité du gadolinium est légèrement plus élevée que celle de l'yttrium qu'il remplace, mais la variation de la permittivité n'en est que très peu impactée.

Ces mesures de permittivité ont été complétées par des mesures de pertes diélectriques à 50 MHz. Les valeurs obtenues sont présentées dans le TABLEAU 4.27.

Les valeurs de pertes diélectriques sont plus élevées que celles du YIG pur, comme dans tous les résultats précédents. Néanmoins, elles restent acceptables pour les applications visées,

	$tg\delta$ (10^{-3})
YIG	0,2
Gd _{0,2} + V ₂ O ₅	2,1
Gd _{0,4} + V ₂ O ₅	1,9
Gd _{0,6} + V ₂ O ₅	1,4
Gd _{0,8} + V ₂ O ₅	2,1

TABLEAU 4.27 – Pertes diélectriques à 50 MHz des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ frittés à 880 °C grâce à l’ajout d’oxyde de vanadium

d’ordre de grandeur 2.10^{-3} . Aucune tendance de variation n’est observée et les pertes varient très peu avec le taux de gadolinium.

4.3.2 Effet des substitutions par l’aluminium

Comme expliqué précédemment, l’utilisation du gadolinium comme seul substituant n’était pas suffisante pour avoir une diminution suffisamment importante de l’aimantation à saturation. Le but de cette partie de l’étude était d’obtenir un ferrite de structure grenat qui puisse jouer le rôle d’un diélectrique, c’est à dire dont l’aimantation à saturation serait nulle ou pratiquement nulle. L’aluminium ayant une influence importante sur l’aimantation à saturation et sur la température de Curie, l’effet des substitutions du Fe^{3+} par l’ion Al^{3+} a été testé. Les ferrites ont été frittés à 950 °C afin de présenter des densités suffisantes en l’absence d’oxyde de vanadium. Les mesures ont été réalisées sur les matériaux $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,8}Al_{0,2}O_{12}$ et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$ présentant les meilleures propriétés de densification à 950 °C (TABLEAU 4.28).

	M_S (mT)
YIG	180
Al _{0,2}	93
Al _{0,4}	29

TABLEAU 4.28 – Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,8}Al_{0,2}O_{12}$ et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$ frittés à 950 °C

Dès l’insertion, même d’une petite quantité d’aluminium, l’aimantation à saturation décroît rapidement. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les valeurs d’aimantation à saturation pour les grenats substitués par l’aluminium publiées par J. Nicolas en 1980 [NIC80]. En revanche, l’introduction d’aluminium dans la maille entraîne une diminution de densification à

basse température de frittage, son utilisation sera donc à limiter dans le cadre de la technologie LTCC.

4.3.3 Effets combinés de l'aluminium et du gadolinium

Les substitutions de l'ion Y^{3+} par l'ion Gd^{3+} donnent dans un premier temps de très bons résultats mais lorsque le taux de gadolinium est trop élevé, son insertion est de plus en plus difficile. Des valeurs suffisamment faibles de M_S seront difficilement atteignables à de basses températures de frittage.

L'utilisation de l'ion Al^{3+} n'est pas non plus la solution au problème : la phase est difficilement obtenue aux températures de calcination habituelles et l'utilisation d'aluminium perturbe la densification à basse température. De plus, l'utilisation de l'aluminium ne permet pas de décroissances suffisantes de nos aimantations à saturation, sauf pour des taux élevés.

Les ferrites substitués Al^{3+} et Gd^{3+} simultanément ont donc été évalués.

4.3.3.1 Mesure de l'aimantation à saturation

Dans cette partie sont présentés les résultats de l'aimantation à saturation obtenus par la méthode du balancier. Le TABLEAU 4.29 récapitule les valeurs de M_S pour les quatre matériaux étudiés : $Y_{2,097}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,2}Fe_{4,8}Al_{0,2}O_{12}$, $Y_{1,897}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$, $Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_{4,4}Al_{0,6}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ avec ajout d'oxyde vanadium comme fondant pour permettre une densification à 880 °C.

	Aimantation à saturation (mT)		
	800 °C	900 °C	950 °C
$Gd_{0,2}Al_{0,2} + V_2O_5$	78	75	70
$Gd_{0,4}Al_{0,4} + V_2O_5$	51	49	48
$Gd_{0,6}Al_{0,6} + V_2O_5$	21	15	31
$Gd_{0,8}Al_{0,8} + V_2O_5$	16	15	11
$Gd_{0,6}Al_1 + V_2O_5$	2	2	1

TABLEAU 4.29 – Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ frittés à 950 °C

Les valeurs les plus intéressantes de l'aimantation pour l'application visée sont celles obtenues pour le matériau $Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_4Al_1O_{12}$. En revanche, ces matériaux ont beaucoup de difficultés à densifier. Leur densification à 880 °C ne dépasse pas 80 % et atteint 82 % fritté à 950 °C (TABLEAU 3.22).

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN HYPERFRÉQUENCES

C'est pour cela que l'on a choisi d'utiliser le matériau $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ qui présente une très faible aimantation à saturation, plus de 10 fois moins élevée que celle du YIG et de meilleures masses volumiques pour des basses température de frittage (85 % à 880 °C et 88 % à 950 °C).

Cette aimantation reste légèrement élevée mais il est indispensable de trouver un bon compromis entre propriétés magnétiques et propriétés de densification du matériau : limiter les taux de gadolinium et d'aluminium ne permettra pas de diminuer suffisamment l'aimantation à saturation, trop les augmenter entraînera de la porosité et une mauvaise masse volumique pour de basses températures de frittage.

Ces valeurs d'aimantation étant très faibles, elles ont été confirmées par des mesures plus précises au SQUID à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU 4.30.

	Aimantation à saturation (mT)		
	880 °C	900 °C	950 °C
$Gd_{0,2}Al_{0,2} + V_2O_5$	101	102	101
$Gd_{0,4}Al_{0,4} + V_2O_5$	54	54	51
$Gd_{0,6}Al_{0,6} + V_2O_5$	28	29	26
$Gd_{0,8}Al_{0,8} + V_2O_5$	15	25	22

TABLEAU 4.30 – Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ frittés à 950 °C mesurés au SQUID

Les valeurs obtenues au SQUID sont supérieures à celles obtenues par la mesure au balancier. On remarque la même tendance : l'aimantation décroît fortement quand les taux de gadolinium et d'aluminium diminuent jusqu'à atteindre des valeurs environ dix fois moins importantes que celles du YIG pur.

4.3.3.2 Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température

L'utilisation de gadolinium à la place de l'yttrium confère au matériau un comportement particulier avec la présence d'un point de compensation à une température particulière. C'est pourquoi il est intéressant de suivre l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées grâce à un magnétomètre SQUID sur les quatre ferrites frittés à 880 °C étudiés dans le paragraphe précédent (FIGURE 4-14).

Les ferrites les plus faiblement substitués ont le comportement attendu des grenats classiques plus ou moins fortement substitués avec des terres rares. En revanche, pour les ferrites plus

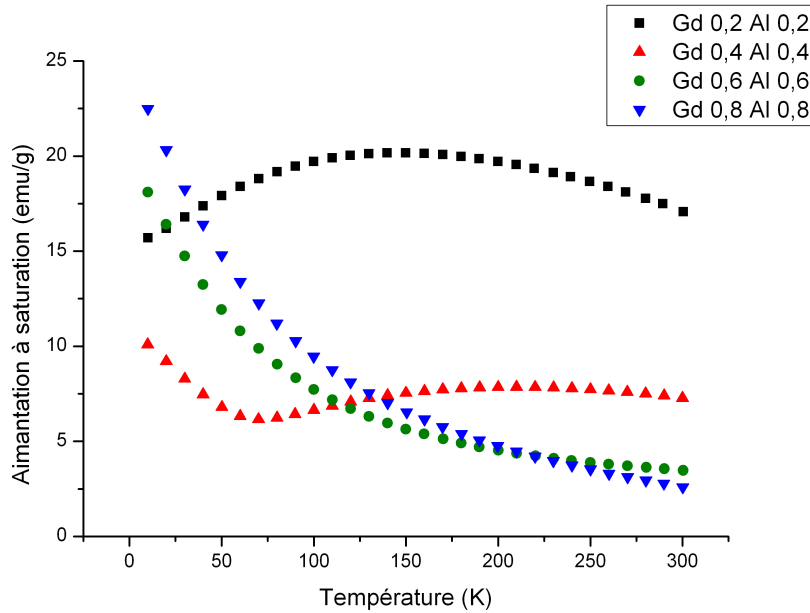


FIGURE 4-14 – Aimantation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ entre 0 et 300 K

fortement substitués, l'aimantation à saturation des matériaux a un comportement complètement inattendu. Le profil de variation est différent, le matériau n'a plus de point compensation et son aimantation diminue très rapidement jusqu'à atteindre une valeur très faible. Afin d'essayer de comprendre ces résultats, une étude à plus haute température a été réalisée grâce à un VSM. Ces résultats ont permis d'avancer une hypothèse sur la présence d'une phase parasite (FIGURE 4-15).

En effet, étudier le comportement à haute température d'un matériau donne des informations sur plusieurs paramètres comme la température de Curie par exemple. Nos ferrites ont été chauffés jusqu'à plus de 300 °C, la température de Curie n'a pas été atteinte. Ceci peut indiquer la présence d'une phase parasite possédant une forte aimantation à saturation. Même présente en très faible quantité, et donc non détectable aux rayons X, cette phase peut avoir un impact sur le comportement magnétique des matériaux. Dans notre cas, cette phase pourrait être une phase de spinelle de cuivre-fer. Cette phase possède une haute température de Curie (autour de 450 °C) et une forte aimantation à saturation [SMI59]. Ceci pourrait alors justifier l'absence de température de Curie sur la plage de température étudiée ainsi que la modification du comportement magnétique de nos matériaux. En effet l'aimantation à saturation de cette phase est aux alentours de 25 emu/g à 300 K contre environ 7 pour le YIG classique, non substitué. L'aimantation à saturation des matériaux ici étudiés est donc beaucoup plus faible, de l'ordre de 2,5 emu/g, soit dix fois moins important que l'aimantation du spinelle de cuivre-fer. Une solution, pour savoir si cette phase parasite est présente ou non,

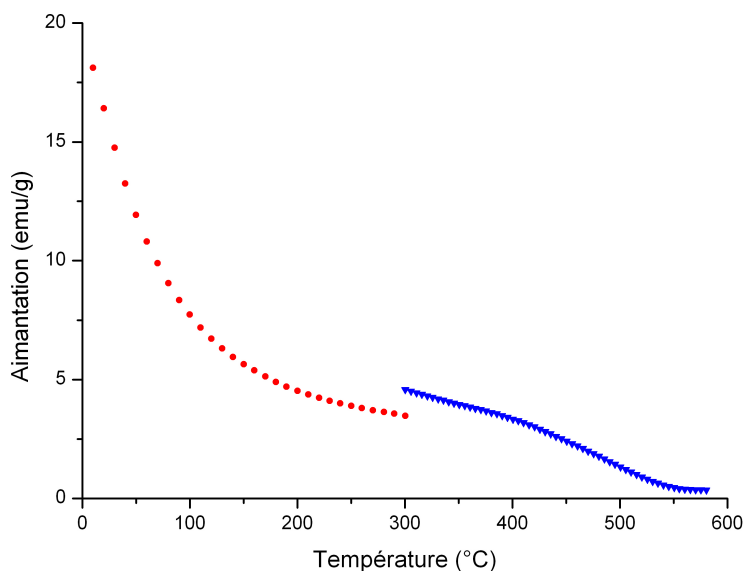


FIGURE 4-15 – Aimantation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_xO_{12}$ entre 300 et 580 K

serait d'estimer le point de Curie d'un de nos ferrites. Si cette température s'approche de la température de Curie du spinelle de cuivre-fer, il serait alors possible de conclure sur sa présence dans le matériau.

4.3.3.3 Caractérisations diélectriques en fonction du champ

Les propriétés diélectriques des matériaux soumis à un champ magnétique ont été déterminées sur des barreaux de ferrite. Ces mesures permettront de vérifier que les matériaux ne présentent pas de résultante magnétique. Les ferrites caractérisés sont frittés à 900 °C : le $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$, $Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_{4,4}Al_{0,6}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ avec ajout d'oxyde de vanadium fondant après la calcination. Les résultats de mesure sont présentés sur les FIGURES 4-16, 4-17 et 4-18.

Pour le matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$, le pic de résonance de la cavité pleine à 9,2 GHz est fortement perturbé par l'application d'un champ magnétique statique. L'étude de la variation du pic de résonance en fonction de la fréquence sous champ permet d'estimer les pertes totales : diélectriques et magnétiques. Soumis à un champ magnétique, la résultante magnétique des pertes ne pourra plus être négligeable comme à champ nul. Le but de cette expérience est de comparer l'effet d'un champ statique sur un matériau à forte aimantation à saturation à son effet sur un matériau à très faible aimantation à saturation.

L'effet du champ magnétique statique est très visible sur le graphe du matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$. L'apparition des pertes magnétiques est très clairement mise en

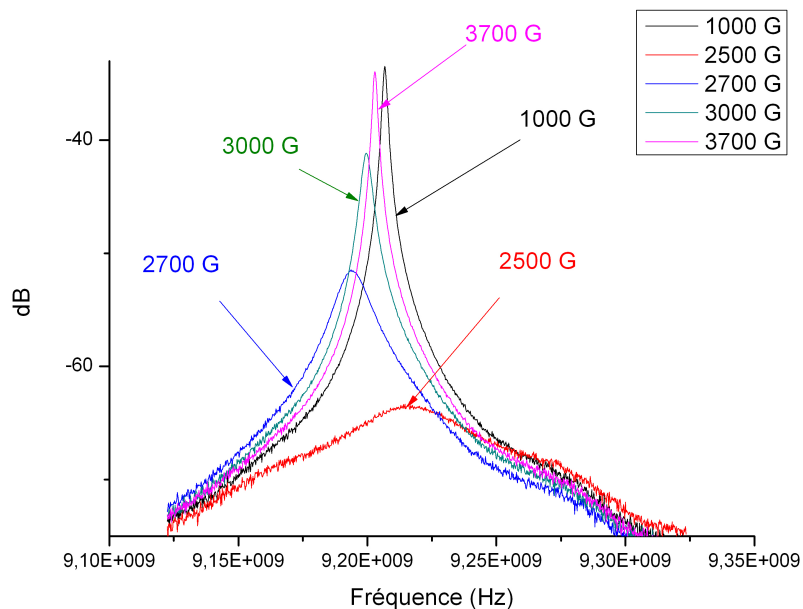


FIGURE 4-16 – Pertes magnétiques sous champ du ferrite $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$

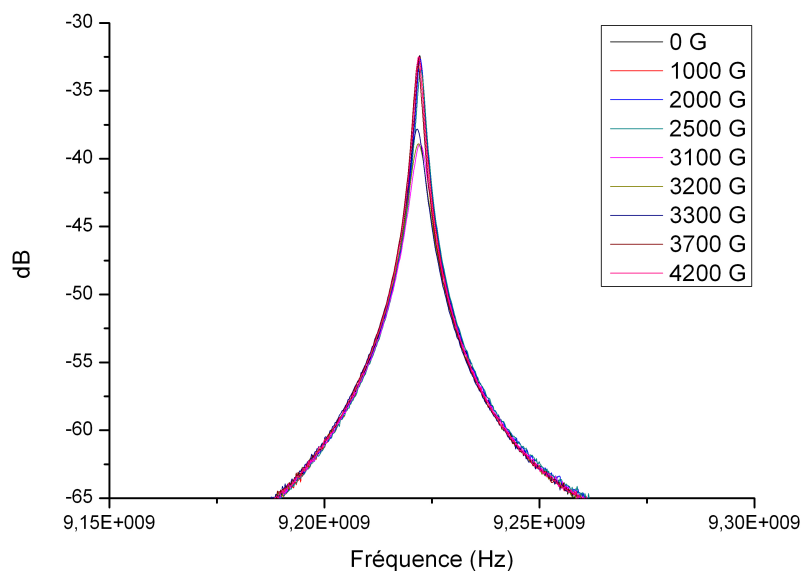


FIGURE 4-17 – Pertes magnétiques sous champ du ferrite $Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_{4,4}Al_{0,6}O_{12}$

évidence par le décalage et l'élargissement du pic de résonance. Ces pertes augmentent jusqu'à être maximales à la résonance ferrimagnétique. En revanche, dans le cas des matériaux à très faible aimantation à saturation, le champ n'a pratiquement aucun effet sur les pertes magnétiques.

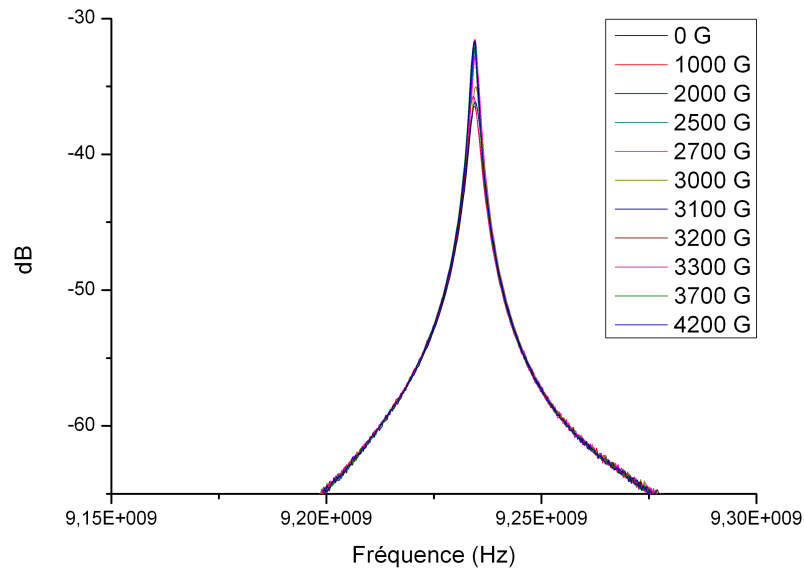


FIGURE 4-18 – Pertes magnétiques sous champ du ferrite $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$

La permittivité reste stable quand le champ varie. En revanche, les pertes diélectriques évoluent. La FIGURE 4-19 représente l'évolution des pertes pour les trois matériaux quand le champ magnétique statique augmente.

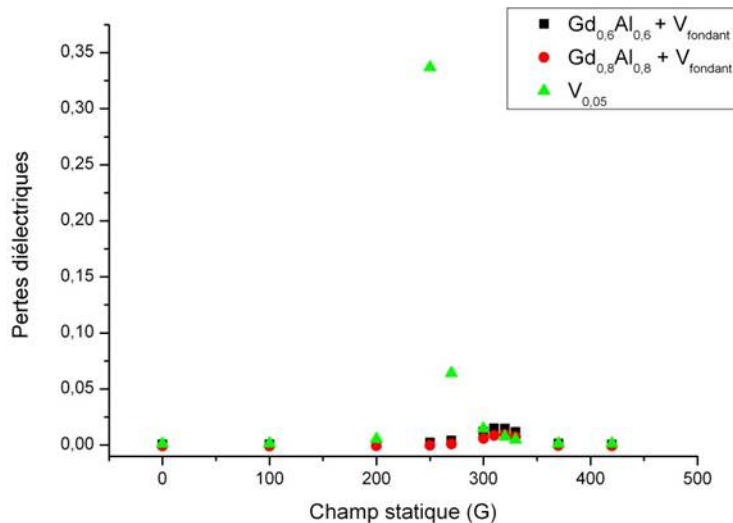


FIGURE 4-19 – Evolution de pertes diléectrique en fonction du champ statique

Contrairement à la permittivité, les pertes diélectriques sont perturbées par l'application d'un champ magnétique externe. Bien qu'augmentant, ces pertes diélectriques restent tout à fait

raisonnables pour l'application. Pour le grenat faiblement magnétique, l'augmentation est très modérée par rapport à un grenat classique d'aimantation à saturation 180 mT. La résultante magnétique censée apparaître lors de l'application du champ magnétique est négligeable.

Les pertes magnétiques de ces matériaux à très faible aimantation seront donc peu élevées, c'est pourquoi les mesures n'ont pas été entreprises.

4.3.4 Effet des substitutions du fer par le zirconium

4.3.4.1 Mesure de l'aimantation à saturation

Le but de l'utilisation du zirconium est l'augmentation de l'aimantation à saturation. Celle-ci a donc été mesurée pour les compositions $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Zr_xFe_{5-x}O_{12}$ (avec $x = y = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$) (TABLEAU 4.31). Les poudres ont tout d'abord été caractérisées, après un premier chamottage à 830 ou 850 °C suivi d'un second à 850 ou 870 °C. Grâce à une analyse par diffraction des rayons X, une mauvaise formation de la phase a été mise en avant. C'est pourquoi une seconde calcination a été nécessaire pour obtenir une phase suffisamment pure.

	830 °C	850 °C	870 °C
Zr _{0,2}	99	203	-
Zr _{0,3}	27	196	-
Zr _{0,4}	-	115	189
Zr _{0,5}	-	42	199

TABLEAU 4.31 – Aimantation à saturation des poudres de $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ chamottées à deux températures

Les résultats d'aimantation à saturation confirment ce qui avait été constaté lors de la caractérisation des poudres par diffraction des rayons X (FIGURE 3-28). La phase parasite altère les propriétés magnétiques des ferrites calcinés à basse température et une seconde calcination est donc indispensable.

Après la caractérisation des poudres, les premières pièces massives ont été mises en forme à partir des phases pures et frittées à 900, 950 et 975 °C. Les résultats des mesures d'aimantations à saturation à 20 °C pour les matériaux frittés à 975 °C présentant une meilleure densification sont exposés dans le TABLEAU 4.32.

Les aimantations à saturation mesurées correspondent à celles attendues. Une augmentation de M_S est constatée suivie, à partir d'un taux de zirconium situé entre 0,3 et 0,4, d'une diminution. La FIGURE 4-20 présente les valeurs comparées entre la mesure et la littérature [WIN72].

	M_S (mT)
YIG	180
Zr _{0,05}	185
Zr _{0,2}	194
Zr _{0,3}	202
Zr _{0,4}	194
Zr _{0,5}	191

TABLEAU 4.32 – Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C

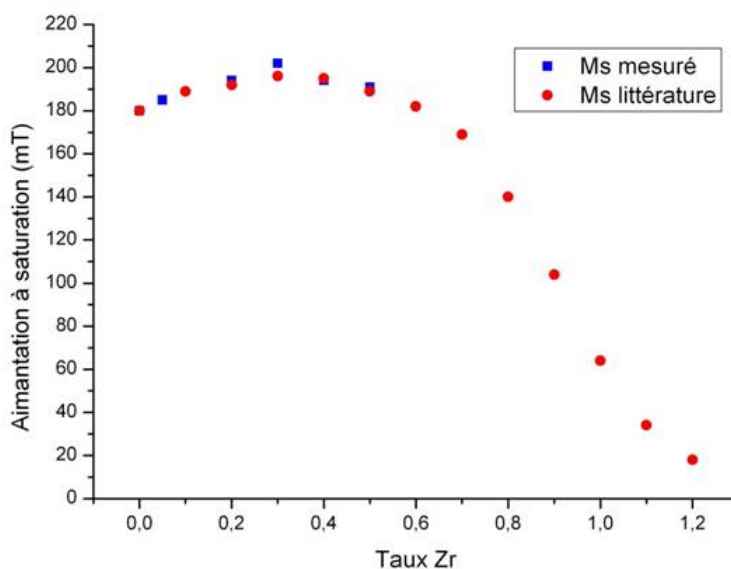


FIGURE 4-20 – Variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux de zirconium

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux de la littérature, l'aimantation à saturation atteint un maximum entre les taux de substitution en zirconium 0,3 et 0,4.

Comme expliqué dans le paragraphe 3.3.5, l'insertion du zirconium dans la maille a un effet assez particulier sur le comportement de l'aimantation à saturation.

Dans un premier temps, l'aimantation à saturation augmente : on remplace en site octaédrique des ions Fe^{3+} magnétiques par des ions Zr^{3+} non-magnétiques. Le "bilan" des moments magnétiques augmente donc.

A partir d'un certain taux, l'aimantation diminue : ce changement de comportement est

expliqué dans l'article "Magnetic Behavior of Substitued Ferrimagnetic Garnets" de Geller [GEL66]. Cette modification est justifiée par l'affaiblissement des interactions entre les sites octaédriques lors du remplacement d'ions Fe^{3+} par des ions "2+". Dans son article publié en 1972, Winkler va dans cette même direction : il parle de la dilution des sites octaédriques dominés par les sites tétraédriques qui entraîne la diminution de l'aimantation à saturation à cause du spin canting [WIN72]. Cette théorie est confirmée dans l'article de G.F. Dionne [DIO70] qui relie la théorie de Geller à celle du ferrimagnétisme de Néel.

4.3.4.2 Caractérisations diélectriques

Mesure entre 1 MHz et 1,8 GHz

Des mesures de la permittivité et des pertes diélectriques ont dans un premier temps été réalisées sur des pastilles grâce à un impédancemètre HP 4291A. Sur la FIGURE 4-21 sont présentés les résultats obtenus pour les quatre ferrites substitués par le bismuth, le cuivre et le zirconium frittés à 975 °C.

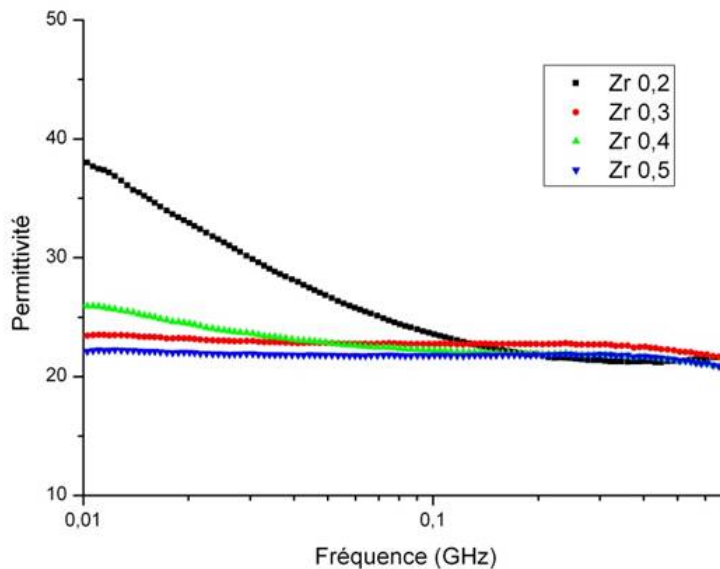


FIGURE 4-21 – Permittivité des matériaux $\text{Y}_{2,297-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Zr}_y\text{O}_{12}$ frittés à 975 °C

Les résultats ci-dessous traduisent immédiatement le problème rencontré lors de la densification du matériau substitué avec un taux de zirconium $x = 0,2$ ainsi que, plus légèrement, sur le matériau substitué avec un taux $x = 0,4$. En revanche, pour les deux autres matériaux, la permittivité est très stable en fréquence. Les valeurs de permittivité restent du même ordre de grandeur que celles du matériau sans zirconium, légèrement plus élevées. Cette lé-

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN
HYPERFRÉQUENCES

gère augmentation de la permittivité peut être justifiée par l'étude de polarisabilités des ions introduits dans la maille [SHA93] (TABLEAU 4.33).

Taux de zirconium	Taux de calcium	$\delta\varepsilon'$
0,2	0,2	+ 0,11
0,3	0,3	+ 0,16
0,4	0,4	+ 0,23
0,5	0,5	+ 0,47

TABLEAU 4.33 – Variations calculées de la permittivité des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$

La permittivité reste donc élevée et n'est que légèrement impactée par la variation du taux de zirconium.

Ceci est un point important, la permittivité étant directement liée à la taille des dispositifs finaux.

Afin d'essayer de comprendre l'origine de la forte relaxation du matériau $Y_{2,097}Cu_{0,05}Ca_{0,2}Bi_{0,67}Zr_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$, une pièce a été frittée à plus haute température. Les masses volumiques du matériau fritté à 1000 °C sont présentées dans le TABLEAU 4.34.

Température de frittage (°C)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	%densification
900	5,35	95,3
950	5,38	96,1
975	5,43	97,0
1000	5,48	98,4

TABLEAU 4.34 – Masse volumique du matériau $Y_{2,097}Cu_{0,05}Ca_{0,2}Bi_{0,67}Zr_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$ à différentes températures de frittage

La porosité du matériau passe de 3 % pour un matériau fritté à 975 °C à 1,6 % pour un matériau fritté à 1000 °C. Ces résultats sont très positifs et permettent d'envisager une amélioration des propriétés diélectriques de ce matériau lors d'un frittage à 1000 °C (FIGURE 4-22).

Cette amélioration est en effet très visible. La permittivité ε' adopte un comportement stable en fréquence et le phénomène de relaxation disparaît.

Le souci est que le but de l'étude est de minimiser la température de frittage afin d'adapter les différents matériaux à la technologie LTCC. L'augmentation de la température de frittage pour optimiser les propriétés diélectriques de ce composé n'est donc pas la solution la

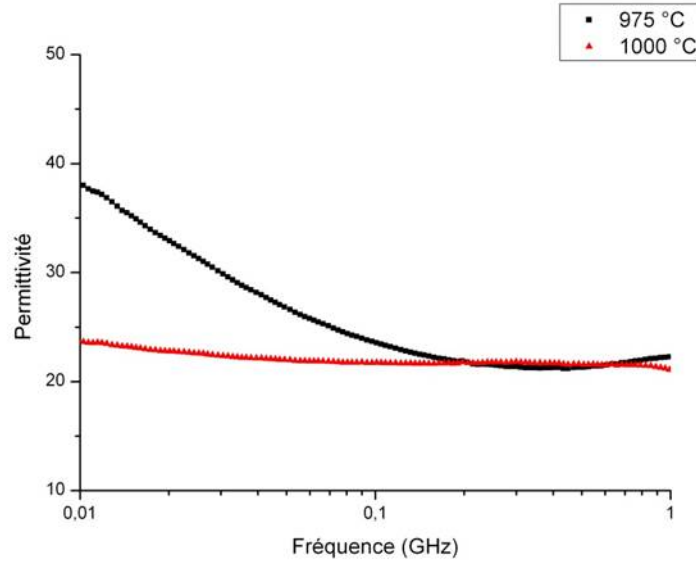


FIGURE 4-22 – Variation de la permittivité en fonction de la température de frittage du composé $Y_{2,097}Cu_{0,05}Ca_{0,2}Bi_{0,67}Zr_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$

plus adaptée : l'ajout de vanadium dans la maille pourrait peut-être permettre d'abaisser la température de frittage.

Mesure en cavité

Par la suite, les propriétés diélectriques des quatre ferrites ont été mesurées en hyperfréquences, autour de 9,2 GHz grâce à la méthode des perturbations d'une cavité rectangulaire. Les résultats sont regroupés dans le TABLEAU 4.35.

	ϵ'	$tg\delta (10^{-3})$
YIG	15	0,2
$Zr_{0,2}$	21,6	13,2
$Zr_{0,3}$	21,3	3,1
$Zr_{0,4}$	21,5	4,8
$Zr_{0,5}$	21,2	0,8

TABLEAU 4.35 – Permittivité et pertes diélectriques des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C à 9,2 GHz

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les mesures à basse fréquence. L'introduction de zirconium n'a pas d'influence notable sur les valeurs de la permittivité qui restent un peu

supérieure à 21. En revanche, si les pertes du matériau $Zr_{0,3}$ sont tout à fait raisonnables pour l'application visée, le taux 0,2 présente, même à haute fréquence, un fort $tg\delta$.

L'origine des pertes dans ce matériau, ainsi que sa moins bonne densification, reste un point à clarifier. D'autant plus que d'après les résultats de diffraction des rayons X, une phase pure de ce grenat est obtenue.

4.3.4.3 Mesures des pertes magnétiques

Pertes hyperfréquences à bas niveau de puissance loin de la résonance ΔH_{eff} .

Le matériau avec un faible taux de zirconium (0,2) présentant une porosité importante fritté à 950 °C, ses pertes magnétiques sont très difficiles à mesurer : la métallisation argent utilisée pour créer la cavité résonante est affectée par la porosité de surface.

Les mesures ont donc été effectuées sur les trois autres ferrites frittés à 950 °C (TABLEAU 4.36).

	ΔH_{eff} (Oe)
$Zr_{0,3}$	44
$Zr_{0,4}$	42
$Zr_{0,5}$	19

TABLEAU 4.36 – Pertes magnétiques ΔH_{eff} des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C

L'augmentation du taux de zirconium semble entraîner une diminution des pertes loin de la résonance. La valeur pour le taux de 0,4 peut être légèrement faussée : on a vu que ce matériau présentait une moins bonne densification et des pertes diélectriques plus élevées pour un frittage à 950 °C. L'effet d'une masse volumique moins élevée pourrait compenser la diminution de la largeur de raie induite par l'utilisation de zirconium.

Pertes hyperfréquences à bas niveau de puissance près de la gyrorésonance ΔH .

L'utilisation du zirconium dans les grenats est connue pour sa capacité à diminuer les pertes magnétiques. Il est donc indispensable de mesurer les valeurs du ΔH pour des taux de zirconium différents (TABLEAU 4.37).

A première vue, il semblerait que même un faible taux de zirconium ait une incidence sur ΔH . En revanche lorsque l'on continue à augmenter ce taux, les pertes magnétiques se stabilisent aux alentours de 180 Oe. Cette stabilisation concorde avec les résultats de la littérature [WIN72]. Néanmoins, le comportement pour un faible taux de zirconium est différent :

	ΔH (Oe)
BiCu	240
Zr _{0,05}	205
Zr _{0,2}	230
Zr _{0,3}	180
Zr _{0,4}	183
Zr _{0,5}	190

TABLEAU 4.37 – Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C

Winkler montrait que ΔH augmentait avant de se stabiliser à partir d'un taux de 0,3. Nos mesures ne mettent pas en évidence cette légère augmentation en dessous de 0,3 mais plutôt une diminution dès l'insertion du zirconium dans la maille. Seul le taux 0,2 ne suit pas cette règle de diminution. C'est ce même matériau qui présentait des propriétés de densification et diélectriques moins bonnes que les autres matériaux.

Taux de Zirconium	p	M_S (mT)	ΔH_p (Oe)
Zr _{0,05}	0,058	185	157
Zr _{0,2}	0,039	194	111
Zr _{0,3}	0,016	202	48
Zr _{0,4}	0,023	194	66
Zr _{0,5}	0,025	191	70

TABLEAU 4.38 – Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C

Si l'on compare les résultants intrinsèques des différents matériaux (les ferrites substitués bismuth ou vanadium par exemple), on remarque facilement que la substitution zirconium est en effet celle qui permet l'obtention des meilleurs ΔH . Son utilisation pourrait permettre d'optimiser les propriétés magnétiques de tous les ferrites étudiés précédemment.

4.3.5 Mélange de matériaux pour ajustement de l'aimantation à saturation

Après avoir défini l'aimantation et les propriétés magnétiques et diélectriques de chacune des poudres de YIG substituées, une étude des propriétés de mélanges de poudres a été réalisée.

CHAPITRE 4. CARACTÉRISATIONS MAGNÉTIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN HYPERFRÉQUENCES

Comme pour la masse volumique et la permittivité, le but est de pouvoir affiner l'aimantation à saturation sans avoir à réaliser de nombreuses synthèses.

Pour cette étude, deux matériaux ont été sélectionnés : $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ ($M_s = 170$ mT) et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ ($M_s < 5$ mT). Trois mélanges ont été réalisés, les poudres sont mises en forme par pressage axial et les pièces obtenues frittées à 900 °C. Les résultats de mesure de l'aimantation à saturation sont présentés dans le TABLEAU 4.39 et FIGURE 4-23.

	M _S (mT)
V _{0,03}	160
75 % V _{0,03} / 25 % Gd _{0,8} Al _{0,8} + V ₂ O ₅	138
50 % V _{0,03} / 50 % Gd _{0,8} Al _{0,8} + V ₂ O ₅	102
25 % V _{0,03} / 75 % Gd _{0,8} Al _{0,8} + V ₂ O ₅	80
Gd _{0,6} Al _{0,6} + V ₂ O ₅	30

TABLEAU 4.39 – Aimantation à saturation de mélanges des matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ frittés à 880 °C

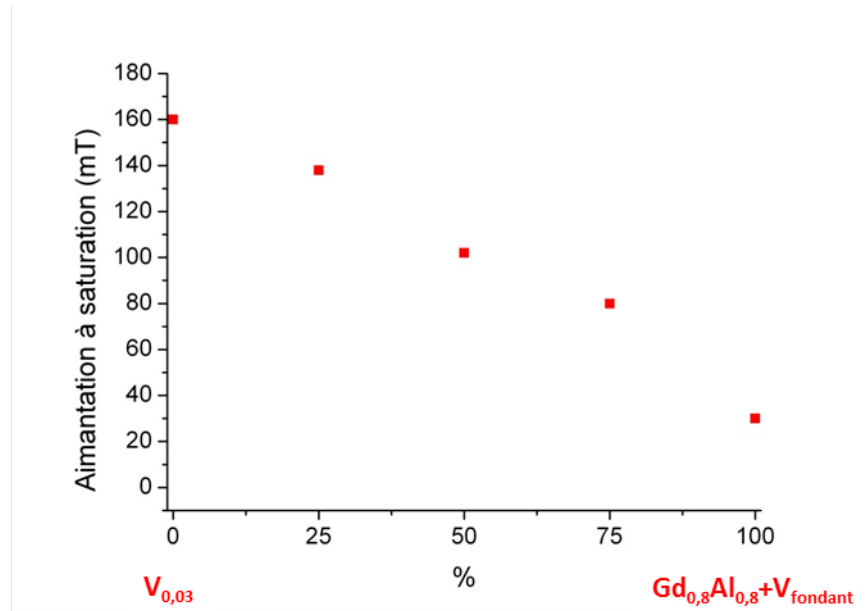


FIGURE 4-23 – Variation de l'aimantation à saturation de mélanges des matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ frittés à 880 °C

Les mesures d'aimantation à saturation sur les mélanges montrent que l'utilisation de mélange de poudres pour affiner les propriétés sera possible. La variation de l'aimantation à saturation est linéaire.

Les poudres de départ ont une variation de l'aimantation à saturation en température différente avec la présence ou non d'une température pour laquelle le M_S est minimale. Dans la suite de cette étude, il pourrait être intéressant de caractériser les variations en température de ce matériau.

Conclusion

Les résultats présentés dans le Chapitre 4 sont primordiaux : en plus de confirmer que les différents buts visés ont été atteints, ces résultats confirment la possibilité d'utiliser ces nouveaux matériaux pour des applications hyperfréquences.

Dans un premier temps, les résultats portant sur les matériaux à basse température de frittage ont été présentés. Pour ces ferrites substitués vanadium, très prometteurs dans l'optique de la réalisation de circulateurs LTCC, il est primordial d'obtenir des propriétés diélectriques et magnétiques suffisantes à un bon fonctionnement en hyperfréquences. Les résultats obtenus sont très positifs. L'aimantation à saturation diminue légèrement en conséquence du remplacement des ions Fe^{3+} par les ions V^{5+} . Les pertes magnétiques de ces matériaux sont élevées mais l'utilisation de vanadium, plutôt que d'une quantité importante de bismuth pour fritter à basse température, permet de limiter l'augmentation de ces pertes. Le contrôle des tailles de grain est un autre point primordial du point de vue du ΔH_k : grâce aux basses températures de frittage, la taille des grains est limitée. Les propriétés diélectriques sont, elles aussi, peu impactées par l'ajout de vanadium dans la maille : la permittivité reste élevée et les pertes diélectriques sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ à 9,2 GHz.

Dans la suite du chapitre, les ferrites à haute permittivité ont été abordés. Les mesures d'aimantation à saturation ont pu confirmer ou non la présence de phases parasites ainsi que l'efficacité de l'utilisation du couple bismuth/calcium. Les mesures de permittivité se sont révélées très concluantes : grâce à la substitution de l'yttrium par le bismuth, la permittivité du YIG passe de 15,7 à plus de 30 pour un taux de bismuth de 1,5. Les pertes diélectriques à 9,2 GHz sont plus élevées (de l'ordre de 10^{-2}).

La dernière partie de ce chapitre porte sur l'adaptation de l'aimantation à saturation du YIG grâce à des substitutions diverses. Différents objectifs étaient visés : la diminution de M_S pour adaptation en bande S, sa diminution jusqu'à une très faible valeur pour obtenir un grenat avec des propriétés proches de celle d'un diélectrique et, pour finir, son augmentation. Une approche différente a été étudiée pour chaque objectif. Dans un premier temps, l'aimantation a été diminuée grâce à la substitution de l'yttrium par le gadolinium. Le but étant de toujours conserver des matériaux à basse température de frittage, de l'oxyde de vanadium a été ajouté aux ferrites déjà substitués bismuth-cuivre et gadolinium. L'insertion du gadolinium a permis une importante diminution de l'aimantation à saturation, avec l'apparition d'un point de compensation à très basse température, tout en conservant la permittivité et les faibles pertes diélectriques (de l'ordre de 10^{-3} à 50 MHz). Ces premières substitutions, très concluantes, ont été complétées par des substitutions du fer par l'aluminium. Ces substitutions ont permis d'obtenir des matériaux à très faible aimantation à saturation. Les pertes magnétiques de ces matériaux sont donc particulièrement faibles. Les pertes diélectriques sont, comme pour la plupart des ferrites substitués de l'ordre de quelques 10^{-3} . La dernière problématique abordée

est l'augmentation de l'aimantation à saturation. Pour cela, des substitutions du fer par le zirconium ont été réalisées. Ce type de substitution permet en effet une augmentation de l'aimantation à saturation jusqu'à environ 200 mT (contre 180 mT pour le YIG) pour des taux de substitution en zirconium compris entre 0,3 et 0,4. Ces matériaux présentent de faibles pertes diélectriques (quelques 10^{-3}) et leur permittivité reste élevée (de l'ordre de 21). La suite de l'étude sur ces matériaux serait d'effectuer, en plus des substitutions par le zirconium, des ajouts d'oxyde de vanadium afin de pouvoir fritter ces matériaux à très basse température.

Les propriétés physico-chimiques, magnétiques et diélectriques des ferrites ayant été définies, les choix des matériaux adaptés aux besoins des circulateurs sont présentés dans le Chapitre 5. Les résultats obtenus pour ces premiers circulateurs réalisés au laboratoire y sont présentés.

Chapitre 5

Réalisation et caractérisation de circulateurs

Sommaire

5.1	Choix des matériaux	173
5.1.1	Pour les circulateurs fonctionnant en bande X	173
5.1.2	Pour les circulateurs fonctionnant en bande S	173
5.2	Réalisation des assemblages	174
5.2.1	Assemblage à partir de bandes coulées	174
5.2.2	Assemblage en massif	175
5.3	Assemblages pour la Bande X	175
5.3.1	Montage ferrite - diélectrique	175
5.3.1.1	Coefficient d'expansion thermique	175
5.3.1.2	Profil de retrait	176
5.3.1.3	Etude du cofrittage	177
5.3.1.4	Paramètres S	177
5.3.2	Assemblages ferrite – ferrite	186
5.3.2.1	Etude du cofrittage	186
5.3.2.2	Profil de retrait	187
5.3.2.3	Coefficient d'Expansion Thermique (CTE)	187
5.3.2.4	Paramètres S	188
5.3.3	Caractérisation hyperfréquence des-métallisations	197
5.3.4	Compatibilité des ferrites avec les couches métalliques	198
5.3.5	Mesure en température	200

Dans ce chapitre sont présentés les premiers résultats de mesures de démonstrateurs réalisés à partir de nos ferrites. Les résultats présentés portent principalement sur des circulateurs en bande X. Toutefois, le choix des matériaux pour les démonstrateurs fonctionnant en bande S sera abordé également.

5.1 Choix des matériaux

5.1.1 Pour les circulateurs fonctionnant en bande X

Pour ce type de circulateurs, le fonctionnement à champ fort serait assez compliqué à utiliser : le champ à appliquer pour aimanter suffisamment le ferrite serait élevé ($\frac{\gamma}{2\pi}\mu_0 H_{app} > 12 \text{ GHz}$ mène à $H_{app} > 4300 \text{ Oe}$). Un fonctionnement à champ faible sera donc adopté : $\frac{\gamma}{2\pi}\mu_0 H_{app} < 8 \text{ GHz}$ mène à $H_{app} < 2900 \text{ Oe}$. L'aimantation du matériau doit donc être inférieure à 210 mT.

Deux types de démonstrateurs ont été réalisés :

- Pour un frittage à 950 °C : le diélectrique commercial VLF220 et le ferrite $\text{Y}_{2,297}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sont utilisés ;
- Pour un frittage à 880 °C : le ferrite choisi est le $\text{Y}_{2,197}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{4,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$. Les différents ferrites substitués vanadium présentent des propriétés physico-chimiques, magnétiques et diélectriques semblables, il sera cofritté avec un des ferrites à très faible aimantation à saturation et basse température de frittage. Le choix du matériau à faible M_s s'est porté sur $\text{Y}_{1,497}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{12} + \text{V}_2\text{O}_5$.

5.1.2 Pour les circulateurs fonctionnant en bande S

Lors de la réalisation de tels circulateurs, deux choix de fonctionnement sont possibles, la bande S (2,9 – 3,5 GHz) étant plus basse en fréquence que la bande X : les fonctionnements à champ fort ou à champ faible.

On rappelle que :

- Pour un fonctionnement à champ fort : $\frac{\gamma}{2\pi}\mu_0 H_{app} > 3,5 \text{ GHz}$ mène à $H_{app} > 1250 \text{ Oe}$;
- Pour un fonctionnement à champ faible : $\frac{\gamma}{2\pi}\mu_0 H_{app} < 2,8 \text{ GHz}$ mène à $H_{app} < 950 \text{ Oe}$. Pour être sûr de se situer en dehors de la résonance, on prendra comme valeur de l'aimantation environ 75 % de la fréquence minimale soit environ 780 G maximum.

Deux ferrites ont donc été sélectionnés pour chaque mode de fonctionnement :

- Champ fort : l'aimantation à saturation nécessaire pour ce matériau est d'au moins 125 mT. Le matériau $\text{Y}_{1,697}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_{0,6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (+ oxyde de vanadium si besoin) a été sélectionné pour cette application.
- Champ faible : on cherche un matériau ayant une aimantation à saturation autour de 780 G (78 mT). Cette aimantation pourrait être celle d'un matériau intermédiaire entre

$Y_{2,097}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,2}Fe_{4,8}Al_{0,2}O_{12}$ et $Y_{1,897}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$. C'est pourquoi le matériau $Y_{1,997}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,3}Fe_{4,7}Al_{0,3}O_{12}$ a été synthétisé, son aimantation est de 70 mT.

Ces ferrites pourront être soit cofrittés à 950 °C avec le matériau commercial VLF220 soit cofrittés à 880 °C avec le matériau $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ auquel de l'oxyde de vanadium V_2O_5 est ajouté comme fondant après le chamottage.

Le TABLEAU 5.1 résume les matériaux utilisés pour la réalisation des démonstrateurs :

	Composition	T _{frittage} (°C)	M _S (mT)
Diélectrique	VLF220 - Annexe A	950	-
	$Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$	880	≈ 0
Bande X	$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$	950	180
	$Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$	880	170
Bande S	$Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_5O_{12}$	950	140
	$Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_5O_{12} + V_2O_5$	880	140
	$Y_{1,997}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,3}Fe_{4,7}Al_{0,3}O_{12}$	950	70
	$Y_{1,997}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,3}Fe_{4,7}Al_{0,3}O_{12} + V_2O_5$	880	70

TABLEAU 5.1 – Sélection des matériaux pour la réalisation de circulateurs fonctionnant en bandes X et S

5.2 Réalisation des assemblages

5.2.1 Assemblage à partir de bandes coulées

Cette première technique repose sur l'assemblage de bandes de ferrite coulées. Les bandes ont été réalisées par coulage puis ont été assemblées et laminées à 75 °C sous une pression de 1kN/cm². L'épaisseur après frittage doit être d'environ 1 mm.

Les assemblages ainsi obtenus ont ensuite été découpés à l'aide d'un poinçon. On assemble alors le diélectrique extérieur et le ferrite central que l'on lamine environ une demi-heure afin de réunir les deux matériaux à l'interface. Cette étape est indispensable pour garantir une diffusion et donc un cofrittage efficace. Les assemblages ont été ensuite frittés. Les bandes étant fragiles, la rampe de déliantage a été réduite à 50 °C. Il est important de placer les assemblages entre deux substrats d'alumine afin d'éviter leur déformation au cours du frittage.

Cette méthode présente divers avantages : il va être possible de réaliser des métallisations par sérigraphies à cru, son industrialisation est possible, elle permet la réalisation de grandes

surfaces. En revanche, les étapes de laminages multiples allongent le temps de production et un rodage est souvent nécessaire avant la sérigraphie (substrat pas parfaitement plan après le frittage).

5.2.2 Assemblage en massif

Les démonstrateurs peuvent aussi être réalisés en massif. Cette technique est celle que nous avons plutôt utilisée en laboratoire car elle est plus simple : les différentes pièces (tores carré et cylindre central) sont réalisées par pressage axial puis assemblées et frittées avec un cycle classique de frittage (FIGURE 5-1).

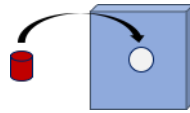


FIGURE 5-1 – Assemblage en massif

Bien que plus simple à réaliser en laboratoire, cette technique demande tout de même un temps de réalisation assez long : après frittage, de nombreuses découpes doivent être réalisées accompagnées d'un léger rodage. Un autre inconvénient majeur est qu'il n'est pas possible de réaliser des sérigraphies à cru sur ce type d'assemblage.

5.3 Assemblages pour la Bande X

Les assemblages étudiés dans cette partie ont été réalisés en massif. Le design de la jonction Y et les dimensions du dispositif ont été obtenus par simulation au Lab-STIC et à Cobham. L'optimisation a été réalisée à partir d'un ferrite d'aimantation à saturation 170 mT. Chacun des deux designs est étudié lors de la réalisation de circulateurs.

5.3.1 Montage ferrite - diélectrique

Ces assemblages, réalisés en massif et frittés à 950 °C, sont constitués :

- Du diélectrique VLF220 ;
- Du ferrite $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$;
- De pistes en or ou en argent ESL déposées par sérigraphie frittées à 850 °C.

5.3.1.1 Coefficient d'expansion thermique

Dans un premier temps, la connaissance des propriétés mécaniques en température du matériau est indispensable. En effet, une différence de comportement thermomécanique trop important pourrait causer l'apparition de crack dans les assemblages, lors du refroidissement de la pièce cofrittée par exemple.

Les coefficients d'expansion thermiques, déterminés grâce à des mesures TMA , sont présentés dans le TABLEAU 5.2 pour nos deux matériaux entre $- 50$ et 300 °C :

Matériaux	CTE (ppm)
VLF 220	8,8
$Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$	11,5

TABLEAU 5.2 – Coefficient d'expansion thermique des matériaux sélectionnés pour la réalisation de circulateurs fonctionnant en bande X

Les CTE des deux matériaux cofrittés sont très proches. Ces résultats sur le comportement en température des deux matériaux que l'on cherche à cofritter sont très positifs. Après avoir déterminé le CTE, une étude du retrait est réalisée pour s'assurer de la bonne cohésion des matériaux au cours du frittage.

5.3.1.2 Profil de retrait

Lorsque l'on souhaite cofritter deux matériaux, il est indispensable que leurs profils de retrait soient compatibles. Si le matériau extérieur fritte trop peu par rapport à celui au centre, il faudra adapter les densités à cru afin de limiter ou d'augmenter le pourcentage de retrait lors du frittage pour éviter la séparation mécanique.

La FIGURE 5-2 présente les retraits des matériaux VLF220 et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$.

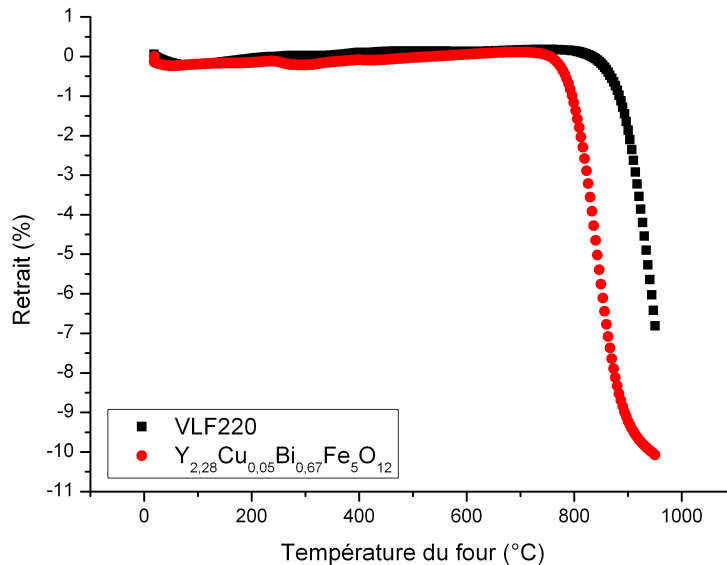


FIGURE 5-2 – Profil de retrait des matériaux VLF220 et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$

Les profils sont assez différents. Le retrait démarre plus tôt pour le ferrite et est plus important. Lors du cofrittage, en particulier lors de l'assemblage en massif, il faudra donc adapter les pièces assemblées.

5.3.1.3 Etude du cofrittage

La première étape de la réalisation du démonstrateur est l'assemblage des deux principaux éléments du circulateur caractérisé précédemment. Les assemblages ont été réalisés à partir de pièces massives, la pression appliquée pour la mise en forme a été adaptée en fonction des profils de retrait présentés précédemment.

Dans un premier temps, les pièces ont été pressées avec la force habituellement utilisée, $1,5 \text{ T/cm}^2$. Les deux pièces ont été assemblées puis frittées à $950 \text{ }^\circ\text{C}$. A la sortie du four, les deux pièces n'ont pas cofritté, ceci étant dû à la différence de retrait entre les deux matériaux. Afin de s'affranchir de ce problème de retrait, la solution est de partir de pièces de masses volumiques en cru plus ou moins élevées. Pour cela, la force appliquée lors de la mise en forme des pièces est modifiée. Le but étant de limiter le retrait de la partie centrale, celle-ci a été pressée à 2 T/cm^2 . Sa densité est alors plus élevée et le retrait sera alors moins important pour atteindre l'optimum de densification à $950 \text{ }^\circ\text{C}$. A l'inverse, le matériau extérieur sera pressé à 1 T/cm^2 . Sa densité sera donc moins élevée et le retrait plus important. Cette modification a permis d'obtenir des assemblages cofrittés avec une très bonne cohésion entre les matériaux.

Une fois les assemblages frittés, les métallisations par sérigraphies or ou argent ont été effectuées puis frittées à $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.1.4 Paramètres S

Les paramètres S ont été déterminés sur un analyseur de réseau 4 ports grâce à la cellule de test présentée sur la photo ci-dessous. Le champ statique est réglé grâce à des aimants ou un électroaimant (FIGURE 5-3).

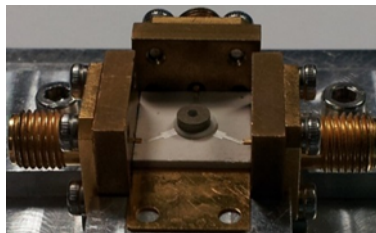


FIGURE 5-3 – Montage pour la mesure des paramètres S

Dans la suite de ce paragraphe sont présentés les paramètres S des assemblages dans différentes configurations

Métallisation par sérigraphie argent ESL – Design Cobham (FIGURE 5-4)



FIGURE 5-4 – Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham

Les résultats présentés sur la FIGURE 5-4 sont plutôt concluants. Ce circulateur présente des propriétés assez large bande : on observe des pertes d'insertion de moins de 1 dB sur une bande de fréquence de 6 à 11 GHz. Sur cette même bande de fréquence, l'isolation est élevée, entre -15 et -20 dB.

Ces résultats obtenus pour le premier circulateur réalisé au laboratoire sont très satisfaisants.

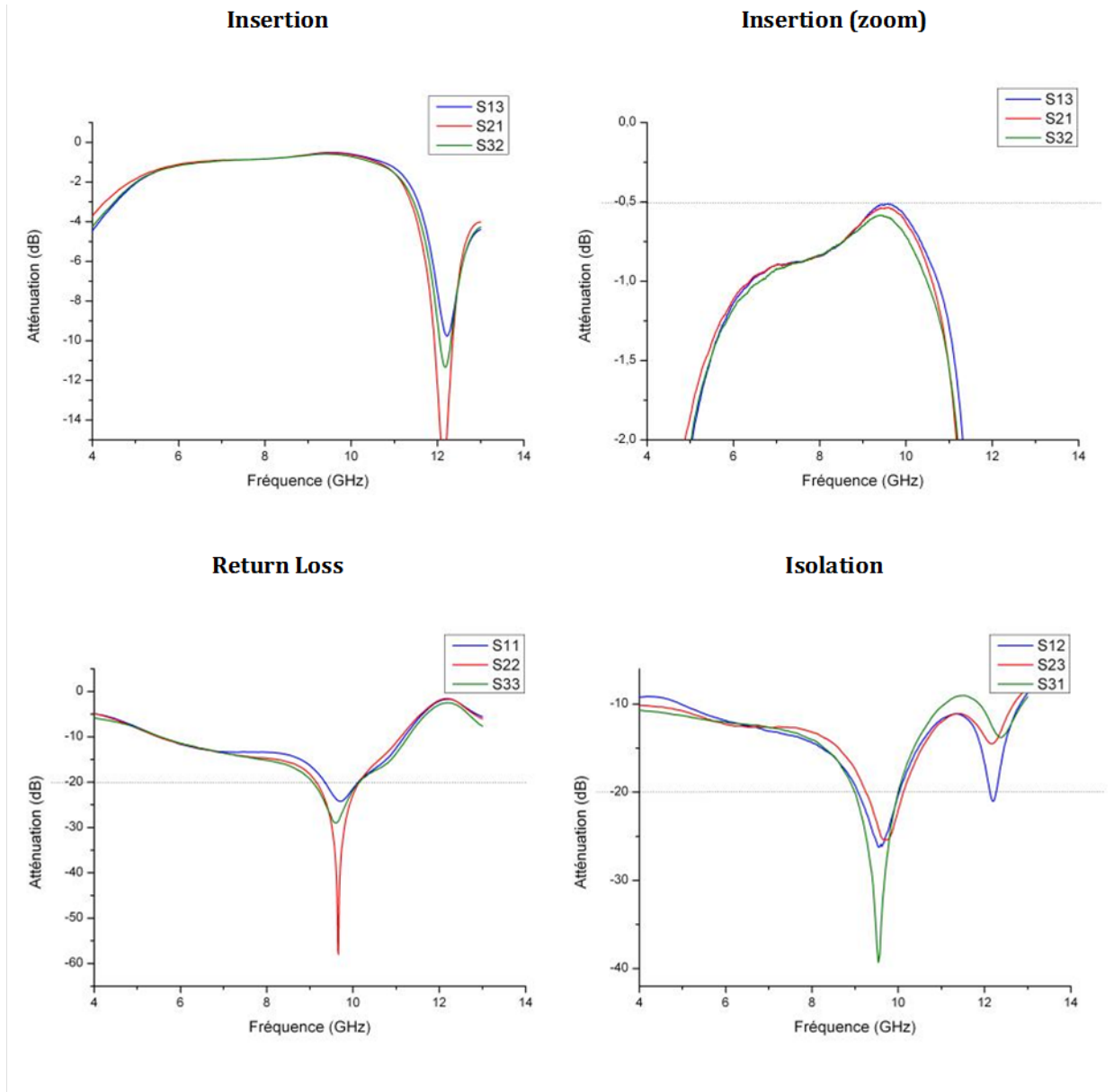


FIGURE 5-5 – Paramètres S de l’assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham

Métallisation par sérigraphie argent ESL – Design Lab-Sticc (FIGURE 5-6)



FIGURE 5-6 – Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc

Ce démonstrateur est constitué des mêmes matériaux, réalisé dans les mêmes conditions. La différence est le design de la jonction Y.

Les résultats de mesure des paramètres S (FIGURE 5-8) de ce dispositif montrent que ce circulateur possède des propriétés large bande, comme le précédent. Les pertes d'insertion, de l'ordre de 0,6 dB entre 8 et 11 GHz, sont accompagnées d'une isolation de 20 dB sur la même plage de fréquence. On observe tout de même une légère dissymétrie certainement liée au défaut de centrage de la jonction Y.

**MICROSTRIP CIRCULATORS ON SUBSTRATE
(2.4 to 42.5GHz)**

FREQ. RANGE (GHz)	MODEL NUMBER	BAND WIDTH (%)	INS. LOSS db (MAX)	ISOLATION dB (MIN)	VSWR (MAX)	FORWARD POWER (W)	OPERATING TEMP. RANGE	OUTLINE #
2.40-2.80	3CMM26-3Y	full	0.5	20	1.22	5	-10° to +50° C	7.1
4.20-5.20	3CMM48-3	full	0.5	20	1.22	5	-10° to +50° C	7.3
5.20-5.80	3CMM55-3	full	0.5	20	1.22	5	-10° to +50° C	7.2
5.80-7.20	3CMM65-2	full	0.5	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.4
5.80-7.20	3CMM65-3	full	0.5	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.19
6.30-8.00	3CMM71-1	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.5
6.30-8.00	3CMM71-5	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.21
7.10-8.50	3CMM78-1	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.6
7.10-8.50	3CMM78-3	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +70° C	7.5
8.40-10.70	3CMM95-1	full	0.6	18	1.3	5	-30° to +65° C	7.7
8.50-10.50	3CMM95-2	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +65° C	7.7
9.50-10.50	4CMM10-2	full	0.6	20	1.22	5	-30° to +65° C	7.7
10.00-12.00	4CMM11-3	full	0.6	20	1.25	5	-30° to +65° C	7.8
11.70-14.50	4CMM10-3Y	full	0.6	18	1.3	5	-30° to +70° C	7.9

FIGURE 5-7 – Propriétés de circulateurs commerciaux [DOR17]

En comparant les paramètres S de notre circulateur à ceux d'un circulateur commercial (FIGURE 5-7) , la conclusion est particulièrement positive. Le circulateur commercial présentant la bande de fréquence la plus proche de celle de notre matériau est le circulateur microstrip 3CMM95-1. Sur une bande de fréquence allant de 8,4 à 10,7 GHz, les pertes d'insertion sont de 0,6 dB, comme notre démonstrateur. La différence majeure est que cette

valeur est atteinte entre 8 et 11,5 Hz dans le cas du circulateur réalisé au laboratoire donc une augmentation de plus de 50 % de la largeur de bande. L'isolation est légèrement moins bonne que celle de notre circulateur, 18 dB contre 20 dB, sur une bande de fréquence moins étroite.

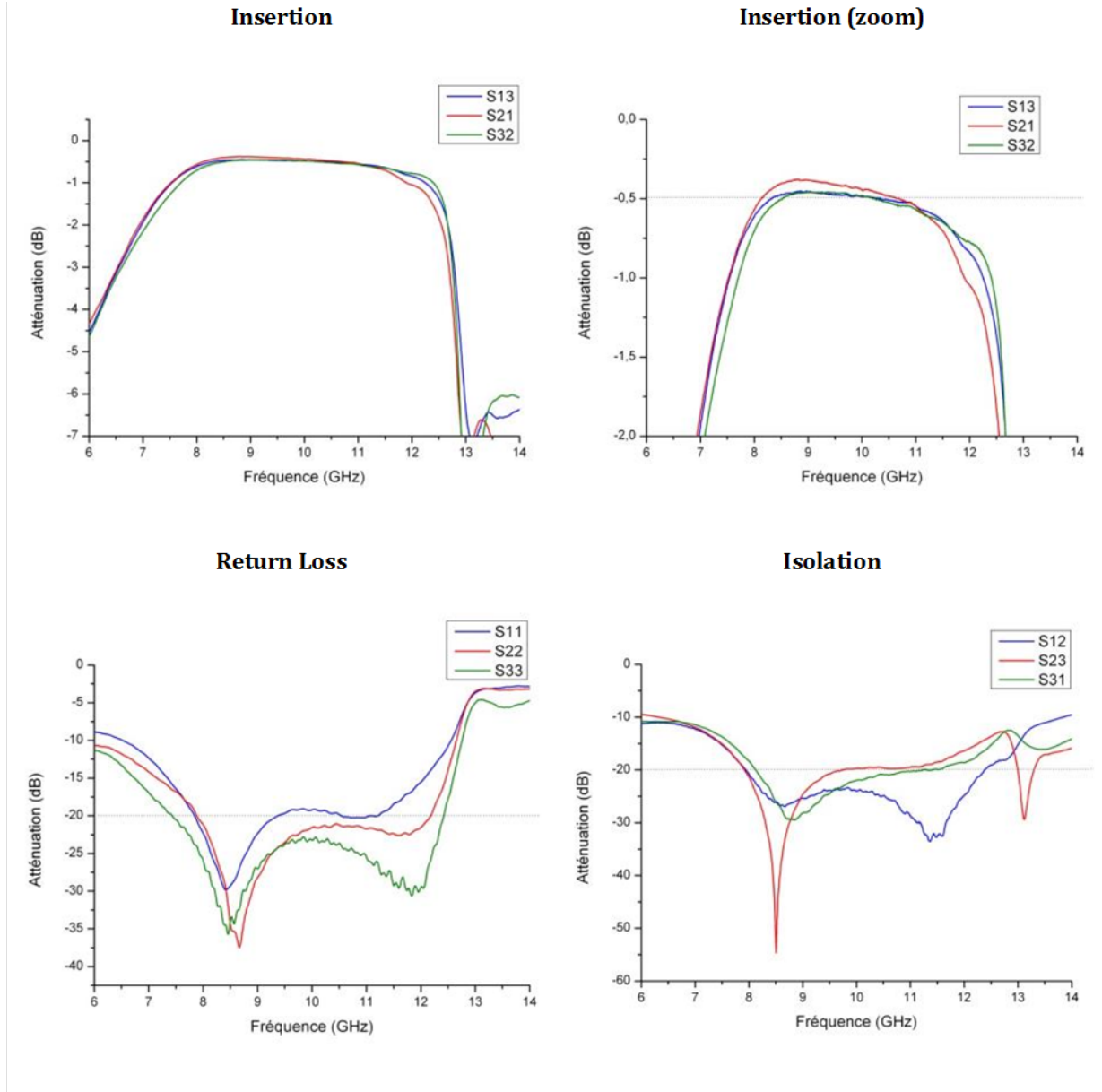


FIGURE 5-8 – Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc

Les circulateurs diélectrique VLF220 et ferrite $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ sérigraphiés argent présentent de très bonnes propriétés d'isolation et d'insertion sur une plage de fréquence

élargie, et ce, quel que soit le design utilisé pour la jonction Y. Les résultats obtenus pour ces circulateurs ont été publiés par le laboratoire en 2017 [QAS17].

Métallisation par sérigraphie or ESL – Design Cobham (FIGURE 5-9)

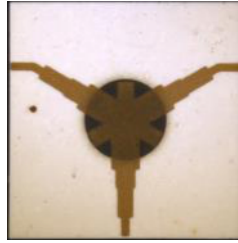


FIGURE 5-9 – Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Cobham

Après les caractérisations des circulateurs métallisés argent, les résultats de paramètres S obtenus pour des dispositifs métallisés par sérigraphie à l'or sont présentés sur la figure FIGURE 5-11.

A première vue, les propriétés semblent légèrement moins bonnes. Même si les pertes d'insertion restent de moins de 1 dB sur 6 à 11 GHz, l'isolation est moins importante mais tout de même supérieure à 15 dB.

Une image au microscope permet d'expliquer ces propriétés (FIGURE 5-10) : la sérigraphie or présente des défauts. Cette irrégularité est certainement la cause de la légère dégradation des propriétés du dispositif.

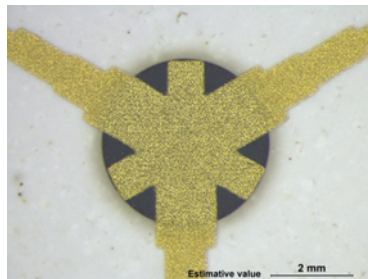


FIGURE 5-10 – Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc

Bien que présentant des défauts, les propriétés du dispositif restent satisfaisantes, proches de ce qu'on peut trouver commercialement mais toujours sur une bande de fréquence plus étendue.

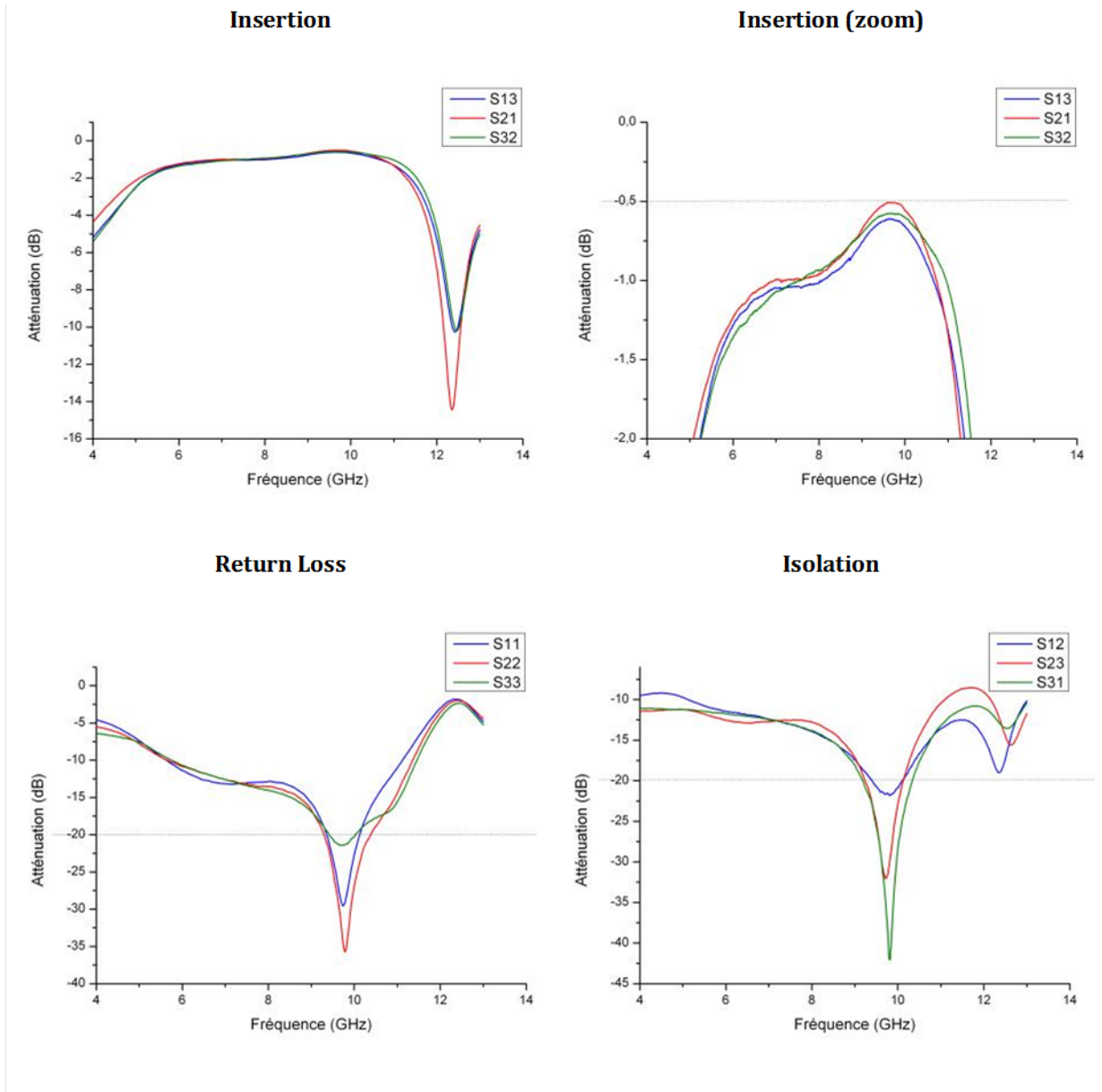


FIGURE 5-11 – Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Combham

Métallisation par sérigraphie or ESL – Design Lab-Sticc (FIGURE 5-12)



FIGURE 5-12 – Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc

Ce circulateur présente de très bonnes propriétés (FIGURE 5-13) : sur environ 3,5 GHz (8 à 11,5 GHz), des pertes d'insertion de 0,6 – 0,7 dB sont obtenues ainsi qu'une isolation d'au moins 20 dB. Comme vu précédemment avec la métallisation argent, le design de ce circulateur mène à des propriétés assez large bande.

En revanche, on voit apparaître une légère dissymétrie des paramètres S certainement due à un défaut de centrage de la jonction Y. Ce défaut ne modifie pas de façon significative les propriétés du circulateur qui restent aussi bonnes que celle d'un dispositif commercial mais sur une plage de fréquence plus étendue 8 à 11,5 GHz contre 8,4 à 10,7.

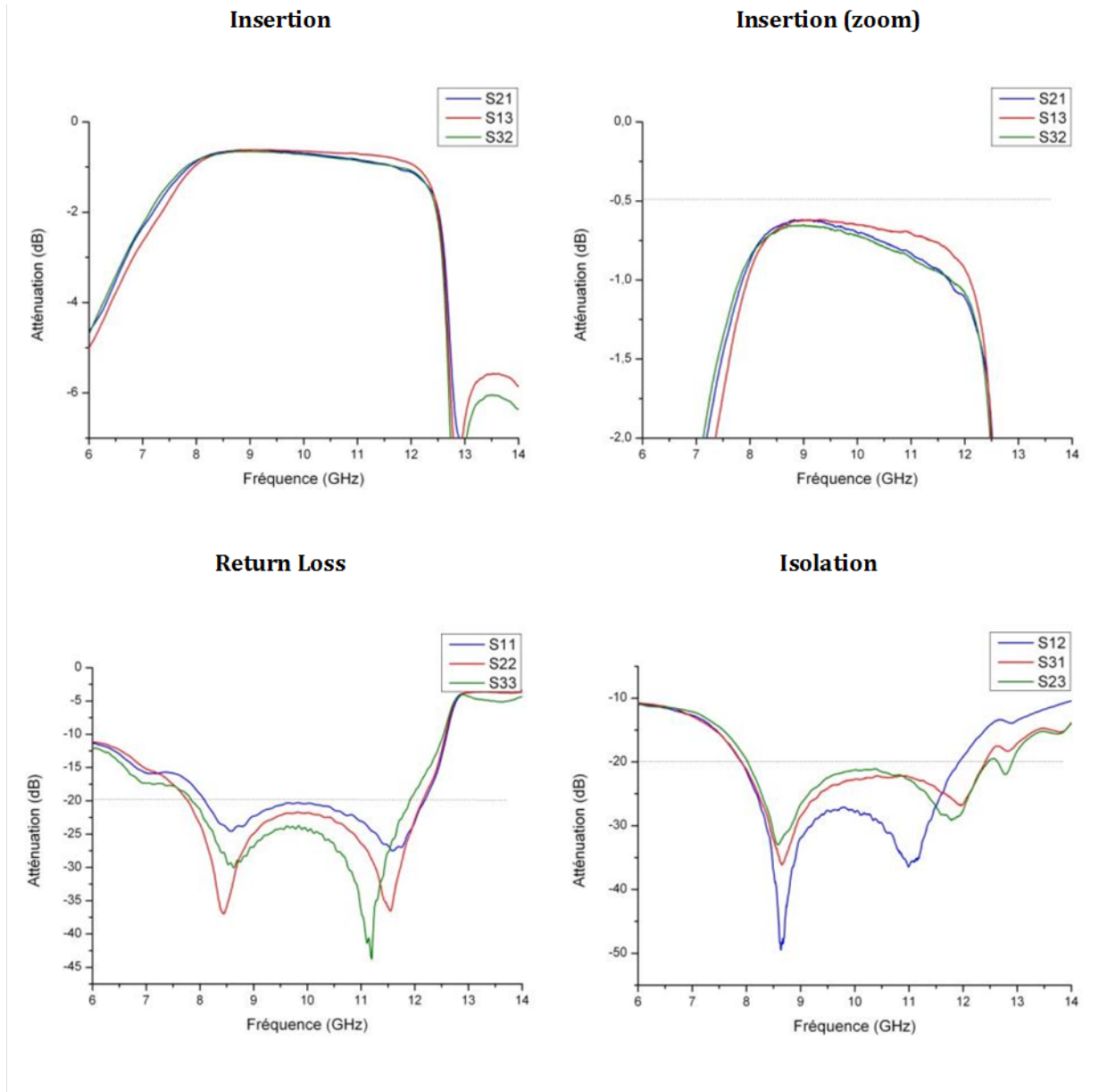


FIGURE 5-13 – Paramètres S de l’assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc

5.3.2 Assemblages ferrite – ferrite

5.3.2.1 Etude du cofrittage

Avant de réaliser les objets finaux, une étude du cofrittage de ces deux nouveaux matériaux est indispensable (FIGURE 5-14).

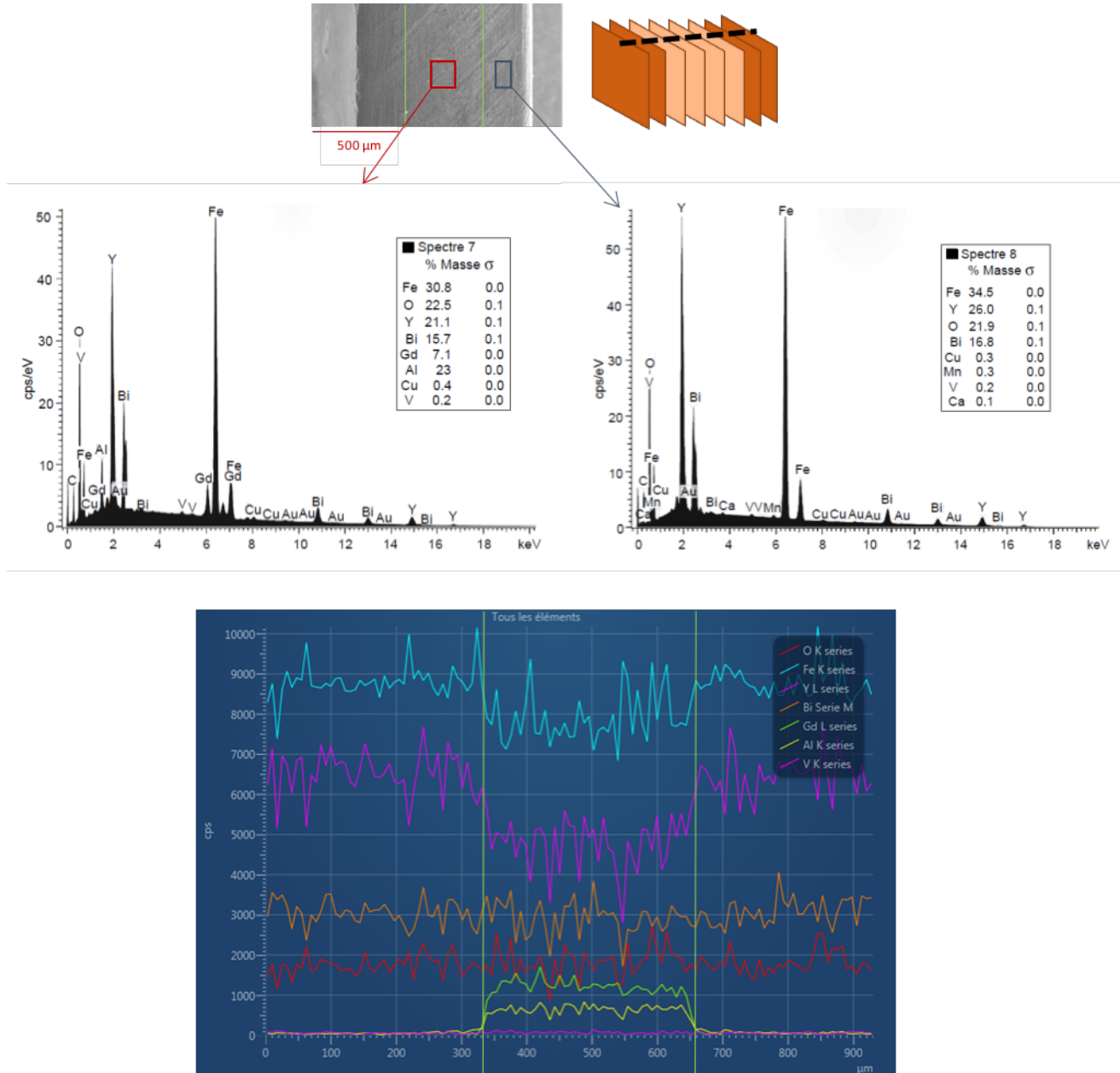


FIGURE 5-14 – Analyse de la diffusion des ions Gd^{3+} et Al^{3+} en EDX

En effet, on va chercher à cofritter :

- Le ferrite magnétique à basse température de frittage $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$;

- Un ferrite à faible aimantation à saturation et à basse température de frittage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$.

Si le vanadium, ion mobile, a tendance à migrer à travers toutes les couches du matériau, il est donc primordial de vérifier que les ions gadolinium et aluminium ne se comportent pas de la même façon. En effet, ces ions provoquent d'importantes modifications de l'aimantation à saturation, valeur qu'on doit absolument maintenir autour de 170 mT pour un circulateur fonctionnant en bande X.

Une superposition des bandes coulées a été réalisée, frittée puis découpée transversalement. Le matériau substitué par le gadolinium et l'aluminium a été placé en sandwich entre deux couches de ferrite $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$. Une analyse EDX linéique du matériau a permis d'estimer la diffusion des ions gadolinium. Cette analyse montre que les ions vanadium et bismuth sont répartis de façon homogène dans les couches de la superposition. En revanche, lorsque l'on passe du ferrite $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ au matériau $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$, une augmentation nette du taux de Gd^{3+} et Al^{3+} est remarquée. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution du taux d'ions Y^{3+} et Fe^{3+} , remplacés respectivement par le gadolinium et l'aluminium.

Cette étude confirme que les ions gadolinium et aluminium n'ont pas diffusé dans le matériau magnétique et donc que l'aimantation à saturation du grenat central n'a pas été modifiée. Nous avons aussi montré que le cofrittage entre ces ferrites était effectif. Des démonstrateurs avec ces deux matériaux pourront donc être réalisés.

5.3.2.2 Profil de retrait

Les profils de retrait des deux matériaux de l'assemblage ferrite-ferrite sont présentés sur la FIGURE 5-15.

Comme précédemment, les profils sont légèrement différents ce qui pourra entraîner des défauts lors du cofrittage. C'est en effet ce qui est observé lorsque les deux matériaux sont assemblés en massif pressés à $1,5 \text{ T/cm}^2$.

Il a donc fallu, comme pour les assemblages ferrite-diélectrique, adapter les pressions appliquées sur les pièces intérieures et extérieures de l'assemblage.

5.3.2.3 Coefficient d'Expansion Thermique (CTE)

Les CTE des deux matériaux de cet assemblage, mesurés sur des cylindres, sont présentés sur la FIGURE 5-16.

Ces deux matériaux présentent des CTE très proches et les variations des dimensions sont très faibles : sur une plage de température comprise entre -50 et $300 \text{ }^\circ\text{C}$, les dimensions varient de $0,35 \%$. Ces matériaux semblent donc totalement compatibles.

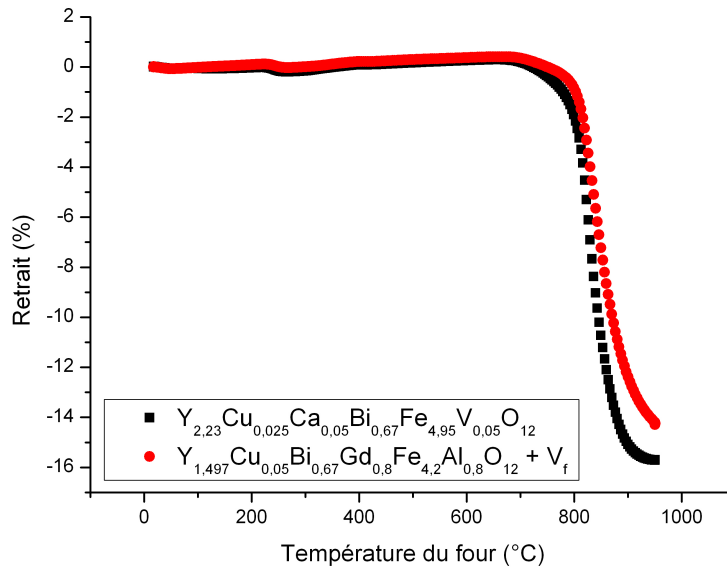


FIGURE 5-15 – Profil de retrait des ferrites $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$

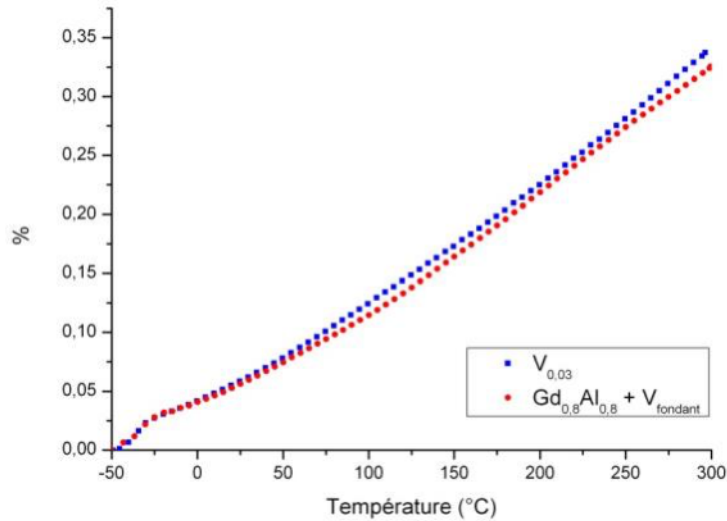


FIGURE 5-16 – Coefficients d'expansion thermique des matériaux $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$

5.3.2.4 Paramètres S

Comme précédemment, les deux designs ont été étudiés pour les assemblages de ferrites à basse température de frittage (880 °C). Les paramètres S obtenus sont présentés dans les

paragraphes qui suivent. L'encre est frittée à 850 °C.

Métallisation par sérigraphie d'argent ESL – Design Cobham (FIGURE 5-17)



FIGURE 5-17 – Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ + V_2O_5 - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham

Les paramètres S de ces circulateurs "tout ferrite" sont légèrement moins bons que ceux des assemblages ferrite-diélectrique (FIGURE 5-18). L'insertion n'atteint pas 0,7 dB, sur une bande de fréquence plus réduite. L'isolation, elle aussi, est raisonnable (au moins - 15 dB) entre 8 et 10,5 dB.

Ceci peut être dû à la diffusion de l'argent dans le ferrite à cause de la présence de vanadium. Cette diffusion est abordée plus loin dans le chapitre.

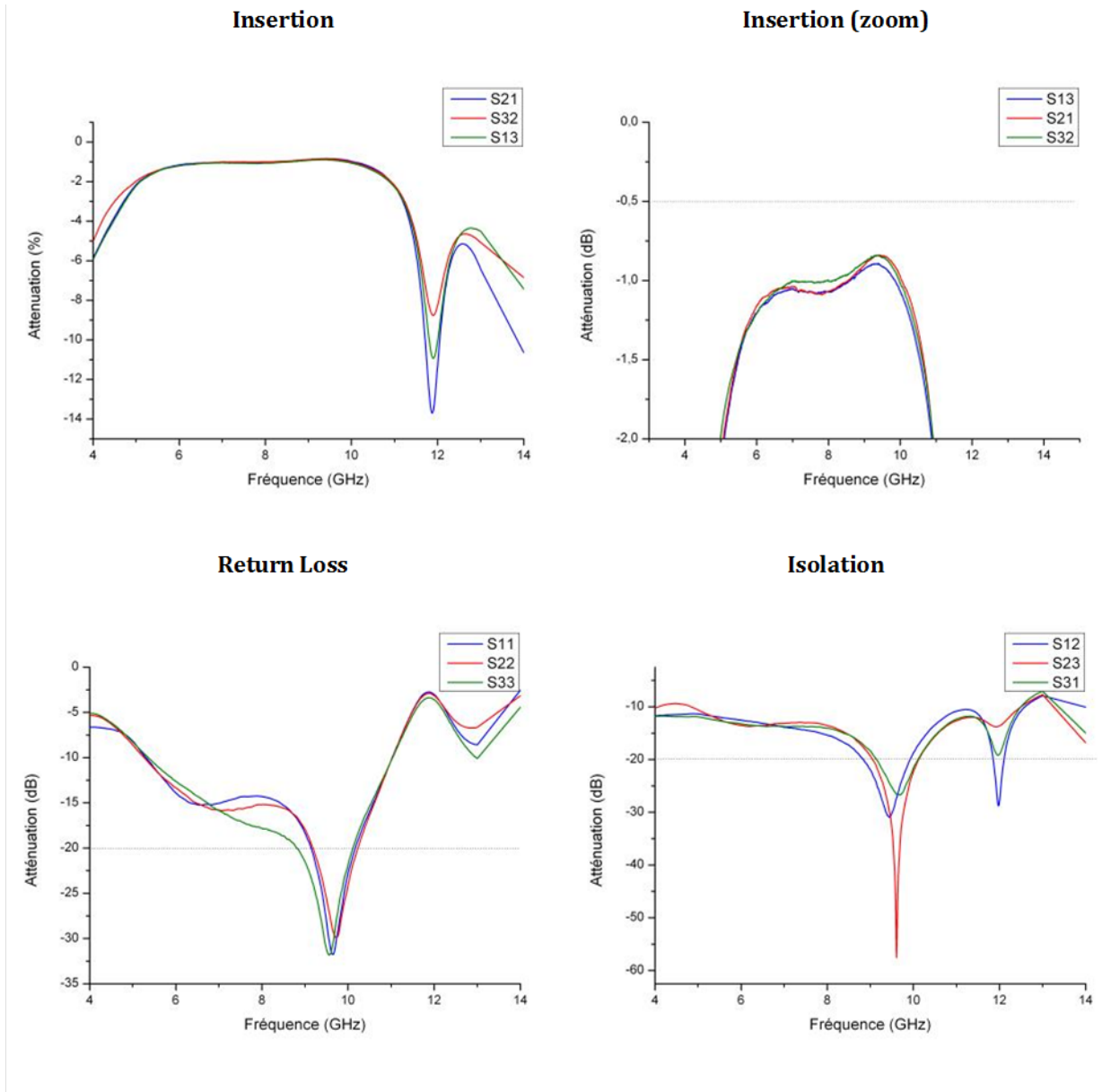


FIGURE 5-18 – Paramètres S de l'assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5 - Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12} - \text{Argent ESL} / \text{Design Cobham}$

Métallisation par sérigraphie d'argent ESL – Design Lab-Sticc (FIGURE 5-19)



FIGURE 5-19 – Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ + V_2O_5 - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc

Les résultats présentés sur la FIGURE 5-20 montrent que les circulateurs ont de moins bonnes propriétés que ce que l'on a pu observer précédemment. Les pertes d'insertion sont de l'ordre de 0,8 - 1 dB sur une plage de fréquence allant de 9 à 10,5 GHz, bande de fréquence bien plus réduite que pour des assemblages diélectrique-ferrite. L'isolation est, elle aussi, moins élevée.

Une explication assez simple à ce phénomène est la diffusion de l'argent. Cette diffusion fera l'objet d'une discussion dans la suite du chapitre. Il semblerait que la présence dans le matériau de vanadium mène à une diffusion de l'argent. Bien que réalisée après le frittage, la métallisation argent est frittée à suffisamment haute température (850 °C) pour entraîner cette diffusion. Cette diffusion est facilement mise en évidence : les tailles des lignes d'accès sont fortement diminuées, de 430 μm (largeur observée pour l'or) à 280 μm . Cette importante modification de la métallisation argent peut parfaitement justifier les propriétés, les lignes d'accès sont désadaptées.

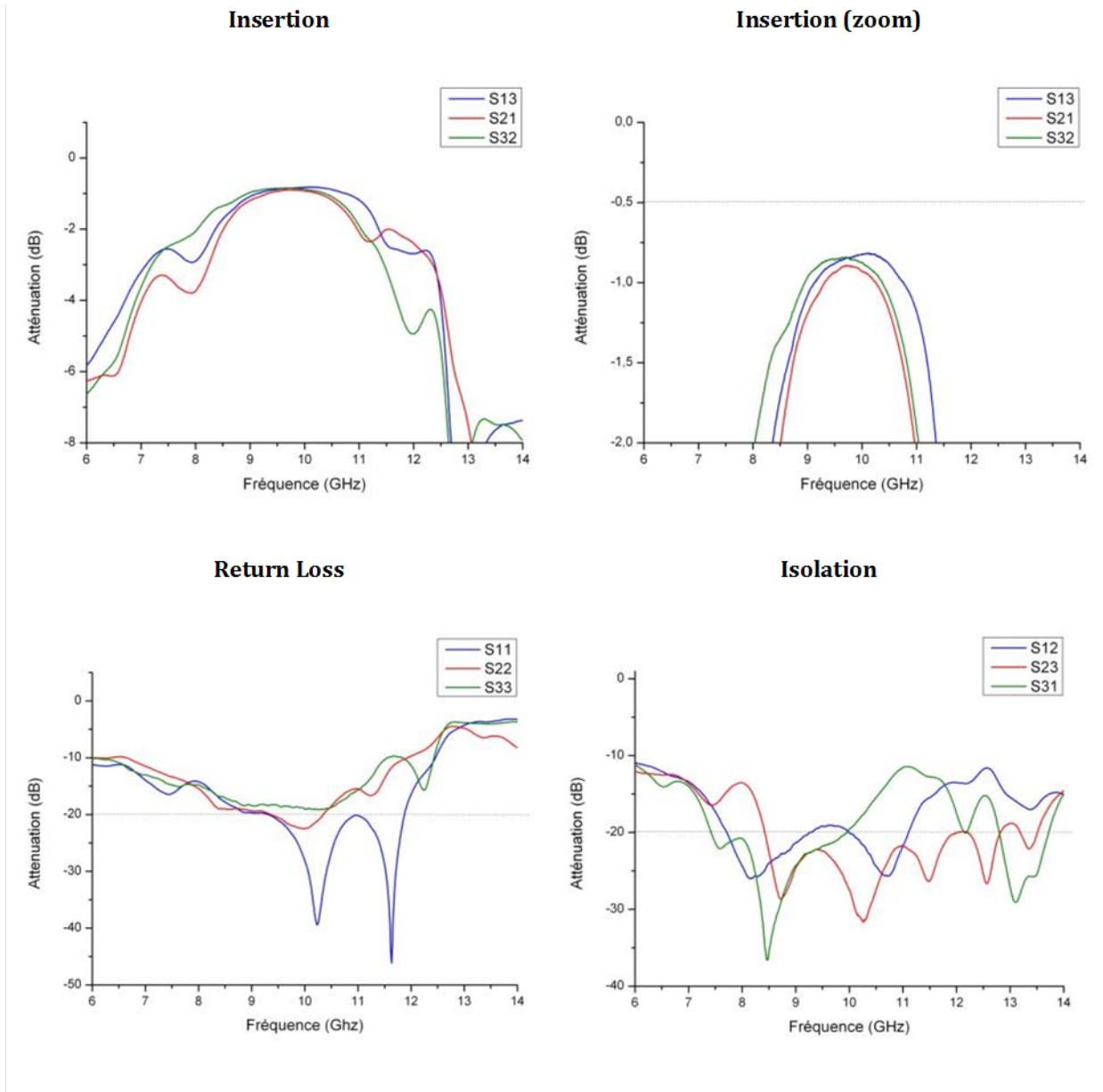


FIGURE 5-20 – Paramètres S de l’assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5 - Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12} -$ Argent ESL / Design Lab-Sticc

Métallisation par sérigraphie d'or ESL – Design Cobham (FIGURE 5-21)



FIGURE 5-21 – Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ + V_2O_5 - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Cobham

Les paramètres S de ces assemblages ferrite-ferrite sont tout à fait satisfaisants (FIGURE 5-22). L'isolation atteint 0,6 dB entre 8 à 11 GHz. Sur cette même bande de fréquence, l'isolation est d'au moins - 15 dB. Pour un même design, contrairement aux assemblages ferrite-diélectrique, les paramètres S sont meilleurs lors de l'utilisation d'or. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse de diffusion de l'argent.

En revanche, les paramètres S de ces circulateurs sont moins bons que ceux des assemblages ferrite-diélectrique.

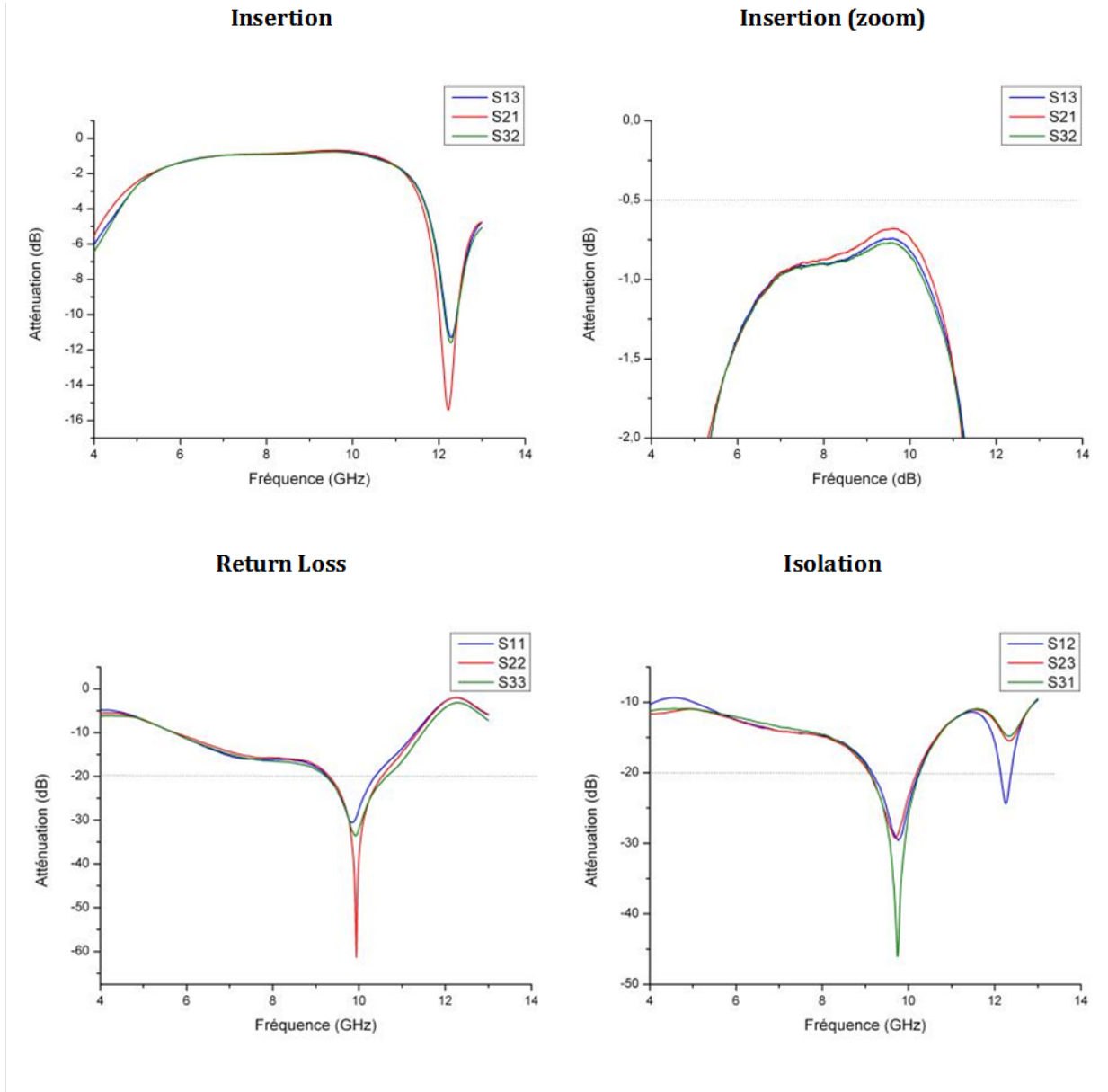


FIGURE 5-22 – Paramètres S de l'assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5 - Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12} - Or$ ESL / Design Cobham

Métallisation par sérigraphie d'or ESL – Design Lab-Sticc (FIGURE 5-23)



FIGURE 5-23 – Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$ + V_2O_5 - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc

Cette fois encore, les paramètres S sont meilleurs pour la sérigraphie or que l'argent (FIGURE 5-24). En revanche, ces résultats obtenus avec le design Lab-Sticc diffèrent de ceux obtenus avec le design Cobham. L'isolation semble plus élevée : presque - 15 db entre 7,5 et 11 dB. En revanche, l'insertion est très fortement perturbée, peut-être par une mauvaise adaptation du signal.

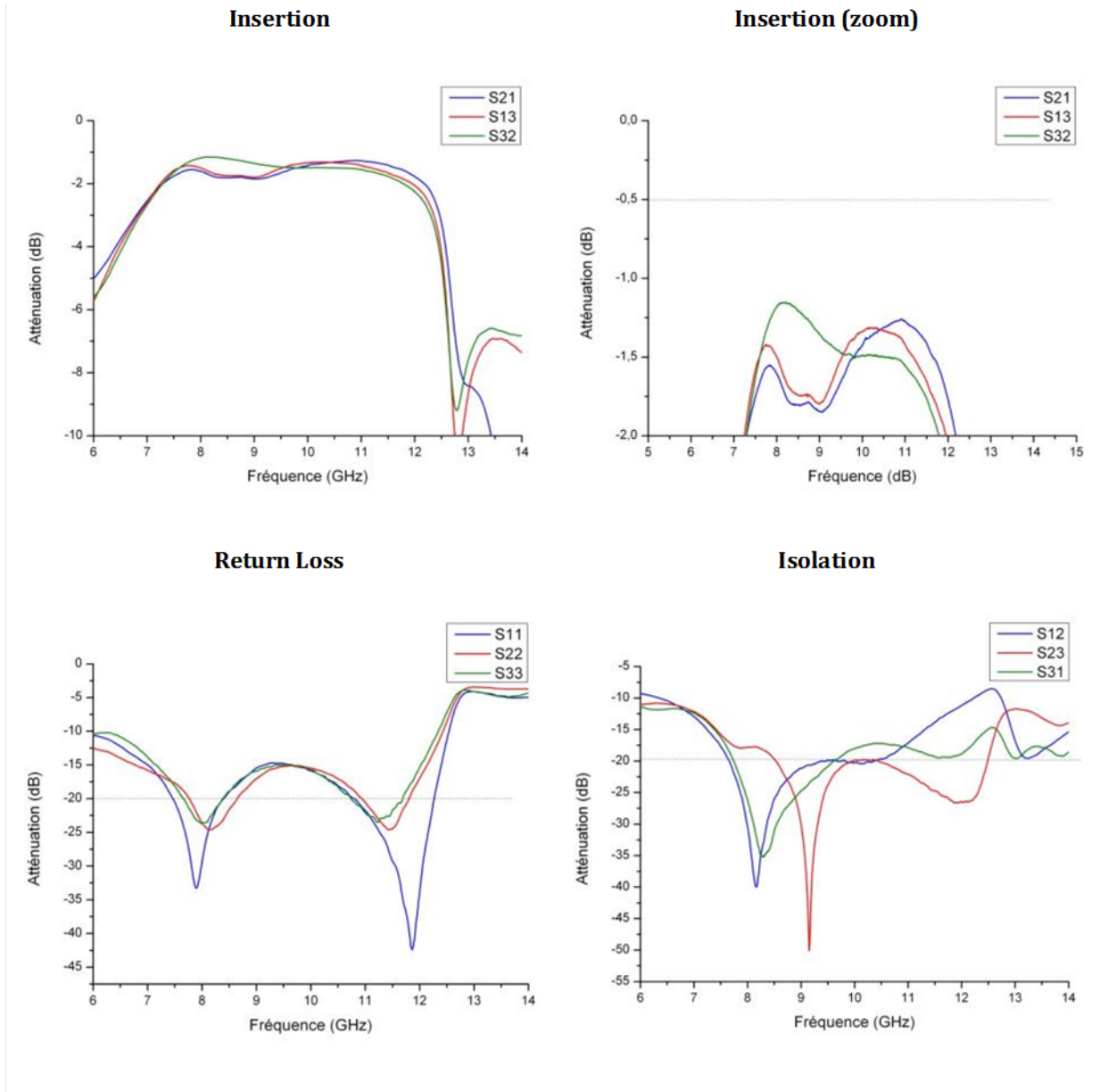


FIGURE 5-24 - Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5 - Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc

5.3.3 Caractérisation hyperfréquence des-métallisations

Comme nous avons pu le remarquer, la qualité des couches métalliques influence les performances de nos circulateurs. Nous avons donc cherché une méthode pour caractériser en hyperfréquences les couches à base d'or et d'argent. Nous avons également élargi nos investigations en testant de nouvelles métallisations.

La méthode utilisée est basée sur une mesure en cavité électromagnétique. Le principe de la mesure est le suivant :

- on mesure le facteur de qualité d'une cavité électromagnétique cylindrique résonnant aux alentours de 6,2 GHz à vide,
- on mesure ensuite le facteur de qualité de la même cavité en présence d'un substrat diélectrique métallisé.

Cette mesure permet de déterminer les pertes introduites dans la cavité par le substrat et sa couche métallique. En comparant deux métallisations différentes déposées sur des substrats identiques, on peut estimer leur contribution aux pertes.

Les couches ont été réalisées par frittage d'encre sérigraphiée sur quatre de nos grenats, sur le diélectrique VLF220 ainsi que sur un substrat d'alumine pure servant de référence.

Quatre encres ont été utilisées (fiches technique en Annexe B) :

- Argent ESL
- Argent Ferro
- Or ESL
- Or Dupont

Des substrats de nos matériaux sont réalisés par assemblage de bandes coulées et métallisées par sérigraphie avec une des encres énoncées précédemment. Les métallisations sont, dans le cas de cette étude particulière, frittées aux températures préconisées par les fabricants.

Les variations du facteur de qualité en fonction de l'encre utilisée et du substrat sont présentées dans le TABLEAU 5.3. Le facteur de qualité de la cavité à vide vaut 3900. Lorsque l'on introduit le substrat métallisé dans la cavité, le facteur de qualité diminue, traduisant l'augmentation des pertes.

On observe d'après ce tableau que :

- Les pertes les plus faibles sont obtenues avec l'argent Ferro.
- Les pertes les plus élevées sont obtenues avec l'or ESL. Ceci pourrait expliquer pourquoi les circulateurs métallisés avec cette encre donnent de moins bons résultats qu'avec l'argent ESL.
- Les pertes métalliques des encres d'argent ESL et d'or Dupont sont similaires.
- La nature du substrat influence peu les pertes métalliques.

Comme on pouvait s'y attendre, les encres utilisées pour métalliser les démonstrateurs présentent plus de pertes une fois frittées avec nos matériaux qu'avec l'alumine. En particulier

Référence encre	Ag ESL	Ag Ferro	Au ESL	Au Dupont
T_{frittage} encre ($^{\circ}\text{C}$)	850	500	850	850
Alumine	3400	3750	2400	3300
VLF220	3150	3450	2300	3300
$\text{Y}_{1,497}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_{12} + \text{V}_2\text{O}_5$	3400	3500	2050	3300
$\text{Y}_{2,297}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	3400	3300	2300	3000
$\text{Y}_{2,197}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{4,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$	3000	3100	1900	3000
$\text{Y}_{1,697}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_{0,6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	3500	3650	2000	3100

TABLEAU 5.3 – Test en cavité des encres de sérigraphie

pour l'encre d'or ESL qui introduit beaucoup de pertes dans la cavité. L'utilisation d'une autre encre sérigraphie or, comme celle de Dupont, permettrait donc d'améliorer de façon significative les pertes d'insertion et l'isolation des démonstrateurs.

Pour l'argent, la différence est très peu marquée : le problème lors de la réalisation des démonstrateurs est la trop haute température de frittage de la sérigraphie. Ce problème est remarqué lors de la présence de vanadium dans le matériau. En effet, un test de compatibilité lors du cofrittage des ferrites substitués par le vanadium et l'argent réalisé dans le paragraphe suivant confirme la diffusion du métal dans le matériau.

Pour aller plus loin, il serait intéressant de réaliser les mêmes tests sur des substrats cofrittés avec la métallisation. Cela nous permettra ne nous rapprocher encore plus des conditions du LTCC.

5.3.4 Compatibilité des ferrites avec les couches métalliques

Comme nous l'avons remarqué lors de la réalisation des démonstrateurs, l'argent semble diffuser lorsque du vanadium est présent dans le matériau. Différentes études ont été menées pour comprendre ce phénomène et tenter de l'éliminer.

Des tests de compatibilité lors du cofrittage ont été réalisés en particulier avec le nouveau matériau à basse température de frittage substitué par le vanadium $\text{Y}_{2,197}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{4,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$. Des jonctions Y ont été sérigraphiées sur des substrats de $\text{Y}_{2,197}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{4,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$ avec différentes encres : or, argent-palladium et argent seul (FIGURE 5-25). Ces assemblages ont été frittés à $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un palier de 1 heure et une rampe de déliantage diminuée ($50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ jusqu'à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ jusqu'à $850\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les photos ci-dessous mettent en évidence un phénomène de diffusion des couches métalliques frittées, en particulier pour l'argent. Cette diffusion pose un problème majeur : des lignes conductrices

de mauvaise qualité engendreront une désadaptation du signal et donc des pertes d'insertion élevées.



FIGURE 5-25 – Tests de différentes métallisation (or, argent-palladium, argent) sur des substrats de ferrite substitué par le vanadium

Afin d'analyser ce problème, nous avons testé différentes encres d'argent dans le but de confirmer que le problème n'est pas dû à une encre de mauvaise qualité mais bien à la présence de l'argent. Les encres d'argent d'ESL et de Ferro ont été testées. Une fois encore, la diffusion de l'encre est remarquée.

Nous avons donc essayé de comprendre d'où venait cette diffusion. Le ferrite utilisé est semblable à ceux utilisés auparavant mis à part la présence de vanadium. C'est cet élément qui doit être, avec l'apparition d'une phase liquide à basse température, à l'origine de la diffusion. Le diagramme de phase oxyde de vanadium – oxyde d'argent est présenté sur la FIGURE 5-26. [ROT81].

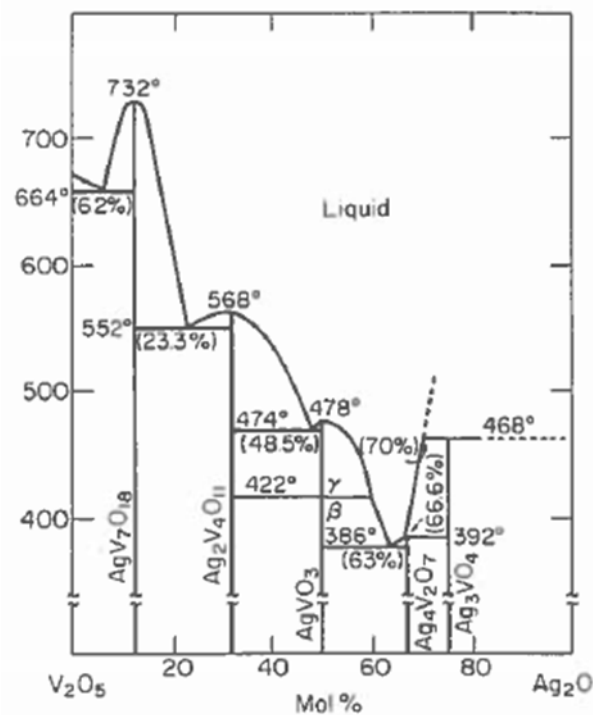


FIGURE 5-26 – Diagramme de phase $\text{Ag}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$

On observe sur ce diagramme que les oxydes d'argent et de vanadium présentent plusieurs eutectiques à très basse température, entre 732 et 386 °C. L'existence de ces eutectiques

permettrait d'expliquer la diffusion de l'argent en présence de vanadium. En effet nos ferrites sont frittés à 880 °C, au-dessus de la réduction : $Ag_2O \rightarrow 2Ag_{metal} + \frac{1}{2}O_2$. Cette réduction a lieu, d'après l'étude effectuée par S. Duguey par ATD-ATG, entre 350 et 460 °C [DUG07]. On remarque que cette diffusion apparait aussi lorsque que la couche d'argent est frittée séparément du matériau mais à haute température (au moins 800 °C). Encore une fois, le diagramme ci-dessus pourrait justifier cette diffusion. Afin de se débarrasser de ce problème, il est donc primordial d'utiliser des encres d'argent frittant à basse température.

La diminution du taux de vanadium dans le matériau pourrait être une solution. On a vu dans le Chapitre 2 que pour des taux de 0,05 à 0,03 en vanadium, la densification restait satisfaisante à 880 °C. Des tests de sérigraphie sur ces ferrites moins substitués ont donc été réalisés : les résultats sont semblables à ceux exposés précédemment, la diffusion de l'argent est toujours visible.

Une autre piste a aussi été explorée : comme la diffusion est due à la présence de vanadium, si, lors de l'empilement des bandes de ferrite, la couche supérieure est une couche sans vanadium, il se pourrait que la diffusion soit limitée. Après frittage, une analyse EDX est réalisée afin d'estimer si le vanadium migre du ferrite $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ au matériau $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_2$ (FIGURE 5-27).



FIGURE 5-27 – Analyse EDX d'un assemblage de bandes laminées et cofrittées à 880 °C

On observe que le vanadium a malheureusement migré à travers la couche de ferrite $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ et se retrouve à la surface. L'ion V^{5+} est en effet très mobile. Le risque de diffusion de l'argent n'est donc pas écarté. Cette diffusion reste un problème non résolu pour le moment.

5.3.5 Mesure en température

Pour la suite des résultats, un des circulateurs présentant de bonnes pertes d'insertion et une bonne isolation a été sélectionné et caractérisé en température. Celui que nous avons sélectionné est le circulateur réalisé à partir de l'assemblage diélectrique VLF220-ferrite $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ métallisé à l'argent ESL avec le design du "Lab-Sticc". Les mesures en températures ont été réalisées par Cobham. Les paramètres S du circulateur ont été

déterminés à différentes températures, -35, 25 et 95 °C (FIGURE 5-28).

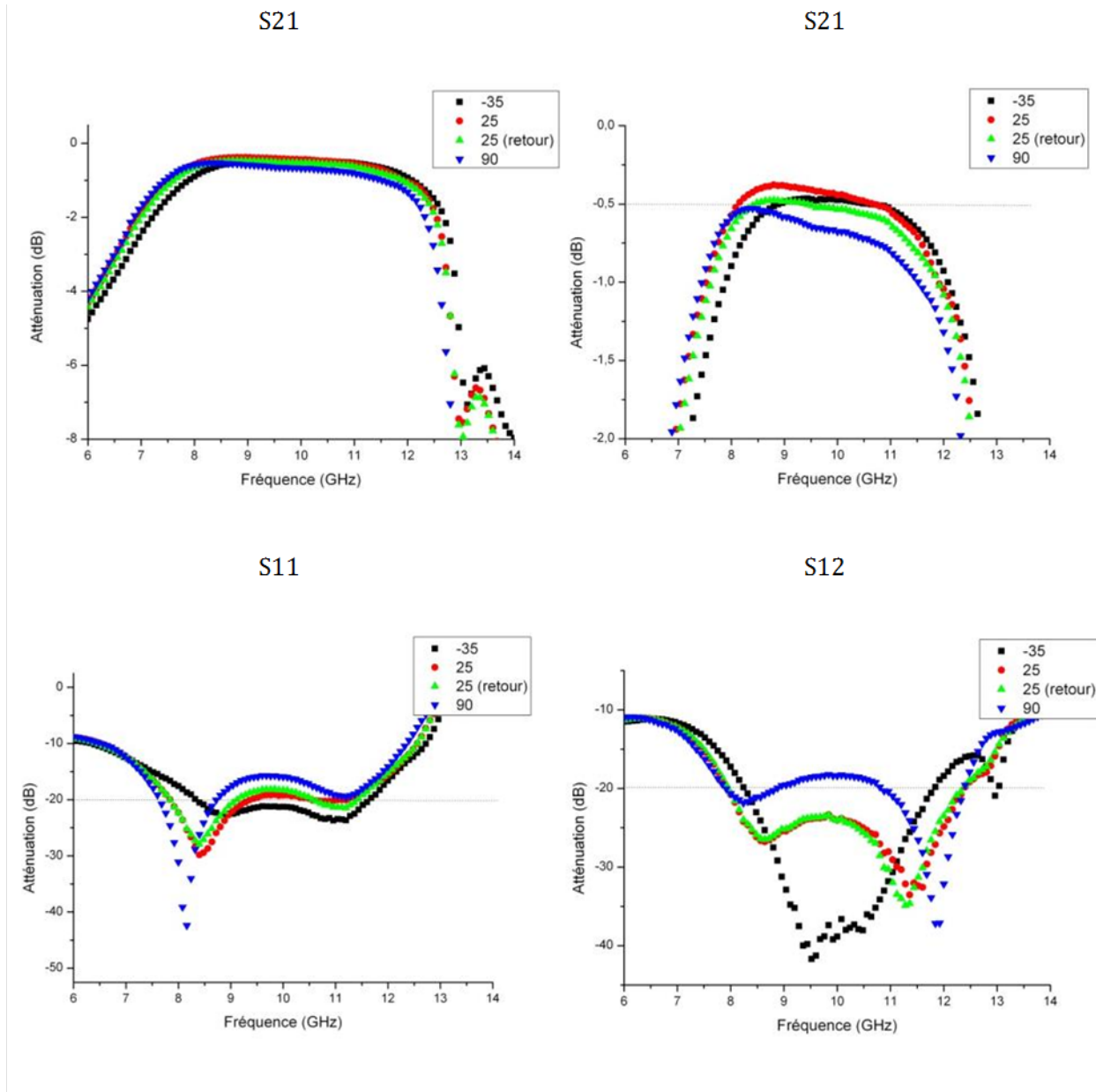


FIGURE 5-28 – Détermination des paramètres S en température de l'assemblage VLH220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5 O_{12}$ - Ag fritté à 950 °C

Les paramètres S ne sont que très peu impactés par la température. Que ce soit du point de vue des pertes d'insertion ou de l'isolation, les propriétés de notre circulateur restent remarquables pour un assemblage microstrip. Lorsque la température diminue, les paramètres S de notre circulateur restent totalement identiques. En revanche, lorsque la température augmente, les pertes d'insertion deviennent légèrement plus élevées (aux alentours de 0,6-0,7)

et l'isolation devient moins importante. Les résultats restent tout de même très encourageants.

Conclusion

Les premiers résultats obtenus pour les différents circulateurs en technologie microstrip sont très concluants. Pour les assemblages ferrite-diélectrique, les pertes d'insertion et l'isolation des circulateurs sont équivalentes à ce que l'on peut trouver sur le marché mais sur des bandes de fréquence plus étendues. Ces premiers résultats sont donc très encourageants et pourront être améliorés grâce, par exemple, à l'utilisation d'encre de sérigraphie plus adaptées.

En revanche, les résultats obtenus pour les assemblages ferrite-ferrite sont moins concluants, en particulier lors de la réalisation de lignes conductrices en argent. La présence de vanadium dans le matériau entraîne une diffusion de l'argent qui perturbe donc la qualité des pertes d'insertion et de l'isolation.

Les premiers circulateurs réalisés sont en technologie microstrip, plus simples à réaliser. Le but de l'étude est de pouvoir aussi réaliser ce type de dispositifs en triplaque grâce à la technologie LTCC. La réalisation de circulateurs triplaque est plus compliquée à mettre en œuvre, et plus d'éléments sont à assembler. Des circulateurs triplaques sont actuellement en cours de réalisation au laboratoire (FIGURE 5-29).

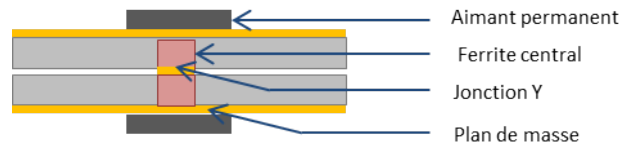


FIGURE 5-29 – Schéma d'un assemblage triplaque

De même, la réalisation et la caractérisation de circulateurs fonctionnant en bande S sont encore en cours.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était l'optimisation d'un grenat d'yttrium-fer $Y_3Fe_5O_{12}$ substitué par le cuivre et le bismuth. Ce matériau étant voué à être utilisé dans des composants hyperfréquences, différents axes d'amélioration ont été suivis. La principale problématique est l'intégration des circulateurs et isolateurs hyperfréquence. Toute l'étude a donc été réalisée dans l'optique de la réalisation des composants en multicouche cofrittés, les nouveaux ferrites synthétisés devaient être compatibles avec la technologie LTCC tout en conservant de bonnes performances magnétiques et diélectriques à haute fréquence.

Le point de départ de l'étude est le grenat d'yttrium-fer substitué bismuth-cuivre. Pour des taux optimisés dans des études précédentes réalisées au laboratoire, il a été montré que la température de frittage de ce composé se situe à environ 950 °C. Ces premiers résultats, bien que très encourageants, ne sont pas suffisants pour envisager un cofrittage du ferrite avec une métallisation argent.

La première partie de ces travaux de thèse a donc porté sur la diminution de la température de frittage. En effet, dans l'objectif de la réalisation de composés multicouches cofrittés avec de l'argent, il était indispensable de diminuer la température de frittage en dessous de 900 °C. Pour cela, l'étude de la substitution du fer par les ions vanadium a été entreprise. Combinée aux substitutions de l'yttrium par le bismuth et le cuivre, l'introduction de ce nouvel ion dans la structure a permis de réduire la température de frittage à 880 °C. Les premiers résultats obtenus sont particulièrement positifs, le matériau possède une masse volumique élevée à basse température de frittage et l'ajout de vanadium n'apporte pas de pertes supplémentaires au ferrite.

Dans un second temps, la problématique de la taille des dispositifs a été abordée. Afin de pouvoir réduire les tailles des dispositifs, il est souhaitable d'augmenter la permittivité du ferrite. Pour cela, il est nécessaire d'introduire dans la maille des ions à haute polarisabilité. Notre choix s'est porté sur l'ion Bi^{3+} , en gardant à l'esprit la nécessité de frittage à basse température. Des substitutions avec des forts taux de bismuth (jusqu'à 1,5 Bi par formule) ont été réalisées. Les premiers résultats ont montré les limites de l'insertion du bismuth : une phase parasite apparaît au fur et à mesure de l'augmentation du taux de bismuth. Pour s'affranchir de ces problèmes de formation de la phase, le calcium a été introduit dans la maille. De rayon ionique intermédiaire entre l'yttrium et le bismuth, il permet d'éviter une

trop importante déstabilisation de la maille. Ces substitution ont permis de passer d'une permittivité relative de 15 pour le YIG contre plus de 30 pour les matériaux substitués par le couple bismuth-calcium.

Pour finir, les propriétés magnétiques de nos ferrites ont été adaptées pour différentes applications :

- Nouveaux ferrites à aimantation très faible pour remplacer le diélectrique dans les assemblages : cela permettra de s'affranchir des problèmes de compatibilité entre les diélectriques commerciaux et le ferrite central. Cette idée a fait l'objet d'un dépôt de brevet.
- Ferrites à aimantation contrôlée pour réalisation de composants en bande X ou bande S. Pour cela des substitutions ont été réalisées dans les trois sites cristallographiques de la structure grenat.

Tout d'abord, afin de minimiser l'aimantation à saturation, des substitutions de l'yttrium par le gadolinium puis du fer par l'aluminium ont été réalisées. Ces compositions ont donné des résultats très satisfaisants bien que des difficultés lors de la densification aient été rencontrées. L'utilisation du vanadium a en effet permis d'optimiser la densification et donc d'améliorer les propriétés magnétiques et diélectriques.

Grâce à la substitution du fer par le zirconium, l'aimantation à saturation a été augmentée jusqu'à environ 200 mT (contre 180 pour le YIG). L'insertion du zirconium a aussi permis la diminution des pertes magnétiques. En revanche, le remplacement des ions fer par des ions zirconium perturbe la densification pour les formulations ne contenant pas de vanadium.

Ces résultats d'optimisation de l'aimantation à saturation sont très concluants et vont permettre d'optimiser les performances de nos circulateurs en hyperfréquences.

Tous ces matériaux ont été caractérisés, de la formation de la phase aux propriétés magnétiques et diélectriques en particulier en hyperfréquences. Grâce à ces substitutions et aux caractérisations réalisées, il a été possible de sélectionner des matériaux pour la réalisation de circulateurs cofrittés en technologie microstrip.

Deux types d'assemblages pour des fonctionnement en bande X ont été réalisés :

- Des assemblages diélectriques – ferrite : ces assemblages, frittés à 950 °C, ont ensuite été métallisés par sérigraphie, or ou argent. Les circulateurs les plus performants ont été obtenus pour la sérigraphie. Les pertes d'insertion et d'isolation obtenues rivalisent avec celles des circulateurs commerciaux (0,6 dB d'insertion et environ 20 dB d'isolation) mais sur une bande fréquence plus étendue (plus de 3 GHz soit un gain d'au moins 50
- Des assemblages ferrite – ferrite : pour le moment, ces circulateurs présentent de moins bonnes performances, en particulier à cause de la diffusion de l'argent en présence de vanadium. De nouveaux tests doivent être réalisés afin de s'affranchir de cette diffusion.

Des circulateurs fonctionnant en bande S seront réalisés dans la suite de l'étude ainsi que des circulateurs en technologie triplaque. Des designs de circulateurs seront aussi réalisés afin

d'adapter les dispositifs hyperfréquences aux matériaux à forte aimantation à saturation et haute permittivité.

Les résultats obtenus au cours de ces travaux sont très positifs. Des ferrites aux propriétés variées compatibles avec la technologie LTCC ont été réalisés. Toutes ces optimisations pourront être combinées pour adapter finement les propriétés des matériaux aux besoins de l'application. Grâce au cofrittage de différents éléments, de très bonnes performances ont été obtenues pour les circulateurs réalisés au laboratoire. Ces travaux confirment qu'il est possible de réaliser des circulateurs multicouches cofrittés fonctionnant en hyperfréquence qui pourront être fabriqués à l'aide d'un procédé industriel collectif, réduisant ainsi leur coût et permettant une réduction de l'encombrement dans les modules hyperfréquences.

Ces travaux ont conduit à la découverte d'un nouveau diagramme de grenats ferrimagnétiques venant enrichir une famille de ferrites déjà très riche.

Bibliographie

- [ADA02] J.D. Adam, L.E. Davis, G.D. Dionne, E.F. Schömann et N. Stitzer. *Ferrite devices and materials*. IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques, 50 (3), 2002.
- [AGE99] J. Ageron. *Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés*. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [ALO12] I. A. Al-Omari, R. Skomski et D. J. Sellmyer. *Magnetic properties of $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ garnets*. Advances in Materials Physics and Chemistry, pages 116–120, 2012.
- [BAC53] G. E. Bacon et F. F. Roberts. *Neutron diffraction studies of magnetism ferrite-aluminate powders*. Acta Cryst, pages 57–62, 1953.
- [BAD63] I. Bady et T. Collins. *Dielectric constant ferrites and loss tangent of microwave at elevated temperature*. IEEE Transactions on Microwaves, volume 11, 4, 1963.
- [BER56a] F. Bertaud et F. Forrat. *Structure of ferrimagnetic rare-earth ferrites*. Compt. Rend. Acad. Sci., pages 242–382, 1956.
- [BER56b] F. Bertaud, F. Forrat, A. Herpin et P. Meriel. *Etude par diffraction de neutrons de grenat ferrimagnétique $Y_3Fe_5O_{12}$* . Compt Rend Acad Sci, pages 898–901, 1956.
- [BOC73] G. Bocquillon-Monrigal. *Effet de la pression jusqu'à 60 kbar sur la température de transition des grenats de terres rares purs et substitués*. Thèse de l'Université Paris 6, 1973.
- [BOS62] H. Bosma. *On the principle of stripline circulation*. The Institution of Electrical Engineers, paper n°3689, 1962.
- [BOR69] C. Borghese et R. Roveda. *Grain-size average and distribution effects on the magnetic losses and threshold fields in nickel ferrites at microwave frequencies*. Journal of Applied Physics, 40(4791), 1969.
- [BOY11] T. Boyajian. *Etude et réalisation d'un circulateur hyperfréquence à nano particules magnétiques orientées dans la bande 40-60 GHz*. Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2011.
- [BRU14] E. Brun. *Etude et mise au point de composants magnétiques multicouches pour intégration en électronique de puissance*. Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud XI, 2014.

- [CRU16] D. Cruickshank, R. O'Donovan, I. Macfarlane, B. Murray, et M. Hill. *Rare earth reduced garnet systems and related microwave applications*. Brevet américain, US9263172B2, 2016.
- [DIO70] G. F. Dionne. *Molecular field coefficients of substituted yttrium iron garnets*. Journal of Applied Physics, 41(4874), 1970.
- [DIO72] G. F. Dionne. *Effect of surface roughness on ferrimagnetic resonance linewidth measurements*. Journal of Applied Physics, 43(1221), 1972.
- [DOR17] Dorado International. <http://www.dorado-intl.com/>
- [DUG07] S. Duguey. *Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés*. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, 2007.
- [ESC80] A. H. Eschenfelder. *Magnetic bubble technology*. Springer Series in Solid-State Sciences, (14), 1980.
- [FAN11] G. Fantozzi, S. Le Gallier et J.-C. Nièpce. *Science et technologies céramiques*. EDP Sciences, publication du GFC, 2011.
- [FAN13] G. Fantozzi, J.-C. Nièpce et G. Bonnefont. *Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications*. Dunod edition, 2013.
- [FAY65] C. E. Fay et R. L. Comstock. *Operation of the ferrite junction circulator*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, pages 15–27, 1965.
- [FUJ01] Y. Fujita, T. Matsunaga, C. Kato, T. Konoide et K. Tomono. *Low temperature sintering of Cu-substituted YIG*. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 49 (2), 2001.
- [FUR96] H. Furukawa, K. Iijima, O. Inoue, K. Kugimiya, T. Satoh et T. Takeuchi. *Magnetic material for microwave and high-frequency circuit component*. Brevet européen, EP0737987 B1 , 1996.
- [GAN07] J.P. Ganne, R. Lebourgeois, M. Paté, D. Dubreil, L. Pinier et H. Pascard. *The electromagnetic properties of Cu-substituted garnets with low sintering temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 27 (8-9), 2007.
- [GEL60] S. Geller. *Magnetic interactions and distribution of ions in the garnets*. Journal of Applied Physics, 31(5), 1960.
- [GEL62] S. Geller, H. J. Williams, R. C. Sherwood et G. P. Espinosa. *Substitutions of divalent manganese, iron and nickel in yttrium iron garnet*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23 (11), pages 1525–1540, 1962.
- [GEL63] S. Geller, H. J. Williams, G. P. Espinosa, R. C. Sherwood et M. A. Gilleo. *Reduction of the preparation temperature of polycrystalline garnets by bismuth substitution*. Appl Phys Lett, 3, page 21, 1963.
- [GEL64a] S. Geller, H. J. Williams, R. C. Sherwood et G. P. Espinosa. *Bismuth substitution in yttrium iron aluminium garnets*. Journal of Applied Physics, 35 (6), 1964.
- [GEL64b] S. Geller, G. P. Espinosa, H. J. Williams, R. C. Sherwood et E. A. Nesbitt. *Ferrimagnetic garnets containing pentavalent vanadium*. Journal of Applied Physics, 35, page 570, 1964.

- [GEL64c] S. Geller, H. J. Williams, G. P. Espinosa et R. C. Sherwood. *Importance of intrasublattice magnetic interactions and of substitutional ion type in the behavior of substituted yttrium iron garnets*. The Bell System Technical Journal, 2, 1964.
- [GEL66] S. Geller. *Magnetic behavior of substituted ferrimagnetic garnets*. Journal of Applied Physics, 37, page 1408, 1966.
- [GIL58a] M. A. Gilleo et S. Geller. *Magnetic and crystallographic properties of substituted yttrium-iron garnet, $3Y_2O_{3,x}M_2O_{3,(5-x)}Fe_2O_3$* . hys. Rev., 110, page 73, 1958.
- [GIL58b] M. A. Gilleo. *Superexchange interaction energy for $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ linkages*. Phys. Rev., 109, page 777, 1958.
- [GIL60] M. A. Gilleo. *Superexchange interaction in ferrimagnetic garnets and spinels which contain randomly incomplete linkages*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 13, 1960.
- [GIL80] M. A. Gilleo. *Ferromagnetic insulators : garnets*. Wohlfarth, ferromagnetic material edition, volume 2, chapter 1, 1980
- [GUE80] M. Guerout, W. Simonet et J.-C. Mage. *Measurement of magnetic losses in resonant metallised ferrites*. IEEE Transactions on Magnetics, 16 (5), page 675, 1980.
- [HAN71] P. Hansen. *Contribution of some 4d and 5d transition-metal ions on octahedral site's to the anisotropy of ferrites and garnets*. Physical review B, 3, 1971.
- [HAR12] V. G. Harris. *Modern microwave ferrites*. IEEE Transactions on magnetics, 48, 3, pages 1075–1100, 2012.
- [HAR62] G. R. Harrison et L. R. Hodges Jr. *Temperature stable microwave hybrid garnets*. Journal of Applied Physics, 33, page 1375, 1962.
- [HAS53] J. M. Hastings et L. M. Corliss. *Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite*. Rev. Mod. Phys., 25, pages 114–119, 1953.
- [HAU02] J.-M. Hausonne. *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. 2002.
- [HEN72] L.L. Hench et D.B. Dove. *Physics of Electronic Ceramics Part B*. 1970.
- [HER70] A. Hermosin Bono. *Contribution à l'étude de la mesure des caractéristiques diélectriques à 9 GHz*. Thèse de doctorat de la Faculté des sciences d'Orsay, 1970.
- [HOD66] L. R. Hodges Jr, G. P. Rodrigue, G. R. Harrison et A. D. Sanders. *Magnetic and microwaves properties of calcium vanadium-substituted garnets*. Journal of Applied Physics, 37 (3), 1966.
- [HOE02] U. Hoeppe. *Smart measurements setup for spin-wave linewidth δh_k* . IEEE Transactions on Magnetics, 38 (5), pages 3126–3128, 2002.
- [HUA12] Y. -Y. Huang, J. Yang, T. Qiu, J. -Q. Wanga et Y. -L. Jin. *Effects of Zr-substitution on microstructure and properties of YCaV-IG ferrites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012.
- [ING74] R. Inglebert et J. Nicolas. *Relaxation of rare earth and cobalt ions in polycrystalline yttrium iron garnet*. IEEE Transactions on Magnetics, 10 (3), 1974.

- [KAE77] R.E. Kaelberer et C.E. Patton. *Temperature dependence of the effective linewidth in porous and fine grain polycrystalline yttrium iron garnet*. IEEE Transactions on Magnetics, 13 (5), 1977.
- [KIT72] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod edition, 1972.
- [KRA34] H. A. Kramers. *L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique*. Physica, 1, pages 182–192, 1934.
- [KRI69] R. Krishnan. *Ferrimagnetic Resonance in Cu^{2+} -Doped YIG*. Journal of Applied Physics, 40 (1557), 1969.
- [LEB07] R. Lebourgeois, L. Pinier et M. Paté. *Matériau ferrite à faibles pertes en hyperfréquence et procédé de fabrication*. EP1829061A1, 2007.
- [LEB13] R. Lebourgeois et G. Cibien. *Ferrite grenat d'yttrium-fer, composant hyperfréquences l'incluant et leurs procédés de fabrication*. EP2622613A1, 2013.
- [LEB14] R. Lebourgeois. *Ferrite faibles pertes pour applications fréquentielles*. Techniques de l'Ingénieur, 2014.
- [LEB17a] R. Lebourgeois et L. Qassym. *Matériau ferrite de type grenat à très faible aimantation à saturation et composant comprenant ledit matériau à très faible aimantation à saturation*. Brevet WO2017089575, 2017.
- [LEB17b] R. Lebourgeois et L. Qassym. *Matériau ferrite à haute permittivité*. Brevet en cours de publication, 2017.
- [LEG14] E. Le Guen. *Elaboration et réalisation de matériaux magnétodiélectriques pour la miniaturisation d'antennes en bande UHF*. Thèse de l'Université de Rennes 1, 2014.
- [MAC72] Y. Machida, H. Saji, T. Yamadaya et M. Asanuma. *Magnetic properties and resonance linewidths of Zr-and Ti-sub Ca-V garnets*. IEEE Transactions on Magnetics, 1972.
- [MON90] T. Monédière. *Caractérisation fréquentielle des pertes magnétiques hors gyrorésonance (ΔH_{eff})*. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 1990.
- [NEE48] L. Néel. *Propriétés magnétiques des ferrites. ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*. Ann. Phys., 1948.
- [NIC74] J. Nicolas. *Les ferrites pour hyperfréquences*. Revue de physique appliquée, 1974.
- [NIC80] J. Nicolas. *Microwave ferrites*. Wohlfarth, ferromagnetic material edition, volume 2, chapter 4, 1980
- [NOR06] NF EN 60556. *Matériaux gyromagnétiques destinés à des applications hyperfréquences – Méthodes de mesures des propriétés*. 2006.
- [NOV71] G. A. Novak et G. V. Gibbs. *The crystal chemistry of the silicate garnets*. American Mineralogist, 59, page 791, 1971.
- [OZG09] Ü. Özgür, Y. Alivov et H. Morkoç. *Microwave ferrites, part 1 : fundamental properties*. J Mater Sci : Mater Electron, 20, pages 789—834, 2009.
- [PAL66] A. E. Paladino, J. S. Waugh, J. J. Green et A. E. Booth. *Fine-grain nickel ferrite for microwave applications at high peak-power levels*. Journal of Applied Physics, 37, page 3371, 1966.

- [PAS85] H. Pascard. *Equivalence of ion-size effect and hydrostatic-pressure effect on exchange coupling in spinels and garnets*. Physical Review B, 31 (2925), 1985.
- [PAS96] H. Pascard. *Matériaux ferrimagnétiques*. Cours de l'école Polytechnique, 1996.
- [PAT70] C. E. Patton. *Effect of grain size on the microwave properties of polycrystalline yttrium iron garnet*. Journal of Applied Physics, 41, page 1637, 1970.
- [PAU58a] R. Pauthenet. *Spontaneous magnetization of some garnet ferrites and the aluminum substituted garnet ferrites*. Journal of Applied Physics, 29 (3), page 253, 1958.
- [PAU58b] R. Pauthenet. *Les propriétés magnétiques des ferrites d'yttrium et de terres rares de formule $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$* . Ann. Phys., 13, 3, pages 424–462, 1958.
- [PIN06] L. Pinier. *Nouveau grenats ferrimagnétiques à basse température de frottement pour applications micro-ondes*. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2006.
- [PRA14] K. Praveena et S. Srinath. *Effect of Gd^{3+} on dielectric and magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$* . J. of Magnetism and Magnetic Materials, page 349, 2014.
- [PRI57] E. Prince. *Neutrons diffraction measurements on yttrium iron and yttrium aluminum garnet*. Acta Crystallogr, 10, pages 787–788, 1957.
- [QAS17] L. Qassym, G. Cibien, R. Lebourgeois, G. Martin et D. Colson. *New ferrimagnetic Garnets for LTCC-Technology Circulators*. Journal of Microelectronics and Electronic Packaging, 14 (2), pages 51–55, 2017.
- [ROB49] S. Roberts. *Dielectric Constants and Polarizabilities of Ions in Simple Crystals and Barium Titanate*. Physical Review, 76, 1215, 1949
- [ROT81] R. S. Roth, T. Negas et L. P. Cook. *Phase diagrams for ceramists*. The American Ceramic Society, page 85, graphe 5115, 1981.
- [SCH09] P. Schuh, R. Rieger, A. Fleckenstein, M. Oppermann, B. Adelsteck, H. Müssig et H. Brugger. *T/R-Module technologies today and possible evolutions*. Radar Conference - Surveillance for a Safer World, 2009.
- [SHA93] R.D. Shannon. *Dielectric Polarizabilities of ions in oxides and fluorides* Journal of Applied Physics, 73, 1993.
- [SHI75] T. Shinohara, S. Takeda, Y. Matsumoto et Y. Noro. *Magnetic properties of polycrystalline gadolinium calcium vanadium and indium substituted yig*. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 11, 6, pages 1676–1679, 1975.
- [SIA11] Y.J. Siao, X. Qi, C.R. Lin et J.C.A. Huang. *Dielectric relaxation and magnetic behavior of bismuth-substituted yttrium iron garnet* Journal of Applied Physics, 109, 2011.
- [SMI59] J. Smit et H.P.J. Wijn. *Ferrites*. Philips Technical Library, 1959.
- [SNO36] J. L. Snoeck. *Magnetic and electrical properties of the binary system $MoFe_2O_3$* . Physica, 3, page 463, 1936.
- [SNO46] J. L. Snoeck. *Non-metallic magnetic material for high frequencies*. Philips Tech. Rev, 8, page 353, 1946.

- [SON98] Y. Y. Song, S. C. Yu, W. T. Kim, J. R. Park et T. H. Kim. *The effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and magnetic properties of yig*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 177, 1998.
- [SUH57] H. Suhl. *The theory of magnetic resonance at high signal powers*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1 (4), 1957.
- [WAR84] D. Warin, J-C. Mage et W. Simonnet. *Ferrimagnetic Relaxations in YIG versus Frequency and Temperature*. IEEE Transactions on Magnetics, 20, 1216, 1984.
- [WIN72] G. Winkler, P. Hansen et P. Holst. *Variation of the magnetic material parameters and lattice constants of polycrystalline yttrium iron garnet by incorporation of nonmagnetic ions*. Phillips Res Repts, 27, pages 151–171, 1972.
- [ZAH09] O. Zahwe. *Conception et Réalisation d'un Circulateur Coplanaire à Couche Magnétique de YIG en Bande X pour des Applications en télécommunication*. Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2009.
- [ZHA04] H. Zhao, J. Zhou, Y. Bai, Z. Gui et L. Li. *Effect of Bi-substitution on the dielectric properties of polycrystalline yttrium iron garnet*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 28 (2-3), pages 208–213, 2004.
- [ZHA07] H. Zhao, J. Zhou, B. Li, Z. Gui et L. Li. *Microstructure and densification mechanism of low temperature sintering bi-substituted yttrium iron garnet*. Journal of Electroceramics, 21, pages 802–804, 2007.

Annexe A

Fiche technique du diélectrique VLF220



MRA Laboratories, Inc.

TECHNICAL DATA SHEET

“K”-22 COG dielectric

“VLF-220Aq3”

VLF-220Aq3 is an environmentally friendly very low fire COG dielectric formulated from high purity sub-micron titanate compounds. It contains no lead, cadmium or bismuth. VLF-220Aq3 is compatible with up to 95% Ag / 5% Pd electrode systems and features the highest Q of commercially available COG dielectrics.

Key Features

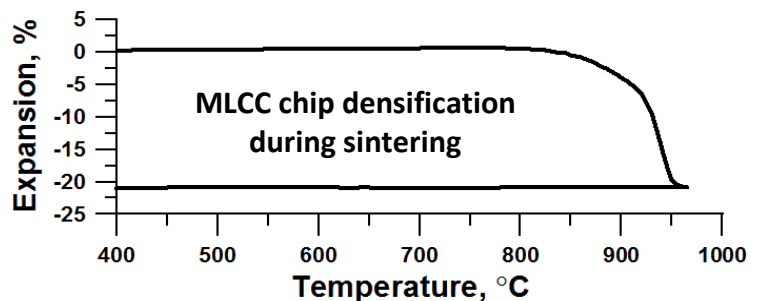
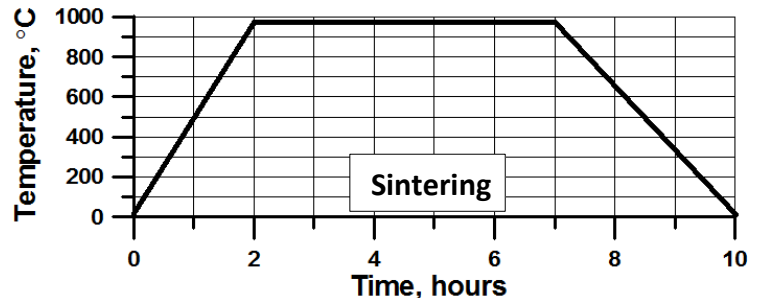
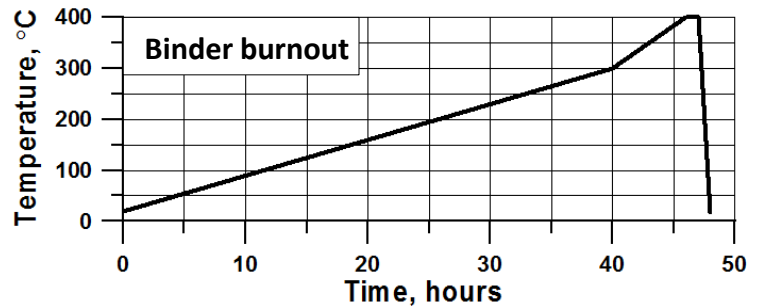
- ❖ Environmentally friendly (RoHS compliant)
- ❖ Compatible with up to 95% Ag / 5% Pd electrode systems
- ❖ Aqueous compatible
- ❖ Highest Q of commercial COG materials ($Q \cdot f$ greater than 25,000 @ 10.5 GHz on ceramic only)
- ❖ Excellent lot to lot uniformity

Typical powder properties

- Powder density, g/cm³ **≥ 4.10**
- Surface area, m²/g **4.10 ± 0.60**
- Particle size, μm
 - D₉₀ **≤ 1.50**
 - D₅₀ **0.575 ± 0.125**
 - D₁₀ **0.375 ± 0.125**
- LOI (650°C, 6 hours), % **≤ 1.00**

Sintering conditions

- Binder burnout up to 400°C in air
- Sintering 950 – 975°C/5 hours in air
- Heating rate 10°C/min
- Open Al₂O₃ setter or crucible
- Fired density ≥ 4.00 g/cm³



MRA - committed to excellence in multi-layer ceramic device technology.

ISO 9001:2008

BUREAU VERITAS
Certification



Annexe B

Fiches techniques des encres de sérigraphie pour métallisations



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625, U.S.A

T: 610-272-8000
F: 610-272-6759

www.electroscience.com

GOLD CONDUCTOR

802

Conductor for Low Temperature Co-fired Ceramic Tapes

ESL 802 is a gold conductor paste specially developed for use with ESL low temperature co-fired ceramic tapes (LTCC). This material is designed as a via-fill metallization.

PASTE DATA

RHEOLOGY:	Thixotropic, screen-printable paste
VISCOSITY: (Brookfield RVT, ABZ spindle, 10 rpm, 25.5 ± 0.5 °C)	275 ± 25 Pa.s
SOLIDS CONTENT:	87.5 ± 1.5 %
SHELF LIFE: (at 25 °C)	6 months

PROCESSING

SCREEN MESH/EMULSION:	325 / 25 ± 12 µm
LEVELING TIME: (at 25°C)	5 - 10 min
DRYING TIME: (at 80°C)	10 -15 min
FIRING TEMPERATURE:	Co-fired with LTCC
RATE OF ASCENT/DESCENT:	60°C - 100°C/minute
SUBSTRATE FOR CALIBRATION:	ESL 41010
THINNER:	ESL 401

ESL Europe (KOP) 802 0904-New

ESL Affiliates

ESL Europe (Agmet Ltd) • 8 Commercial Road • Reading • Berkshire • England • RG2 0QZ • Tel: +44 (0) 118 918 2400 • Fax: +44 (0) 118 986 7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

ESL Nippon • Sukegawa Bldg. • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: +81-3-3864-8521 • Fax: +81-3-3864-9270 • Sales@ESL-Nippon.co.jp

ESL China • Room #1707, Tower A, City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 • Tel: +86-21-6237-0336 and 0337 • Fax: +86-21-6237-0338
ESLChina@eslshanghai.net

See Caution and Disclaimer on other side.

TYPICAL PROPERTIES

FIRED THICKNESS:

(measured on a 2 mm x 2 mm pad)

15 - 25 μm

RESISTIVITY:

(measured on a 100 mm x 0.25 mm conductor track)

$\leq 30 \text{ m}\Omega/\text{square}$

NOTES: All data was collected using ESL 41010 or similar tape, co-fired at 850°C.

ESL Europe (KOP) 802 0904-New

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapours emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. ElectroScience assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential, arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make his own tests to determine the suitability thereof for his particular use, before using it. User assumes all risk and liability whatsoever in connection with his intended use. ElectroScience's only obligation shall be to replace such quantity of the product proved defective.



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625, U.S.A

T: 610-272-8000
F: 610-272-6759

www.electroscience.com

CERMET SILVER CONDUCTOR

903-A

Lead-Free Conductor for Use with Ceramic Tape

ESL 903-A is a silver conductor designed for use as top-layer or inner-layer metallization for use with co-fired ceramic tape.

PASTE DATA

RHEOLOGY:	Thixotropic, screen printable paste
VISCOSITY: (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)	200±50 Pa·s
BONDING MECHANISM:	Fritless
SHELF LIFE: (at 25°C)	6 months

PROCESSING

SCREEN MESH/EMULSION:	325/25 µm
LEVELING TIME: (25°C)	5-10 minutes
DRYING: (at 80°C)	10-15 minutes
FIRING:	850°C
SUBSTRATE OF CALIBRATION:	ESL 41010
THINNER:	ESL 401

TYPICAL PROPERTIES

FIRED THICKNESS:	15-25 µm
RESISTIVITY: (when normalized @ 20 µm & co-fired with ESL 41010 tape)	≤ 2 mΩ/sq.

ESL Europe (KOP) 903-A 0403-New

ESL Affiliates

ESL Europe (Agmet Ltd) • 8 Commercial Road • Reading • Berkshire • England • RG2 0QZ • Tel: +44 (0) 118 918 2400 • Fax: +44 (0) 118 986 7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

ESL Nippon • Sukegawa Bldg. • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: +81-3-3864-8521 • Fax: +81-3-3864-9270 • Sales@ESL-Nippon.co.jp

ESL China • Room #1707, Tower A, City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 • Tel: +86-21-6237-0336 and 0337 • Fax: +86-21-6237-0338
ESLChina@eslshanghai.net

See Caution and Disclaimer on other side.



Gold Conductor Composition 5744

Thick Film Composition Preliminary Data Sheet

All values reported here are results of experiments in our laboratories intended to illustrate product performance potential with a given experimental design. They are not intended to represent the product's specifications, details of which are available upon demand.

Product Description

5744 is a cadmium free gold conductor. It has been specifically developed for automatic wire bonding with both Al and Au wires.

5744 is used for bonding pads on alumina and on 5704 dielectric, and as such, can be employed in single layer and crossover Pd-Ag circuits as well as in simple multilayer circuits using silver bearing conductors.

Key Features :

- Cadmium free gold conductor
- Wide bonding window
- Suitable for manual and automatic gold and aluminum wire bonding
- High wire pull strengths after storage at 150°C for 1,000 hours using Au and Al wires.

Design Notes

Properties are based on tests on 96% alumina substrates.

In crossover and simple multilayer circuits using silver bearing conductors, 5744 is compatible with many materials, however, when mixing conductor of different metallurgy (including Pd-Ag and Ag with Au), caution should be exercised. Consult your DuPont representative for recommendations on design and processing.

Composition Properties

Viscosity [Pa.s]	90 - 150
Brookfield HBT, Utility cup & spindle (SC4-14/6R), 50 rpm, 25°C ± 0.2°C	
Coverage[cm²/g]	60 - 65
(based on an average fired thickness of 8µm)	
Thinner	7697

Processing Conditions

Printing	325 stainless steel screen with a 12µm emulsion build up.
Drying	Allow prints to level for 10 -15 minutes at room temperature, then dry for 10-15 minutes at 150°C
Firing	850°C peak held for 10 minutes on 30 or 60 minute cycle in an air atmosphere

Typical Fired Properties¹

Line Resolution	≤175µm lines	≥175µm spaces
Fired Thickness [µm]	7 - 9	
Resistivity [mΩ/□]	≤6.5	
(@ 8µm fired thickness)		
Ultrasonic aluminum wire bonding²	37µm wire (g)	
Initial pull strength	≥17	
Thermosonic gold wire bonding²	25µm wire(g)	
Initial pull strength	9	

¹ Typical properties are based on laboratory data using recommended processing procedures

² All wire breaks. No bond lifts, on alumina and on 5704

Bonding Conditions:

-K&S 1423 Ultrasonic Wedge Bonder, 37µm Al wire (1% silicon)

-K&S 1419 Automatic Gold Wire Bonder, 25µm Au AW7 wire.

Compatibility

Whilst DuPont has tested this composition with the recommended processing conditions, it is impossible or

impractical to cover every combination of materials, customer processing conditions and circuit layouts.

It is therefore essential that

customers thoroughly evaluate the material in their specific situations in order to completely satisfy themselves with the overall quality and suitability of the composition for its intended application(s).

Recommended Processing Procedure

Storage

Containers may be stored in a clean, stable environment at room temperature (< 25°C), with their lids tightly sealed. Storage in freezers (temperature < 0°C) is NOT recommended as this could cause irreversible changes in the material.

For guidance regarding storage of material, please consult DuPont Technical Note EUT 7.2 "Shelf Life Policy".

Shelf life

This composition has a shelf life of 6 months from date of shipment for factory-sealed (unopened) containers, stored under room-temperature conditions.

Substrates

Substrates of different compositions and from various manufacturers may result in variations in performance properties.

Thinner

This composition is optimized for screen printing, thinning is not normally required.

Use the DuPont recommended thinner for slight adjustments to

viscosity or to replace evaporation losses. The use of too much thinner or the use of a non recommended thinner may affect the rheological behaviour of the material and its printing characteristics. Refer to table - "Composition Properties"

Printing

The composition should be thoroughly mixed before use. This is best achieved by slow, gently, hand stirring with a clean burr-free spatula (flexible plastic or stainless steel) for 1-2 minutes. Care must be taken to avoid air entrapment.

Printing should be performed in a clean and well ventilated area. Additional information on requirements for printing areas is contained in DuPont Technical Guide EUT 7.3 "Processing - Screen Printing Rooms", available on request.

Note: optimum printing characteristics are generally achieved in the room temperature range of 20°C-23°C. It is therefore important that the material, in its container, is at this temperature prior to commencement of printing.

Class 10,000 printing area is recommended for building complex hybrids and multilayer circuits, otherwise severe yield losses could occur. Refer to table - "Processing Conditions"

Drying

Allow prints to level at room temperature, then dry in a well

ventilated oven or conveyor dryer. Refer to table - "Processing Conditions"

Firing

Fire in a well ventilated belt, conveyor furnace, or static furnace. Air flows and extraction rates should be optimized to ensure that oxidizing conditions exist within the muffle, and that no exhaust gases enter the room. Full information on requirements for firing is contained in DuPont Technical Guide EUT 7.4 "Process Guide - Firing". Refer to table - "Processing Conditions"

General

Performance will depend to a large degree on care exercised in screen printing. Scrupulous care should be taken to keep the composition, printing screens and other tools free of metal contamination. Dust, lint and other particulate matter may also contribute to poor yields.

Health/Safety considerations


DuPont thick film compositions are intended for use in an industrial environment by trained personnel. All appropriate health / safety regulations regarding storage, handling and processing of such materials should be complied with. For information on health / safety regulations please refer to the specific product MSDS and to the DuPont Safety Guide EUT 7.1 "Practical Safe Handling of Thick Film Compositions".

This information corresponds to our current knowledge on the subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experimentation. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experience become available. Since we cannot anticipate all variations in actual end-use conditions, DuPont makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right. **Caution: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement" H-50102.**

Technical Data Sheet

Conductive Materials for Components 61300029 Solderable Ag Paste

Application

61300029 is a solderable and versatile paste, which can be used to metallize a variety of electro ceramics such as VDR and NTC as well as capacitor dielectrics. This paste is formulated and processed to be RoHS compliant .

Typical Formulation Properties

Viscosity: 17-23 Pa·s at 25°C, when measured using a plate/cone viscometer at a shear rate of D= 100/s

Solids: 81.0 ± 0.5 %

Ag-Content: 78.7 ± 0.5%

Storage and Shelf Life: This product should be stored in tightly sealed containers at 10 - 25°C, in a dry place away from direct sunlight. The shelf life of a factory sealed container is a minimum 6 months from date of shipment when properly stored.

Typical Processing Recommendations

Thinning: This paste is formulated at the appropriate viscosity for the intended application; 68100063 may be used to replace solvent loss.

Printing: Depending on the required print thickness, customer should choose between typical screens, such as 200-325 mesh.

Drying: 10 minutes at 150°C with forced air flow and exhaust.

Firing: Optimum results are obtained by firing at a peak temperature of 600-700°C for 8-10 minutes with a total cycle time of 45 to 60 min minutes.

 As defined by RoHS Directive 2011/65/EU

Limitation of Warranty and Liability

Ferro believes that the information contained in this document is accurate at the time of its publication. Ferro makes no warranty with respect to the information contained in this document. The information in this document is not a product specification, either in whole or in part. Your use of the information contained in this document and your purchase and use of this Ferro product are at your sole discretion. Downstream users are responsible for determination of the suitability of this product and for testing in specific applications. Nothing in this document shall be construed as a license for use that infringes upon any property rights of any third party. Please refer to the Safety Data Sheet (SDS) for safe use, handling and disposal information. All sales by Ferro to you are subject to Ferro's Terms and Conditions of Sale, as amended from time to time and available at www.ferro.com. In the event this document conflicts with Ferro's Terms and Conditions of Sale, Ferro's Terms and Conditions of Sale shall control.

Table des figures

0-1	Photo d'un module T/R en bande X	13
1-1	Fréquences d'utilisation des différents ferrites doux	19
1-2	Application en fréquence [HAR12]	20
1-3	Schéma simplifié d'un module T/R	20
1-4	Schéma de fonctionnement d'un circulateur	21
1-5	Schéma de fonctionnement d'un isolateur	21
1-6	Schéma détaillé d'un circulateur triplaque	22
1-7	Les différentes technologies de circulateurs	23
1-8	Circulateur en guide d'onde	23
1-9	Circulateur en technologie triplaque	24
1-10	Circulateur en technologie microstrip	24
1-11	Caractéristiques de circulateurs et isolateurs en guide d'onde commerciaux	25
1-12	Caractéristiques de circulateurs et isolateurs microstrip commerciaux	26
1-13	Maille de grenat d'yttrium-fer et sites cristallographiques particuliers	27
1-14	Evolution de l'occupation du site tétraédrique par les ions aluminium en fonction du taux d'aluminium	30
1-15	Variation du paramètre de maille en fonction du taux de substitution en Gd^{3+}	31
1-16	Variation du paramètre de maille des grenats $[TR]_3Fe_5O_{12}$ en fonction du rayon ionique de la terre rare	31
1-17	Les différents types de magnétisme A : ferromagnétisme - B : antiferromagnétisme - C : ferrimagnétisme	32
1-18	Configuration électronique de l'ion Fe^{3+}	33
1-19	Configurations électroniques des ions Fe^{3+} et Y^{3+}	34
1-20	Représentation des sites d'occupation de Fe^{3+}	34
1-21	Configuration électronique de l'ion V^{5+} et effet sur l'aimantation de sa substitution au Fe^{3+} dans les sites tétraédriques	35
1-22	Configuration électronique de l'ion Zr^{4+} et effet sur l'aimantation de sa substitution au Fe^{3+} dans les sites octaédriques	35
1-23	Profil de variation de la température de Curie et de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'aluminium [NIC80]	35

1-24	Configuration électronique de l'ion Gd^{3+}	36
1-25	Aimantation d'un matériau ferrimagnétique en fonction de la température	37
1-26	Variation de l'aimantation à saturation de grenat de terre rare en fonction de la température [PAU58b]	38
1-27	Variation de l'anisotropie magnétocristalline en fonction du taux d'indium [WIN72]	39
1-28	Cycle d'hystérésis et mécanismes d'aimantation	40
1-29	Cycles d'hystérésis de : matériaux doux (à gauche) et matériaux durs (à droite)	40
1-30	Profils de variation en fonction de la fréquence des parties réelles et imaginaires de la perméabilité [LEB14]	41
1-31	Phénomène de gyrotropie	43
1-32	Variations des parties réelles et imaginaires de la perméabilité : en fonction du champ (à gauche) et de la fréquence (à droite)	45
1-33	Fonctionnement champ fort/champ faible	46
1-34	Champ critique en fonction du champ statique en hyperfréquence	49
2-1	Etapes de synthèse des ferrites de type grenat	53
2-2	Schéma de fonctionnement du broyage en jarre	55
2-3	Schéma de fonctionnement d'un attritor	55
2-4	Cycle thermique utilisé pour le chamottage	56
2-5	Cycle thermique utilisé pour le frittage	58
2-6	Evolution de la microstructure au cours du frittage	59
2-7	Schéma de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage	63
2-8	Schéma de fonctionnement du diffractomètre à rayons X	64
2-9	Schéma de montage de la mesure de l'aimantation à saturation	65
2-10	Montage pour la mesure de ΔH_{eff}	67
2-11	Extrapolation linéaire pour ΔH_{eff}	68
2-12	Montage pour la mesure de ΔH grâce à un pont réflectomètre	70
2-13	Montage pour la mesure de ΔH	70
2-14	Montage pour la mesure de ΔH_k	71
2-15	Montage pour la mesure de la permittivité	73
3-1	Différents éléments d'un assemblage pour un circulateur microstrip	77
3-2	Diffractogrammes des compositions $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$	82
3-3	Profil de retrait à 950 °C en fonction du taux de vanadium	83
3-4	Profil de retrait à 950 °C des matériaux substitués bismuth-cuivre avec ajout d'oxyde de vanadium fondant ou dans la maille	85
3-5	Image MEB des échantillons substitués bismuth, cuivre et vanadium	85
3-6	Image MEB des microstructures des grenats substitué bismuth, cuivre et vanadium en fonction du taux de vanadium et de la température de frittage	87

3-7	Profil du retrait à 950 °C pour des mélanges de matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$	88
3-8	Diffractogramme du matériau $Y_{2,217}Cu_{0,05}Bi_{0,75}Fe_5O_{12}$ calcinées à 825 °C	91
3-9	Diffractogramme des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ calcinées à 825 °C avec $x = 0,75, 1, 1,25$ et $1,5$	92
3-10	Diffractogrammes des poudres $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ calcinées à 825 °C	93
3-11	Diffractogramme des poudres de $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$ calcinées à 825 °C	94
3-12	Profil de retrait à 950 °C en fonction du taux de bismuth	96
3-13	Profil de retrait à 950 °C d'un ferrite grenat substitué Bi-Cu-V et du diélectrique VLF220	97
3-14	Variation en fonction de la température de l'aimantation à saturation de YIG substitué par le gadolinium	100
3-15	Diffractogramme du matériau $Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_5O_{12}$ fritté à 950 °C	101
3-16	Diffractogrammes des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ fritté à 950 °C avec $x = 0,2, 0,4, 0,6$ et $0,8$	102
3-17	Effet du vanadium sur le retrait de matériaux substitués par le gadolinium	104
3-18	Diffractogramme du matériau $Y_{1,87}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,4}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ fritté à 950 °C ou calciné à 850 °C	105
3-19	Comparaison de matériaux substitué vanadium avec ou sans gadolinium	105
3-20	Image MEB des matériaux substitués bismuth, cuivre, gadolinium et vanadium	106
3-21	Configuration électronique de l'ion Al^{3+}	107
3-22	Variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux d'aluminium	107
3-23	Variation de la température de Curie en fonction du taux d'aluminium	108
3-24	Profil de retrait des ferrites substitués aluminium à 950 °C - Effet du vanadium	110
3-25	Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température du YIG substitué par Gd^{3+} et Al^{3+}	110
3-26	Variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux de zirconium [WIN72]	115
3-27	Variation de la largeur de raie ΔH en fonction du taux de zirconium [WIN72]	116
3-28	Diffractogramme des matériaux substitués par le zirconium après deux cha-mottages	117
3-29	Diffractogramme des matériaux $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_yFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ en fonction du taux de zirconium x	118
3-30	Profil de retrait à 950 °C des ferrites substitués par le zirconium en fonction de la température comparé au matériau $V_{0,03}$	118
4-1	Aimantation à saturation en fonction du taux de vanadium à deux températures	126
4-2	Détermination de ΔH	128

4-3	Pertes diélectriques du matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ en fonction de la température de frittage	133
4-4	Pertes diélectriques du matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ en fonction de la température de frittage	133
4-5	Pertes diélectriques des matériaux substitués par le vanadium frittés à 900 °C	134
4-6	Variation de la permittivité du matériau $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ en température	136
4-7	Permittivité des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ frittés à 950 °C	142
4-8	Permittivité des matériaux $Y_{1,467-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,5}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C	144
4-9	Permittivité des matériaux $Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C	145
4-10	Pertes diélectriques des mélanges de matériaux pour adaptation de la permittivité	147
4-11	Aimantation à saturation en fonction du taux de gadolinium	149
4-12	Variation des aimantations à saturation des matériaux substitués par le gadolinium en fonction de la température	150
4-13	Permittivité des matériaux substitués par le gadolinium	151
4-14	Aimantation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ entre 0 et 300 K	155
4-15	Aimantation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ entre 300 et 580 K	156
4-16	Pertes magnétiques sous champ du ferrite $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$	157
4-17	Pertes magnétiques sous champ du ferrite $Y_{1,697}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,6}Fe_{4,4}Al_{0,6}O_{12}$	157
4-18	Pertes magnétiques sous champ du ferrite $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12}$	158
4-19	Evolution de pertes diélectrique en fonction du champ statique	158
4-20	Variation de l'aimantation à saturation en fonction du taux de zirconium . .	160
4-21	Permittivité des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C	161
4-22	Variation de la permittivité en fonction de la température de frittage du composé $Y_{2,097}Cu_{0,05}Ca_{0,2}Bi_{0,67}Zr_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$	163
4-23	Variation de l'aimantation à saturation de mélanges des matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ frittés à 880 °C	166
5-1	Assemblage en massif	175
5-2	Profil de retrait des matériaux VFL220 et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$	176
5-3	Montage pour la mesure des paramètres S	177
5-4	Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham	178
5-5	Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham	179
5-6	Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc180	

5-7	Propriétés de circulateurs commerciaux [DOR17]	180
5-8	Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc	181
5-9	Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Cobham	182
5-10	Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc	182
5-11	Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Combham	183
5-12	Assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc	184
5-13	Paramètres S de l'assemblage VLF220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc	185
5-14	Analyse de la diffusion des ions Gd^{3+} et Al^{3+} en EDX	186
5-15	Profil de retrait des ferrites $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$	188
5-16	Coefficients d'expansion thermique des matériaux $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$	188
5-17	Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham	189
5-18	Paramètres S de l'assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Argent ESL / Design Cobham	190
5-19	Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc	191
5-20	Paramètres S de l'assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Argent ESL / Design Lab-Sticc	192
5-21	Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Cobham	193
5-22	Paramètres S de l'assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Cobham	194
5-23	Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc	195
5-24	Assemblage $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ - $Y_{2,197}Cu_{0,05}Ca_{0,1}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ - Or ESL / Design Lab-Sticc	196
5-25	Tests de différentes métallisation (or, argent-palladium, argent) sur des substrats de ferrite substitué par le vanadium	199
5-26	Diagramme de phase Ag_2O/V_2O_5	199
5-27	Analyse EDX d'un assemblage de bandes laminées et cofrittées à 880 °C	200
5-28	Détermination des paramètres S en température de l'assemblage VLH220 - $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ - Ag fritté à 950 °C	201
5-29	Schéma d'un assemblage triplaque	203

Liste des tableaux

1	Grandeurs caractéristiques du grenat d'yttrium fer	14
1.1	Sites préférentiels dans la maille grenat de certains ions et leurs rayons ioniques	29
1.2	Angles d'interaction entre les ions Fe^{3+} ou Y^{3+} à travers les ions O^{2-}	34
3.1	Propriétés magnétiques et diélectriques du YIG avec et sans substitutions cuivre (formule $\text{Y}_{3-x}\text{Cu}_{2x/3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). La température de frittage est de 1070 °C pour les YIG substitués et 1480 °C pour le YIG.	78
3.2	Propriétés du YIG substitué cuivre-bismuth de formule $\text{Y}_{3-x-y}\text{Bi}_y\text{Cu}_{2x/3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	80
3.3	Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{2,297-y}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_y\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$	81
3.4	Masses volumiques des matériaux substitués par le vanadium pour différentes températures de frittage	83
3.5	Masses volumiques des matériaux substitués V^{5+} frittés à 850 et 865 °C	83
3.6	Masses volumiques des grenats substitués bismuth-cuivre avec ajout de V_2O_5 fondant à différentes températures de frittage	84
3.7	Polarisabilité des ions composants le YIG	90
3.8	Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{2,967-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	91
3.9	Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{1,467-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_x\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$	94
3.10	Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{1,217-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_x\text{Bi}_{1,75}\text{Fe}_{4,95-y}\text{Zr}_y\text{V}_{0,05}\text{O}_{12}$	95
3.11	Masses volumiques des matériaux substitués Bi^{3+} et Ca^{2+}	95
3.12	Propriétés magnétiques de grenats de terres rares $\text{Y}_{3-\delta}\text{TR}_\delta\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	99
3.13	Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{2,297-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	101
3.14	Masses volumiques des matériaux $\text{Y}_{2,297-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	102
3.15	Masses volumiques des matériaux substitués Gd^{3+} avec ajout de vanadium dans la maille ou fondant	103
3.16	Nouveaux ferrite de formule : $\text{Y}_{2,297}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$	108
3.17	Masses volumiques des matériaux substitués Al^{3+}	109
3.18	Valeur d'aimantation à saturation et de température de Curie de YIG substitué Gd^{3+} et Al^{3+}	111
3.19	Compositions de ferrites de formule : $\text{Y}_{2,297-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$	112
3.20	Masses volumiques des matériaux $\text{Y}_{2,297-x}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,67}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$	112

3.21	Effet de l'ajout de vanadium dans la maille ou en fondant sur les masses volumiques des ferrites $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ substitués par les ions Al^{3+} et Gd^{3+} frittés à différentes températures	113
3.22	Effet de l'ajout d'oxyde de vanadium fondant sur les masses volumiques des ferrites $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ substitués par les ions Al^{3+} et Gd^{3+} frittés à différentes températures	114
3.23	Compositions de ferrites de formule : $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$. . .	116
3.24	Masses volumiques des matériaux substitués zirconium à différentes températures de frittage	119
3.25	Masses volumiques des matériaux substitués zirconium frittés à 975 °C . . .	120
4.1	Aimantations à saturation des matériaux $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_5O_{12}$ substitués vanadium pour différentes températures de frittage.	125
4.2	Pertes magnétiques ΔH_{eff} des matériaux substitués bismuth-cuivre-vanadium	127
4.3	Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$. .	128
4.4	Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$	129
4.5	Pertes magnétiques ΔH du matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ en fonction de la température de frittage.	130
4.6	Pertes magnétiques liées à la porosité du matériau $Y_{2,23}Cu_{0,05}Ca_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,95}V_{0,05}O_{12}$ en fonction de la température de frittage.	130
4.7	Comparaison des valeurs théoriques et mesurées des ΔH_k des deux références	131
4.8	Etude de la variation de ΔH_k en fonction de la taille de la bille mesurée . . .	132
4.9	Variation de la permittivité en fonction du taux de calcium et de vanadium .	135
4.10	Pertes diélectriques des matériaux substitués bismuth-cuivre-vanadium . . .	135
4.11	Pertes diélectriques et permittivité du matériau $Y_{2,297-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{0,67}Fe_{5-x}V_xO_{12}$	137
4.12	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$	138
4.13	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$	139
4.14	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{1,217-x}Cu_{0,05}Bi_{1,75}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$	139
4.15	Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$	140
4.16	Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$.	140
4.17	Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$	141
4.18	Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{1,467-x}Cu_{0,05}Bi_{1,5}Ca_xFe_{4,95-y}Zr_yV_{0,05}O_{12}$	141
4.19	Pertes diélectriques des matériaux $Y_{2,967-x}Cu_{0,05}Bi_xFe_5O_{12}$ frittés à 950 °C . .	143
4.20	Pertes diélectriques des ferrites $Y_{1,467-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,5}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C	143
4.21	Pertes diélectriques des matériaux $Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C	145

4.22	Permittivité et pertes diélectriques des matériaux $Y_{1,217-y}Cu_{0,05}Ca_yBi_{1,75}Fe_{4,95-x}Zr_xV_{0,05}O_{12}$ frittés à 950 °C à 9,2 GHz	146
4.23	147
4.24	Aimantation à saturation de matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ frittés à 950 °C	148
4.25	Aimantation à saturation de matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ frittés à 880 °C grâce à l'ajout d'oxyde de vanadium	149
4.26	Pertes magnétiques ΔH des matériaux substitués par le gadolinium	150
4.27	Pertes diélectriques à 50 MHz des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_5O_{12}$ frittés à 880 °C grâce à l'ajout d'oxyde de vanadium	152
4.28	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,8}Al_{0,2}O_{12}$ et $Y_{2,297}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Fe_{4,6}Al_{0,4}O_{12}$ frittés à 950 °C	152
4.29	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ frittés à 950 °C	153
4.30	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ frittés à 950 °C mesurés au SQUID	154
4.31	Aimantation à saturation des poudres de $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ chamottées à deux températures	159
4.32	Aimantation à saturation des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C	160
4.33	Variations calculées de la permittivité des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$	162
4.34	Masse volumique du matériau $Y_{2,097}Cu_{0,05}Ca_{0,2}Bi_{0,67}Zr_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$ à différentes températures de frittage	162
4.35	Permittivité et pertes diélectriques des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C à 9,2 GHz	163
4.36	Pertes magnétiques ΔH_{eff} des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C	164
4.37	Pertes magnétiques ΔH des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C	165
4.38	Pertes magnétiques liées à la porosité des matériaux $Y_{2,297-x}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Ca_xFe_{5-y}Zr_yO_{12}$ frittés à 975 °C	165
4.39	Aimantation à saturation de mélanges des matériaux $Y_{2,27}Cu_{0,05}Ca_{0,01}Bi_{0,67}Fe_{4,97}V_{0,03}O_{12}$ et $Y_{1,497}Cu_{0,05}Bi_{0,67}Gd_{0,8}Fe_{4,2}Al_{0,8}O_{12} + V_2O_5$ frittés à 880 °C	166
5.1	Sélection des matériaux pour la réalisation de circulateurs fonctionnant en bandes X et S	174
5.2	Coefficient d'expansion thermique des matériaux sélectionnés pour la réalisation de circulateurs fonctionnant en bande X	176

5.3 Test en cavité des encres de sérigraphie 198

Titre : Etude et mise au point de ferrites de structure grenat à basse température de frittage pour intégration dans les circulateurs hyperfréquences

Mots clés : Ferrite, Low Temperature Cofired Ceramics, Grenat d'Yttrium Fer

Résumé : Les systèmes embarqués dans les avions comme dans les véhicules spatiaux doivent impérativement se conformer aux impératifs de masse et de volume mais aussi de coût. Les modules actifs pour antenne à balayage électronique constituent, dans ce cadre, un enjeu stratégique majeur en termes de masse, de volume et de fiabilité. Dans une antenne à balayage électronique actuelle, on peut trouver jusqu'à 1000 modules, chacun étant équipé d'un circulateur-isolateur afin de garantir ses performances.

La technologie des circulateurs et des isolateurs à ferrite reste la plus performante en termes d'isolation et de pertes d'insertion. Elle est de plus totalement passive et ne demande aucune énergie extérieure pour son fonctionnement. Elle reste néanmoins coûteuse car la fabrication industrielle de ces dispositifs consiste à assembler mécaniquement de nombreuses pièces usinées précisément : céramiques magnétiques et diélectriques, aimants, conducteurs en cuivre et pièces en métal magnétique doux. De plus, le niveau d'intégration recherché nécessite de réduire les dimensions sans augmenter les pertes pour des niveaux de puissance qui peuvent être importants.

S'inspirant des composants céramiques multicouches (condensateurs et inductances) ainsi que de la technologie LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics), une nouvelle voie de fabrication de ces composants, en rupture avec les technologies d'assemblage traditionnelles est abordée dans

ses travaux de thèse. L'idée consiste à réaliser par cofrittage le cœur du composant qui est le plus délicat à ajuster et qui détermine le volume final.

Les ferrites qui constituent actuellement le cœur des circulateurs sont principalement des grenats ferrimagnétiques fabriqués par des techniques céramiques et frittés à haute température (> 1400 °C). Pour les rendre compatibles de la technologie LTCC, il est nécessaire de diminuer leur température de frittage. Les températures visées doivent être inférieures à 1000°C pour pouvoir cofritter avec des parties métalliques en or et si possible être proches de 900°C pour espérer cofritter avec de l'argent.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse était de mettre au point des grenats ferrimagnétiques pour des applications en hyperfréquences présentant des températures de frittage proche de 900°C. Ces ferrites ont alors été utilisés pour la réalisation de circulateurs hyperfréquences, composants indispensables dans les systèmes de Radars et de télécommunications. De plus, des études d'optimisation des propriétés magnétiques et diélectriques de ces ferrites ont aussi été réalisées pour adapter la ferrite aux conditions de fonctionnement (gamme de fréquence et niveau de puissance).

Title : Study and optimization of low sintering temperature ferrimagnetic garnet for integration in microwave circulators

Keywords : Circulator, Ferrite, Low Temperature Cofired Ceramics, Yttrium Iron Garnet

Abstract : Embedded systems in aircraft must comply with the requirements of mass, volume and cost. The active modules of electronic scanning antenna are, in this context, a strategic challenge in terms of mass, volume and reliability. Today, there are up to 1000 modules per antenna, each equipped with an circulator-isolator in order to guarantee its performances.

The technology of ferrite circulators and isolators remains the most efficient in terms of isolation and insertion losses. It is also fully passive as no external energy is required to work. However this technology is expensive due to complex mechanical assembling of the different materials: magnetic and dielectric ceramics, magnets, conductors made of copper and soft metallic material. The integration of such devices also requires the reduction of dimensions without increasing losses for power levels that can be high. Based on by multilayer ceramic components (capacitors and inductors) as well as Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) technology, a new way of manufacturing these components, is investigated in this PhD work.

The idea is to be able to cofire the heart of the component that is the most difficult to adjust and that also determines the final volume.

The ferrites which currently constitute the core of the circulators are ferrimagnetic garnets synthesized by using a conventional ceramic process and sintered at high temperature (> 1400 °C). To make them compatible with LTCC technology, it is essential to reduce their sintering temperature. The targeted temperatures must be less than 1000 °C in order to cofire with gold metal parts and, if possible, close to 900 °C for circulators with silver.

In this context, the objective of this PhD work was to develop a ferrimagnetic garnet for microwave applications with sintering temperatures close to 900 °C. This ferrite was then used for the preparation of microwave circulators which are essential components in radar and telecommunications systems. In addition, studies of optimization of the magnetic and dielectric properties have also been carried out to meet the operating requirements (frequency band and power level).

