



HAL
open science

Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence

Anthony Lucas

► **To cite this version:**

Anthony Lucas. Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence. Physique [physics]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2010. Français. NNT : . tel-00505792

HAL Id: tel-00505792

<https://theses.hal.science/tel-00505792>

Submitted on 26 Jul 2010

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.



ENSC-(n° d'ordre)



**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

ANTHONY LUCAS

**pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Domaine :
ELECTRONIQUE – ELECTROTECHNIQUE – AUTOMATIQUE

**Sujet de la thèse :
Etude et mise au point de transformateurs large bande
radiofréquence**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 26 avril 2010 devant le jury composé de :

JOUINI Nourredine	Professeur d'université, Université Paris 13	Président du jury
LEBEY Thierry	Directeur de recherche, Université de Toulouse	Rapporteur
QUEFFELEC Patrick	Professeur d'université, Université de Brest	Rapporteur
VALENZUELA Raul	Professeur d'université, Université de Mexico	Examineur
LABOURE Eric	Professeur d'université, Université Paris Sud	Co-encadrant
LEBOURGEOIS Richard	Ingénieur de recherche, Thales R&T	Co-encadrant
MAZALEYRAT Frédéric	Professeur d'université, ENS de Cachan	Directeur de thèse
REBERNAK William	Thales Communications	Invité

Laboratoire SATIE
(Systèmes et applications des technologies de l'information et de l'énergie)
ENS CACHAN/CNRS/UMR 8029
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre Thales Research & Technology, le laboratoire SATIE de l'ENS de Cachan et Thales Communications. Je tiens donc à remercier Mme Mai PHAM THI, responsable du laboratoire LNMM de TRT, Mr François COSTA responsable de l'équipe IPEM à Cachan et Mr William REBERNAK, responsable de l'équipe module et traitement radiofréquence de TCF, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes respectives.

Les résultats présentés dans ce mémoire n'auraient pu être obtenus sans les conseils et l'implication de Mr Richard LEBOURGEOIS, ingénieur de recherche à Thales R&T. Sa rigueur scientifique et sa grande connaissance du domaine ont été d'une aide précieuse. De plus, son sens de l'humour et son goût pour les jeux de mots souvent incompréhensibles du commun des mortels ont permis de rendre ces trois années particulièrement agréables.

Je remercie Mr Frédéric MAZALEYRAT qui a encadré ce travail de thèse. Ses conseils ont toujours été d'une grande utilité. Sa disponibilité et sa bonne humeur ont également contribué au bon déroulement de ces trois années.

Je souhaite également remercier Mr Eric LABOURE qui a co-encadré ce projet. Les explications qu'il m'a apporté dans le domaine de l'électronique ont permis d'éclaircir grandement cette partie du travail.

Je tiens à adresser mes remerciements à tous les membres du laboratoire nanocomposites et matériaux multifonctionnels de Thales R&T qui ont contribué à la bonne ambiance présente durant ces trois ans. Merci donc aux techniciens Annie MARX et Albert LORDEREAU ainsi qu'à Gérard CIBIEN l'homme multitâches. Merci également aux ingénieurs Elodie LEVEUGLE et Michel PATE ainsi qu'au camarade Daniel DUBREUIL qui m'a initié au joie de Vector Fields et qui m'a ouvert les yeux sur la nécessité de l'auto-cohérence des résultats.

Je souhaite également remercier le personnel de TRT et notamment Mr Yves GOURDEL, responsable de l'activité polissage, sans qui je n'aurais pu réaliser toutes les études microstructurales. Merci également à Mr Frédéric WYCZISK qui a réalisé les analyses EDS présentées dans ce mémoire.

Je remercie Mr Patrice RICHARD, ingénieur à Thales Communications, qui a réalisé les mesures de puissance large bande. Son implication a permis de créer le lien entre la recherche et l'application industrielle.

Je souhaite enfin remercier tous les intermittents de la recherche, thésards et stagiaires, qui ont grandement contribué à l'excellente ambiance générale. Trop nombreux pour être tous cités, je souhaite néanmoins saluer Romain COSTES, Mickael THIERCELIN, Thomas LEPETIT, Ezzedinne OUERGHEMI et Karima ALILAT. Je remercie également Romain VERDEAU et Antoine LAYE, deux stagiaires d'IUT ayant participé de manière proche à ces travaux de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	11
ETAT DE L'ART	15
CHAPITRE 1	31
PROPRIÉTÉS DES FERRITES SPINELLES Ni-Zn ET Ni-Zn-Cu	33
1. Composition chimique et structure cristallographique	34
2. Propriétés magnétiques	38
2.1. Structure magnétique	39
2.2. Aimantation à saturation	40
2.3. Anisotropie magnétique	44
3. Mécanismes d'aimantation	46
3.1. Domaines magnétiques	46
3.2. Cycle d'hystérésis	47
3.3. Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence	49
3.4. Mécanismes d'aimantation par déplacements des parois	50
3.5. Mécanismes d'aimantation par rotation des moments magnétiques	51
3.6. Perméabilité d'amplitude	54
3.7. Perméabilité initiale en fonction de la température	54
4. Pertes ferromagnétiques	56
4.1. Pertes quasi-statiques dites par hystérésis	57
4.2. Pertes par courants de Foucault	57
4.3. Pertes supplémentaires par résonance de parois	58
5. Propriétés diélectriques	58
5.1. Résistivité électrique	58
5.2. Permittivité diélectrique	59
RÉFÉRENCES	61
CHAPITRE 2	63
OPTIMISATION DU MATÉRIAU MAGNETIQUE MASSIF	63
1. INFLUENCE DE L'OXYDE DE FER	65
1.1. Comparaison entre les oxydes de fer "TPC" et "Temex Ceramics"	66
1.1.1. Oxydes précurseurs	66
1.1.2. Synthèse des compositions	67
1.1.3. Densification et perméabilité initiale statique	67
1.1.4. Pertes totales	69
1.2. Influence de la température de chamottage	70
1.2.1. Formation de la phase	70
1.2.2. Densification et perméabilité initiale statique	71
1.2.3. Pertes totales	73

1.3. Influence de la stœchiométrie en fer	73
1.3.1. Densification et perméabilité initiale statique.....	75
1.3.2 Pertes totales	76
1.4. Conclusion sur l'influence de l'oxyde de fer.....	77
2. INFLUENCE DU TAUX DE COBALT	79
2.1. Synthèse des matériaux.....	80
2.1.1. Compositions étudiées	80
2.1.2. Procédé de synthèse.....	80
2.2. Caractérisations physico-chimiques et magnétiques	82
2.2.1. Densification et microstructure	82
2.2.2. Propriétés magnétiques	83
2.2.3. Pertes totales	89
2.3. Conclusion sur l'influence du cobalt sur les pertes totales volumiques ...	95
3. INFLUENCE DU RAPPORT Ni / Zn.....	96
3.1. Compositions étudiées	97
3.2. Densification	98
3.3. Propriétés magnétiques.....	98
3.3.1. Propriétés magnétiques à température ambiante	98
3.3.2. Aimantation à saturation en fonction de la température	101
3.3.3. Perméabilité initiale statique en fonction de la température	101
3.4. Pertes totales	104
3.4.1. Pertes totales à température ambiante	104
3.4.2. Pertes totales en fonction de la température.....	105
3.5. Caractérisations large-bande	109
3.5.1. Préparation des échantillons	109
3.5.2. Matériaux étudiés.....	109
3.5.3. Mesures des pertes en puissance.....	110
3.5.4. Utilisation des ferrites TRT dans une maquette d'amplificateur large bande	112
3.6. Conclusion sur l'influence du rapport Ni / Zn	114
4. INFLUENCE DU TAUX DE CUIVRE.....	115
4.1. Compositions étudiées	116
4.2. Propriétés physico-chimiques	116
4.2.1. Formation de la phase ferrimagnétique.....	116
4.2.2. Densification.....	118
4.2.3. Etudes microstructurales.....	119
4.3. Propriétés magnétiques.....	121
4.3.1 Perméabilité initiale statique à température ambiante.....	121
4.3.2 Perméabilité initiale statique en fonction de la température	122
4.3.3 Pertes totales en fonction de la température.....	124
4.4. Conclusion sur l'influence du cuivre dans les ferrites Ni-Zn-Cu.....	127
5. PERMÉABILITÉ INITIALE DES FERRITES Ni-Zn-Cu-Co EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE	129
5.1. Perméabilité initiale complexe en fonction de la température	129
5.2. Comparaison avec les modèles de perméabilité	133

5.2.1. Mécanismes par déplacements de parois : Application du modèle de Globus aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co	133
5.2.2. Mécanismes par rotation de l'aimantation : Application du modèle de Snoek aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co	134
5.3. Modélisation de la perméabilité initiale complexe des ferrites Ni-Zn-Cu-Co	137
5.4. Conclusion sur l'évolution de la perméabilité initiale complexe.....	140
RÉFÉRENCES	141
CHAPITRE 3	143
COFRITTAGE DES FERRITES Ni-Zn-Cu-Co	143
1. ETUDE DE LA DIMINUTION DE LA TEMPÉRATURE DE FRITTAGE PAR AJOUT DE Bi₂O₃	145
1.1. Ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer TPC.....	146
1.1.1. Densification.....	146
1.1.2. Perméabilité initiale statique.....	148
1.1.3. Pertes totales	149
1.2. Ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics.....	151
1.2.1 Compositions étudiées.....	151
1.2.2. Masses volumiques et pertes totales	152
1.2.3. Pertes totales en fonction de la température.....	154
1.3. Conclusion sur l'ajout de Bi₂O₃.....	155
2. ETUDE DU COFRITTAGE DES FERRITES Ni-Zn-Cu	156
2.1. Cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu avec l'argent	157
2.1.1. Réalisation de pastilles cofrittées	157
2.1.2. Mesures diélectriques des pièces cofrittées.....	158
2.1.3. Mesures magnétiques des pièces cofrittées	158
2.1.4. Analyses physico-chimiques des ferrites Ni-Zn-Cu cofrittés avec l'argent.....	160
2.2. Réalisation des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu	163
2.2.1. Principe du coulage en bande.....	163
2.2.2. Elaboration des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu.....	165
2.2.3. Caractérisations des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu.....	166
2.3. Cofrittage des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu avec des bandes coulées de diélectriques	168
2.3.1. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / DuPont 951	169
2.3.2. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / ESL 41110	172
2.3.3. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / ANT	178
2.4. Conclusion sur le cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu	181
3. RÉALISATION DE COMPOSANTS COFRITTÉS	182
3.1. Inductances cofrittées.....	182
3.1.1. Structure des inductances cofrittées	183
3.1.2. Caractérisations magnétiques des inductances cofrittées.....	184
3.1.3. Simulation par éléments finis de l'inductance cofrittée	184
3.2. Transformateurs cofrittés	186

3.2.1. Structure des transformateurs cofrittés	186
3.2.2 Fabrication des transformateurs cofrittés	188
3.2.3 Caractérisations magnétiques des transformateurs cofrittés.....	189
3.3. Transformateurs large bande cofrittés	191
3.3.1. Structure des transformateurs large bande cofrittés.....	191
3.3.2 Réalisation des transformateurs large bande cofrittés	193
3.4. Conclusion sur la réalisation de composants cofrittés	194
RÉFÉRENCES	196
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	199
ANNEXES	203
Annexe A : La technologie céramique.....	204
Annexe B : La technologie multicouche.....	210
Annexe C : Méthodes de caractérisations.....	219
Annexe D : Comparaison avec les ferrites de l'état de l'art.....	230

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les besoins dans le domaine des radiofréquences s'orientent depuis plusieurs années vers deux axes principaux : D'une part une augmentation des densités de puissance et d'autre part une volonté de miniaturisation des composants actifs et passifs. Ces exigences requièrent le développement de nouveaux matériaux possédant à la fois des propriétés adaptées aux conditions de fonctionnement tout en gardant à l'esprit la problématique de réduction de la taille des composants.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif est d'étudier le matériau magnétique utilisé dans les transformateurs large bande radiofréquence. Ces composants fonctionnent sur une large bande de fréquence (30 MHz – 600 MHz) et servent d'adaptateurs d'impédances et de symétriseurs de signal. Ils sont utilisés dans les amplificateurs de puissance et doivent transmettre des puissances comprises entre 50 et 100W. Ces conditions de fonctionnement imposent d'avoir un matériau magnétique possédant une perméabilité élevée à haute fréquence ainsi que des pertes en puissance faibles pour ne pas faire chuter le rendement de l'amplificateur. Une autre contrainte très importante est la température de fonctionnement du composant. Avec la miniaturisation des cartes électroniques et les forts niveaux de puissance utilisés, la température peut s'élever au-delà de 100°C. Le matériau doit donc conserver de faibles pertes même à haute température.

Le choix du matériau magnétique à utiliser dépend donc de ces différents critères. Les mieux adaptés à cette gamme de fréquence sont les ferrites Ni-Zn ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). Ces oxydes ferrimagnétiques doux possèdent une perméabilité comprise entre 10 et 1000 en fonction du rapport Ni / Zn et peuvent conserver une perméabilité élevée jusqu'à quelques centaines de mégahertz. De plus, leur forte résistivité (supérieure à $10^6 \Omega \cdot \text{m}$) est un atout pour des applications à hautes et très hautes fréquences. Ces matériaux sont disponibles dans le commerce, cependant leurs pertes en puissance sont assez élevées. La problématique de la tenue en puissance à haute température a été peu étudiée contrairement aux ferrites de Mn-Zn ($\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) qui sont eux optimisés pour avoir des pertes minimales aux alentours de 100°C et pour des fréquences de fonctionnement comprises entre 50 kHz et 1 MHz.

Le second avantage des ferrites Ni-Zn est la possibilité de synthétiser le matériau à basse température (inférieure à 950°C) grâce à l'introduction de cuivre, on parlera alors de ferrites Ni-Zn-Cu (matériaux de formule $\text{Ni}_z\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $z + x + y = 1$). Cet abaissement de la température de synthèse est indispensable si l'on désire cofritter le matériau avec des conducteurs en argent et ainsi développer des composants à conducteurs internes tels que des inductances ou des transformateurs.

Il se dégage donc deux axes d'étude ayant des priorités dans le temps différentes. A court terme, l'objectif est d'améliorer la tenue en puissance de ces ferrites afin de développer des matériaux répondant aux spécifications de ces applications (forte puissance et températures de fonctionnement supérieures à 80°C à haute et très haute fréquence). A long terme, la problématique de la miniaturisation deviendra primordiale car les composants passifs sont aujourd'hui les éléments les plus encombrants des cartes électroniques. La solution idéale serait d'implanter les composants actifs sur des substrats cofrittés comprenant les fonctions passives. Pour cela il faut développer des matériaux compatibles avec la technologie LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics). Ces matériaux devront pouvoir être synthétisés à basse température sans dégradation de leurs performances en puissance. Il existe à l'heure actuelle des micro-inductances cofrittées à base de ferrites Ni-Zn-Cu mais ces

matériaux ne sont pas optimisés pour des applications de puissance (forte excursion en induction et contraintes thermiques importantes). Il est donc indispensable de développer un ferrite de puissance haute fréquence qui puisse être cofritté avec de l'argent.

Ce sont donc ces deux axes d'étude qui ont guidé ce travail de thèse. Les résultats obtenus sont exposés dans quatre parties principales.

La première partie de ce manuscrit est un état de l'art des ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu. Le premier paragraphe est un rappel de quelques applications possibles de ces matériaux en radiofréquence. Les paragraphes suivants sont des synthèses des études précédemment réalisées sur ces matériaux.

Le premier chapitre présente les ferrites spinelles Ni-Zn et Ni-Zn-Cu. Leurs propriétés physico-chimiques ainsi que magnétiques y sont exposées.

Le second chapitre porte sur l'optimisation du matériau massif en puissance. L'influence du dopage par le cobalt sur les pertes totales à haute fréquence et sur la perméabilité initiale complexe y est analysée. Le rôle du taux de cuivre ainsi que du rapport Ni / Zn sur les propriétés est également étudié. Enfin, la tenue en puissance en fonction de la température est investiguée dans le but de comprendre comment il serait possible de mettre au point un matériau adapté à un fonctionnement à haute température.

Enfin, le dernier chapitre est consacré au cofrittage. Dans un premier temps, les travaux portent sur la diminution de la température de frittage grâce à l'ajout d'oxydes à bas point de fusion. La deuxième partie des travaux est consacrée au cofrittage du ferrite avec des encres d'argent et des céramiques diélectriques. Enfin, cette étude se termine par la réalisation de composants cofrittés (inductances et transformateurs).

ETAT DE L'ART

ETAT DE L'ART

Sommaire :

Les ferrites doux et leurs applications aux radiofréquences	15
Les ferrites de puissance pour applications à hautes fréquences.....	17
Diminution de la température de frittage des ferrites Ni-Zn	21
Cofrittage et intégration des ferrites Ni-Zn-Cu.....	24
Références	27

Les ferrites doux et leurs applications aux radiofréquences

De nombreuses applications dans le domaine des radiofréquences requièrent l'utilisation de matériaux magnétiques. Le choix du matériau est principalement imposé par la gamme de fréquence dans laquelle il est destiné à travailler. Pour des applications en tant que transformateur, le but est d'avoir pour une fréquence donnée la perméabilité magnétique la plus élevée et les pertes les plus faibles possibles. Partant de ce constat, il est possible de présenter de manière simple le matériau magnétique le plus utilisé pour des applications de puissance en fonction de la gamme de fréquence :

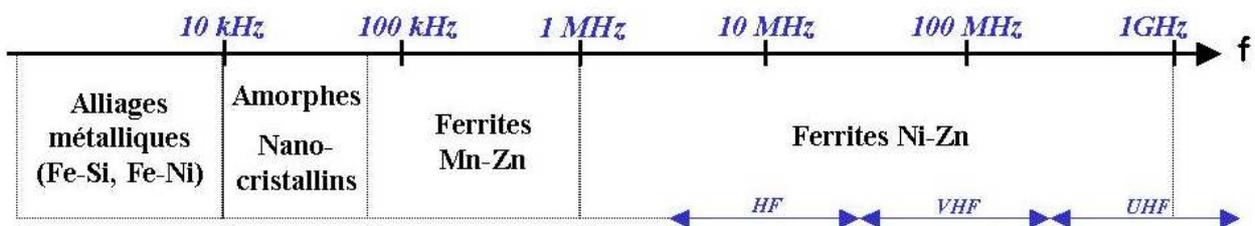


Figure 1 : Les différents matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence

Cette thèse s'intéresse aux applications en bandes HF (3 à 30 MHz), VHF (30 à 300 MHz) et début de bande UHF (300 à 500 MHz). Dans cette gamme de fréquence, les matériaux les mieux adaptés ont été pendant longtemps les ferrites Ni-Zn. Ces céramiques ont l'avantage de pouvoir conserver une perméabilité élevée jusqu'à quelques centaines de MHz et leur forte résistivité permet de s'affranchir des pertes par courants de Foucault.

Ces matériaux sont principalement utilisés pour la réalisation de transformateurs et d'inductance dans les systèmes de radio-télécommunications. On les retrouve aussi dans les filtres hautes fréquences. Enfin, il est également envisageable d'utiliser ces ferrites dans les alimentations à découpage haute fréquence (supérieure à 1 MHz).

Pour ces applications, les matériaux doivent conserver une perméabilité magnétique élevée à des fréquences les plus élevées possibles. Une des techniques pour y parvenir est de favoriser les phénomènes physiques régissant la perméabilité à haute fréquence au détriment

des contributions basses fréquences. C'est précisément le résultat obtenu lorsque l'on incère du cobalt dans les ferrites Ni-Zn.

Dès 1958, Schnettler [Sch] a étudié l'influence du dopage par le cobalt dans les ferrites Ni-Zn. Le cobalt induit une anisotropie qui a pour conséquence une stabilisation des parois de domaines magnétiques. Les mouvements de parois étant le phénomène majoritaire régissant la perméabilité à basse fréquence, cela va entraîner une diminution des parties réelles (μ') et imaginaires (μ'') de la perméabilité. La fréquence de résonance des pertes magnétiques (f_r , maximum de μ'') s'en trouve alors augmentée : Le matériau est ainsi mieux adapté aux applications hautes fréquences. A perméabilité égale, les ferrites Ni-Zn-Co conservent un $\tan\delta$ (μ'' / μ') faible jusqu'à des fréquences plus élevées que les ferrites Ni-Zn.

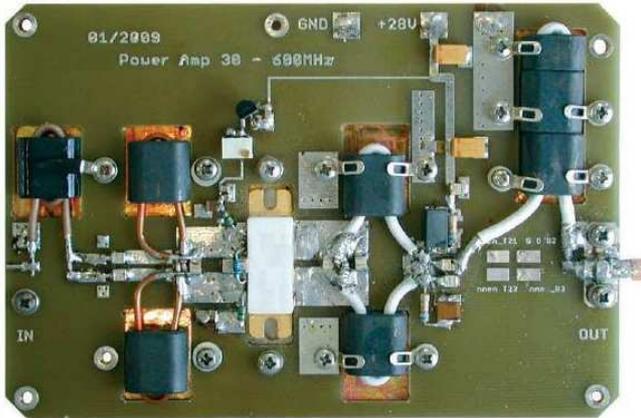
En 1975, De Lau a publié une étude complète de ces matériaux [Lau]. Il a notamment regardé le rôle du cobalt sur les propriétés en fonction de la température. Il a alors mis en évidence l'apparition d'une température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline dépendant du taux de cobalt (voir chapitre 1.3). Cette compensation de l'anisotropie se traduit par un maximum local de perméabilité.

Ces ferrites, plus simples à réaliser que les ferrites Mn-Zn et mieux adaptés aux exigences des applications hautes fréquences, ont vite présenté un réel intérêt industriel. Il est aujourd'hui possible de les retrouver dans des applications aussi diverses que les cavités RF des accélérateurs de particules [Gri], les filtres hautes fréquences [Ini] ou comme transformateurs au sein des systèmes de rétro-éclairage des écrans LCD [Zha].

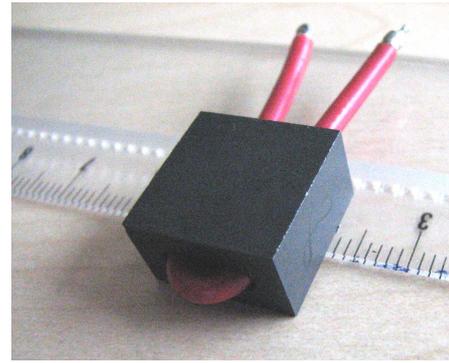
Les ferrites Ni-Zn ne sont pas les seuls matériaux à pouvoir être utilisés dans cette gamme de fréquence. D'autres voies ont également été explorées. Jeong a ainsi étudié la piste des ferrites mixtes de formules $Mn_xNi_yZn_zFe_2O_4$ ($x + z + y = 1$) [Jeo], ces ferrites devant être un compromis entre les ferrites Mn-Zn et Ni-Zn. Les résultats présentés par l'auteur sont intéressants, avec notamment de faibles pertes en puissance, cependant la forte perméabilité des ces matériaux limite leur emploi à des fréquences situées autour du mégahertz.

Les composites lamellaires ont également été regardés. Ces matériaux sont constitués d'une structure lamellaire alternant des couches ferromagnétiques et amagnétiques [Leb1]. Ils possèdent des propriétés dynamiques proches des ferrites Ni-Zn-Co surtout à très haute fréquence (supérieures à 100 MHz). Toutefois, leur réalisation assez délicate, les rendent difficilement industrialisables et peu compétitifs.

L'application qui nous intéresse plus particulièrement est celle des transformateurs large bande radiofréquence utilisés dans les amplificateurs de puissance. Ces transformateurs se présentent le plus souvent sous la forme d'un parallélépipède de ferrite Ni-Zn percé de deux trous. Ils sont appelés *baluns*, nom venant de l'anglais « balanced-unbalanced », à cause du rôle de symétriseur de signal de ces composants. Un exemple de *balun* bobiné avec un câble coaxial est présenté en Figure 2.



(a)



(b)

Figure 2 : (a) Exemple d'amplificateur large bande 50 W.
 (b) Balun de ferrite Ni-Zn bobiné par un câble coaxial.

Ces composants doivent posséder de faibles pertes en puissance jusqu'à de très hautes fréquences. Ils sont en effet destinés à fonctionner avec des puissances comprises entre 30 et 60 W/cm³ pour de fréquences allant de 30 à 500 MHz. De plus, la température de la carte électronique peut être amenée à dépasser les 70°C. Ces conditions exigeantes posent actuellement un certain nombre de problèmes puisque les ferrites commerciaux utilisés possèdent des pertes très élevées à forte induction (supérieures à 1 W/cm³ à 1,5 MHz et 25 mT à 20°C). Ces pertes dans les composants passifs peuvent donc faire fortement chuter le rendement de l'amplificateur.

Dans le paragraphe suivant nous tenterons de regrouper les principaux travaux publiés sur ce sujet car malgré leur utilisation courante, les propriétés en puissance de ces ferrites ont été assez peu étudiées.

Les ferrites de puissance pour applications à hautes fréquences

Le terme ferrite de puissance concerne habituellement les ferrites Mn-Zn. Ces ferrites doux à forte perméabilité magnétique (de 1000 à 30000) sont couramment employés dans les applications fonctionnant à quelques centaines de kilohertz comme les alimentations à découpage. Ils ont donc été très étudiés et optimisés pour fonctionner à haute induction et haute température (entre 80°C et 100°C). Il existe aujourd'hui une littérature abondante sur ces ferrites et le comportement de leurs pertes en fonction de la température a été très étudié. La forte perméabilité des ferrites Mn-Zn limite cependant leur emploi aux moyennes fréquences. Les dernières études semblent montrer une fréquence maximale d'utilisation autour de 1 à 2 MHz. Au-delà de ces fréquences, la perméabilité réelle (μ') chute et les pertes magnétiques (μ'') deviennent très élevées, ce qui se traduit par une augmentation des pertes en puissance. Le Tableau 1 présente les caractéristiques de deux ferrites de manganèse – zinc haute fréquence ; un ferrite commercial de Ferroxcube et un matériau développé en 2008 par Liu et al. On constate alors que les ferrites Mn-Zn ne peuvent plus être utilisés au-delà de 3 MHz.

	3F4 Ferroxcube [3F4]	Mn-Zn HF [Liu]
μ_s (20°C)	900	1400
P_{cv} (1 MHz – 30 mT – 100°C)	130 mW/cm ³	160 mW/cm ³
P_{cv} (3 MHz – 10 mT – 100°C)	220 mW/cm ³	310 mW/cm ³

Tableau 1 : Propriétés de deux ferrites Mn-Zn haute fréquence.

Le second inconvénient des ferrites Mn-Zn est que leur synthèse n'est pas compatible avec la technologie multicouche. Ces matériaux sont formés à haute température (>1250°C) sous atmosphère contrôlée. Afin de les cofritter à 900°C avec l'argent, il est nécessaire d'ajouter des proportions importantes de phase vitreuse. Ce travail a été réalisé par Matz et al [Mat2] qui sont parvenus à fritter à 900°C un ferrite Mn-Zn grâce à l'ajout d'un mélange Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂-ZnO. Si les densités obtenues sont satisfaites (seulement 2% de porosité), les pertes totales sont quant à elles détériorées (350 mW/cm³ à 1 MHz – 30mT et 100°C).

De plus, lorsque l'on souhaite monter en fréquence au-delà du mégahertz, la faible résistivité des ferrites Mn-Zn devient vite problématique et leurs pertes augmentent rapidement. Les ferrites Ni-Zn présentent alors de plus faibles pertes que les ferrites Mn-Zn. La bibliographie sur le comportement en grands signaux des ferrites Ni-Zn est beaucoup plus pauvre que pour les ferrites de Mn-Zn. La problématique de la montée en fréquence étant assez récente, les premiers résultats n'apparaissent que vers la fin des années 1990. Il n'est toutefois pas toujours aisé de comparer ces résultats entre eux, les conditions de mesures (fréquence et induction) étant souvent différentes.

Ainsi en 1996, Philips Magnetic Components (devenu par la suite Ferroxcube) a présenté un ferrite Ni-Zn de perméabilité statique égale à 80 possédant des pertes totales à 100°C de 150 mW/cm³ à 3 MHz et 10 mT [Sto]. Ces valeurs ont été données sans plus de précision sur la composition du ferrite.

En 1997, des chercheurs de TDK ont étudié l'influence d'ajout de WO₃ et CoO dans des ferrites de nickel-zinc-cuivre [TDK1]. Ces matériaux dérivés des Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ présentent l'avantage de pouvoir être synthétisés vers 950°C (voir paragraphe). Des mesures de pertes en température ont été réalisées. Ces ferrites présentaient des pertes minimales vers 60°C, cependant cela semblait être intrinsèque au matériau et indépendant des différents dopages. La problématique du cofrittage y est également envisagée avec des ajouts de Bi₂O₃ permettant de densifier le matériau à 900°C. Les plus faibles pertes ont été obtenues pour des ajouts en poids de 0,5% de CoO et 0,05% de WO₃. Les niveaux atteints sont de l'ordre de 250 mW/cm³ à 80°C (mesures à 1 MHz et 25 mT). Ces résultats ayant été publiés dans un brevet, il y a peu d'explication sur les phénomènes physiques mis en jeu ici et qui permettent d'aboutir à cette diminution des pertes en puissance.

Toujours en 1997, Varshney s'est intéressé aux ferrites Ni-Zn-Co dopés par le chrome [Var]. Les mesures de pertes totales ont été effectuées à 2 MHz et 20 mT à température ambiante. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 4 W/cm³. Ces pertes semblent très élevées, cependant l'auteur explique que ces résultats constituaient une amélioration de 30% par rapport à un ferrite commercial de l'époque (matériau 4C4 de Ferroxcube).

Parallèlement à l'effet de l'ajout des dopants, la microstructure des céramiques et son influence sur les pertes ont été étudiées. En 1997, le laboratoire de recherche de Philips a

déposé un brevet sur des ferrites de nickel-zinc. Ils ont étudié l'évolution des pertes en fonction de la microstructure des céramiques et ont observé qu'une taille de grains comprise entre 1,3 et 2,6 μm permettait d'obtenir les pertes les plus faibles [Zaa]. L'explication donnée est qu'il s'agit de la taille critique pour avoir des grains monodomains. Toutefois, ils ont noté qu'en dessous d'un certain seuil (grains $< 1,1\mu\text{m}$) les pertes augmentaient sans donner plus d'explications sur ce phénomène.

Lors de la huitième conférence internationale sur les ferrites en 2000, on trouve cette fois des travaux sur les pertes des ferrites Ni-Zn-Cu lorsqu'ils sont soumis à de fortes inductions. Lebourgeois et al ont étudié l'effet du dopage par le cobalt [Leb2] [Leb3] pour des matériaux de formule $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$. Ils ont montré qu'un taux compris entre 0,02 et 0,04 mol de cobalt permettait de diminuer nettement les pertes à haute fréquence. Cette étude présente des mesures réalisées entre 1 MHz et 500 MHz à produit induction \times fréquence constant (voir Figure 3). Ces mesures ont mis en évidence la supériorité des ferrites de nickel-zinc-cuivre substitués par le cobalt par rapport aux ferrites Mn-Zn pour les applications très hautes fréquences.

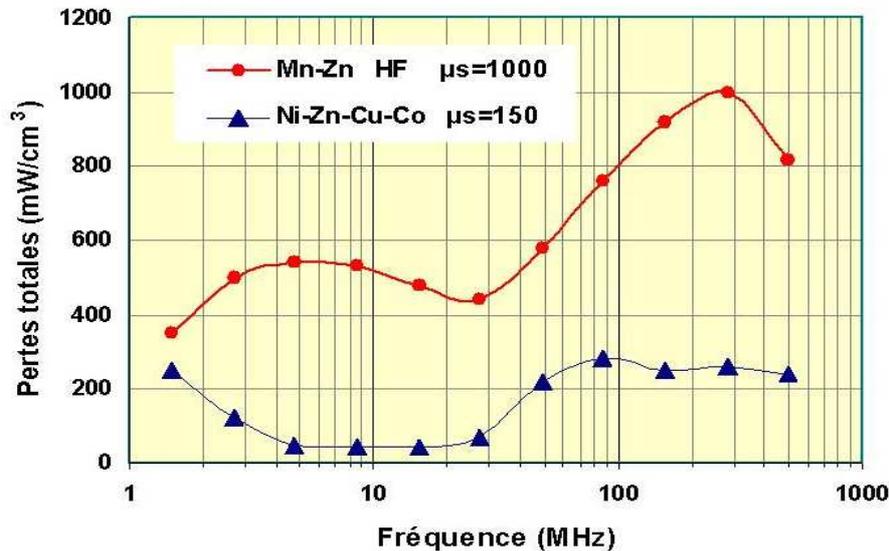


Figure 3 : Mesures de pertes totales entre 1,5 MHz et 500 MHz à produit $B \times f$ constant (37,5 MHz.mT).
Comparaison entre les ferrites Mn-Zn et Ni-Zn-Cu-Co [Leb3]

La piste du dopage par le manganèse a également été investiguée. En 2001, Matsuo [Mat] a étudié la tenue en puissance d'un ferrite $\text{Ni}_{0,28}\text{Zn}_{0,62}\text{Cu}_{0,10}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ en fonction du taux de MnO_2 ajouté. Les pertes totales ont été mesurées à 50 kHz et 150 mT à une température de 80°C. Le ferrite non dopé présentait des pertes de 380 mW/cm^3 , grâce à l'ajout de 0,6% en poids de MnO_2 , ces pertes totales passaient alors à 250 mW/cm^3 . Le rôle du manganèse est ici différent de celui du cobalt, les ions Mn^{3+} se substituant aux ions Fe^{3+} . L'auteur explique que cette substitution permet de diminuer l'anisotropie magnéto-cristalline du ferrite.

La littérature devient ensuite plus rare sur la tenue en puissance des ferrites Ni-Zn-Cu. Pour preuve, lors de la neuvième conférence internationale sur les ferrites en 2004, Aucun papier ne présente de nouvelles avancées sur ce sujet.

En 2008 au cours de la dixième conférence internationale sur les ferrites, six papiers s'intéressent aux pertes en puissance des ferrites de nickel-zinc et nickel-zinc-cuivre. Parmi

ces publications, deux d'entre elles présentent des mesures de pertes totales en fonction de la température.

Peng [Pen] a tout d'abord regardé le rôle de la microstructure sur la tenue en puissance. Pour cela il a ajouté un couple fondant / inhibiteur (SiO_2 / MoO_3) à un ferrite $\text{Ni}_{0.41}\text{Zn}_{0.556}\text{Cu}_{0.12}\text{Fe}_{1.909}\text{O}_4$. Il en a conclu que ces ajouts permettaient de mieux contrôler la croissance des grains et ainsi d'obtenir une microstructure plus fine et plus homogène, les pertes s'en trouvent alors diminuées. Le matériau avec des ajouts en poids de 0,1% de SiO_2 et 0,15% de MoO_3 présentait des pertes de l'ordre de 300 mW/cm^3 à 90°C contre 550 mW/cm^3 pour le matériau non dopé (ces caractérisations en puissance ne sont malheureusement pas accompagnées des conditions d'induction et de fréquence). Les mesures de pertes totales ont été effectuées entre 20 et 120°C , on y constate que les pertes passent par minimum pour une température située aux alentours de 90°C . Cependant, cela semble une nouvelle fois être propre au ferrite Ni-Zn-Cu car si les ajouts ont diminué les pertes, ils n'ont en rien modifié cette température.

Zhao [Zha] a lui procédé à des substitutions par le manganèse dans un ferrite $\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$. En regardant les pertes en fonction de la température, on remarque que le matériau sans manganèse possède des pertes minimales autour de 100°C alors qu'avec un ajout de 0,35% en poids de MnO, ce minimum se déplace vers 120°C . Cependant l'auteur ne donne aucune explication sur ce phénomène. On peut toutefois émettre l'hypothèse que cela est dû à l'augmentation de la température de Curie engendrée par l'introduction du manganèse à la place des ions fer [Yue]. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le ferrite dopé avec 0,35% de MnO qui présente des pertes de 250 mW/cm^3 à 120°C (mesure à 50 kHz et 150 mT).

Enfin, toujours en 2008, des chercheurs d'Hitachi se sont intéressés au développement de ferrites de puissance synthétisables à basse température [Tan] afin de réaliser des transformateurs et des inductances de puissance cofrittés. Ils ont étudié l'influence de différents dopages (Mn_3O_4 et SnO_2) sur des ferrites Ni-Zn-Cu-Co. Des mesures à 2 MHz et 33 mT y sont présentées. Les pertes obtenues après frittage à 900°C sont de l'ordre de 2 W/cm^3 . Cette fois encore, ce sont les matériaux dopés avec les plus forts taux de Manganèse qui présentent les pertes les moins élevées (1% en poids de Mn_3O_4). Cependant le gain n'est ici que d'environ 10% par rapport aux matériaux non dopés.

Ainsi, malgré le peu de littérature sur le sujet, il est tout de même possible de mettre en avant l'importance de certains paramètres. Le premier concerne le contrôle de la microstructure. Une microstructure fine et homogène semble nécessaire à l'obtention de faibles pertes. Cela peut expliquer en partie les bonnes propriétés des ferrites Ni-Zn-Cu qui, frittés à plus basse température, possèdent des microstructures plus régulières que les ferrites Ni-Zn frittés au-dessus de 1250°C .

Le deuxième point concerne les dopages. Il est admis que la substitution par le cobalt diminue les pertes à bas niveau, de plus cela semble être également efficace pour améliorer la tenue en puissance. Si l'action du cobalt sur la stabilisation des parois magnétiques est connue, il reste néanmoins plusieurs inconnues comme l'influence de la concentration de dopant sur les pertes ou encore son action en fonction de la température. Le dopage par le manganèse semble également apporter de bons résultats, cependant il est plus délicat à contrôler et la coexistence d'ions de valences différentes peut dégrader les propriétés diélectriques du ferrite.

Enfin concernant l'optimisation des pertes totales des ferrites Ni-Zn-Cu à haute température, il n'y a pas à notre connaissance de travaux publiés sur le sujet. Cette

problématique sera donc très présente tout au long de cette thèse. Nous tenterons notamment d'étudier l'effet du cobalt sur les pertes totales à haute température.

Outre la question des propriétés à forte induction, la problématique de l'intégration est également très importante. Ces deux points sont liés car la miniaturisation des composants entraînera invariablement une augmentation des densités de puissances. Plusieurs travaux ont été publiés sur le cofrittage de ces ferrites, néanmoins peu ont pris en considération ces deux aspects à la fois.

Diminution de la température de frittage des ferrites Ni-Zn

Une solution efficace pour améliorer l'intégration des composants passifs est d'utiliser la technologie LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) qui consiste à cofritter en même temps le matériau céramique et les conducteurs en métal. Les conducteurs sont généralement réalisés à partir d'encres d'argent sérigraphiées, ce métal présentant un excellent compromis coût / conductivité électrique. Il a de plus l'avantage d'être chimiquement stable en température contrairement au cuivre qui peut s'oxyder et ainsi perdre ses propriétés de conduction. La température de fusion de l'argent est de l'ordre de 965°C, cependant pour limiter les problèmes de diffusion entre le métal et le matériau céramique, ces encres de sérigraphie sont conçues pour être utilisées vers 850°C. Plusieurs matériaux diélectriques ont alors été optimisés pour densifier à ces températures et être compatibles avec cette technologie. Concernant les matériaux magnétiques, cela est un peu plus complexe à mettre en œuvre.

La synthèse des ferrites de nickel-zinc conventionnels est réalisée à des températures supérieures à 1200°C. Ces conditions permettent d'avoir une densité élevée ce qui est un préalable indispensable à l'obtention de propriétés magnétiques satisfaisantes (notamment de faibles pertes). Ces hautes températures ne sont donc pas compatibles avec une utilisation de ces matériaux en technologie LTCC. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de diminuer les températures de frittage de ces ferrites pour les amener à densifier à des températures comprises entre 875 à 900°C.

Deux voies différentes peuvent être employées pour diminuer la température de densification d'une céramique :

- *L'ajout d'un oxyde fondant* afin de réaliser un frittage en phase liquide. Il consiste à adjoindre à la poudre initiale un oxyde à bas point de fusion. Durant le cycle thermique, cet oxyde va fondre et créer un flux facilitant les échanges de matière et donc la densification.
- *L'introduction d'un élément chimique* permettant d'amorcer les réactions plus rapidement (formation de la phase et densification).

C'est cette seconde voie qui donne les meilleurs résultats en substituant le nickel et le zinc par du cuivre. La formation de la phase spinelle peut alors être réalisée autour de 800°C et le frittage vers 950°C.

Les premiers articles traitant de ces matériaux paraissent en 1989 [Xu] [Kum]. La diminution de la température de frittage n'y est pas encore abordée car les matériaux sont frittés entre 1000°C et 1200°C. Or au-dessus de 1035°C, les ions Cu^{2+} se réduisent en Cu^+ ce qui entraîne une chute de la résistivité et donc une dégradation des propriétés du matériau.

Il faut attendre 1992 pour voir apparaître les premières publications sur l'intégration des composants passifs magnétiques. Lors de la sixième conférence internationale sur les ferrites, des chercheurs de TDK ont présenté la fabrication de micro-inductances cofrittées. Les composants ont été réalisés à partir de ferrite Ni-Zn-Cu et d'électrodes d'argent frittés ensemble à 870°C. Les études ont toutefois plus porté sur les problèmes de contraintes [Nom] [Ono] et de diffusion du métal [Mom] que sur l'étude du ferrite en lui-même.

En 1994, Nakamura a examiné l'influence du cuivre sur la synthèse et les propriétés d'un ferrite $\text{Ni}_{0.23}\text{Zn}_{0.52}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4$ [Nak]. L'auteur est arrivé à la conclusion que le cuivre permettait bien une densification vers 900°C, cependant les mesures de perméabilité magnétique ont révélé la présence de pertes magnétiques anormalement élevées à basse fréquence. Aucune explication n'a été donnée sur leur origine.

En 1999, Jérôme Ageron a consacré son travail de thèse à l'étude des ferrites Ni-Zn-Cu pour la réalisation de composants V-UHF intégrés [Age]. Il y a regardé l'influence du cuivre sur les propriétés physico-chimiques et magnétiques. Pour cela il a étudié la formation des différents ferrites mixtes Cu-Ni et Cu-Zn. Il a démontré que le vrai rôle du cuivre était de faire réagir plus tôt l'oxyde de nickel avec le fer. Dans la formation du ferrite de nickel-zinc, l'oxyde de fer réagit d'abord avec l'oxyde de zinc puis ensuite avec le l'oxyde de nickel. Grâce à l'oxyde de cuivre, la formation de la phase spinelle du ferrite Ni-Zn-Cu est alors possible à plus basse température (entre 750°C et 800°C pour un taux molaire de cuivre égal à 0,2). La poudre obtenue est plus fine et plus réactive, il est alors possible de densifier le matériau vers 950°C.

Bien que la substitution par le cuivre abaisse la température de frittage, cela dégrade légèrement les propriétés magnétiques (diminution de l'aimantation à saturation et de la température de Curie, voir chapitre 1.2.2). Mieux vaut donc travailler avec des taux de cuivre les plus faibles possibles. La poudre obtenue sera cependant moins réactive. Pour remédier à ce problème et gagner les quelques degrés manquant pour obtenir un matériau dense à 900°C, on peut combiner ajout et substitution. Ainsi, plusieurs études se sont intéressées aux ajouts de fondants dans les ferrites Ni-Zn-Cu.

En 1994, Hsu a étudié deux types de fondants, l'oxyde de bismuth ($T_{\text{fusion}} = 825^\circ\text{C}$) et un verre à base de PbO [Hsu1]. Les taux ajoutés furent assez élevés, allant de 1 à 4% en poids. Il est parvenu à obtenir grâce à l'oxyde de bismuth des masses volumiques de 5,20 g/cm^3 à 875°C (soit plus de 98% de la masse volumique théorique). Cependant, lors des essais de cofrittage avec l'argent, il a pu constater une diffusion du métal dans le ferrite certainement due aux forts taux de Bi_2O_3 employés.

En 1995, Hsu a regardé cette fois l'influence de l'oxyde de vanadium ($T_{\text{fusion}} = 690^\circ\text{C}$) [Hsu2]. Des ajouts de V_2O_5 ont été réalisés après chamottage pour des taux compris entre 0,076% et 0,76% en poids. De bonnes densifications ont été obtenues à 875°C pour des taux supérieurs à 0,5%. Les mesures magnétiques ont néanmoins montré une dégradation des propriétés. Les analyses chimiques ont alors révélé la présence d'une phase secondaire riche en vanadium aux joints de grains.

La piste de l'ajout de V_2O_5 peut d'ailleurs être totalement abandonnée. En effet, lors de sa thèse, Sonia Duguey [Dug] a montré que ces matériaux n'étaient pas compatibles avec les encres d'argent. Le vanadium réagit à haute température avec l'argent en faisant disparaître les métallisations.

Ces ajouts peuvent par conséquent avoir un effet bénéfique sur la densification à condition de rester dans de faibles quantités. D'autres paramètres sont aussi importants à contrôler comme la granulométrie de la poudre qui influence directement la réactivité du ferrite. C'est ce type d'étude qu'a mené Töpfer en 2005 [Töp]. Il a montré la nécessité de partir d'un ferrite Ni-Zn-Cu possédant une plus grande surface spécifique afin d'y ajouter de plus faibles quantités de fondants. Il est ainsi parvenu à densifier à 900°C des ferrites avec 0,75% en poids de Bi_2O_3 ($\rho = 5,15 \text{ g/cm}^3$). Cependant, les forts taux de Bi_2O_3 ont entraîné une sur-croissance des grains comme le montre la Figure 4.b. Dans cette étude l'auteur a juste observé une augmentation de la perméabilité, mais cela peut s'avérer néfaste pour d'autres propriétés magnétiques et en particulier sur les pertes totales.

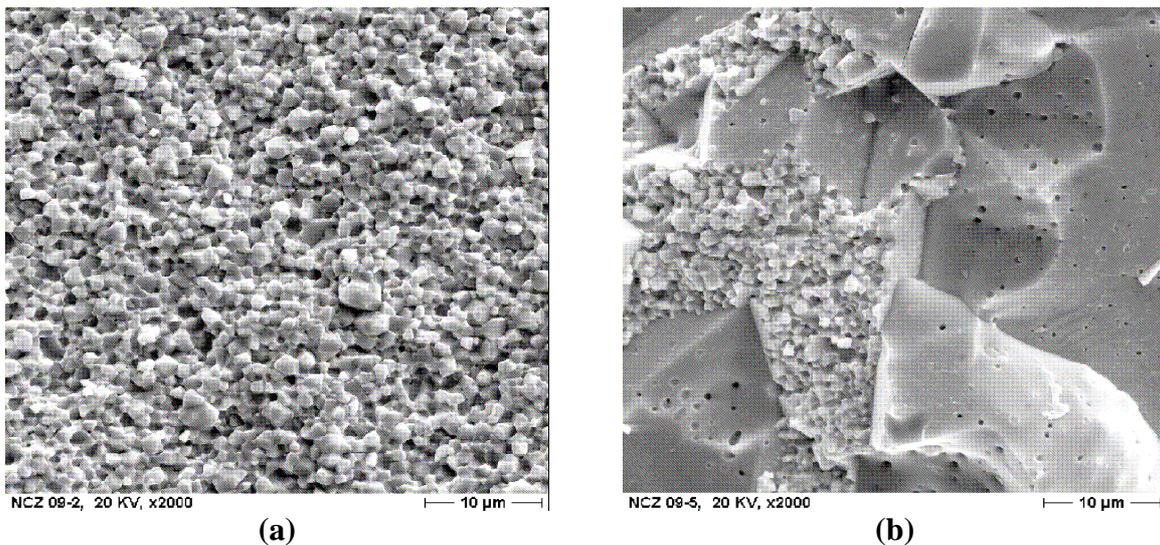


Figure 4 : (a) Ferrite Ni-Zn-Cu sans Bi_2O_3 fritté à 900°C, $\mu_s = 600$ [Töp]

(b) Ferrite Ni-Zn-Cu +0,35% de Bi_2O_3 fritté à 900°C, $\mu_s = 900$ [Töp]

Les températures de frittage atteintes aujourd'hui sont de l'ordre de 900°C. Cela donne théoriquement la possibilité de cofritter ce ferrite avec l'argent ou d'autres types de céramiques telles que les céramiques diélectriques. Cette perspective ouvre la voie à l'intégration des fonctions passives dans les cartes électroniques. Plusieurs laboratoires s'y sont donc intéressés au cours des dernières années.

Cofrittage et intégration des ferrites Ni-Zn-Cu

La technologie LTCC nécessite au préalable la réalisation de bandes coulées. Cette mise en forme de la poudre céramique consiste à réaliser des bandes d'une épaisseur de 50 à 300 μm . Il est alors possible de déposer sur ces bandes des encres conductrices, puis d'empiler plusieurs bandes pour réaliser des composants intégrés comme la montre la figure 5 :

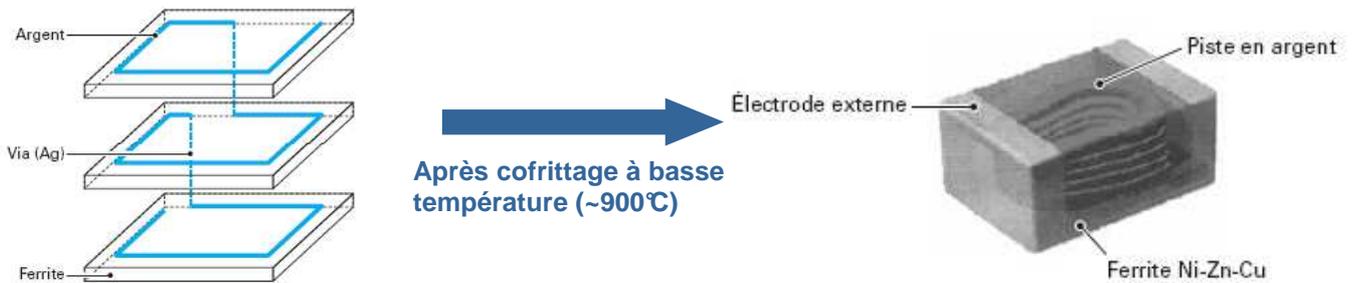


Figure 5 : Schéma de principe de la technologie LTCC

Les premières micro-inductances cofrittées ont donc été réalisées par TDK dès 1992 [Nom] [Ono] [Mom]. Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, des problèmes de contraintes et de diffusions étaient apparus. L'apparition de ces problèmes est inévitable lorsque l'on souhaite cofritter ensemble deux matériaux différents, c'est la raison pour laquelle la majorité des travaux publiés cherchent à réduire ces deux phénomènes.

En 2000, Yamaguchi [Yam] est parvenu à cofritter des bandes de ferrite Ni-Zn-Cu et d'un diélectrique à base de TiO_2 (CTE = 9,5 ppm/°C). Le but final était de réaliser des filtres où les fonctions inductances et condensateurs sont cofrittées. Ses premiers essais ont révélé l'apparition de nombreuses fissures. Il est cependant parvenu à s'en affranchir en utilisant des ferrites possédant trois coefficients de dilatation thermique différents permettant ainsi de répartir les contraintes lors du cofrittage. Pour cela, il a fait varier le rapport Ni / Zn du ferrite, l'augmentation du taux de nickel entraînant une diminution du coefficient de dilatation thermique (les CTE passant de 11 à 10 ppm/°C).

En 2005, Hagymasi [Hag] a tenté de cofritter ensemble un ferrite Ni-Zn-Cu avec un diélectrique commercial (DuPont 951). Les trop grandes différences entre les températures de frittage et entre les coefficients de dilatation thermique ont mené à la création de fissures dans le ferrite. Cette étude a pointé un des problèmes actuels ; la plupart des diélectriques commerciaux sont destinées à être frittées à 850°C pendant 15 minutes ce qui est bien différent des ferrites Ni-Zn-Cu. Il pourrait être possible d'arriver à cette température en ajoutant au matériau ferrite une importante phase vitreuse mais ceci se ferait au détriment de ses propriétés magnétiques.

En 2005, Töpfer a étudié la réalisation de micro-inductances intégrées [Töp]. Après avoir étudié le ferrite avec ajouts de Bi_2O_3 , il a développé des bandes coulées d'épaisseurs comprises entre 100 μm et 300 μm . Les métallisations furent réalisées à base d'argent ou d'or. Deux types de micro-inductances ont été fabriqués, une configuration spirale composée de 60 spires de dimensions 7 x 7 mm² et une configuration planaire comprenant 5 à 10 spires de

dimensions $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Les valeurs d'inductances comprises entre $100 \mu\text{H}$ et $1000 \mu\text{H}$ furent alors obtenues.

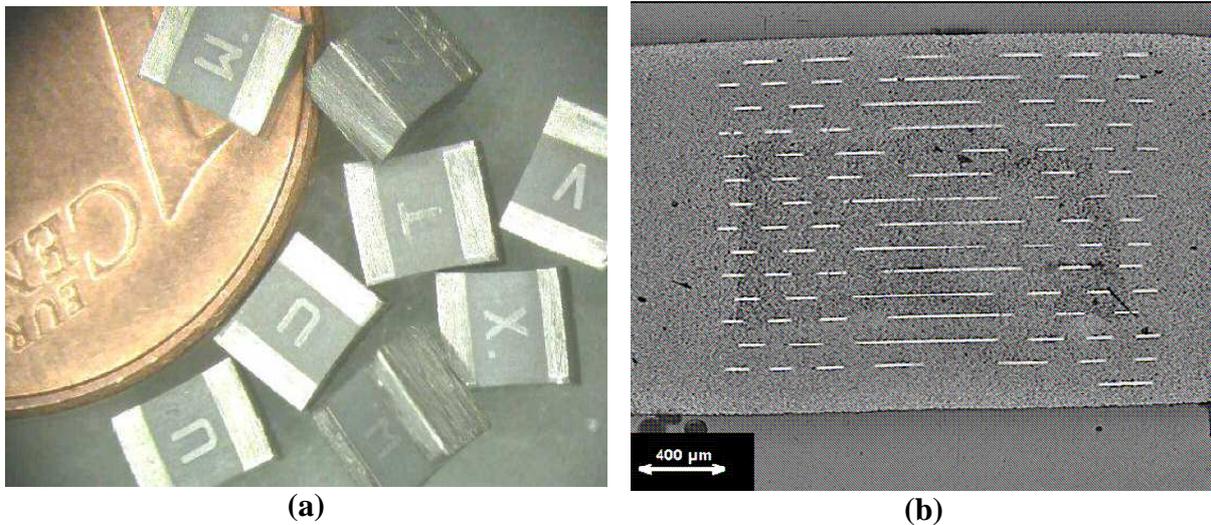


Figure 6 : (a) Exemples de micro-inductances cofrittées [Töp].

(b) Micrographie MEB d'une coupe de l'inductance [Töp].

En 2008, Hsu s'est intéressé aux questions des contraintes apparaissant lors du cofrittage entre un ferrite Ni-Zn-Cu et un diélectrique à base d'alumine [Hsu3]. Des structures alternant ferrite et diélectrique ont été étudiées. Les premiers essais ont révélé un délaminage du diélectrique sur les bords de la pièce. De plus la densification du ferrite n'était pas satisfaisante. Il a alors décidé de réaliser ces cofrittages sous contrainte afin de résoudre ces problèmes. Il est parvenu à obtenir à 900°C et sous $1,2 \text{ MPa}$ un multicouche dense comme le montre la Figure 7 :

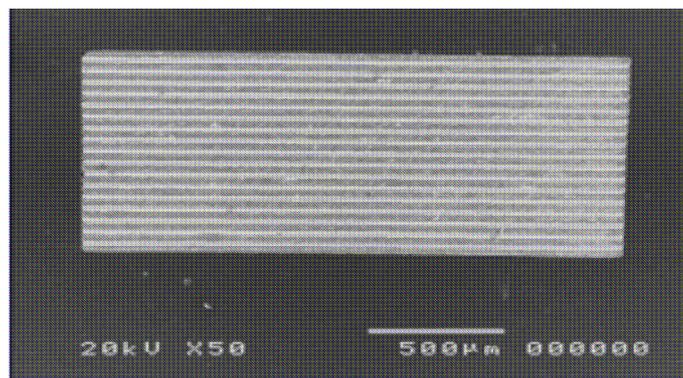


Figure 7 : Micrographie MEB d'un cofrittage Ferrite Ni-Zn-Cu / Al_2O_3 [Hsu3]

En 2008 toujours, Wang a mis au point des filtres EMI (Electro-Magnetic Interference) intégrés [Wan]. Pour cela il a cofritté un ferrite Ni-Zn-Cu avec 2 matériaux différents :

- Un diélectrique à base de BaTiO_3 possédant une forte permittivité.
- Un diélectrique à faible permittivité, mélange de $\text{CaO-BaO-MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

L'auteur s'est concentré sur l'étude de la suspension (poudre céramique + produits organiques) servant à réaliser les bandes coulées. Cette étape du processus est primordiale car

la composition de la suspension (en solvant, dispersant et plastifiant) a des répercussions directes sur la tenue mécanique des multicouches avant et après cofrittage. Après optimisation des différents paramètres comme le rôle du dispersant ou l'influence du taux de charge, il est parvenu à cofritter à 900°C ces différents matériaux ensemble. Les micrographies des cofrittages présentaient des interfaces propres et aucune fissure ne semblait à déplorer. Ces résultats ont finalement permis la réalisation de filtres EMI possédant des fréquences de coupures à 20, 47 et 60 MHz.

Enfin une des problématiques récemment étudiée est l'intégration des fonctions passives dans les alimentations à découpage [Lim]. Le principal inconvénient de la technologie LTCC est la faible épaisseur des électrodes conductrices. Les épaisseurs d'argent déposées étant de l'ordre de 10 à 20 μm , il est difficile d'y faire passer de forts courants. M. Lim a donc mis au point une technique de réalisation permettant d'avoir des conducteurs de 400 μm d'épaisseur et de quelques mm de large. Pour cela, les bandes coulées de ferrites crues sont creusées et remplies par de l'encre d'argent. Une couche est déposée puis séchée, l'opération est répétée 5 ou 6 fois permettant l'obtention de telles épaisseurs. L'auteur a ensuite utilisé cette technique pour réaliser une maquette d'alimentation à découpage à partir d'un substrat en ferrite comprenant les fonctions inductives.

La maquette a été testée à 1,3 MHz pour des tensions d'entrée et de sortie respectivement égales à 5 V et 1 V. Le rendement obtenu étant de 87% pour un courant de sortie de 2 A.

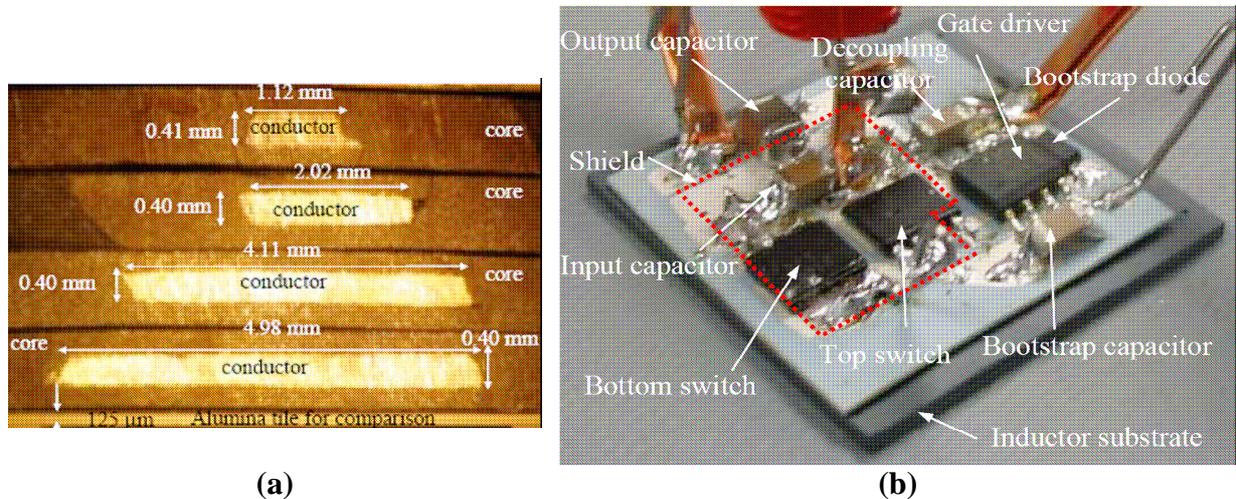


Figure 8 : (a) Vue en coupe des inductances LTCC, avec différentes largeurs de conducteur [Lim].

(b) Maquette du hacheur élévateur réalisée sur un substrat en ferrite Ni-Zn-Cu [Lim].

Ces différents exemples montrent bien l'intérêt croissant porté sur l'intégration de ces matériaux. Jusqu'à présent, ces ferrites ont surtout été intégrés dans des dispositifs dits à "bas niveau" où la tenue en puissance n'intervenait pas (inductance ou filtre pour le signal). Le dernier exemple montre cependant que les besoins pour l'électronique de puissance haute fréquence sont bien réels.

C'est cette optique qui guidera ce travail de thèse. Nous chercherons à comprendre comment améliorer les pertes totales de ces matériaux à haute température (80°C ~ 100°C) tout en gardant à l'esprit la notion d'intégrabilité et donc de compatibilité avec la technologie multicouche.

REFERENCES

[3F4] Data sheet du ferrite 3F4 de Ferroxcube disponible à l'adresse : <http://www.ferroxcube.com/prod/assets/3f4.pdf>

[Age] **J. Ageron**, Thèse de l'INPG, *Ferrites Ni-Zn-Cu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés*, 1999

[Dug] **S. Duguey**, Thèse de l'université de Bordeaux, *Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés*, 2007

[Gri] **J.E. Griffin and G. Nicholls**, *A Review of Some Dynamic Loss Properties of Ni-Zn Accelerator RF System Ferrite*, IEEE Transactions on Nuclear Science Vol. NS-26, n°3, June 1979

[Hag] **M. Hagymasi, A. Roosen, R. Karmazin, O. Dernovsek, W. Haas**, *Constrained sintering of dielectric and ferrite LTCC tape composites*, Journal of European Ceramic society n° 25, 2061-2064, 2005

[Hsu1] **J. Y. Hsu, W. S. Ko, H. D. Shen et C. J. Chen**, *Low temperature fired Ni-Zn-Cu ferrite*, IEEE Transactions on magnetics, vol 30, n°6, 1994

[Hsu2] **J. Y. Hsu, W. S. Ko et C. J. Chen**, *The effect of V₂O₅ on the sintering of NiZnCu ferrite*, IEEE Transactions on magnetics, vol 31, n°6, 1995

[Hsu3] **R. T. Hsu, J. H. Jean and Y. Y. Hung**, *Stress required to densify a low-fire NiZnCu ferrite under constrained sintering*, Journal of American Ceramic Society, 91 , 2051-2054, 2008

[Ini] **T. Inizuka**, *Magnetic ferrite and magnetic device containing the ferrite*, US patent n°7378930 B2, 2008

[Jeo] **W. H. Jeong and Y. H. Han**, *Power Losses of Ni-Substituted Mn-Zn Ferrites*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 pp. 1233-1236, 2003

[Kum] **M. Kumagi, Y. Ikeda**, proceeding of the 5th international conference on ferrites, 625-630, 1989

[Lau] **J. G. M. De Lau**, Philips research supplement, 1975

[Leb1] **R. Lebourgeois, J.-P. Ganne, G. Peyresoubes, W. Rebernak, A.-L. Adenot, O. Acher**, *New ferromagnetic composites for radio-frequency applications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 254-255, 608-611, 2003

[Leb2] **R. Lebourgeois, J. Ageron, H. Vincent et J.-P. Ganne**, *Low losses NiZnCu ferrites*, 8th international conference on ferrites, Kyoto and Tokyo Japan, 2000

[Leb3] **R. Lebourgeois, J. Ageron, J-C. Brémaud, G. Peyresoubes, W. Rebernak**, *Radio-frequency core losses of spinel ferrites*, 8th international conference on ferrites, Kyoto and Tokyo Japan, 2000

[Lim] **M. H. F. Lim**, Thèse de l'université de Virginia State, *Low Temperature Co-fired Ceramics Technology for Power Magnetics Integration*, 2008

[Liu] **Y. Liu, S. He**, *Development of low loss Mn-Zn ferrite working at frequency higher than 3 MHz*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, 3318–3322, 2008

[Mat1] **Y. Matsuo, M. Inagaki, T. Tomozawa, et F. Nakao**, *High Performance NiZn Ferrite*, IEEE transactions on magnetics, vol. 37, n°. 4, 2001

[Mat2] **R. Matz, D. Götsch, R. Karmazin, R. Männer & B. Siessegger**, *Low temperature cofirable MnZn ferrite for power electronic applications*, J Electroceram 22:209–215, 2009

[Mom] **H. Momoi, A Nakano, T. Sukuki, T. Nomura**, *Proceeding of the 6th international conference on ferrites*, 1202-1205, 1992

[Nak] **T. Nakamura, T. Tsuataoka**, Electroceramics IV, 1149-1154, 1994

[Nom] **T. Nomura, A. Nakano**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, 1198-1201, 1992

[Ono] **A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, 1206-1213, 1992

[Pen] **K. Peng, S. Kumarasamy, S. Yoshiaki, J. X. Lin**, *Role of MoO₃ in developing stress resistant material with a smooth microstructure*, proceeding of the 10th international conference on ferrites, 228-230, 2008

[Sch] **F. J. Schnettler, F. R. Monfort**, J. of applied physics 29, 447-478, 1958

[Sto] **D. Stoppels**, *Developments in soft magnetic power ferrites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 160, 323-328, 1996

[Tan] **S. Tanaka, T. Tachibana**, *Low loss ferrites and electronic component using the same*, Japanese patent n° WO/2008/133152, 2008

[TDK1] **Kakimuna Sei & Al**, *Ferrite magnetic materials and ferrites cores*, US patent n°5906768, 1997

[Töp] **J. Töpfer, J. Mürbe**, *Sintering behaviour of Ni-Zn-Cu ferrites for multilayer inductors*, Proceeding of the 107th annual meeting of the American Ceramic Society, Baltimore USA, vol 174, 2005

[Var] **U. Varshney**, *Ferrimagnetic core material for megahertz high flux transformers and inductors*, US patent n°5626789, 1997

[Wan] **S. Wang, Y. Wu, Y. M. Wang and J.Y. Zhang**, *Tape casting of ferrite and dielectric materials for multilayer devices*, proceeding of the 10th international conference on ferrites, 256-258, 2008

[Xu] **Y. Xu, S. Simizu, D. Petasis, R. Ramachandran and W. C. Turner**, Proceeding of the 5th international conference on ferrites, 611-617, 1989

[Yam] **T. Yamaguchi, Y. Irisawa, K. Hoshi, H. Kishi**, *Effect of coefficient of linear expansion on crack generation in cofired magnetic and dielectric materials*, Proceeding of the 8th international conference on ferrites, 2000

[Yue] **Z. Yue, J. Zhou, L. Li, Z. Gui**, *Effects of MnO₂ on the electromagnetic properties of NiCuZn ferrites prepared by sol-gel auto-combustion*, Journal of Magnetism and Magnetic Material, vol 233, 2001

[Zaa] **P. J. Van der Zaag, A. Noordermeer et P. J. Van Der Vack**, *Sintered transformer or inductor cores of NiZn ferrite material*, US patent n°5871662, 1997

[Zha] **G. Zhao, T. Pandian, Y. B. Shang, Q. Li**, *Developing a low power loss ferrite material for LCD backlighting inverters*, proceeding of the 10th international conference on ferrites, 145-146, 2008

CHAPITRE 1

PROPRIETES DES FERRITES SPINELLES Ni-Zn ET Ni-Zn-Cu

PROPRIETES DES FERRITES SPINELLES Ni-Zn ET Ni-Zn-Cu

Sommaire :

1. Composition chimique et structure cristallographique	34
2. Propriétés magnétiques.....	38
2.1. Structure magnétique.....	39
2.2. Aimantation à saturation	40
2.3. Anisotropie magnétique	44
2.3.1. Anisotropie magnéto-cristalline	44
2.3.2. Anisotropie magnéto-élastique.....	45
2.3.3. Anisotropie induite	46
3. Mécanismes d'aimantation.....	46
3.1. Domaines magnétiques	46
3.2. Cycle d'hystérésis	47
3.3. Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence.....	49
3.4. Mécanismes d'aimantation par déplacements des parois.....	50
3.5. Mécanismes d'aimantation par rotation des moments magnétiques.....	51
3.6. Perméabilité d'amplitude	54
3.7. Perméabilité initiale en fonction de la température.....	54
4. Pertes ferromagnétiques	56
4.1. Pertes quasi-statiques dites par hystérésis.....	57
4.2. Pertes par courants de Foucault.....	57
4.3. Pertes supplémentaires par résonance de parois	58
5. Propriétés diélectriques	58
5.1. Résistivité électrique	58
5.2. Permittivité diélectrique	59
RÉFÉRENCES.....	61

Le terme ferrite désigne une famille de matériaux ferrimagnétiques. Il est possible de diviser ces matériaux en trois sous catégories en fonction de leurs structures cristallines.

Les hexaferrites : Leur nom vient du fait que ces ferrites cristallisent dans une maille hexagonale. Ce sont des matériaux magnétiquement durs, car cette structure impose une très forte anisotropie axiale. Il existe plusieurs familles d'hexaferrites, les type M (de formule générale $MeFe_{12}O_{19}$), les types W ($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$), les types Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$) et les types Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$). Les hexaferrites les plus courants sont les hexaferrites de baryum ou de strontium (type M). Ces matériaux possèdent de forts champs coercitifs et sont donc employés comme aimants permanents.

Les ferrites grenat : Ce sont des matériaux magnétiquement doux qui doivent leur nom au fait qu'ils possèdent la même structure cubique que le grenat $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. Leur formule générale est $R_3Fe_5O_{12}$ où R est essentiellement un ion de terre rare, le plus répandu étant le grenat d'yttrium ($Y_3Fe_5O_{12}$). Ils sont utilisés dans le domaine des hyperfréquences pour leurs faibles largeurs de raie gyromagnétique où ils constituent notamment le matériau de base des circulateurs et des isolateurs.

Les ferrites Spinelles : Ces ferrites cristallisent dans une structure cubique à face centrée identique à la structure spinelle $MgAl_2O_4$. Ce sont des matériaux magnétiquement doux utilisés dans une gamme de fréquence comprise entre 10 kHz et 1 GHz. Cette famille de matériaux peut être divisée en deux principales familles dépendant de la fréquence de travail. A basse fréquence (10 kHz – 1 MHz), on trouvera les ferrites $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$. Les plus hautes fréquences (> 1 MHz) seront le domaine des ferrites $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$.

Cette thèse porte sur l'étude des ferrites Ni-Zn-Cu et Ni-Zn-Cu-Co qui dérivent des ferrites Ni-Zn. Ce premier chapitre est donc consacré à la présentation des propriétés physico-chimiques et magnétiques de ces ferrites.

1. Composition chimique et structure cristallographique

Les ferrites spinelles ont pour formule générale $MeFe_2O_4$. Me représente un ou plusieurs ions divalents, on parlera alors respectivement de ferrites simples et ferrites mixtes. Ces ions appartiennent en général à la série des ions des métaux de transition : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} . Me peut aussi représenter un ensemble d'ions dont la valence moyenne est égale à deux comme pour le ferrite de lithium $(Li^+)_{0,5}(Fe^{3+})_{2,5}O_4$.

La structure spinelle fut découverte au début du siècle indépendamment par Nishikawa [Nis] et Bragg [Bra]. Les ions O^{2-} , qui possèdent le rayon ionique le plus important (1,4 Å), forment un réseau cubique à faces centrées faisant apparaître deux types de sites interstitiels : des sites tétraédriques et octaédriques (voir Figure 9). Les ions métalliques vont donc venir se placer dans ces sites disponibles. On compte 64 sites tétraédriques (sites A) et 32 sites octaédriques (sites B).

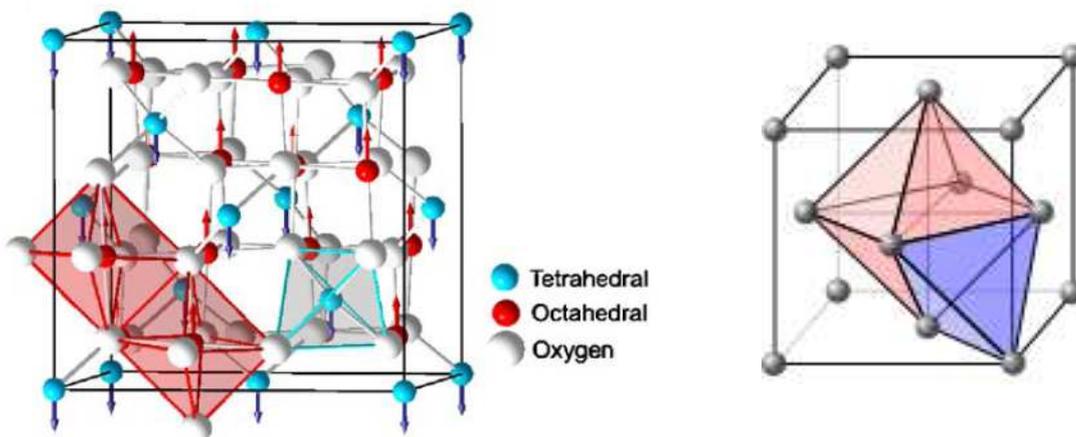


Figure 9 : Structure spinelle avec ses deux types de sites interstitiels

La maille élémentaire contient huit motifs $MeFe_2O_4$. Tous les sites interstitiels ne sont pas occupés, les ions métalliques sont seulement présents dans 8 sites tétraédriques (1/8) et 16 sites octaédriques (1/2). La formule générale peut donc se réécrire de la manière suivante :

(Me₈)[Me₁₆]O₃₂ avec, entre crochets, les ions métalliques présents en site B et entre parenthèses les ions présents en site A. Le Tableau 2 donne le rayon ionique et la coordinence des principaux ions métalliques présents dans les ferrites spinelles :

Ions	Coordinence	Rayons ionique (Å)
Fe ²⁺	IV	0,63
	VI	0,78
Fe ³⁺	IV	0,49
	VI	0,65
Ni ²⁺	IV	0,55
	VI	0,69
Zn ²⁺	IV	0,60
	VI	0,74
Cu ²⁺	IV	0,57
	VI	0,73
Co ²⁺	IV	0,58
	VI	0,75
Co ³⁺	VI	0,61
Mn ²⁺	IV	0,66
	VI	0,83
Mn ³⁺	VI	0,65

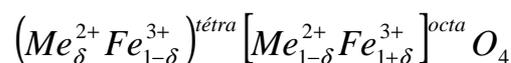
Tableau 2 : Rayons ioniques en fonction de la coordinence des principaux ions métalliques présents dans les ferrites spinelles [Leb]

Les propriétés vont dépendre des ions métalliques présents mais également de la façon dont ils sont répartis dans les sites interstitiels. Cette répartition résulte de la structure électronique de l'ion. Deux types de structures spinelles peuvent être observées :

La structure normale : Dans ce cas, les ions divalents se placent tous en sites tétraédriques et les ions trivalents en sites octaédriques. C'est le cas du ferrite de zinc [Has] que l'on note (Zn₈)[Fe₁₆]O₃₂.

La structure inverse : Ici, les ions divalents sont en sites octaédriques tandis que les ions trivalents sont répartis de manière équitable entre les sites A et B. Cette structure semble plus naturelle puisque les ions divalents, qui ont des rayons ioniques plus grands que les ions trivalents, sont dans les sites octaédriques, c'est à dire ceux présentant le plus grand espace disponible. Le ferrite de nickel possède un structure inverse et peut s'écrire (Fe₈)[Ni₈Fe₈]O₃₂.

Ces deux types de structures représentent deux extrêmes et il est alors possible de trouver des spinelles possédant des structures intermédiaires. Pour rendre compte de cette répartition, la formule du spinelle s'écrit de la façon suivante :



Les ions entre parenthèses sont en sites tétraédriques et les ions entre crochets en sites octaédriques. δ rend compte du degré d'inversion du ferrite. Pour le ferrite dit normal, $\delta = 1$, Pour le ferrite inverse, $\delta = 0$. Ce degré d'inversion va dépendre des ions présents mais peut également être tributaire des conditions de préparation du ferrite.

L'étude cristallographique de ces matériaux est principalement faite par diffraction X et par diffraction de neutrons. La diffraction des rayons X va permettre la détermination de la phase cristalline ainsi que celle du paramètre de maille. La Figure 10 présente un diagramme de diffraction X d'un ferrite Ni-Zn-Cu réalisé avec une anti-cathode au cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.78897 \text{ \AA}$). Ce diffractogramme nous servira de référence au cours de cette étude.

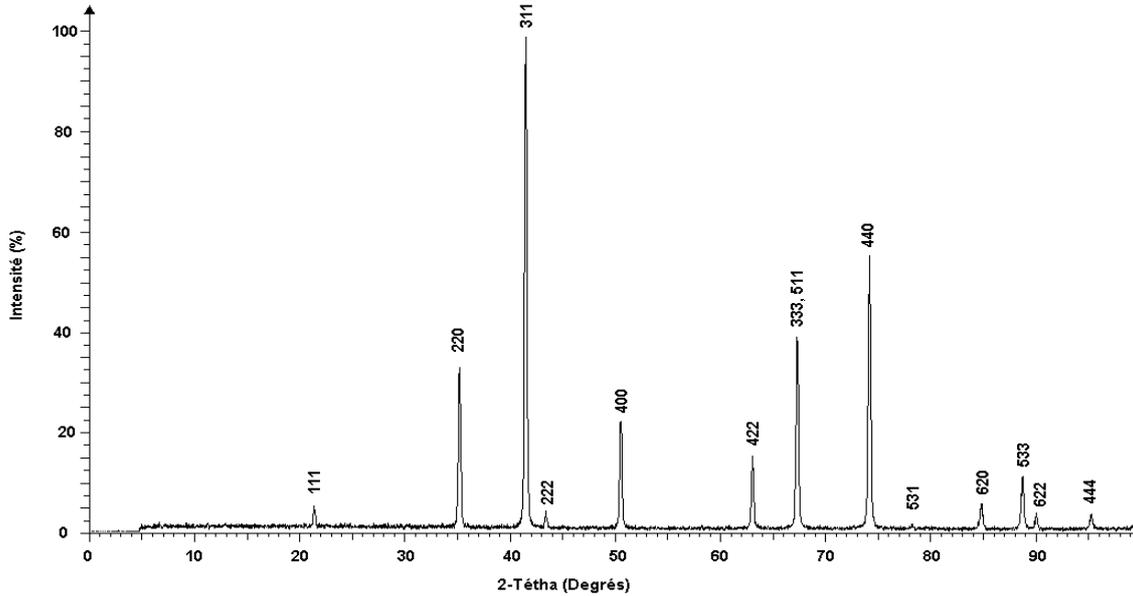


Figure 10 : Diagramme de diffraction X d'un ferrite Ni-Zn-Cu

Grâce à la valeur du paramètre de maille, il est possible de calculer la masse volumique théorique du ferrite exprimée en g/cm^3 par la formule suivante :

$$\rho_{\text{théorique}} = \frac{8.M}{N_a . a^3}$$

Où M est la masse molaire (g/mol)

N_a est le nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a est le paramètre de maille (cm^3)

Il est ensuite possible d'estimer de manière assez efficace le paramètre de maille d'une solution solide $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ grâce à une loi de Vegard :

$$a_{\text{NiZnFe}_2\text{O}_4} = x.a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} + (1-x).a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$$

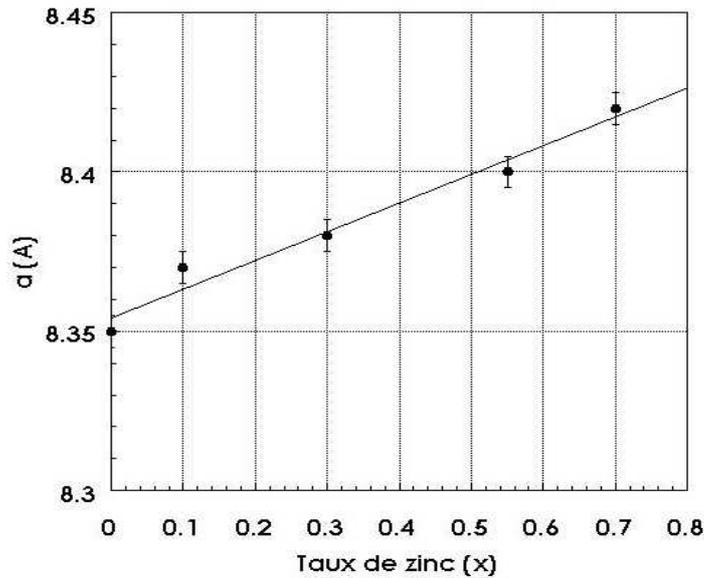


Figure 11 : Evolution du paramètre de maille de ferrites $Ni_{0,779-x}Zn_xCu_{0,20}Co_{0,021}Fe_{2-\delta}O_{4-\gamma}$ en fonction du taux de zinc [Age].

Si la diffraction X permet d'avoir rapidement accès aux informations concernant la phase, elle n'est malheureusement pas assez précise pour la détermination du degré d'inversion. En effet, avec cette technique, les ions ont généralement des facteurs de diffusion trop proches pour être résolus. δ pourra par contre être déterminé par diffraction de neutrons. Avec cette technique, les sections efficaces sont suffisamment différentes pour permettre, par affinement de Rietvelt, d'accéder à la position des atomes dans la maille.

Le Tableau 3 regroupe les résultats des ces différentes analyses pour quelques ferrites simples. La distribution des ions, le degré d'inversion, le paramètre de maille, la masse molaire et la masse volumique calculée par diffraction X y sont présentés :

Ferrite	Distribution des ions	δ	a (Å)	M (g/mol)	ρ_x (g/cm ³)
Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8.39	231.6	5.24
CoFe ₂ O ₄	Fe ³⁺ [Co ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8.38	234.6	5.29
NiFe ₂ O ₄	Fe ³⁺ [Ni ²⁺ Fe ³⁺]	$\delta = 0$	8.34	234.4	5.38
ZnFe ₂ O ₄	Zn ²⁺ [Fe ³⁺]	$\delta = 1$	8.44	241.1	5.33
MnFe ₂ O ₄	Fe ³⁺ _{0,2} Mn ²⁺ _{0,8} [Mn ²⁺ _{0,2} Fe ³⁺ _{1,8}]	$\delta = 0.8$	8.50	230.6	5.00

Tableau 3 : Propriétés cristallographiques de quelques ferrites spinelles [Smi]

La répartition cationique des ferrites mixtes de Ni-Zn-Cu est plus complexe. Cela est dû en partie au ferrite de cuivre dont la structure cristallographique dépend du processus de synthèse. En effet, à haute température, le ferrite de cuivre est cubique et c'est en refroidissant qu'il passe dans un système tétragonal. Cette transition de phase a été observée à 760°C par Prince [Pri] et Weil [Wei]. Cependant, d'autres auteurs l'ont mis en évidence vers 415°C [Tor] et 390°C [Ino]. Cette déformation tétragonale est due à un effet Jahn-Teller. L'ion Cu²⁺ dans son état fondamental possède des niveaux d'énergie dégénérés. Cette configuration est instable dans un champ cristallin cubique. C'est pour cette raison que le réseau va se déformer

vers une configuration tétragonale afin de tendre vers un état plus stable. Les études réalisées sur ce ferrite à l'ambiante ont montré qu'il possédait une configuration inverse lorsque sa maille était tétragonale [Wei].

Pour les ferrites mixtes $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, leurs structures cristallographiques dépendent du taux de cuivre présent. Ils deviennent tétragonaux pour des taux supérieurs respectivement à 0,95 [Ohi] et 0,8 [Kir].

Concernant les ferrites Ni-Zn, Ageron [Age] a montré que les ions nickel restaient en sites octaédriques tandis que les ions zinc étaient très majoritairement en sites tétraédriques. Cependant lorsqu'il substitue le ferrite de nickel-zinc avec 0,20 mol de cuivre, les résultats qu'il obtient sont plus difficiles à interpréter. Par diffraction de neutrons il constate que les ions cuivre sont répartis équitablement sur les deux sites. Néanmoins, cela n'est pas cohérent avec le calcul réalisé en extrapolant la valeur d'aimantation à saturation à 0 K. Pour retrouver les bonnes valeurs d'aimantation, il faut se placer dans une configuration où tous les ions cuivre sont en sites octaédriques. Cette seconde hypothèse semble donc la plus probable, cette répartition correspondant à la répartition des ions Cu^{2+} dans le ferrite de cuivre. Le Tableau 4 regroupe les différentes propriétés cristallographiques des ces matériaux :

Ferrite	a (Å)	M (g/mol)	ρ_x (g/cm ³)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.40	238	5.34
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.39	238.48	5.35

Tableau 4 : Propriétés cristallographiques des ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu.

2. Propriétés magnétiques

Afin de comprendre le concept d'aimantation macroscopique, il est nécessaire de regarder au préalable les phénomènes se déroulant à l'échelle atomique. Le matériau peut alors être considéré comme un ensemble d'atomes dont chacun de ces atomes possède un moment atomique.

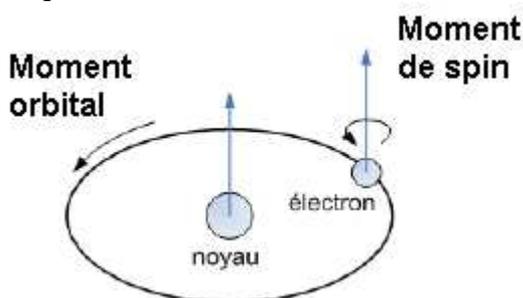


Figure 12 : Moment dipolaire atomique

Le moment magnétique total d'un matériau peut donc être décrit de manière simpliste comme la somme vectorielle de tous ces moments. Le moment magnétique d'un matériau composé de n atomes s'écrit alors :

$$\vec{m} = \sum_{i=1}^n \vec{m}_{\text{atomique}_i}$$

Ce moment atomique possède deux contributions, le moment orbital et le moment de spin :

- Le moment orbital qui résulte de la rotation des électrons autour du noyau
- Le moment de spin qui provient de la rotation des électrons sur eux même.

Cette théorie de l'atome isolé est vérifiée dans les ions terre-rare où le magnétisme est apporté par des sous-couches électroniques internes. Les électrons des sous-couches 5d et 5s créent un écran électrostatique limitant les interactions entre les atomes.

Dans le cas des ions des métaux de transition, le magnétisme est apporté par les sous-couches externes. Le champ cristallin va avoir un effet direct sur les orbitales atomiques, leur imposant des directions préférentielles par couplage électrostatique. Dans la symétrie cubique, les électrons vont avoir tendance à se placer sur les plus bas niveaux d'orbital, on a alors un blocage du moment d'orbital. Ainsi le moment magnétique des ferrites dépendra essentiellement du nombre d'électrons situés dans la couche 3d.

2.1. Structure magnétique

Les ferrites sont des matériaux ferrimagnétiques. La théorie du ferrimagnétisme a été établie par Louis Néel [Née]. Cette théorie permet de décrire les principales propriétés magnétiques telles que l'aimantation à saturation ou les températures de transitions.

La structure magnétique de ces matériaux est composée de deux sous-réseaux formés par les atomes métalliques placés dans les deux types de sites interstitiels. L'interaction entre ces deux sous-réseaux est de type superéchange. En effet, dans la structure spinelle, les ions métalliques sont séparés par des ions oxygène paramagnétiques, il ne peut donc y avoir d'interactions d'échange directes. La notion de superéchange est de ce fait introduite par Kramers [Kra] afin d'expliquer le couplage entre les deux sous-réseaux, qui a alors lieu grâce aux électrons des ions O^{2-} .

La configuration électronique de l'atome d'oxygène est $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. Kramers propose qu'un électron de la couche 3d d'un des métaux de transition passe sur la couche p incomplète de l'oxygène. Le même phénomène se produit avec le second ion métallique afin de compléter la couche 2p de l'oxygène, entraînant ainsi un couplage entre les deux ions magnétiques. Concernant l'explication du couplage antiparallèle, supposons que le premier ion métallique M_1 possède un spin $+1/2$, il interagira préférentiellement avec le spin $-1/2$ de l'oxygène. L'électron restant de l'oxygène possédant un spin $+1/2$, va interagir pour des raisons de stabilité avec un ion M_2 possédant un spin $-1/2$. On retrouve donc le couplage antiparallèle entre les deux ions magnétiques.

L'amplitude de ce couplage dépend forcément de la distance entre ces ions ainsi que l'angle $M_1 - \text{oxygène} - M_2$. L'interaction la plus forte ayant lieu pour un angle de 180° . La figure 4 expose les différentes configurations présentes dans la structure spinelle. L'interaction prépondérante est celle de type A-O-B.

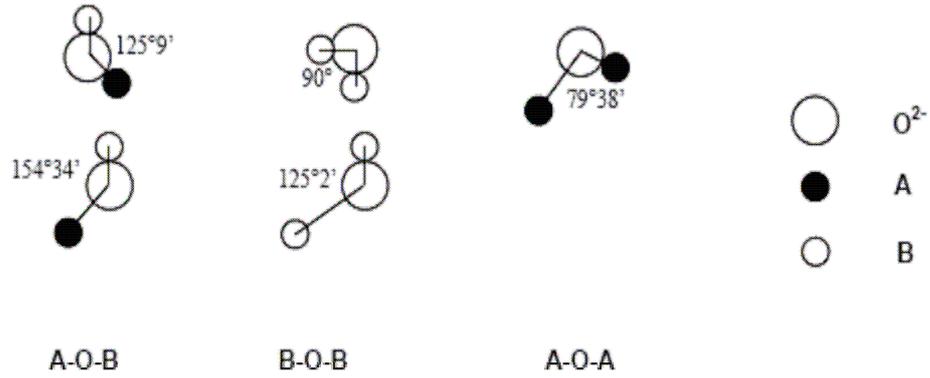


Figure 13 : Angles entre les différentes paires d'ions dans la structure spinelle. Les atomes A sont en sites A (tétraédriques), les atomes B en sites B (octaédriques)

2.2. Aimantation à saturation

L'aimantation à saturation à 0 K de ces ferrites sera donc la différence entre les aimantations des deux sous-réseaux A et B. Celles-ci sont dépendantes des éléments présents et de leurs moments magnétiques. Le moment magnétique est égal à $n_B \cdot \mu_B$ (μ_B est le magnéton de Bohr égal à $0,927 \cdot 10^{-23}$ A.m², n_B est le nombre de magnétons de Bohr).

Le Tableau 5 regroupe les configurations électroniques et le nombre de magnétons de Bohr de quelques métaux de transitions rencontrés dans les spinelles :

	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Configuration électronique	d ⁴	d ⁵	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
n_B	4	5	5	4	3	2	1	0

Tableau 5 : Nombre de magnétons de Bohr (n_B) des ions des métaux de transitions rencontrés dans les spinelles [Smi]

Pour les ferrites simples de structure inverse, si l'on note le moment magnétique porté par l'ion divalent $n_B \cdot \mu_B$, le moment magnétique à saturation à 0 K du ferrite s'écrit de la façon suivante :

$$m = [(5 + n_B) \cdot \mu_B]^{octa} - (5 \cdot \mu_B)^{tétra}$$

$$m = n_B \cdot \mu_B$$

On constate donc que le moment magnétique du ferrite est directement proportionnel à celui de l'ion divalent. Le ferrite MnFe₂O₄ présente alors le plus fort moment magnétique.

De plus, il est possible de relier le nombre de magnétons de Bohr et l'aimantation à saturation à 0 K par la formule :

$$M_s = \frac{8 \cdot n_B \cdot \mu_B}{a^3} = \frac{n_B \cdot \mu_B \cdot \rho \cdot N_a}{M}$$

Avec M_s : Aimantation à saturation (Tesla)
 a : Paramètre de maille (m)
 μ_B : Magnéton de Bohr
 ρ : la masse volumique (g/cm^3)
 N_a : le nombre d'Avogadro
 M : la masse molaire (g/mol)

Il est ensuite possible de réutiliser le même raisonnement pour les ferrites mixtes. On constate alors que la substitution par le zinc va permettre d'augmenter l'aimantation à saturation. En effet, nous avons vu précédemment que les ions Zn^{2+} se placent préférentiellement en sites tétraédriques. Si l'on considère un ferrite mixte de type $\text{Me}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dont les ions Me^{2+} vont en sites octaédriques, la répartition cationique est la suivante :



Le moment magnétique par formule devient :

$$M = [(1-x).n_B \mu_B + (1+x).5\mu_B]^{\text{octa}} - [(1-x).5\mu_B]^{\text{tétra}}$$

$$M = \{(10 - n_B).x + n\} \mu_B$$

Selon cette équation, le moment magnétique par formule de ces ferrites mixtes devrait augmenter avec le taux de zinc (x) pour tendre vers $10 \mu_B$ pour $x = 1$. Des études ont donc été menées pour vérifier cette hypothèse. La Figure 14 montre la variation du moment magnétique par formule de différents ferrites mixtes de zinc en fonction de x.

Ces mesures montrent que la loi linéaire est bien suivie pour les faibles taux de zinc. De plus, l'extrapolation des débuts de courbe donne bien une valeur de $10 \mu_B$ à $x = 1$. Cependant, au delà de 0,2 mole de zinc, cette loi n'est plus suivie, l'aimantation passe par un maximum avant de chuter. Ce phénomène est interprété par l'apparition d'une configuration triangulaire dite de Yaffet-Kittel [Yaf]. Le réseau B se divise alors en deux sous-réseaux de mêmes aimantations mais de directions différentes. Les ions Fe^{3+} en sites A ne sont plus assez nombreux pour assurer un couplage antiparallèle avec le réseau B. L'interaction de type BB devient alors majoritaire [Sat].

Au delà de 0,8 mole de zinc, le couplage entre les sous-réseaux devient très faible. Les interactions de type BB sont prépondérantes, le ferrite est paramagnétique à température ambiante [Smi].

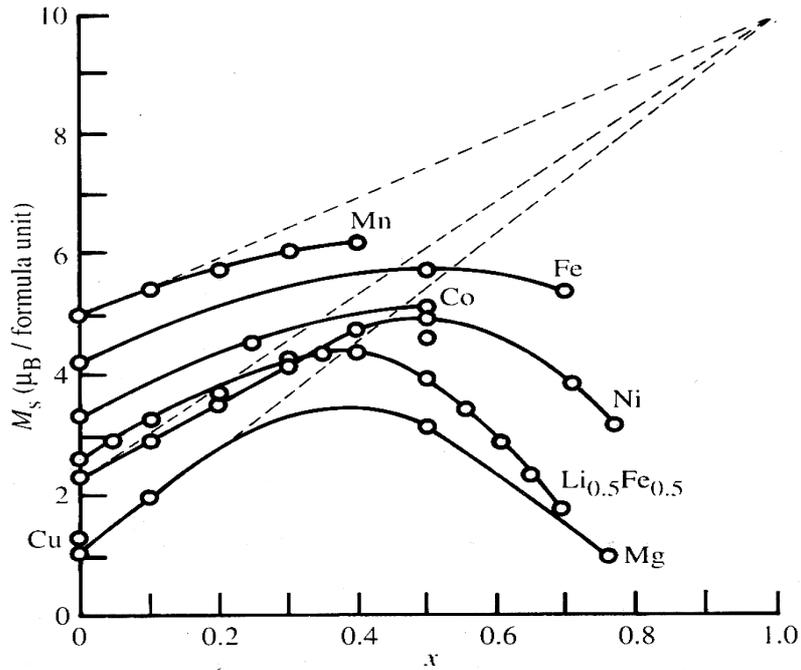


Figure 14 : Variation du moment magnétique par formule de quelques ferrites mixtes $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ en fonction du taux de zinc [Val], [Gor].

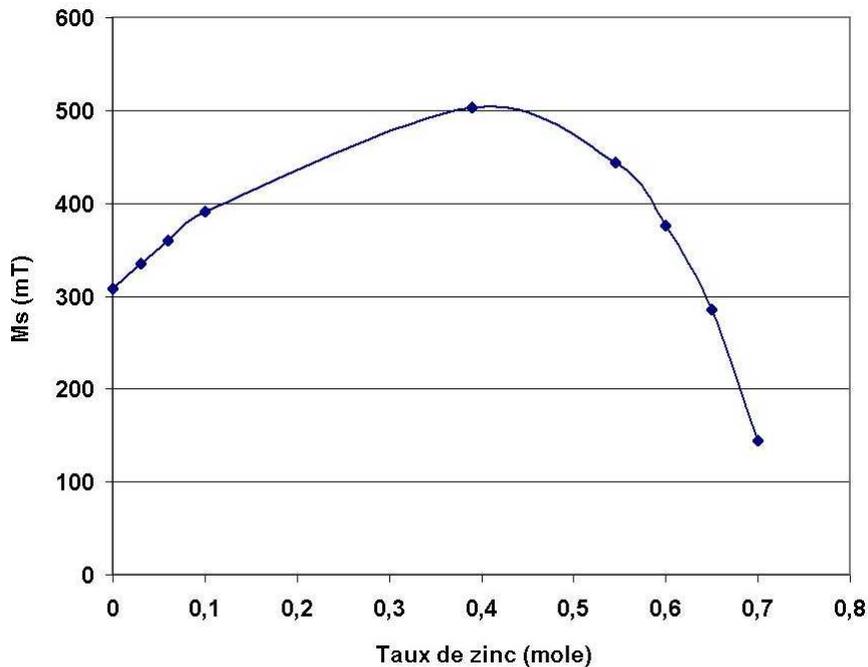


Figure 15 : Variation de l'aimantation à saturation de ferrites $Ni_{0.779-x}Zn_xCu_{0.20}Co_{0.021}Fe_{2.8}O_{4-\gamma}$ en fonction du taux de zinc [Age].

Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température

La variation de l'aimantation en température dépend des variations des deux sous-réseaux. Pour les ferrites spinelles la variation est toujours identique, l'aimantation est maximale à 0 K et diminue ensuite lorsque la température augmente pour s'annuler à $T = T_c$,

cette température est alors définie comme étant la température de Curie. Au-delà de cette température, le matériau devient paramagnétique. La Figure 16 présente la variation en température de différents ferrites simples :

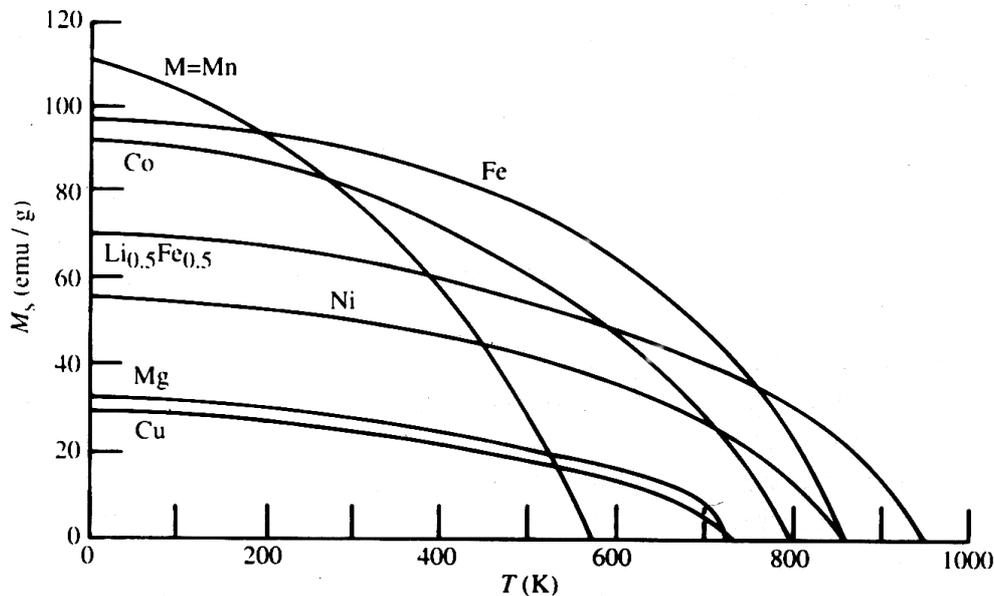


Figure 16 : Variation de l'aimantation à saturation par gramme en fonction de la température pour différents ferrites spinelles $MeFe_2O_4$ [Pau]. Aimantation exprimée en Gauss.cm³/g, noter que 1 emu/g = 1 Gauss.cm³/g = 1 A.m²/kg.

Pour les ferrites mixtes $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, l'augmentation du taux de zinc va entraîner une diminution de l'interaction entre les deux sous-réseaux A et B. La température de Curie va donc décroître avec l'augmentation du taux de zinc (voir Figure 17). La substitution par le cuivre va quant à elle diminuer légèrement l'aimantation à saturation ainsi que la température de Curie.

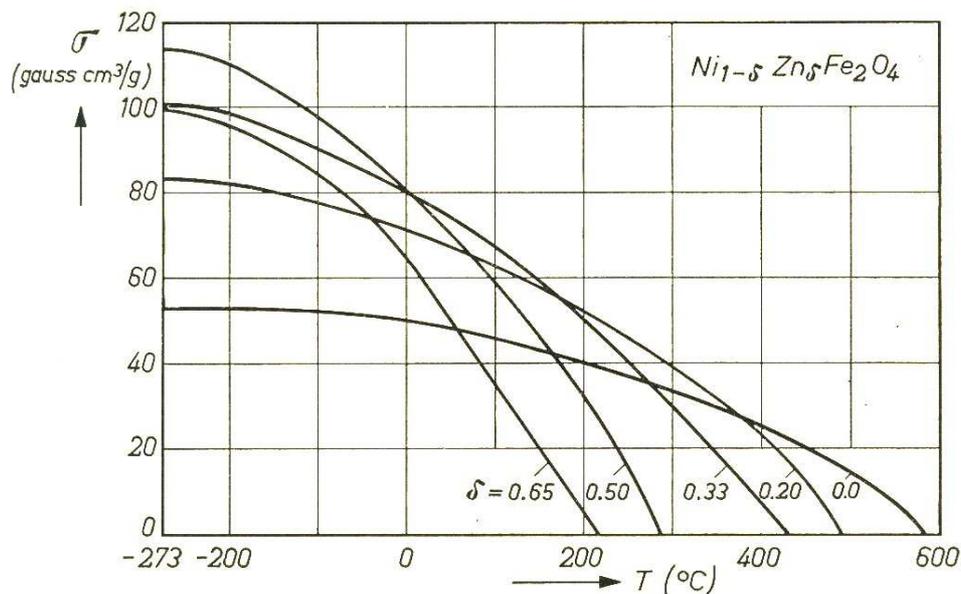


Figure 17 : Variation de l'aimantation à saturation par gramme en fonction de la température des ferrites $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ pour différent taux de zinc [For].

2.3. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique effective du matériau conditionne directement les propriétés magnétiques. Cette énergie interne du cristal peut avoir plusieurs composantes. Les principales contributions à l'anisotropie effective sont l'anisotropie magnéto-cristalline, l'anisotropie magnéto-élastique et l'anisotropie induite.

2.3.1. Anisotropie magnéto-cristalline

L'énergie d'aimantation du cristal va dépendre de la direction du vecteur aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Pour des raisons de stabilité énergétique, l'aimantation va s'orienter suivant des axes préférentiels appelés axes de facile aimantation. L'énergie nécessaire pour écarter l'aimantation de cette direction est l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. Elle est décrite comme suit :

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

K_1 et K_2 désignent respectivement les constantes d'anisotropie magnéto-cristalline du premier et du second ordre. α_i ($i = 1,2,3$) sont les cosinus directeurs par rapport aux trois axes cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.

Pour les ferrites spinelles, le terme K_2 peut être négligé par rapport à K_1 . Le signe de K_1 va alors indiquer la direction de l'axe de facile aimantation. Ainsi, pour $K_1 > 0$, l'aimantation sera suivant l'axe $\langle 100 \rangle$, pour $K_1 < 0$, l'aimantation sera dirigée selon l'axe $\langle 111 \rangle$. La plupart des ferrites spinelles possèdent des valeurs de K_1 négatives. Le ferrite de cobalt est une exception à cette règle, il possède une constante d'anisotropie magnéto-cristalline positive et de deux ordres de grandeur supérieure aux autres ferrites.

Ferrite	K_1 (J/m ³)
Fe ₃ O ₄	-11.10 ³
NiFe ₂ O ₄	-6,2.10 ³
CuFe ₂ O ₄	-6,3.10 ³
MnFe ₂ O ₄	-2,8.10 ³
CoFe ₂ O ₄	300.10 ³

Tableau 6 : Constantes d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre K_1 à 20°C de quelques ferrites spinelles [Smi] [Lan].

La variation de ces constantes d'anisotropie est fortement dépendante de la température. La Figure 18 montre l'évolution de K_1 en fonction de la température pour différents ferrites de nickel-zinc [Bro]. L'augmentation du taux de zinc diminuant les forces d'interaction, les ferrites les plus riches en zinc présentent les constantes d'anisotropie magnéto-cristalline les plus faibles au-dessus de la température ambiante.

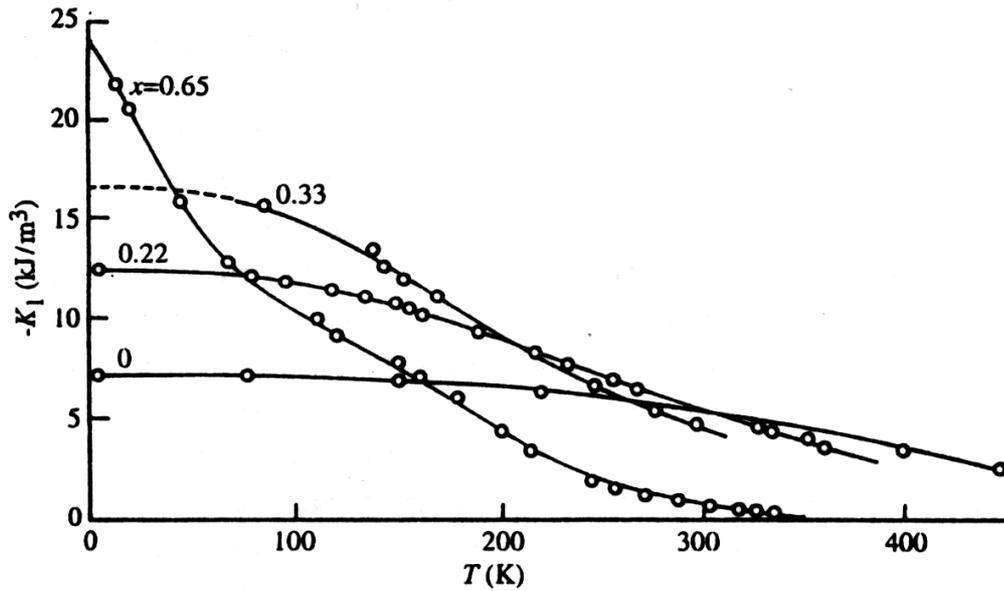


Figure 18 : Evolution de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre en fonction de la température pour des ferrites de formules $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

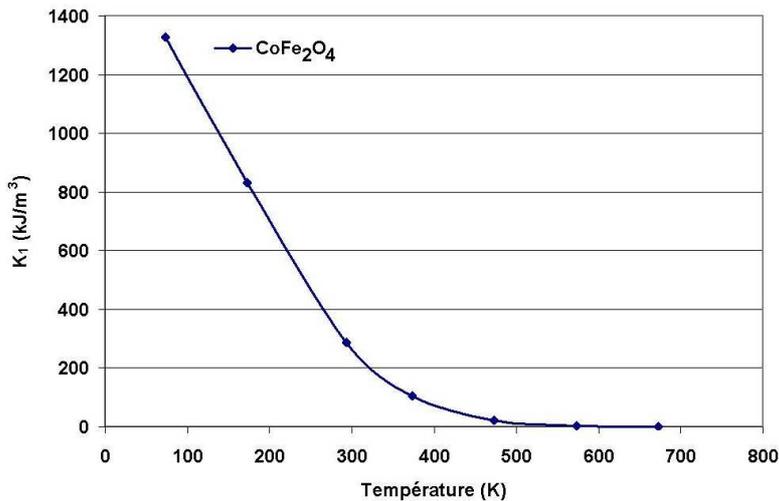


Figure 19 : Evolution de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre en fonction de la température pour le ferrite de cobalt [She][Smi].

2.3.2. Anisotropie magnéto-élastique

Ces matériaux présentent un caractère magnétostrictif. Ainsi, l'application d'un champ magnétique va entraîner une déformation de la maille cristalline se traduisant au final par une modification de l'aimantation. Cet effet de magnétostriction est caractérisé par le coefficient λ_s qui est défini comme la déformation relative du matériau lorsqu'il est aimanté à saturation.

L'énergie magnéto-élastique est proportionnelle à la contrainte et peut être décrite pour un polycristal par la formule suivante :

$$E_{me} = -\frac{3}{2} \cdot \sigma \cdot \lambda_s \cdot \cos^2 \theta$$

Où σ est la contrainte.

θ est l'angle entre M_s et la direction suivant laquelle la déformation est mesurée.

λ_s est le coefficient de magnétostriction à saturation.

Ces valeurs de λ_s varient de $-26 \cdot 10^{-6}$ pour le ferrite de nickel à quelques ppm pour les ferrites riches en zinc. Ces ferrites possèdent des magnétostrictions négatives et ont donc tendance à se contracter suivant l'aimantation lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique.

2.3.3. Anisotropie induite

Le terme anisotropie induite peut être employé dans plusieurs cas. Il est en effet possible d'induire une anisotropie à un matériau en y introduisant des éléments chimiques, en appliquant un champ magnétique ou encore à cause d'une anisotropie de forme donnée volontairement (cas particulier des couches minces). Néanmoins, il est le plus souvent utilisé pour désigner l'anisotropie induite par la diffusion d'ions dans une structure magnétique. C'est dans ce sens qu'il sera employé dans cette thèse lorsque nous parlerons de l'anisotropie induite par les ions cobalt dans la structure spinelle. Cette anisotropie induite aura pour conséquence de piéger les parois dans des puits de potentiel : elles resteront immobiles jusqu'à l'application d'un champ critique H_{cr} [Sim].

3. Mécanismes d'aimantation

3.1. Domaines magnétiques

Afin de minimiser son énergie, un corps magnétique trouve avantage à ne pas être aimanté uniformément. Le matériau est alors divisé en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss. Dans de ces domaines, tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction, la somme des aimantations des différents domaines conduisant à une aimantation spontanée macroscopique nulle. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch à l'intérieur desquelles l'aimantation change graduellement afin de faire la liaison entre deux domaines magnétiques.

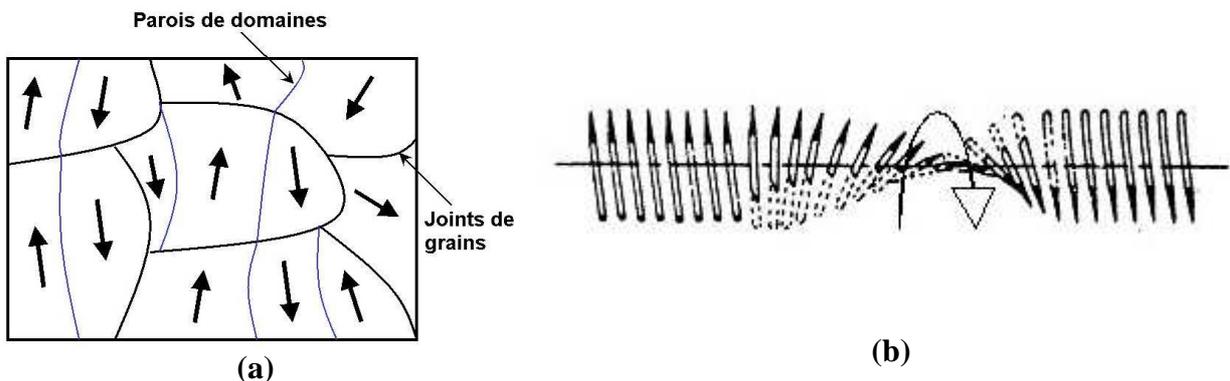


Figure 20 : (a) Aspect de la répartition des domaines dans un cristal désaimanté.

(b) Répartition des spins dans une paroi de Bloch.

3.2. Cycle d'hystérésis

Le matériau va s'aimanter sous l'action d'un champ magnétique extérieur H . Dans l'hypothèse où l'aimantation dépend linéairement du champ H , l'induction à l'intérieur du ferrite devient :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$$

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Avec μ_0 la perméabilité du vide ($4.\pi.10^{-7}$ H.m⁻¹)

χ la susceptibilité magnétique (en H.m⁻¹)

H le champ magnétique (en A/m)

B l'induction magnétique (en T)

M l'aimantation (en T)

Ces relations mènent à l'écriture suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$$

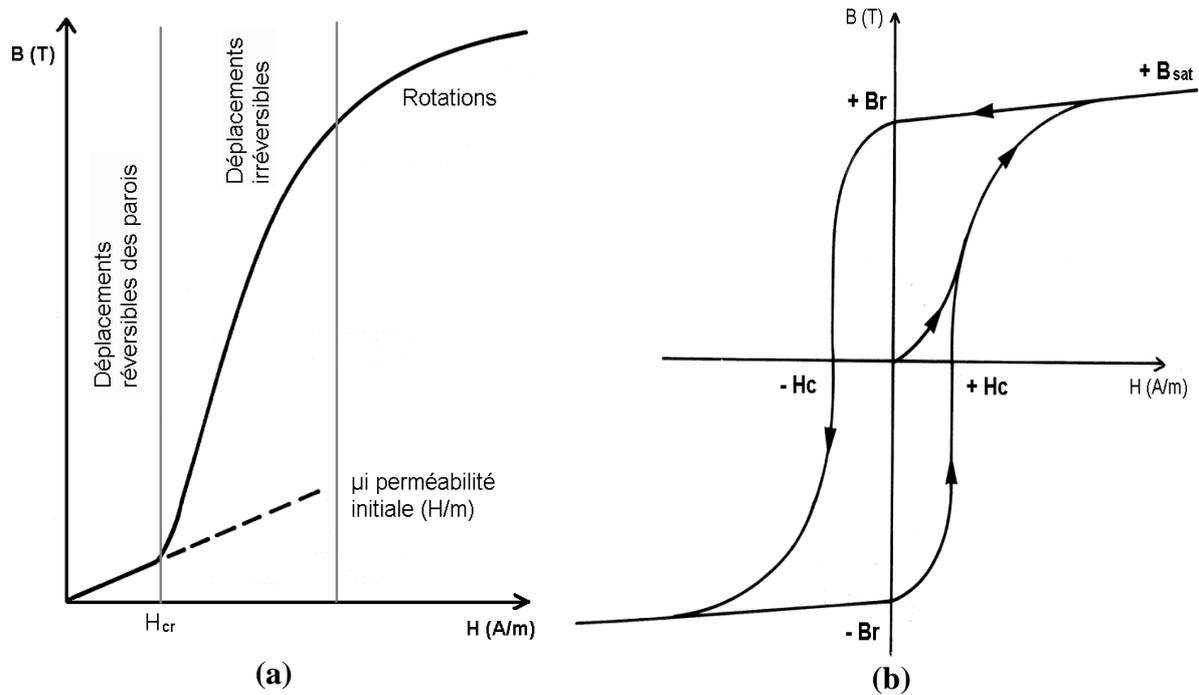
où $\mu_r = 1 + \chi_r$

μ_r et χ_r sont des valeurs sans unités représentant respectivement la perméabilité magnétique relative et la susceptibilité magnétique relative.

A partir des valeurs de ce paramètre χ_r , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

- Diamagnétiques : $\chi_r < 0$, de l'ordre de -10^{-6} .
- Paramagnétiques : $\chi_r > 0$, inférieur à 10^{-3} .
- Ferromagnétiques : existence d'une aimantation, χ_r est très grand et varie avec H .

Lorsque le matériau s'aimante, il le fait suivant une courbe de première aimantation présentée Figure 21.a :



**Figure 21 : (a) Courbe de première aimantation B(H)
(b) Cycle d'hystérésis**

En réalité, pour de très faibles champs magnétiques, la courbe $B = f(H)$ est parabolique et évolue suivant la relation :

$$B = \mu_0 (\mu_i \cdot H + v \cdot H^2)$$

$$\mu_r(H) = \mu_i + v \cdot H$$

Avec v le coefficient de Rayleigh

Cette courbe peut être divisée en trois parties. Pour de faibles valeurs de champ magnétique, l'aimantation est quadratique et quasi-réversible. Le mécanisme mis en jeu est le déplacement réversible des parois de Bloch. La pente à l'origine de cette droite donne la valeur de perméabilité initiale. Lorsque le champ magnétique augmente, les déplacements de parois deviennent irréversibles. Dans la dernière partie de la courbe, quand il n'y a plus de parois à déplacer, le mécanisme prépondérant est la rotation de l'aimantation.

Les déplacements irréversibles des parois entraînent un phénomène d'hystérésis (Figure 21.b). Ainsi, si l'on supprime le champ après être passé dans le domaine non-linéaire, l'aimantation du matériau ne reviendra pas à zéro. Il présente alors une induction rémanente B_r . Pour annuler cette induction rémanente et revenir à une aimantation nulle, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique négatif appelé champ coercitif H_c . Enfin, lorsque le matériau est soumis à un très fort champ magnétique, son aimantation tend vers une valeur limite désignée comme l'aimantation à saturation.

Les ferrites dits doux présentent des champs coercitifs faibles (quelques 10 A/m). L'application d'un faible champ magnétique H se traduit donc par une augmentation rapide de l'induction du matériau : ces ferrites ont donc des perméabilités magnétiques élevées.

Les ferrites dits durs ont quand à eux des champs coercitifs élevés (plusieurs centaines de kA/m). Une fois aimantés, ils possèdent des inductions rémanentes de quelques centaines de mT et peuvent servir d'aimants permanents.

3.3. Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence

La perméabilité initiale correspond au rapport entre l'induction magnétique B et le champ magnétique H pour des champs de faibles amplitudes ($H < 1A/m$). Lorsque le matériau magnétique est soumis à un champ extérieur oscillant de type $H = H_0 \cdot \exp(j\omega t)$ (où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation et t le temps), la présence de pertes dans le matériau se traduit alors par un déphasage δ entre B et H. Pour rendre compte de ce phénomène, on écrit la perméabilité initiale sous forme complexe :

$$\mu(\omega) = \frac{B(\omega)}{H(\omega)} = \frac{B_0 e^{j(\omega t - \delta)}}{H_0 e^{j\omega t}} = \frac{B_0}{H_0} e^{-j\delta}$$

$$\mu(\omega) = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta - j \frac{B_0}{H_0} \sin \delta$$

$$\mu(\omega) = \mu'(\omega) - j\mu''(\omega)$$

$\mu'(f)$ représente donc la partie réactive de la perméabilité initiale, $\mu''(f)$ est la partie dissipative (correspondant aux pertes magnétiques). Ces pertes magnétiques sont également représentées par l'angle de pertes $\text{tg}(\delta_m)$ exprimé comme le rapport de la partie dissipative de la perméabilité sur la partie réactive :

$$\text{tg}(\delta) = \frac{\mu''}{\mu'}$$

La Figure 22 montre un spectre de perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence (entre 1 MHz et 1 GHz) d'un ferrite de nickel-zinc :

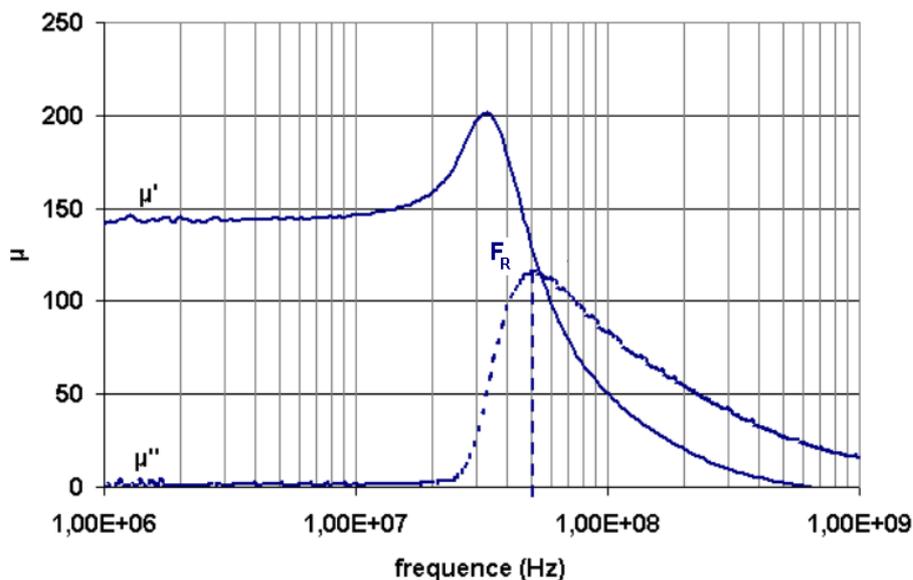


Figure 22 : Spectre de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence d'un ferrite Ni-Zn-Cu-Co.

On constate qu'à basse fréquence, la perméabilité initiale complexe est purement réelle : on l'appelle alors perméabilité initiale statique (μ_s). Pour les ferrites Ni-Zn, ces valeurs de perméabilités initiales statiques varient entre 10 et 1000 en fonction du rapport Ni / Zn. Les pertes magnétiques apparaissent à haute fréquence, accompagnées d'une chute de la partie réelle de la perméabilité initiale complexe. Ces pertes magnétiques sont maximales pour une fréquence appelée fréquence de résonance F_R . Pour les ferrites de nickel-zinc, le produit $\mu_s \times F_R$ est classiquement compris entre 3 et 10 GHz.

De nombreuses études ont été menées sur ces ferrites pour tenter d'expliquer les mécanismes d'aimantation régissant l'évolution de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence. Il ressort de ces travaux deux théories principales qui en apparence s'opposent, mais qui en réalité se complètent ; le modèle de Snoek [Sno] et le modèle de Globus-Guyot [Glo1] [Glo2].

3.4. Mécanismes d'aimantation par déplacements des parois

Ce modèle fut établi par Anatol Globus au début des années 60. L'auteur décrit un modèle où la perméabilité statique du ferrite est directement proportionnelle à la taille des grains de la céramique. Pour cela il considère le matériau comme étant constitué de grains sphériques ne contenant qu'une seule paroi par grain. Cette paroi à 180° est accroché au joint de grain en point diamétralement opposés.

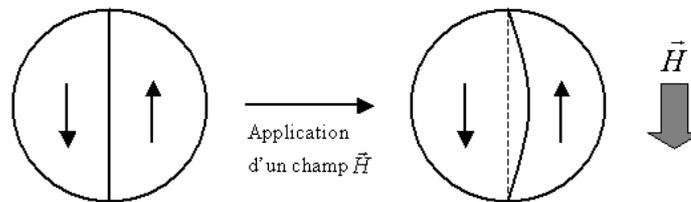


Figure 23 : Grain de la céramique défini suivant le modèle de Globus.

Sous l'effet d'un champ magnétique, la paroi se déplace en faisant grossir le domaine dont l'aimantation est dans le même sens que H . Globus calcule alors l'énergie associée à ce déplacement de la paroi afin de remonter à la valeur de susceptibilité magnétique [Glo2] :

$$\chi = \frac{3}{16} \cdot \frac{M_s^2}{\gamma} \cdot D$$

Où M_s est l'aimantation à saturation

γ est l'énergie effective de la paroi (proportionnelle à K_1)

D est le diamètre moyen des grains

Dans ce cas, la susceptibilité magnétique est proportionnelle au diamètre moyen des grains de la céramique.

3.5. Mécanismes d'aimantation par rotation des moments magnétiques

Le mouvement de rotation des électrons sur eux même engendre l'apparition d'un moment magnétique \vec{m} et d'un moment cinétique \vec{j} . On définit le rapport gyromagnétique par :

$$\gamma = \frac{\vec{m}}{\vec{j}}$$

Avec $\gamma / 2\pi$ égal à 2,8 MHz/Oe.

Dans un matériau ferrimagnétique, on considère que les moments magnétiques élémentaires sont maintenus parallèles par le champ moléculaire. Les moments \vec{M} et \vec{J} par unité de volume sont reliés par :

$$\gamma = \frac{\vec{M}}{\vec{J}}$$

Sous l'action d'un champ extérieur \vec{H} , le moment magnétique \vec{M} est soumis à un couple $\vec{T} = \vec{M} \wedge \vec{H}$. L'aimantation se met alors à précesser autour de \vec{H} à une vitesse angulaire égale à $\omega_0 = \gamma \vec{H}$.

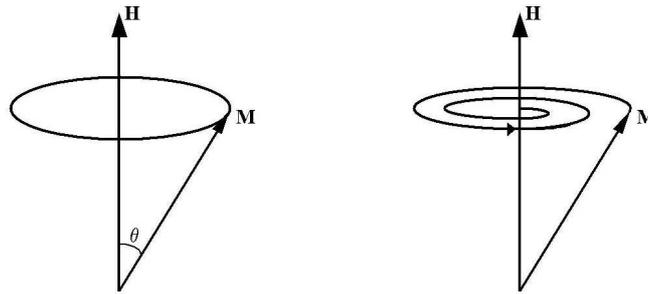


Figure 24 : Schéma de principe de la précession gyromagnétique dans un cas idéal (gauche) et un cas réel avec amortissement (droite).

Dans la réalité, ce mouvement est rapidement amorti. Il est cependant possible de maintenir une précession constante autour de \vec{H} en appliquant un champ alternatif $\vec{h} = \exp(j.\omega.t)$ faible et orthogonal. Le mouvement de l'aimantation devient :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{h})$$

En se plaçant dans un référentiel où \vec{H} est selon O_z , on obtient la relation tensorielle de Polder :

$$\vec{M} = [\chi] \vec{H} \quad \text{avec} \quad [\chi] = \begin{bmatrix} \chi & -j\kappa & 0 \\ j\kappa & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{Avec } \chi = \frac{\gamma^2 \cdot M \cdot H}{\gamma^2 \cdot H^2 - \omega^2} \quad \text{et} \quad \kappa = \frac{\omega \cdot \gamma \cdot M}{\gamma^2 \cdot H^2 - \omega^2}$$

Ces équations révèlent donc la présence d'une résonance à la pulsation $\omega_0 = \gamma \cdot H$ où les valeurs de susceptibilités deviennent infinies. Dans la réalité, ce mouvement est amorti. Il faut par conséquent introduire le coefficient d'amortissement α qui rend compte de ce phénomène. Deschamps [Des] a choisi d'utiliser le terme de Landau – Lifschitz pour décrire cet amortissement :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{h}) - \frac{\gamma \cdot \alpha}{M} [\vec{M} \wedge \vec{M} \wedge (\vec{H} + \vec{h})]$$

L'auteur prend également en compte les champs démagnétisants suivant les trois directions de l'espace. L'expression du champ total $(\vec{H} + \vec{h})$ devient alors :

$$\vec{H} + \vec{h} = \begin{bmatrix} h_x - N_x \cdot m_x \\ h_y - N_y \cdot m_y \\ H - N_z \cdot M_z \end{bmatrix}$$

La résolution de cette équation donne l'expression de la susceptibilité $\chi = \chi' + j\chi''$ qui est égale à :

$$\chi = \frac{M}{H} \cdot \frac{\frac{H_1}{H} \cdot \alpha \left(\frac{j \cdot \omega}{\gamma \cdot H} + \alpha \frac{H_1}{H} \right)}{\left(\frac{j \cdot \omega}{\gamma \cdot H} + \alpha \frac{H_1}{H} \right)^2 + \frac{H_1^2}{H^2}}$$

$$\text{Avec } H_1 = H + (N_x - N_z) \cdot M = H + (N_y - N_z) \cdot M$$

On considère ensuite un modèle dans lequel il n'y a pas de champ continu extérieur appliqué, seul est pris en compte le champ interne d'anisotropie du cristal H_a . L'application d'un signal radiofréquence entraîne donc une précession de l'aimantation autour du champ d'anisotropie magnéto-cristalline H_a .

La résonance naturelle sans amortissement (maximum de μ'' , précédemment définie par le terme f_r) a alors lieu pour :

$$\omega_r = \gamma \cdot H_a$$

Si l'on se place maintenant dans le cas particulier où les composantes du champ démagnétisant dans le plan de \vec{h} sont égales ($N_x = N_y$). On extrait les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité :

$$\chi' = \chi_s \cdot \frac{(1 + \alpha^2)^2 - x^2(1 - \alpha^2)}{(1 + \alpha^2 - x^2)^2 + 4\alpha^2 x^2} \quad (1)$$

$$\chi'' = \chi_s \cdot \frac{\alpha x (1 + \alpha^2 + x^2)}{(1 + \alpha^2 - x^2)^2 + 4\alpha^2 x^2} \quad (2)$$

Où $x = \frac{\omega}{\omega_r}$ avec $\omega_r = \gamma H_a$

Pour $\omega = 0$ on obtient la susceptibilité initiale statique χ_s qui est égale à M/H . De plus, ces équations permettent de décrire la variation de la susceptibilité en fonction de la fréquence.

La susceptibilité réelle passe par un maximum pour $\omega_1 = \gamma H_a \sqrt{\frac{1 + \alpha^2}{1 - \alpha^2}} (1 - \alpha)$

La susceptibilité imaginaire est quant à elle maximale pour $\omega_2 = \gamma H_a \sqrt{1 + \alpha^2}$

Ces expressions permettent donc de mieux comprendre l'évolution de la première partie du spectre présenté Figure 22 (jusqu'à la fréquence de résonance). La dissymétrie au-delà de f_r provient de résonances dues au champ dipolaire. La susceptibilité s'étend jusqu'à une fréquence égale à $\gamma \times M_s$. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Polder-Smit [Pol].

Modèle de Snoek

Snoek considère que l'aimantation est répartie de manière équiprobable dans les trois directions de l'espace. La composante suivant l'axe du champ magnétique appliqué menant à une perméabilité de 1, seulement deux composantes sur trois entraînent une réponse de la susceptibilité. La susceptibilité statique devient alors :

$$\chi_s = \frac{2}{3} \cdot \frac{M_s}{H_a}$$

Ce qui conduit à la loi de Snoek qui montre que le produit $\mu_s \times f_r$ est proportionnel à l'aimantation à saturation du ferrite :

$$\chi_s \cdot f_r = \frac{1}{3\pi} \cdot \gamma \cdot M_s$$

De nombreux travaux ont montré que les deux mécanismes participaient à la perméabilité des ferrites. Il est admis qu'à basse fréquence, les déplacements de parois prédominent et qu'à haute fréquence, c'est la précession gyromagnétique autour du champ d'anisotropie effectif qui devient majoritaire.

3.6. Perméabilité d'amplitude

La perméabilité d'amplitude est une caractéristique importante des matériaux utilisés en puissance puisque qu'elle renseigne sur le comportement du ferrite lorsque celui-ci est soumis à une excitation magnétique de forte amplitude ($H_{\text{ext}} >$ quelques centaines A/m), c'est à dire hors du domaine linéaire de la courbe de première aimantation. Elle est définie par l'expression suivante :

$$\mu_a = \frac{B_{\text{crête}}}{H_{\text{crête}}}$$

Sous l'effet d'un champ extérieur croissant, la perméabilité va d'abord augmenter, passer par un maximum puis décroître pour de très forts niveaux d'induction. Un exemple de mesure de perméabilité d'amplitude réalisé par Jérôme Ageron [Age] sur un ferrite $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ est présenté Figure 25 :

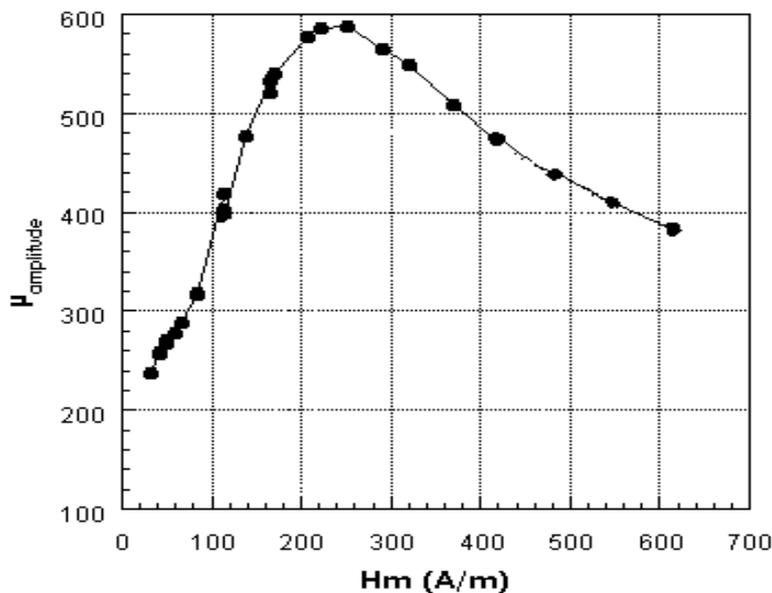


Figure 25 : Perméabilité d'amplitude en fonction du champ magnétique appliqué pour un ferrite de composition $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [Age].

Ces mesures sont importantes pour les fonctionnements à basse fréquence qui impliquent souvent des inductions supérieures à 200 mT. Dans le cas des utilisations haute fréquence (au-delà de 1 MHz), les inductions employées sont rarement supérieures à 50 mT. Dans le cas de la Figure 25, la perméabilité maximale atteint 600 pour une induction correspondante de 180 mT.

3.7. Perméabilité initiale en fonction de la température

La dépendance en température de la perméabilité initiale est une caractéristique essentielle du matériau, notamment dans le cas des applications fonctionnant à haute température. Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 1.3.3), la perméabilité est fonction de l'aimantation à saturation et de l'anisotropie : sa variation en température dépendra donc de celle de ces deux paramètres.

Concernant les ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu, l'aimantation ne fait que décroître jusqu'à la température de Curie, l'anisotropie est quant à elle négative et ne change pas de signe jusqu'à T_c . La décroissance de l'anisotropie étant plus rapide que celle de l'aimantation, l'évolution en température de la perméabilité sera une fonction croissante jusqu'à la température de Curie. Cette variation est présentée par le schéma de la Figure 26.a.

L'introduction de zinc diminue les interactions entre les deux sous-réseaux. L'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétique vont donc s'annuler à plus basse température. Cela a pour conséquence une diminution de la température de Curie avec l'augmentation du taux du zinc comme le montre la Figure 26.b :

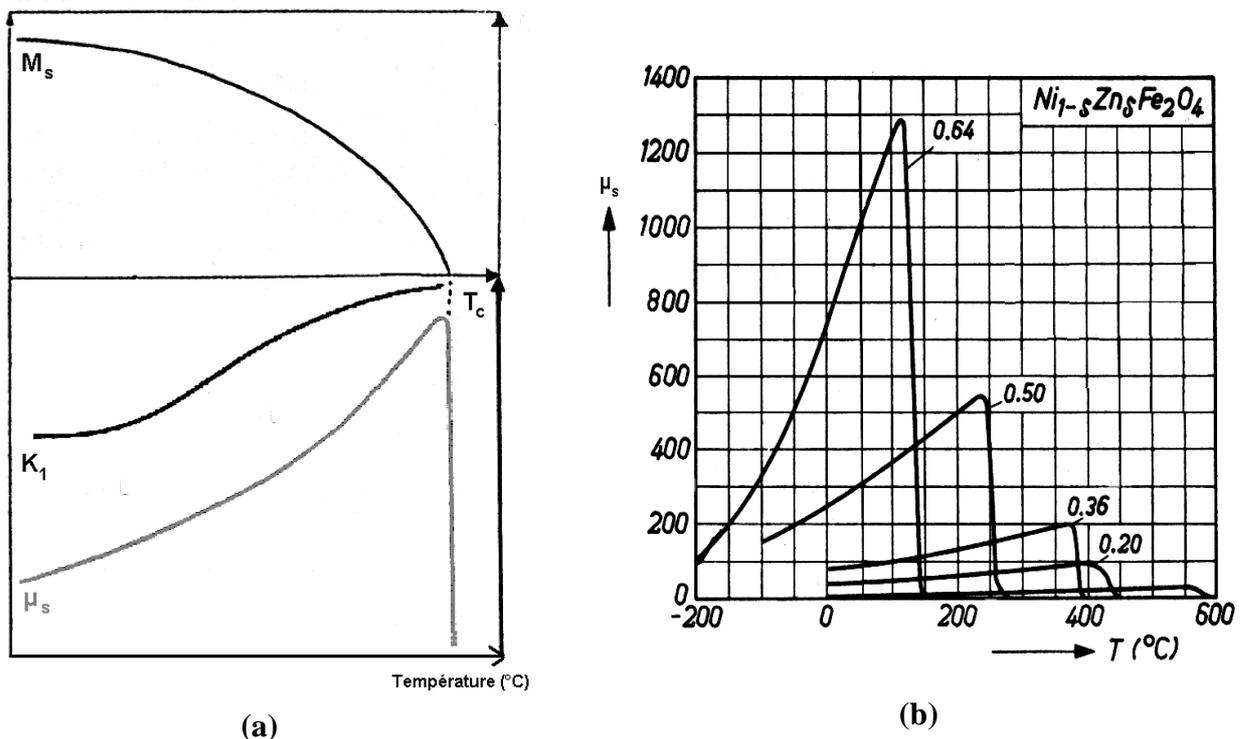


Figure 26 : (a) Variation typique de l'évolution de M_s , K_1 et μ_s en fonction de la température.

(b) Perméabilité initiale statique en fonction de la température pour différents ferrites mixtes $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [Smi].

La compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline : cas particulier des ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu substitués par le cobalt

Pour les ferrites de nickel-zinc substitués par le cobalt, la variation de la perméabilité initiale en fonction de la température est différente. En effet, comme nous l'avons décrit précédemment (paragraphe 1.2.3) les ions Co^{2+} possèdent une anisotropie magnéto-cristalline très grande et positive. Ainsi, l'anisotropie magnéto-cristalline des ferrites Ni-Zn-Co sera la somme de deux contributions ; celle du cristal hôte du ferrite de nickel-zinc et celle des ions Co^{2+} . L'anisotropie magnéto-cristalline résultante présente alors un changement de signe à une température T_0 appelée température de compensation de l'anisotropie et qui dépend donc du taux de cobalt présent. La variation de l'évolution de K_1 en fonction de la température pour des ferrites Ni-Zn-Co est présentée Figure 27.a.

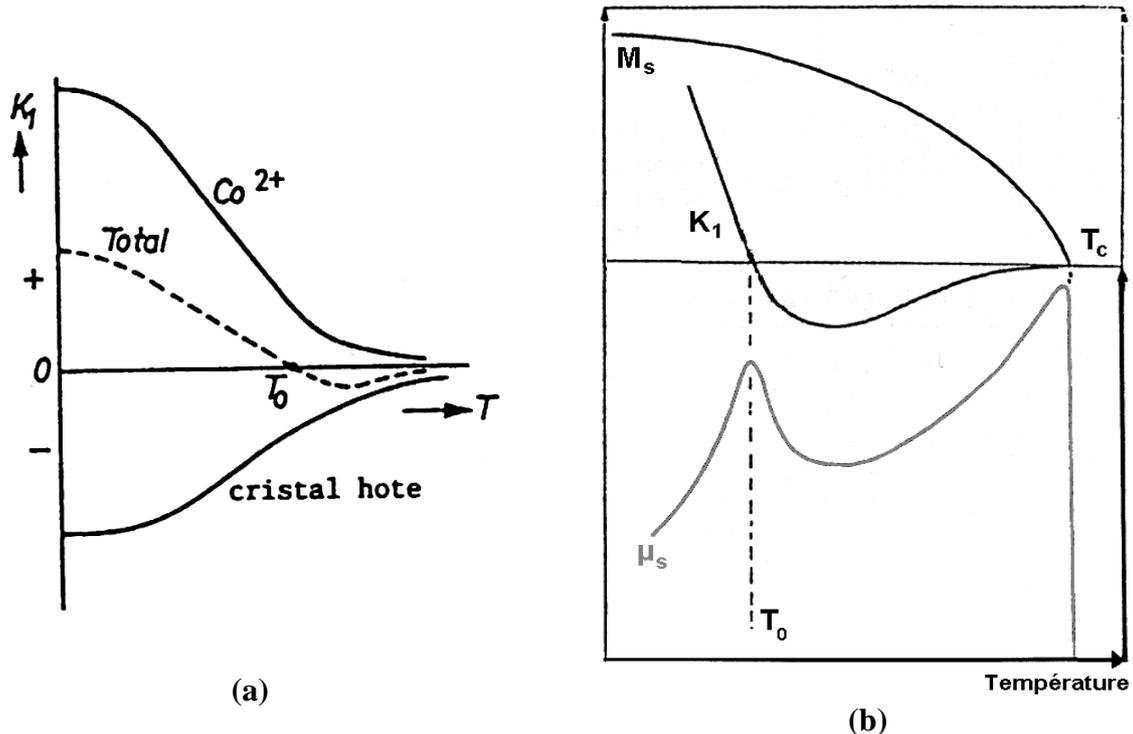


Figure 27 : (a) Variation de l'évolution de l'anisotropie magnéto-cristalline en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu-Co.

(b) Variation de l'évolution de M_s , K_1 et μ_s en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu-Co.

Ce changement de signe de l'anisotropie indique un changement de l'axe de facile aimantation. A basse température, l'aimantation est orientée suivant l'axe $\langle 100 \rangle$, au-dessus de T_0 , elle bascule suivant l'axe $\langle 111 \rangle$. Cela a également des répercussions sur l'évolution de la perméabilité en fonction de la température puisque, théoriquement, cette annulation de K_1 conduirait à une perméabilité infinie. Dans la pratique, il n'y a pas d'annulation parfaite de l'anisotropie (due aux légères dérives de composition d'un cristal à l'autre et à la présence des autres termes d'anisotropie magnétique), cependant cela se caractérise tout de même par un maximum local de perméabilité autour de T_0 (voir Figure 27.b).

4. Pertes totales

Les pertes magnétiques sont dues aux mouvements de l'aimantation provoqués par une excitation externe (contrainte mécanique ou application d'un champ magnétique). Ces sollicitations extérieures vont écarter l'aimantation de son axe facile ce qui va avoir pour conséquence la création d'une force de rappel. Ce mouvement peut être amorti à cause de défauts présents dans le milieu, ce phénomène explique par conséquent l'apparition de pertes magnétiques. Deux types de pertes peuvent être distingués. Les pertes dites « bas niveau » sont observées pour des inductions inférieures à 1 mT. Elles sont décrites par l'intermédiaire de $\mu''(f)$ (voir paragraphe 1.3.3). Lorsque le niveau d'induction augmente, d'autres phénomènes physiques entrent en compte, on parle alors de pertes ferromagnétiques (pour les tôles métalliques) ou de pertes totales dans le cas des ferrites. Ces pertes totales possèdent trois composantes principales ; les pertes par hystérésis, par courants de Foucault et les pertes

supplémentaires qui peuvent être dues aux résonances - relaxations de paroi ou à des résonances gyromagnétiques pour les ferrites.

4.1. Pertes quasi-statiques dites par hystérésis

Lorsqu'un matériau magnétique est soumis à un champ magnétique alternatif $H_{\text{ext}} = H_{\text{max}} \cdot \cos(\omega t)$, il emmagasine de l'énergie magnétique mais ne la restitue pas entièrement lorsque l'on retire ce champ. Ces pertes peuvent être expliquées par la présence d'impuretés dans le matériau ou de défauts dans la maille cristalline qui vont avoir pour conséquences d'empêcher le mouvement normal des parois magnétiques. Les pertes par hystérésis correspondent donc à l'énergie dissipée au cours de chaque cycle d'hystérésis et peuvent être exprimées comme étant la surface de ce cycle en quasi-statique à B donné :

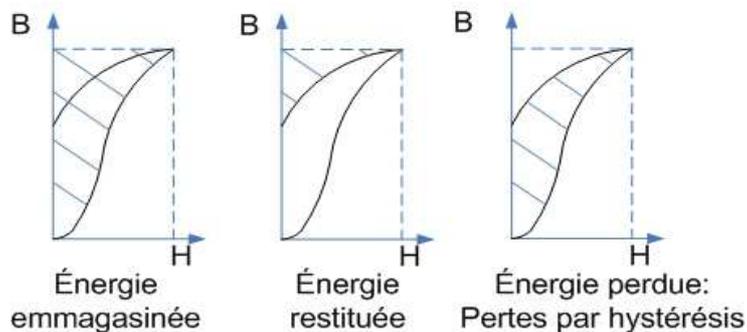


Figure 28 : Schéma explicatif des pertes par hystérésis

Ces pertes par hystérésis peuvent être décrites par la relation suivante :

$$P_{qs} = \int H \cdot dB \quad [W \cdot m^{-3}]$$

Pour diminuer la contribution de ces pertes, il est possible de jouer sur différents paramètres du matériau. Les conditions les plus favorables pour obtenir de faibles pertes par hystérésis seront :

- une forte aimantation à saturation
- de faibles anisotropies magnéto-cristalline et magnéto-élastique
- peu de défauts dans le matériau (inclusions non magnétiques ou défauts cristallins)
- de gros grains

4.2. Pertes par courants de Foucault

L'application d'un champ magnétique alternatif va engendrer l'apparition de courants induits dans le matériau. La circulation de ces courants entraîne un échauffement du matériau et donc des pertes appelées pertes par courants de Foucault. Ces pertes dépendent de la fréquence et de la résistivité du matériau :

$$P_{CF} = C \cdot \frac{B^2 f^2}{\rho} \quad [W \cdot m^{-3}]$$

Où C est un coefficient dépendant de la taille du matériau ainsi que de la forme du signal alternatif.

ρ est la résistivité du matériau.

Les ferrites Ni-Zn étant des céramiques très résistives ($\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), ces pertes par courants de Foucault sont généralement négligeables.

4.3. Pertes par résonances - relaxations

Ces pertes apparaissent lorsque la fréquence de fonctionnement se rapproche de la fréquence de résonance du matériau (f_r , maximum de $\mu''(f)$). Afin de s'en affranchir, il est préférable de travailler à une fréquence éloignée du pic de $\mu''(f)$.

5. Propriétés diélectriques

5.1. Résistivité électrique

Comme nous l'avons déjà fait remarquer à plusieurs reprises les ferrites de nickel-zinc et de nickel-zinc-cuivre (pour des taux peu élevés de cuivre) présentent de très fortes résistivités. La résistivité d'un matériau dépend de sa composition chimique. Dans le cas des ferrites c'est la nature des ions métalliques ainsi que leurs valences qui déterminent les propriétés de conductivité. La forte résistivité des ferrites Ni-Zn est due au fait que ces matériaux possèdent majoritairement des ions ferriques (Fe^{3+}) et très peu d'ions ferreux (Fe^{2+}). La conduction électrique apparaît quand deux ions de même espèce mais de valences différentes occupent des sites cristallographiques équivalents. Dans le cas des spinelles Ni-Zn et Ni-Zn-Cu la conduction par passage d'un électron d'un ion à un autre est donc très limitée (conduction de type n).

Tous les ferrites spinelles ne sont donc pas isolants. Ainsi, ce type de conduction est observé dans la magnétite (Fe_3O_4) où cohabitent, en sites octaédriques, des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (voir paragraphe 1.1). La résistivité de ce ferrite chute alors grandement ($10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$). Ce problème se retrouve également dans les ferrites de Mn-Zn expliquant ainsi leurs faibles résistivités (quelques $\Omega \cdot \text{m}$).

La présence d'ions ferreux dans les ferrites Ni-Zn est cependant possible si l'on synthétise un matériau sur-stœchiométrique en fer. Des ions Fe^{2+} vont se former et se placer en sites tétraédriques. La coexistence de ces deux valences du fer entraîne une chute drastique de la résistivité comme la montre la courbe de la Figure 29:

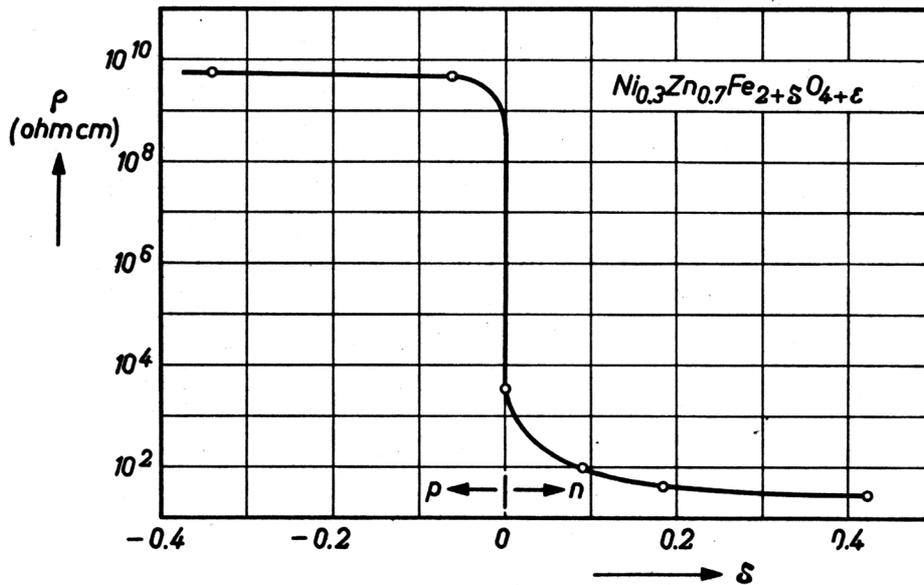


Figure 29 : Résistivité en fonction de la stœchiométrie en fer pour un ferrite $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_{4+\epsilon}$ fritté à 1250°C sous oxygène [Smi].

La résistivité peut également être modifiée par la présence de défauts dans la structure. Il s'agit alors de lacunes ioniques ou d'ions en positions interstitielles. Les traitements thermiques peuvent aussi modifier la répartition cationique et donc la résistivité. Pour les ferrites, les frittages sous atmosphères oxydantes vont augmenter la résistivité alors que les frittages sous atmosphères neutres (azote ou argon) vont avoir tendance à réduire le matériau et donc diminuer sa résistivité.

La répartition cationique du ferrite ne contrôle pas seulement la résistivité mais a également des répercussions directes sur la permittivité diélectrique du matériau.

5.2. Permittivité diélectrique

La permittivité ϵ d'un matériau isotrope et linéaire est définie par la formule :

$$\epsilon = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide (égale à $\frac{c^2}{\mu_0} \approx \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \text{ F.m}^{-1}$)

ϵ_r est la permittivité relative du matériau

D est le déplacement électrique

E est le champ électrique

Comme pour la perméabilité magnétique, la permittivité diélectrique est mesurée en fonction de la fréquence sous de faibles champs électriques (inférieurs à 100 V/m). On utilise la notation complexe rendant compte du déphasage entre D et E :

$$\epsilon(f) = \epsilon'(f) - j\epsilon''(f)$$

Cette écriture introduit le terme de pertes diélectriques représenté par $\epsilon''(f)$. On parle également d'angle de pertes, elle est définie par :

$$\operatorname{tg} \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Au même titre que la conductivité électrique, la permittivité d'un matériau dépend de sa composition chimique ainsi que de sa répartition cationique. D'ailleurs, à haute fréquence, la conductivité et les pertes diélectriques sont reliées par la formule :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega \epsilon_0 \cdot \epsilon''(\omega)$$

$$\sigma = \sigma_{ac} + \sigma_{dc}$$

Les ferrites possèdent des valeurs de permittivités diélectriques à basse fréquence allant de quelques dizaines pour les plus résistifs (NiFe_2O_4) à quelques centaines de milliers pour ceux présentant une faible conductivité (magnétite et ferrite Mn-Zn). A très haute fréquence, leur permittivité est comprise entre 10 et 15.

La Figure 30 montre l'évolution de la constante diélectrique et de la conductivité d'un ferrite $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en fonction de la fréquence [Koo]. Ces matériaux présentent des permittivités relatives de l'ordre de 15 à partir des moyennes fréquences ($f > 100$ kHz). Les pertes diélectriques restent quant à elles très faibles des moyennes jusqu'aux très hautes fréquences.

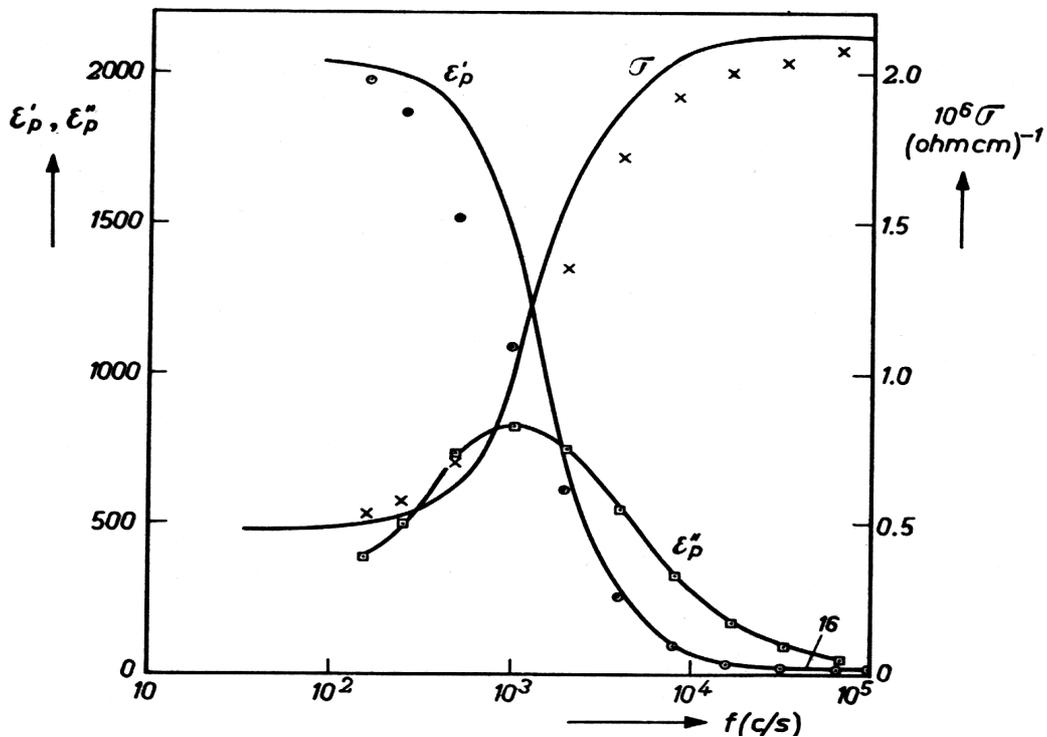


Figure 30 : Permittivité complexe et conductivité d'un ferrite $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en fonction de la fréquence.

REFERENCES

- [Age] **J. Ageron**, thèse de l'INPG, *Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés*, 1999
- [Bra] **W.H. Bragg**, Nature 95, 561, 1915
- [Bro] **Broese Van Groenou, A. Schulkes, J. A. & Annis J.** Applied Physics 38, 1133-4, 1967
- [Des] **A. Deschamps**, *Mécanisme de la perméabilité des ferrites*, Annales des télécommunications, n°1-2, 1968
- [For] **H. Forestier**, Annales Chimie Xe Serie Tome IX, 316-401, *Transformations magnétiques du Sesquioxyde de fer, de ses solutions, et de ses combinaisons ferromagnétiques*, 1928
- [Glo1] **A. Globus**, Compte rendu hebdomadaire séance de l'Académie des Sciences 255, 1709, 1962
- [Glo2] **A. Globus**, Thèse, Paris, 1963
- [Gor] **E. W. Gorter**, Philips Research Report, 9, 235-320, 1954
- [Has] **J. M. Hastings et L. M. Corliss**, Rev. Mod. Phys. 25, 114-119, 1953
- [Ino] **T. Inoue, S. Iida**, J. Phys. Soc. Japan, 13, 34S, 1959
- [Kir] **H. V. Kiran, A. L. Shashimohan, D. K. Chakrabarty**, Phys. Stat. Sol. 66, 743, 1981
- [Koo] **C. G. Koops**, Phys. Rev, 83, 121-124, 1951
- [Kra] **H. A. Kramers**, Physica, 1, 182, 1934
- [Lan] **Landolt et Börnstein**, *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1970
- [Leb] **R. Lebourgeois**, *Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles*, Techniques de l'ingénieur, E1760-1 à E-1760-20, 2000
- [Née] **L. Néel**, Annales de Physique 3, 137-198, 1948
- [Nis] **S. Nishikawa**, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 8, 199-209, 1915
- [Ohi] **H. Ohinishi, T. Teranishi**, J. Phys. Soc. Japan, 16, 35, 1961
- [Pau] **R. Pauthenet, L. Bochirol**, J. Phys. Rad. 12, 249-251, 1951
- [Pol] **D. Polder et J. Smit**, *Resonance Phenomena in ferrites*, Rev. Mod. Phys., vol. 25(1), pp. 89-90, January 1953.

[Pri] **E. Prince, R. G. Treuting**, Acta Cryst, 9, 1025-1028, 1956

[Sat] **N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum**, Phys. Rev.181, 2, 969-977, 1969

[She] **H. Shenker**, *Magnetic anisotropy of cobalt ferrite and nickel cobalt ferrite*, Physical review, vol 107 n°5, 1957

[Sim] **W. Simonet**, Thèse de l'université Paris Sud, *Stabilisation des parois de domaines magnétiques dans les matériaux à anisotropie induite*, 1974

[Smi] **Smit et Wijn**, les ferrites, Bibliothèque technique Philips, Dunod, Paris, 1961

[Sno] **J. L. Snoek**, Physica 14, 207, 1948

[Tor] Brevet 96 04316

[Val] **R. Valenzuela**, Magnetic Ceramics, Cambridge University Press

[Wei] **L. Weil, F. Bertaux, L. W. Haaijman, F. C. Romeun, G. W. Van Oosterhout**, Philips Res. Rep. 5, 173, 1950

[Yaf] **W. A. Yafet, et C. Kittel**, Phys. Rev. 87, 290-294, 1952

CHAPITRE 2

OPTIMISATION DU MATERIAU MAGNETIQUE MASSIF

1. INFLUENCE DE L'OXYDE DE FER

Sommaire :

1.1. Comparaison entre les oxydes de fer "TPC" et "Temex Ceramics"	66
1.1.1. Oxydes précurseurs	66
1.1.2. Synthèse des compositions.....	67
1.1.3. Densification et perméabilité initiale statique	67
1.1.4. Pertes totales.....	69
1.2. Influence de la température de chamottage.....	70
1.2.1. Formation de la phase	70
1.2.2. Densification et perméabilité initiale statique	71
1.2.3. Pertes totales.....	73
1.3. Influence de la stœchiométrie en fer	73
1.3.1. Densification et perméabilité initiale statique	75
1.3.2. Pertes totales.....	76
1.4. Conclusion sur l'influence de l'oxyde de fer	77

Cette thèse se déroule dans un milieu industriel. Ce contexte va donc guider une partie des postulats de départ de cette étude, notamment au niveau du procédé de fabrication des matériaux qui doit être compatible avec celui utilisé en production. Pour cette raison, le choix des oxydes précurseurs est primordial. Le compromis entre pureté du produit et coût de revient est un des paramètres principaux rentrant en compte pour la synthèse d'un matériau.

Suite à l'arrêt de l'approvisionnement de l'oxyde de fer utilisé précédemment au sein du laboratoire (α -Fe₂O₃ TPC), nous sommes contraints d'utiliser un nouvel oxyde. Le choix s'est alors porté sur un oxyde de fer commercialisé par un de nos partenaires, la société Temex Ceramics. Cet oxyde présentant la particularité d'être plus fin, il nous est nécessaire d'étudier les conséquences du changement d'oxyde de fer sur les propriétés physico-chimiques et magnétiques des ferrites.

La première partie de ce sous-chapitre est donc consacrée à la comparaison des propriétés des ferrites préparés avec les deux oxydes de fer. Nous regarderons ensuite comment il est possible d'améliorer les propriétés des ferrites préparés avec le nouvel oxyde de fer en étudiant l'influence de deux paramètres : la température de chamottage et la stœchiométrie en fer.

1.1. Comparaison entre les oxydes de fer "TPC" et "Temex Ceramics"

1.1.1. Oxydes précurseurs

La Figure 31 regroupe les micrographies MEB ainsi que les surfaces spécifiques des différentes matières premières utilisées lors de cette étude. La principale différence entre les deux oxydes de fer se situe au niveau des surfaces spécifiques. La poudre de Temex Ceramics présente des grains plus petits que celle de TPC. Ce paramètre est très important en vue de la synthèse du ferrite, une poudre de départ plus fine devant permettre d'obtenir une poudre de ferrite plus réactive et donc de densifier le matériau à plus basse température.

Les oxydes de nickel et de zinc possèdent des surfaces spécifiques élevées, l'oxyde de cuivre a quant à lui une surface spécifique proche de celles des oxydes de fer (voir Figure 31). Ces valeurs ne nous renseignent malheureusement pas sur la répartition granulométrique. Les deux oxydes de fer semblent avoir des tailles de grains homogènes, le NiO et le CuO ont eux tendance à s'agglomérer. La première partie du procédé de synthèse a pour objectif de mélanger ces différents constituants. Ce mélange-broyage est réalisé en milieu aqueux dans une jarre en acier à l'aide de billes de broyage en acier. A l'issue de cette étape, les différents oxydes précurseurs doivent être répartis de manière la plus homogène possible afin que les réactions de formation de la phase soient facilitées.

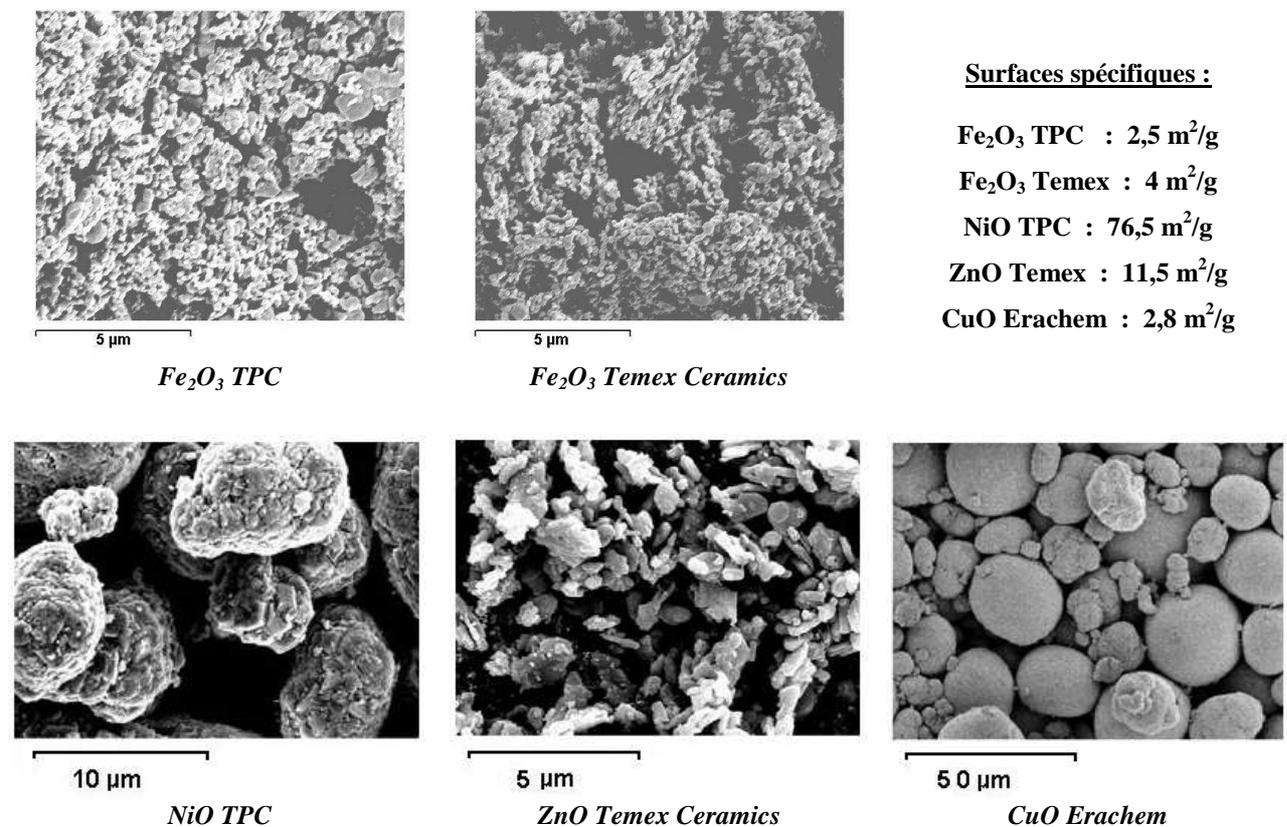
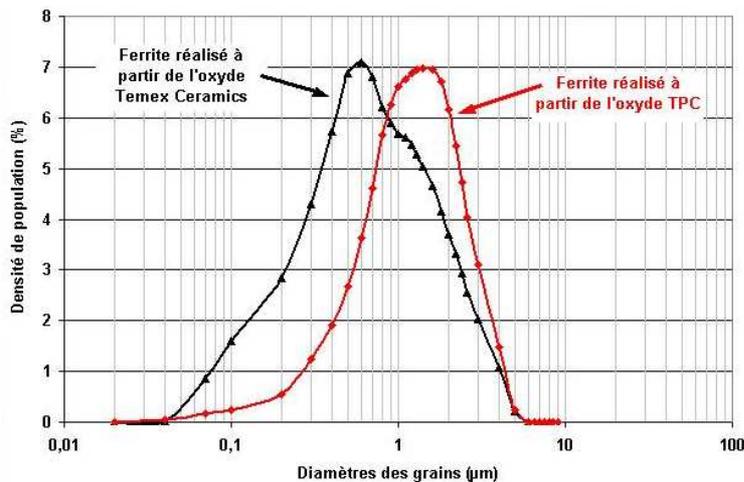


Figure 31 : Micrographies MEB et surfaces spécifiques des oxydes précurseurs.

1.1.2. Synthèse des compositions

Pour comparer l'influence de l'oxyde de fer sur les propriétés du ferrite, deux compositions de formules $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ ont été synthétisées à partir des deux oxydes de TPC et Temex (dans la suite, ces matériaux seront respectivement nommés ferrite "TPC" et ferrite "Temex"). Des lots de 300 grammes de poudres ont été mélangés en jarre pendant 24 heures. Les poudres ont ensuite été chamottées à 800°C pendant 2 heures sous air et rebroyées, par lots de 150 grammes, par attrition pendant 30 minutes. Une étude granulométrique a été menée sur les deux poudres chamottées et rebroyées, les résultats obtenus sont présentés Figure 32 :



Surfaces spécifiques des poudres chamottées et rebroyées :

Ferrite TPC : 3,1 m²/g

Ferrite Temex : 4 m²/g

Figure 32 : Analyses granulométriques des deux poudres de ferrites préparées à partir d'oxydes de fer différents.

L'utilisation d'un oxyde de fer plus fin conduit à une poudre chamottée plus fine. Le ferrite Temex présente donc une taille moyenne de grains plus faible que le ferrite TPC. Les mesures de surfaces spécifiques montrent que les poudres chamottées ont des tailles de grains très proches des oxydes de fer de départ. Ce résultat semble logique étant donné que le Fe_2O_3 représente 65% du mélange d'oxydes de départ.

1.1.3 Densification et perméabilité initiale statique

Les poudres chamottées ont été mises en forme par pressage axial. Les échantillons étudiés ici sont des tores dont les dimensions après frittage sont : $\Phi_{\text{ext}} = 6,5$ mm, $\Phi_{\text{int}} = 3,3$ mm et $h = 4$ mm. Les masses volumiques des pièces crues préparées par pressage axial sont de l'ordre de 3,20 g/cm³ (soit environ 60% de la densité théorique du ferrite). La technique de mise en forme peut avoir des répercussions directes sur les propriétés finales du matériau. Des études antérieures [Dug] ont montré que les propriétés de ces matériaux étaient très peu affectées par la mise en forme, le pressage axial donnant des résultats similaires au pressage isostatique.

Les échantillons ont ensuite été frittés à différentes températures pendant 2 heures sous air, les mesures de masses volumiques et de perméabilités sont présentées Figure 33 :

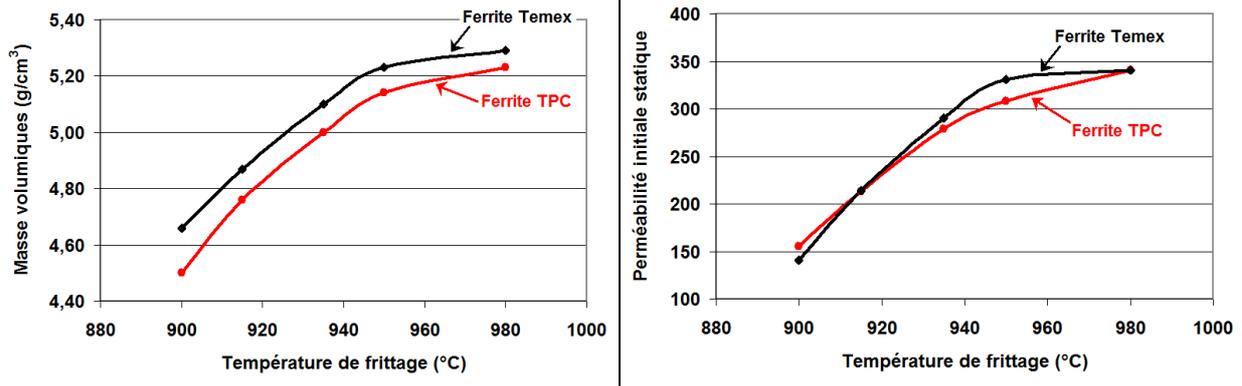


Figure 33 : Masse volumique et perméabilité initiale statique en fonction de la température de frittage des ferrites préparés à partir des oxydes de fer Temex et TPC.

Le ferrite "Temex" présente une densification légèrement supérieure à celle du ferrite "TPC", ceci étant dû à la granulométrie plus fine de l'oxyde de fer de Temex Ceramics. La masse volumique théorique de ce matériau est de $5,35 \text{ g/cm}^3$ (obtenue par diffraction des rayons X [Age]). Ce nouvel oxyde de fer permet alors d'obtenir des matériaux possédant 95% de la densité théorique après frittage à 935°C .

La perméabilité initiale statique (μ_s) des ferrites Ni-Zn-Cu dépend de la composition, nous reviendrons plus loin dans la discussion sur ce paramètre (voir chapitres "influence du taux de cobalt" & "influence du rapport Ni/Zn"). Pour une composition donnée, la perméabilité va dépendre de la microstructure et de la masse volumique du matériau. La porosité agit comme un entrefer entre les grains ce qui va avoir pour conséquence de diminuer les valeurs de perméabilité.

Les mesures révèlent donc que μ_s augmente quand la masse volumique augmente. Bien que le ferrite "Temex" possède des masses volumiques plus élevées, ses valeurs de perméabilité ne sont pas réellement plus élevées que celle du ferrite "TPC". La perméabilité pouvant être reliée à la taille des grains, cela pourrait s'expliquer par le fait que le ferrite "Temex" présente des grains légèrement plus petit que le ferrite "TPC". Les tailles de grains étant très proches (voir Figure 35 et Figure 39), cette hypothèse est difficile à vérifier. La seconde hypothèse pour expliquer cette différence est que l'oxyde de fer de Temex Ceramics est peut être légèrement moins pur. En effet, les procédés industriels utilisés pour augmenter la finesse d'une poudre se font par des broyages prolongés qui entraînent des quantités d'impuretés plus grandes.

1.1.4 Pertes totales

La Figure 34 regroupe les mesures de pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT de ces deux compositions pour des frittages compris entre 900 et 980°C pendant 2 heures sous air.

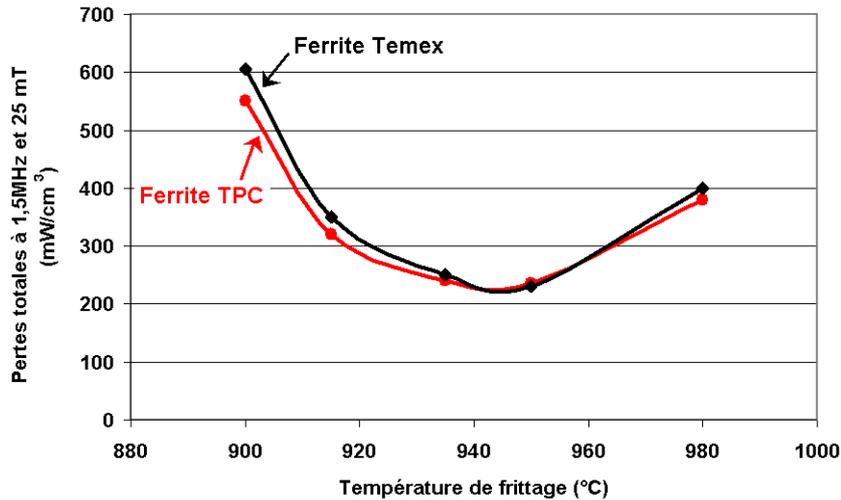


Figure 34 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la température de frittage des ferrites préparés à partir des oxydes de fer Temex et TPC.

On constate que les deux matériaux présentent une évolution similaire des pertes totales. Ces pertes passent par un minimum pour une température de frittage située autour de 940°C puis remontent pour les frittages à plus hautes températures.

De même que pour la perméabilité, les pertes totales dépendent fortement de la masse volumique et de la microstructure du ferrite. Ainsi, en dessous de 935°C, l'élévation des pertes provient de la faible masse volumique des matériaux. La porosité inter-granulaire ne permet pas d'assurer une bonne continuité des lignes de champ magnétiques.

Au-dessus de 950°C, les pertes remontent. On se situe alors dans une gamme de température où l'on commence à « sur-fritter » le matériau. Les grains grossissent beaucoup ce qui entraîne la formation de défauts (porosité intra-granulaire, voir Figure 35). Ces défauts agissent comme des pièges pour les mouvements de l'aimantation. Cela va entraver leurs mouvements et donc dégrader les propriétés dynamiques à forts niveaux.

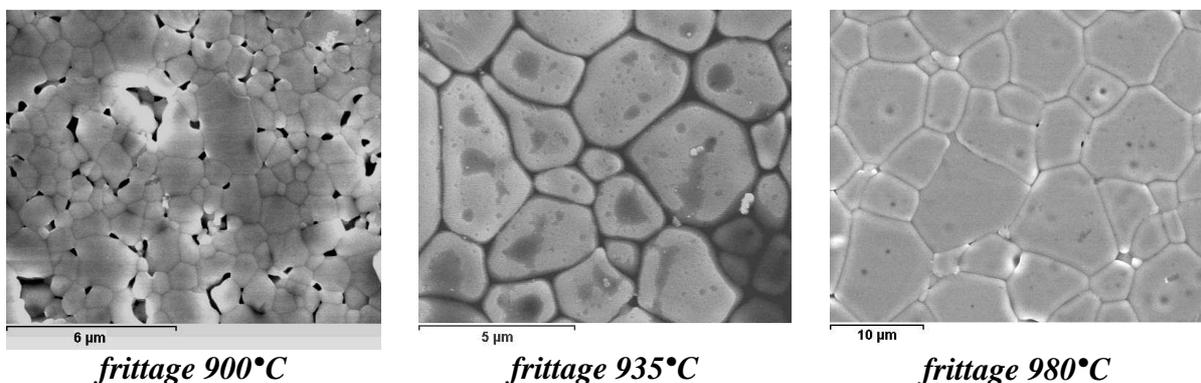


Figure 35 : Micrographies MEB des ferrites TPC frittées à 900, 935 et 980°C pendant 2 heures sous air.

L'emploi de ce nouvel oxyde de fer à la granulométrie plus fine permet donc d'améliorer légèrement la densification du ferrite. Les propriétés magnétiques sont quant à elles restées très proches du ferrite synthétisé à partir de l'oxyde de fer TPC. Afin de profiter au mieux de ce gain de réactivité, il semble intéressant d'essayer de diminuer la température de chamottage. Cela pourrait permettre d'obtenir des grains plus fins après formation de la phase et ainsi permettre de gagner encore en réactivité.

1.2. Influence de la température de chamottage

Le procédé de synthèse du matériau est établi en fonction des matières premières utilisées. Le changement d'oxyde de fer nous impose donc de redéfinir une partie du procédé. Ce travail commence par le choix d'une température de chamottage plus adaptée à la granulométrie du Fe_2O_3 . Une poudre plus fine doit théoriquement permettre de former la phase à plus basse température. Trois températures de chamottage ont été étudiées : 730, 760 et 800°C (respectivement référencées ch730, ch760 et ch800) sur des ferrites synthétisés à partir de l'oxyde de fer de Temex Ceramics.

Le reste du procédé de synthèse est semblable au paragraphe précédent. Les oxydes précurseurs ont été mélangés en jarre pendant 24 heures afin d'obtenir la composition $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$. La poudre a ensuite été chamottée aux trois différentes températures pendant 2 heures sous air par lots de 150 g. Ces compositions ont enfin été rebroyées pendant 30 minutes par attrition..

1.2.1. Formation de la phase

La Figure 36 présente le résultat de l'analyse par diffraction X réalisé sur la poudre ch730 :

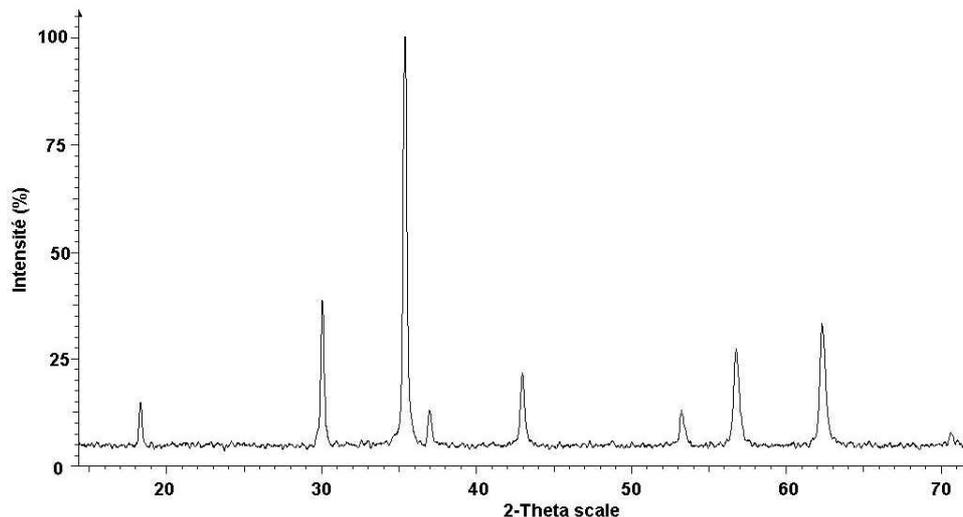


Figure 36 : Diffractogramme de la poudre $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ chamottée à 730°C pendant 2 heures sous air.

Après le chamottage, la phase ferrimagnétique n'est pas formée à 100%. Il est alors courant de déceler dans la poudre la présence d'oxydes précurseurs et plus particulièrement de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le pic principal de diffraction de l'oxyde de fer utilisé ici se situe vers 32°, il n'y a

donc aucune trace de Fe_2O_3 dans cette poudre ou bien en quantité trop faible pour être détectée par cette méthode d'analyse. On constate donc que dès 730°C , seule la phase spinelle est présente.

Afin de compléter ces analyses, des mesures de moment magnétique à saturation (σ_s) et de surfaces spécifiques (BET) ont été réalisées sur les poudres chamottées.

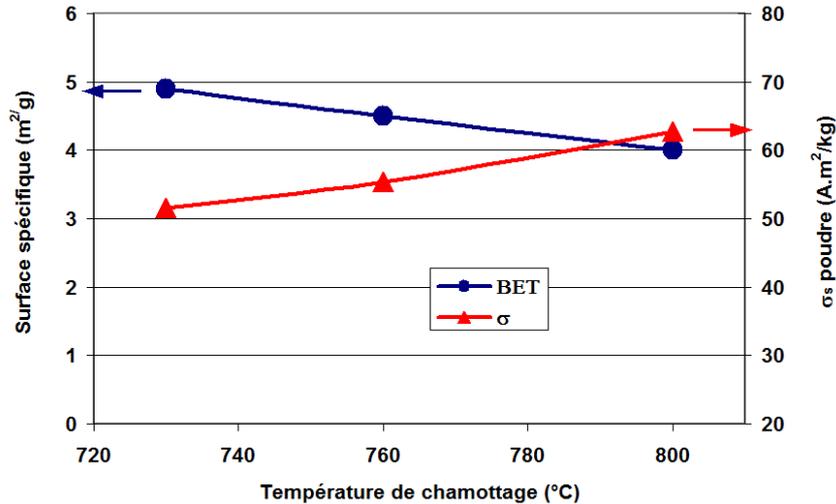


Figure 37 : Moment à saturation à saturation et surfaces spécifiques de la composition $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ après rebroyage en fonction de la température de chamottage.

Plus la température de chamottage augmente, plus la formation de la phase est avancée. L'aimantation à saturation passe ainsi de 51 à 63 $\text{A.m}^2/\text{kg}$ lorsque la température de chamottage augmente de 730 à 800°C . L'aimantation à saturation des pièces frittées valant 65 $\text{A.m}^2/\text{kg}$, la poudre chamottée à 730°C présente plus de 20% de phase non magnétique. Il reste donc une proportion non négligeable d'impuretés qui n'ont pu être distingués par les analyses de diffraction des rayons X.

Parallèlement à la formation de la phase, l'augmentation de la température de chamottage augmente également la taille des grains. Le fait d'apporter une énergie thermique plus grande va favoriser les déplacements de matières, ce qui va mener à un début de frittage de la poudre. Il est donc tout à fait logique d'avoir des surfaces spécifiques plus grandes pour les poudres chamottées à plus basse température. Ces deux paramètres (surface spécifique et proportion d'impuretés) sont très importants puisqu'ils vont conditionner le déroulement du frittage. Il faut donc trouver le bon compromis entre l'énergie nécessaire pour compléter la formation de la phase et le gain de réactivité apportée par une poudre plus fine.

1.2.2. *Densification et perméabilité initiale statique*

Des échantillons toriques ont été réalisés par pressage axial sur les trois compositions. Des frittages ont ensuite été réalisés à différentes températures pendant 2 heures sous air. Les valeurs de masse volumique et de perméabilité initiale statique sont présentées Figure 38 :

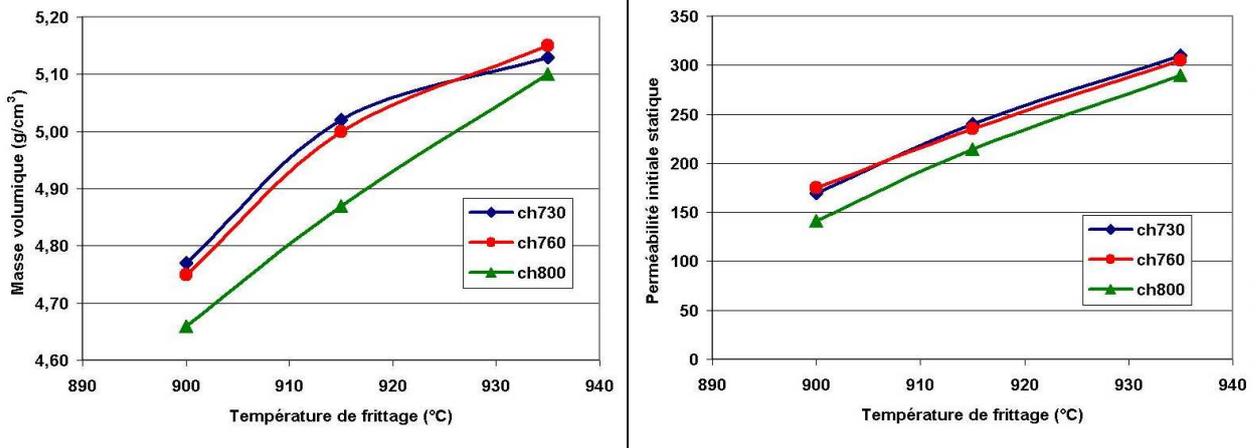


Figure 38 : Masse volumique et perméabilité initiale statique en fonction de la température de frittage des compositions ch730, ch760 et ch800.

Les compositions chamottées à 730 et 760°C présentent des propriétés semblables. Les masses volumiques sont très proches ce qui conduit à des perméabilités initiales statiques similaires. La composition chamottée à 800°C présente une densification un peu moins bonne. Il en résulte une perméabilité initiale statique légèrement plus faible que pour les deux premières compositions. La Figure 39 montre que malgré les différentes températures de chamottage, la taille moyenne des grains est pratiquement la même pour toutes les compositions. Les différences observées sur la perméabilité sont donc exclusivement dues à la porosité.



Figure 39 : Micrographies des compositions ch730, ch760 et ch800 frittées à 935°C pendant 2h sous air.

Ces résultats illustrent l'importance d'avoir une poudre fine afin d'obtenir une meilleure densification. Ainsi, bien que le ferrite ch800 présente une phase ferrimagnétique mieux formée que les deux autres, les grains ont un peu trop grossi ce qui limite la réactivité lors du frittage. A l'inverse, le fait de chamotter à plus basse température permet de gagner en réactivité grâce à une granulométrie plus fine qui va compenser l'énergie nécessaire pour terminer la formation de la phase.

1.2.3. Pertes totales

Les pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT de ces compositions ont été mesurées, les résultats sont présentés Figure 40 :

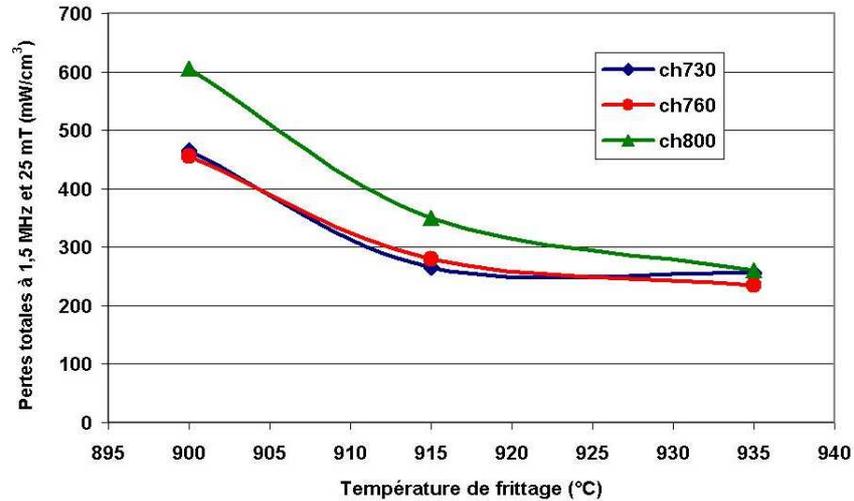


Figure 40 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT des compositions ch730, ch760 et ch800.

Les mesures de pertes totales suivent une nouvelle fois l'évolution de la masse volumique. Les compositions ch730 et ch760 ont des pertes totales identiques, ce qui semble logique puisque les masses volumiques et les perméabilités sont semblables. La composition chamottée à 800°C présente quant à elle des pertes totales un peu plus élevées pour les frittages à 900 et 915°C, ces valeurs étant la conséquence des masses volumiques légèrement plus faibles que les compositions ch730 et ch760. Pour les frittages à 935°C, les matériaux ont des masses volumiques très proches, les pertes totales sont donc similaires.

Le choix de la température de chamottage est un paramètre important. Il faut trouver le bon compromis entre la finesse de la poudre et le pourcentage de phase formée afin d'avoir la meilleure densification possible. Grâce à cette étude, les matériaux développés à partir de l'oxyde de fer Temex présentent aujourd'hui des performances supérieures à ceux synthétisés avec l'ancien oxyde de fer.

1.3. Influence de la stœchiométrie en fer

La stœchiométrie en fer est un paramètre primordial dans les ferrites Ni-Zn et Ni-Zn-Cu, les propriétés physico-chimiques et magnétiques variant fortement selon que l'on est en sous-stœchiométrie ou sur-stœchiométrie. Le fait de se placer en sous-stœchiométrie ($\text{Ni}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_x\text{O}_{4-\gamma}$ où $x < 2$) permet la création de lacunes d'oxygène qui semblent essentielles pour faciliter la densification. Il est néanmoins important de ne pas trop s'éloigner de la stœchiométrie sous peine de voir les propriétés magnétiques chuter.

Le contrôle de la concentration en fer se fait lors du procédé de synthèse. Le premier mélange a lieu dans des jarres en acier à l'aide de billes de broyage en acier (durée 24 heures). Le second broyage s'effectue dans un bol en acier avec des billes en zircone (durée 30

minutes). Il est donc indispensable d'évaluer l'apport en fer dû aux techniques de broyage afin d'être certain d'obtenir la composition souhaitée.

Des études menées précédemment au sein du laboratoire ont montré que les meilleures propriétés étaient obtenues pour des compositions de 300 g préparées avec un retrait de 9,5 g de Fe₂O₃. Les pesées effectuées sont présentées dans le tableau suivant :

Formulation stœchiométrique		Composition pesée	
Ni _y Zn _w Cu _z Co _e Fe ₂ O ₄			
Oxydes	Masses calculées (g)	Masses pesées (g)	
NiO	21,87	21,87	
ZnO	55,75	55,75	
Fe ₂ O ₃	199,98	190,48	→ reprise lors du
CuO	20,19	20,19	procédé de synthèse
Co ₃ O ₄	2,21	2,21	(~ 4,5 + 1 g)

Tableau 7 : Pesée des matières premières avec prise en compte de la reprise en fer.

Pour ce procédé, on retire 9,5 g de Fe₂O₃ à une composition stœchiométrique de 300 g. Le mélange d'oxydes contenant environ 200 g de Fe₂O₃, la composition préparée présente alors un défaut en fer de 5 % ce qui correspondrait à un matériau de formulation Ni_yZn_wCu_zFe_{1.90}O_{4-γ}. Nous effectuons ceci en prévision de la reprise en fer que subit la poudre lors des deux broyages. Pour le premier mélange en jarre de 24 heures, la reprise en fer est estimée à environ 4,5 g. Le second broyage effectué par attrition pendant 30 minutes équivaut à une reprise en fer d'environ 1 g. Le procédé complet apporte donc environ 5,5 g de fer par rapport à la composition pesée initialement. Le matériau se rapproche alors de la stœchiométrie pour se situer aux alentours d'une formulation Ni_yZn_wCu_zFe_{1.96}O_{4±γ}. (Ce procédé a été utilisé pour les deux premiers paragraphes de ce chapitre, il le sera également pour tous les autres résultats présentés au cours des prochains chapitres).

Dans ce paragraphe, nous cherchons à évaluer la reprise en fer et donc la formule finale du ferrite. Pour cela le matériau (Ni_{0.24}Zn_{0.56}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{2±δ}O_{4±γ} a été préparé suivant le procédé décrit précédemment. Partant de ce mélange en sous-stœchiométrie, des quantités de Fe₂O₃ correspondant à 1, 2 et 3% en poids ont été ajoutées avant chamottage à 760°C afin de réduire le défaut de fer. Les mesures des masses volumiques et des propriétés magnétiques des ferrites résultant doivent alors nous permettre de déterminer la composition en fer du matériau de référence (le passage par la stœchiométrie s'accompagnant d'un changement drastique des propriétés).

Quatre compositions ont été étudiées :

Compositions	Noms utilisés dans ce paragraphe
Procédé de référence	Fer0
Référence + 1% en poids de Fe ₂ O ₃	Fer1
Référence + 2% en poids de Fe ₂ O ₃	Fer2
Référence + 3% en poids de Fe ₂ O ₃	Fer3

Tableau 8 : Références des compositions réalisées pour l'étude de la stœchiométrie en fer.

1.3.1. Densification et perméabilité initiale statique

Les différentes compositions ont été frittées à 935 et 965°C pendant 2 heures sous air. Les mesures de masse volumique et de perméabilité initiale statique sont présentées ci-dessous :

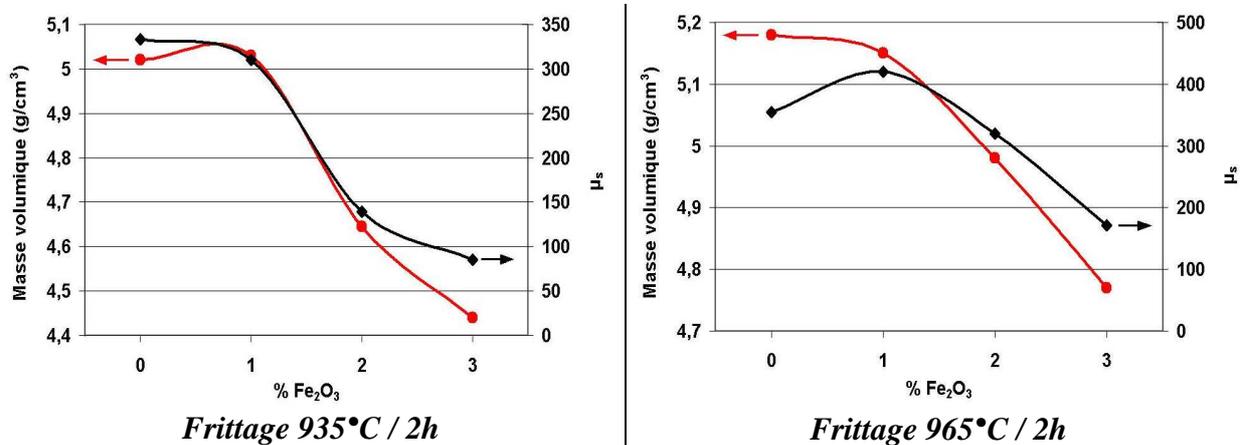
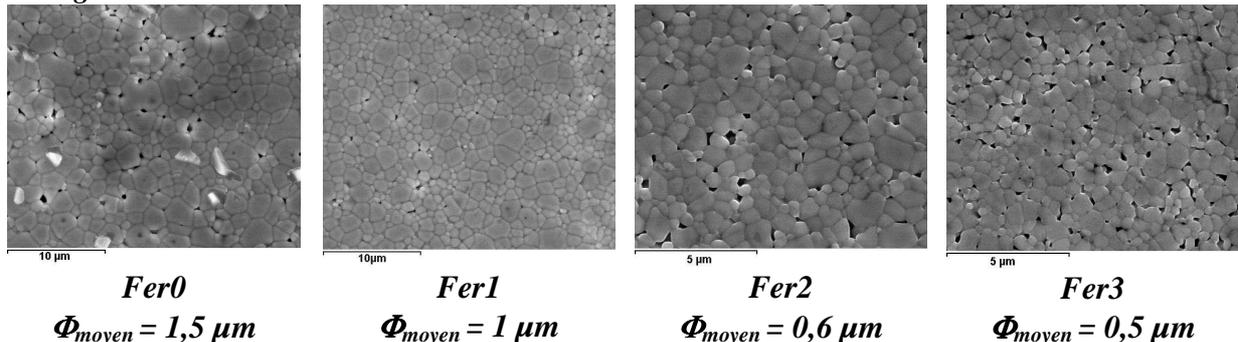


Figure 41 : Masse volumique et perméabilité initiale statique en fonction de la stœchiométrie en fer (ajouts en fer en pourcentages massiques).

Ces mesures illustrent parfaitement l'influence de la stœchiométrie en fer sur la densification. Les compositions Fer0 et Fer1 présentent des masses volumiques comparables. Pour les compositions possédant des concentrations en fer plus fortes (Fer2 et Fer3), on note une chute rapide de la masse volumique. De précédentes études ont montré que la masse volumique des ferrites Ni-Zn [Shu] et Ni-Zn-Cu [Age] est constante jusqu'à un défaut de fer de -0,03 mole (Fe_{1,97}) puis chute ensuite lorsque le matériau devient sur-stœchiométrique en fer. La composition Fer1 correspondrait donc à un taux de fer proche de 1,97 moles. La composition Fer0 de référence aurait donc une formulation proche de (Ni_{0,24}Zn_{0,56}Cu_{0,20})_{0,979}Co_{0,021}Fe_{1,95}O_{4-γ}.

Des études microstructurales ont été menées sur nos compositions, les micrographies sont présentées Figure 42. Les compositions Fer0 et Fer1 ont des microstructures très proches, le matériau Fer1 semble toutefois présenter les microstructures les plus homogènes. On constate avec ces analyses les difficultés de densification des compositions Fer2 et Fer3, ces matériaux présentent beaucoup de porosité et des grains qui sont restés très petits malgré les hautes températures de frittage.

Frittage 935°C / 2h sous air



Frittage 965°C / 2h sous air

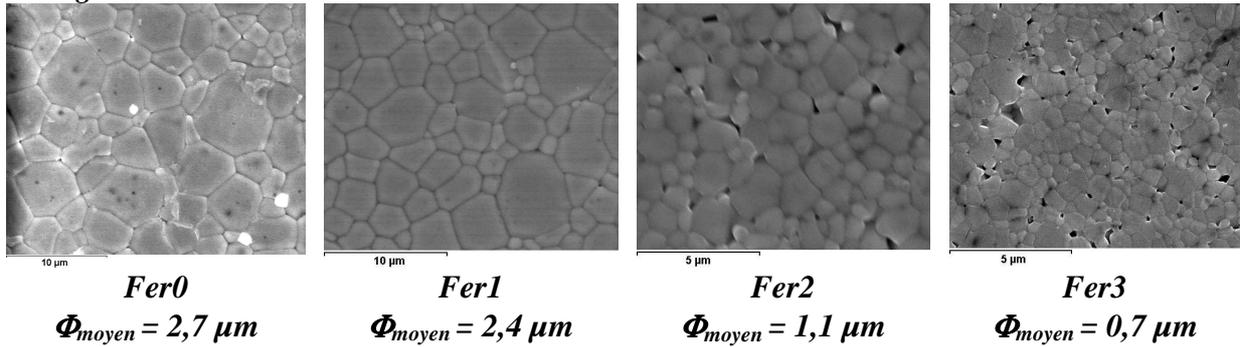


Figure 42 : Evolution de la microstructure en fonction de la stœchiométrie en fer et de la température de frittage.

Ces mesures mettent en évidence l'importance du défaut de fer sur la densification des ferrites Ni-Zn-Cu-Co. Néanmoins, elles ne renseignent pas sur la formulation du matériau. C'est pour cette raison que nous avons procédé aux mesures de pertes et des propriétés diélectriques.

1.3.2 Pertes totales

Les pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT ont été mesurées, les résultats sont présentés Figure 43 :

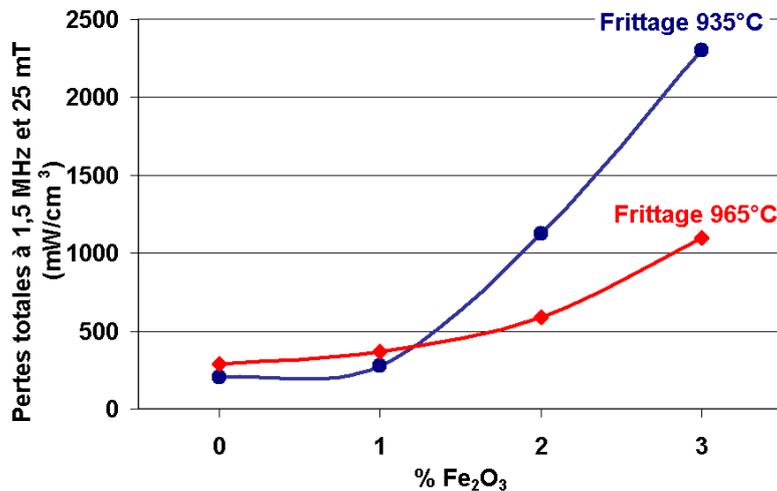


Figure 43 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT des compositions Fer0, Fer1, Fer2 et Fer3 pour deux températures de frittages différentes.

Les plus faibles pertes totales sont obtenues pour les matériaux en défaut de fer. Les ferrites Fer0 et Fer1 sont en effet les seuls à présenter des pertes totales inférieures à 400 mW/cm³. Lorsque le défaut de fer diminue, les pertes totales augmentent. Ceci n'est pas uniquement dû à la baisse de la masse volumique mais provient majoritairement d'une modification de la composition chimique du ferrite. En effet bien que le matériau Fer2 fritté à 965°C présente une masse volumique supérieure à 5 g/cm³, ses pertes totales sont de 600 mW/cm³.

Lorsque l'on synthétise un ferrite sur-stœchiométrique en fer, on va favoriser la création d'ions Fe^{2+} . Il y a alors coexistence d'ions ferreux et d'ions ferriques dans un même site cristallographique ce qui va entraîner une conduction par électrons. La résistivité du ferrite va donc diminuer et les pertes par courants de Foucault ne seront donc plus négligeables comme c'est le cas pour les matériaux isolants. Pour rendre compte de ce phénomène, nous avons procédé à des mesures de permittivité diélectrique dont les résultats sont présentés Figure 44. Les matériaux Fer0 et Fer1 présentent exactement les mêmes propriétés diélectriques ; la permittivité réelle vaut 15 et les pertes diélectriques restent très faibles en fonction de la fréquence. Pour le ferrite Fer2, on remarque une légère augmentation de ϵ' et ϵ'' à basse fréquence. Cette augmentation est ensuite beaucoup plus marquée pour le matériau Fer3.

Ces mesures peuvent donc également servir de repère pour trouver la composition stœchiométrique. Les compositions Fer0 et Fer1 n'ont pas d'ions Fe^{2+} , elles sont donc bien en défaut de fer. La composition Fer2 semble marquer un changement de comportement, on peut donc penser que l'on se situe ici au alentour de la stœchiométrie. Ces observations confirment une nouvelle fois que la composition référence est proche d'un défaut de fer de 0,04 mole.

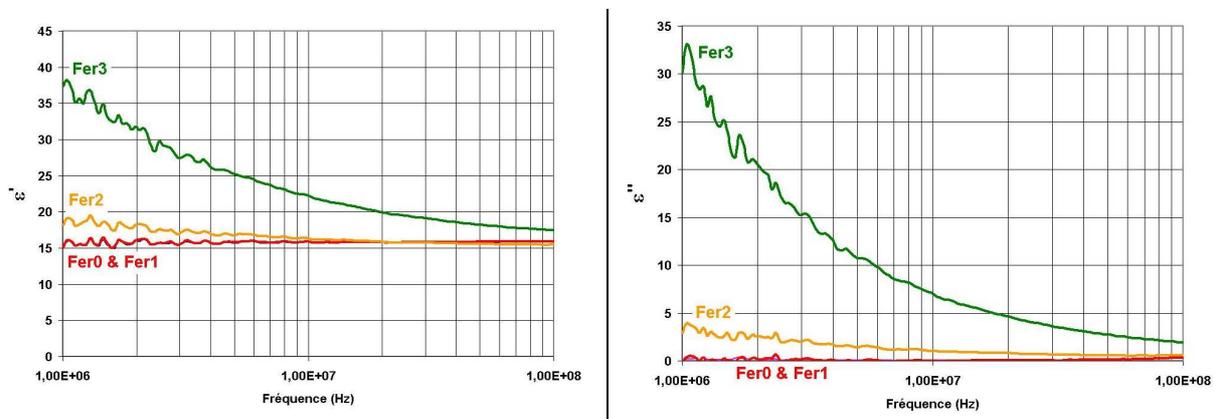


Figure 44: Permittivités diélectriques en fonction de la fréquence des compositions Fer0, Fer1, Fer2 et Fer3 frittées à 965°C pendant 2 heures sous air.

Ainsi, à cause des méthodes de broyage qui apportent des impuretés en fer, il n'est pas aisé de déterminer précisément la stœchiométrie des Ferrites Ni-Zn-Cu. On constate néanmoins qu'il est important de conserver un défaut en fer non négligeable. Cela permet d'avoir une bonne densification et ainsi de meilleures perméabilités magnétiques. Le fait d'être en défaut de fer permet également de prévenir la formation d'ions Fe^{2+} ce qui est indispensable si l'on souhaite avoir les pertes en puissance les plus faibles possibles. Pour la suite de cette étude, nous conserverons le même procédé de préparation avec un défaut de 5% sur la quantité initiale de Fe_2O_3 pesée. Les matériaux seront donc écrits sous la forme $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ afin de rendre compte de ce défaut de fer (δ représente l'incertitude, estimée inférieure à 0,01 mole).

1.4. Conclusion sur l'influence de l'oxyde de fer

Cette partie de l'étude montre le rôle primordial joué par l'oxyde de fer sur les propriétés des ferrites Ni-Zn-Cu. Le premier point concerne la granulométrie intrinsèque de cet oxyde qui va conditionner la densification du matériau. Nous avons montré que l'utilisation d'un oxyde de fer plus fin, combinée à une optimisation de la température de

chamottage permettait de diminuer la température de frittage et d'améliorer légèrement les propriétés magnétiques.

Le second point important concerne le défaut de fer. Ce paramètre a des répercussions directes sur les propriétés physiques (densification) et chimiques (stœchiométrie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Le contrôle de la stœchiométrie en fer dépend du procédé de fabrication. Il est donc important d'utiliser un procédé fiable et reproductible. Cela permet de travailler avec des ferrites ayant des défauts de fer semblables. Concernant l'influence de ce paramètre sur les propriétés en puissance, nous avons montré qu'il était primordial de se situer en sous stœchiométrie de fer. Le ferrite synthétisé comporte alors uniquement des ions Fe^{3+} et reste bien isolant électriquement. Les pertes par courant de Foucault sont par conséquent négligeables ce qui permet d'obtenir des faibles pertes totales.

2. INFLUENCE DU TAUX DE COBALT

Sommaire :

2.1. Synthèse des matériaux.....	80
2.1.1. Compositions étudiées.....	80
2.1.2. Procédé de synthèse	80
2.2. Caractérisations physico-chimiques et magnétiques	82
2.2.1. Densification et microstructure	82
2.2.2. Propriétés magnétiques	83
2.2.2.1 Mesures à température ambiante	83
2.2.2.1 Aimantation à saturation en fonction de la température.....	85
2.2.2.2 Perméabilité initiale statique en fonction de la température	86
2.2.3. Pertes totales.....	89
2.2.3.1 Mesures des pertes totales à la température ambiante.....	89
2.2.3.2 Mesures des pertes totales en fonction de la température	93
2.3. Conclusion sur l'influence du cobalt sur les pertes totales volumiques	95

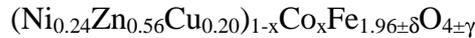
L'introduction en faibles quantités de cobalt dans les ferrites de nickel-zinc est connue pour améliorer les propriétés à hautes fréquences [Lau]. Ce dopage est notamment réalisé afin d'améliorer le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à de faibles inductions magnétiques en diminuant les pertes magnétiques. Des études ont par la suite montré que le cobalt permettait de réduire les pertes en puissance des ferrites de nickel-zinc-cuivre [Leb1] [Su1]. L'anisotropie induite par les ions Co^{2+} bloque les déplacements des parois de domaines magnétiques ce qui a pour conséquence de diminuer les pertes associées à ces phénomènes. Cependant, bien que plusieurs études aient été menées sur l'influence du cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu, il reste des questions en suspens comme le rôle du cobalt en fonction de la température ou son action en fonction du niveau d'induction.

Ce chapitre s'intéresse donc à l'effet du cobalt sur la tenue en puissance à haute fréquence des ferrites Ni-Zn-Cu. Nous regarderons l'influence du taux de dopage sur les propriétés magnétiques à l'ambiante mais également son action sur l'évolution des pertes totales en fonction de la température.

2.1. Synthèse des matériaux

2.1.1. Compositions étudiées

Cette étude porte sur des ferrites de formulations :



Les taux de cobalt étudiés varient de 0 à 0,049 mole par pas de 0,007 mole. Dans la suite du manuscrit, ces compositions seront désignées par leur rapport Ni / Zn égal à 0,43 et par leurs taux de cobalt x .

2.1.2. Procédé de synthèse

Le procédé employé est décrit en figure 1. Le principe est de partir d'une composition mère calculée pour avoir un matériau de formule $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ que l'on dope ensuite en cobalt. Pour cela les oxydes précurseurs (NiO, ZnO, CuO et Fe_2O_3) sont mélangés en jarre pendant 24 heures en milieu aqueux, les quantités préparées étant de 300g. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est ajouté sur des lots de 50 g par mélange à sec juste avant le chamottage. En s'insérant dans la structure cristalline, les ions cobalt vont avoir tendance à augmenter légèrement le défaut de fer. Jérôme Ageron [Age] a montré que ce n'était pas un problème, les ferrites Ni-Zn-Cu conservant des propriétés identiques dans une large gamme de défaut de fer ($0,05 < \delta_{\text{Fe}} < 0,02$).

Cette technique permet par conséquent de partir du même ferrite de base, il n'y a ainsi pas de dérive de composition possible d'un taux de dopage à l'autre. De plus, elle présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre.

L'oxyde de cobalt utilisé est un oxyde commercial présentant une certaine hétérogénéité dans sa répartition granulométrique. La Figure 46.a montre qu'il est constitué de gros grains (diamètres $> 2 \mu\text{m}$) et de grains plus fins (diamètres sub-microniques). La présence de gros grains peut engendrer des problèmes d'homogénéités lors du mélange à sec. Pour remédier à cela, l'oxyde de cobalt a été broyé par attrition pendant 15 minutes. Une diminution de la taille des grains (voir Figure 46.b) a été observée, les plus gros grains ayant disparu pour laisser la place à une poudre composée de grains fins et homogènes (Figure 46.b). Cet oxyde de cobalt broyé sera donc utilisé pour la réalisation de toutes les compositions présentées dans la suite de cette étude.

Le mélange d'oxydes obtenu après ajout de l'oxyde de cobalt est chamotté à 760°C pendant 2 heures sous air. La poudre est ensuite broyée par attrition pendant 30 minutes. Le fait de broyer cette fois de plus faibles quantités de poudres (50 g) avec la même énergie permet d'obtenir des poudres plus fines. Les surfaces spécifiques de ces différents lots sont de l'ordre de $7 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces valeurs devant être comparées aux $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenues précédemment pour des lots de 150 g.

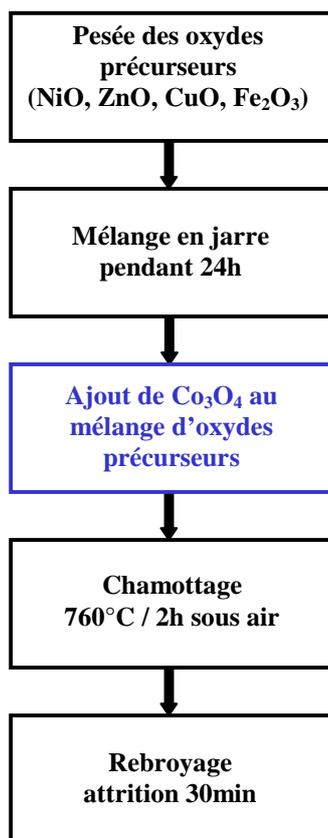


Figure 45 : Procédé de synthèse des compositions $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96-\delta}\text{O}_{4-\gamma}$

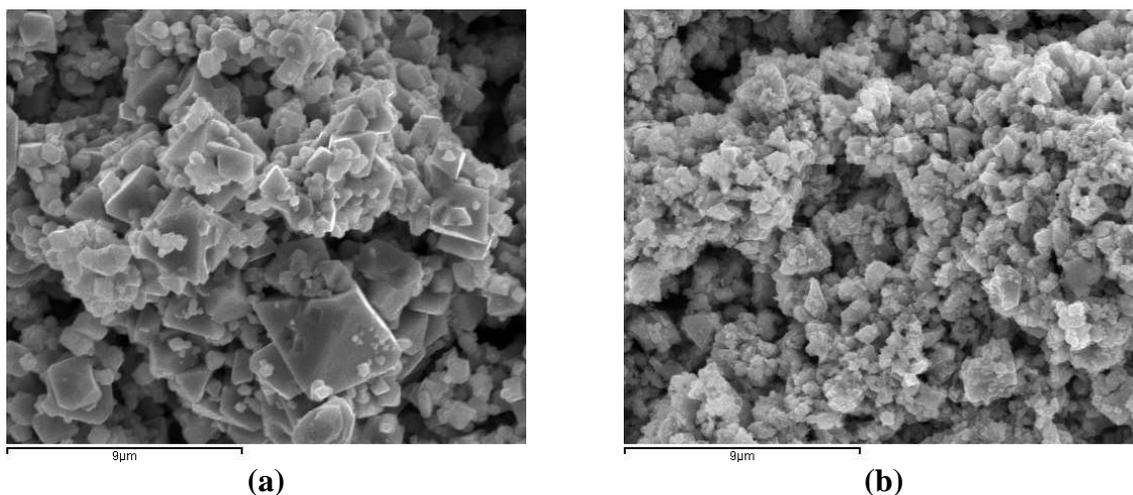


Figure 46 : (a) Micrographie MEB de l'oxyde de cobalt commercial brut (Merck).
(b) Micrographie MEB de l'oxyde de cobalt broyé 15 minutes par attrition.

2.2. Caractérisations physico-chimiques et magnétiques

2.2.1. Densification et microstructure

Les poudres obtenues après broyage par attrition ont été enrobées et des tores ont été réalisés par pressage axial. Des frittages à différentes températures ont ensuite été réalisés, les résultats sont présentés Figure 47. Ces ferrites présentent de bonnes densifications pour les deux températures testées, le frittage à 935°C permettant d'obtenir des matériaux possédant plus de 96% de la densité théorique. Le taux de cobalt ne semble pas avoir d'influence sur la densification du ferrite même si l'on note toutefois que les ferrites substitués ont toujours des masses volumiques légèrement supérieures au ferrite seul. Enfin, même pour les forts taux de cobalt, le dopage ne semble pas être une entrave à la bonne densification du ferrite.

Les études microstructurales réalisées sur ces matériaux sont présentées Figure 48. Ces matériaux ont peu de porosité, la taille de grain est quant à elle fonction de la température de frittage. Les matériaux frittés à 915°C possèdent un diamètre moyen de grains de l'ordre de 1,5 μm et une microstructure homogène. La microstructure est un peu plus hétérogène pour les frittages à 935°C avec des grains de l'ordre de 2 μm en moyenne. Il est également important de noter que les microstructures sont indépendantes du taux de substitution.

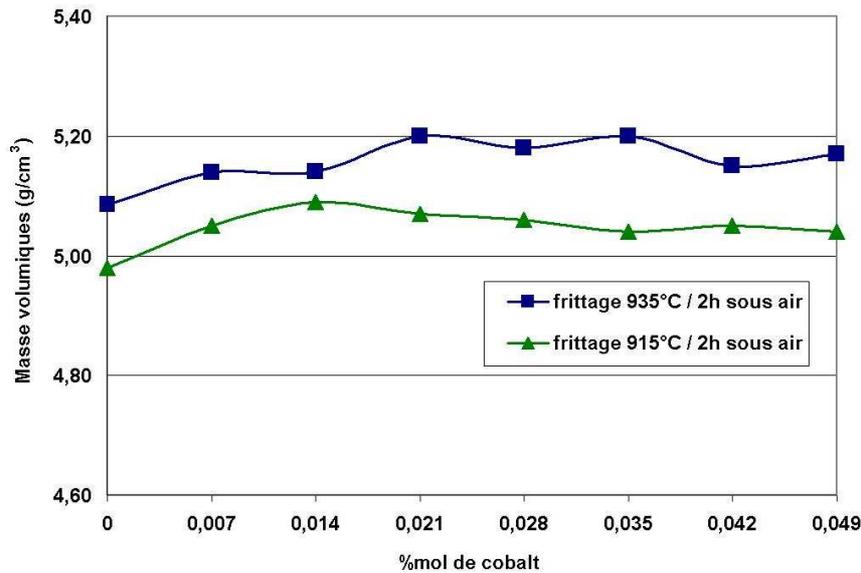


Figure 47 : Masses volumiques des ferrites de formule $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ pour des frittages à 935 et 915°C pendant 2 heures sous air.

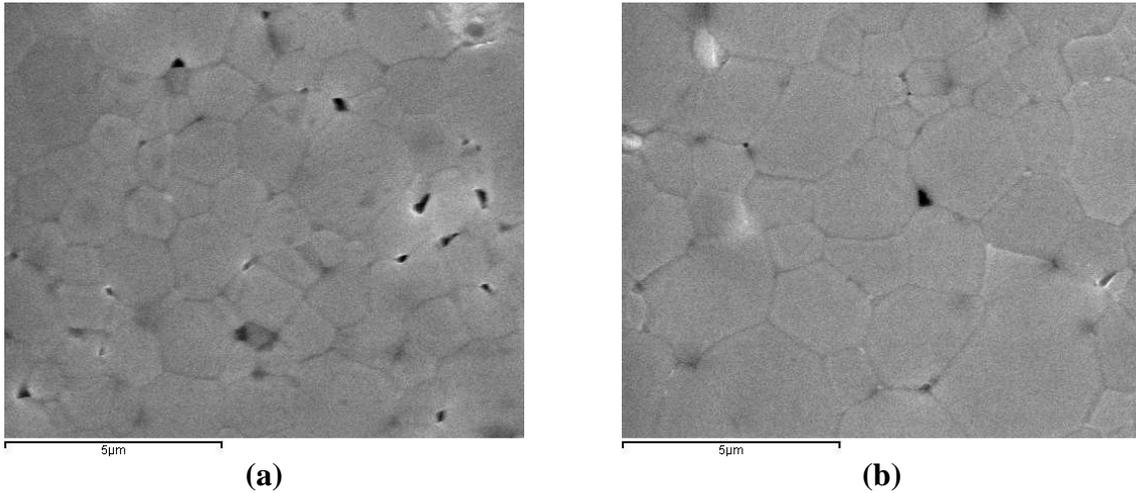


Figure 48 : (a) Micrographie MEB d'un ferrite $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à 915°C / 2 h.
 (b) Micrographie MEB d'un ferrite $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à 935°C / 2 h sous air.

2.2.2. Propriétés magnétiques

2.2.2.1 Mesures à température ambiante

Les propriétés magnétiques mesurées à température ambiante sont présentées dans le Tableau 9 :

Ferrite	Frittage 935°C / 2h			
	μ_s	F_R (MHz)	$\mu_s \times F_R$ (GHz)	σ (A.m ² /kg)
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0	830	5,6	4,65	65,5
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,007	550	9,5	5,21	65,2
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,014	420	12,3	5,17	65,5
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,021	347	16,0	5,55	65,2
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,028	277	20,1	5,57	64,4
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,035	233	24,4	5,67	65,2
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,042	205	27,1	5,55	65,3
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,049	180	31,7	5,71	66

Tableau 9 : Perméabilité initiale statique, fréquence de résonance et moment magnétique à saturation par gramme à 20°C des ferrites $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C pendant 2 heures sous air.

La substitution par le cobalt a pour effet de diminuer la perméabilité initiale statique. Cette diminution est continue avec l'augmentation du taux de dopant mais n'évolue pas de façon linéaire. La chute de perméabilité est très marquée pour les faibles taux de cobalt et plus

modérée pour les forts taux. Des résultats semblables avaient déjà été observés dans les ferrites Ni-Zn par Schnettler [Sch] et par Byun dans les ferrites Ni-Zn-Cu [Byu1].

Afin d'expliquer la diminution de la perméabilité, il est nécessaire de regarder comment évoluent les différents paramètres régissant cette valeur. L'augmentation du taux de cobalt n'a pas d'influence sur la densification et la microstructure du matériau. Elle ne semble pas non plus avoir d'influence majeure sur l'aimantation à saturation même si, théoriquement, l'introduction d'ions Co^{2+} ou Co^{3+} (avec respectivement $n_B = 3\mu_B$ et $n_B = 4\mu_B$) modifie quelque peu la structure magnétique du cristal. La plupart des études réalisées sur ces matériaux [Rez] [Byu2] montrent que l'introduction du cobalt augmente légèrement l'aimantation à saturation. Ceci est dû aux ions Co^{2+} qui possèdent un moment magnétique plus élevé que les autres ions métalliques divalents. Ils se placent en sites B et vont alors augmenter l'aimantation à saturation. Dans notre cas, l'aimantation à saturation reste constante. La technique de mesure employée n'est sans doute pas assez précise pour permettre de distinguer de si faibles variations.

Le dernier terme intervenant dans l'expression de la perméabilité est l'anisotropie. Les ions cobalt ont une anisotropie magnéto-cristalline très élevée (2 ordres de grandeurs supérieurs aux ferrites Ni-Zn-Cu, voir paragraphe 1.2.3.1). L'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal explique donc en partie cette diminution de μ_s . Il faut également prendre en compte l'anisotropie induite par le cobalt qui va bloquer les mouvements des parois de domaines magnétiques (principal phénomène régissant la perméabilité à basse fréquence). L'introduction de cobalt va favoriser les phénomènes agissant à hautes fréquences. Ceci est corroboré par l'évolution du facteur $\mu_s \times F_R$. Ce facteur augmente avec l'accroissement du taux de cobalt prouvant que la fréquence de résonance augmente plus vite que ne diminue la perméabilité. Cela se traduit alors par un caractère plus résonant du spectre de perméabilité complexe en fonction de la fréquence pour les ferrites substitués par le cobalt (Figure 49).

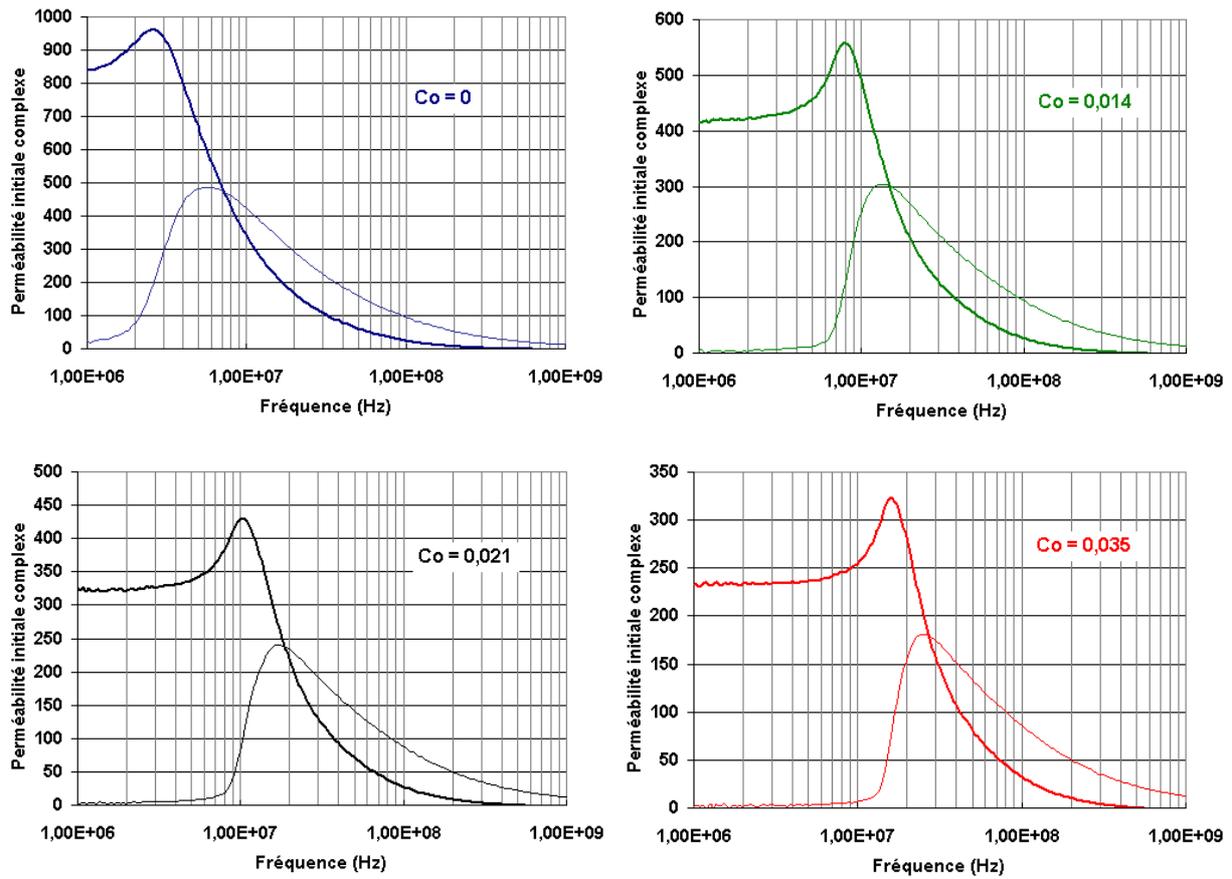


Figure 49 : Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence des ferrites $Ni_{0,24}Zn_{0,56}Cu_{0,20}1-\epsilon Co_{\epsilon}Fe_{1,96\pm\delta}O_{4\pm\gamma}$ pour $\epsilon = 0, 0,014, 0,021$ et $0,035$ frittés à $935^{\circ}C / 2h$ sous air.

2.2.2.1 Aimantation à saturation en fonction de la température

L'évolution moment magnétique à saturation par gramme en fonction de la température a été mesurée pour différents taux de cobalt. Les résultats obtenus sont présentés Figure 50.

La température de Curie est théoriquement définie comme la température à laquelle l'aimantation à saturation s'annule. Dans la pratique, M_s ne s'annule pas en un point mais tend lentement vers 0. La détermination de T_c n'est donc pas simple, on peut toutefois estimer la température de Curie de cette série aux alentours de $200^{\circ}C$. Cette valeur est principalement due au rapport Ni / Zn, la substitution par le cuivre ne diminuant que très légèrement cette température par rapport au ferrite de nickel-zinc correspondant [Jos]. Le rôle du cobalt sur T_c est assez difficile à évaluer. Si les aimantations des matériaux substitués et non-substitués se confondent jusqu'à $150^{\circ}C$, il semble que l'introduction de cobalt augmente légèrement la température de Curie. Cette observation semble cohérente avec la littérature [Rez] et le fait que le ferrite de cobalt possède une T_c autour de $530^{\circ}C$.

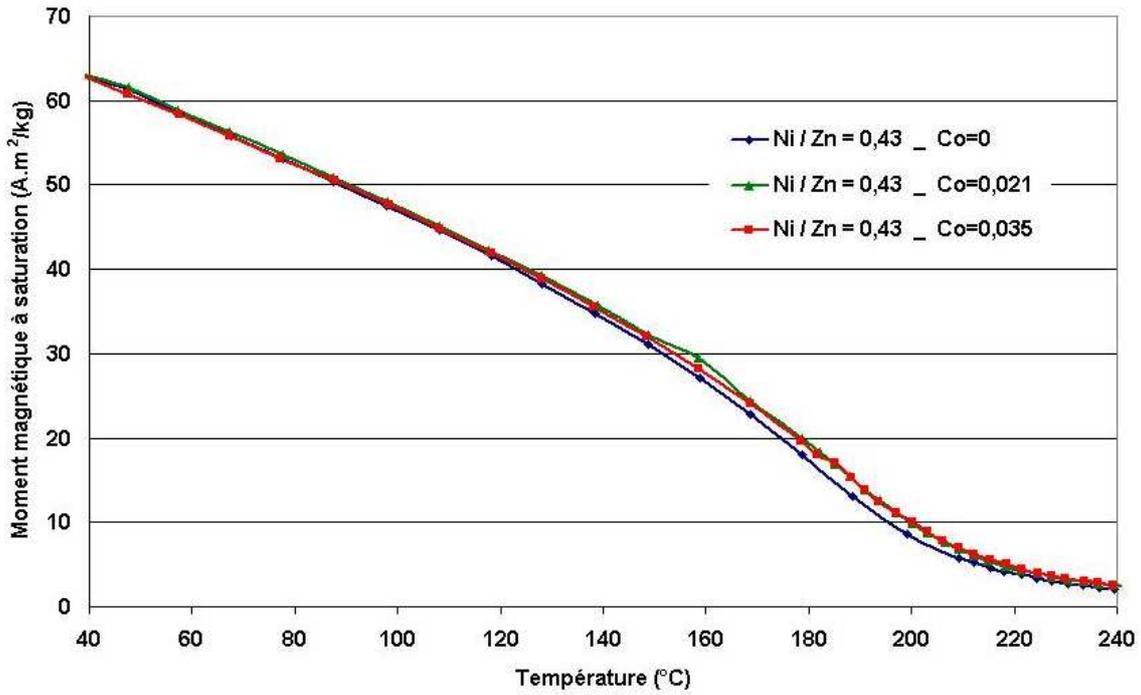


Figure 50 : Moment magnétique à saturation en fonction de la température pour les ferrites de compositions $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C pendant 2 heures sous air.

2.2.2.2 Perméabilité initiale statique en fonction de la température

L'évolution de la perméabilité initiale statique en fonction de la température est présentée Figure 51 (μ_s correspond ici à μ' relevé à 100 kHz).

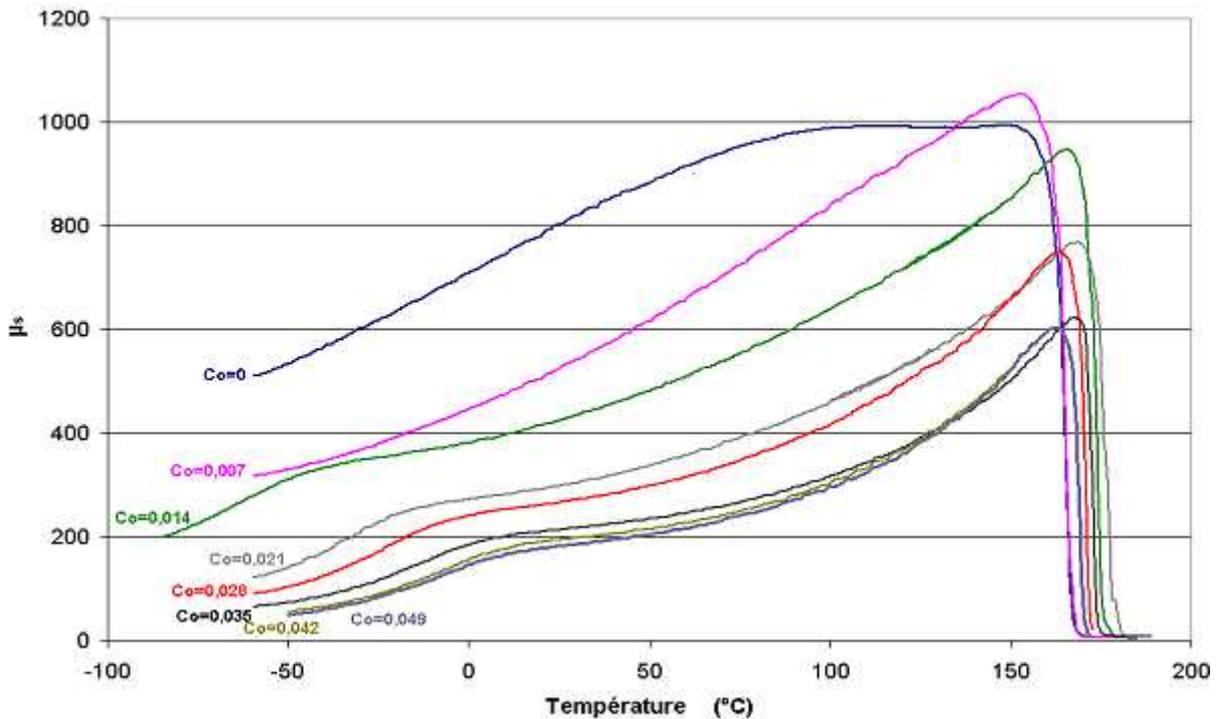


Figure 51 : Perméabilité initiale statique en fonction de la température des ferrites $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C / 2h sous air.

Contrairement à l'évolution de l'aimantation à saturation, la chute de la perméabilité à haute température est soudaine et bien marquée. A l'approche de la température de Curie, la perméabilité augmente fortement, il se crée alors un pic de perméabilité appelé pic de Hopkinson. La perméabilité chute ensuite brusquement pour tendre vers 1, le matériau devient paramagnétique. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de se reporter à l'expression décrivant la perméabilité initiale statique :

$$\mu_s \propto \frac{M_s^2}{K_{eff}} (\text{rotation de } M) \text{ ou } \mu_s \propto \frac{M_s^2}{\sqrt{K_{eff}}} (\text{Déplacements de parois})$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, vers 150°C, l'aimantation à saturation est encore égale à 30 A.m²/kg quelle que soit la concentration en cobalt. Une telle variation de la perméabilité est alors forcément la conséquence d'une forte chute de l'anisotropie effective. Globus [Glo] a montré que cette chute de l'anisotropie effective est en partie due au fait que l'anisotropie magnéto-cristalline s'annule plusieurs dizaines de degrés avant T_c. L'anisotropie magnéto-élastique demeure alors la contribution principale à très haute température mais celle-ci tend également à diminuer.

Les ferrites substitués présentent une évolution de la perméabilité en fonction de la température différente du ferrite sans cobalt. L'introduction de cobalt entraîne l'apparition d'une température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline. Ce phénomène présenté précédemment (paragraphe 1.3.5) dépend du taux de cobalt et se manifeste par l'apparition d'un point d'inflexion sur la courbe $\mu_s = f(T)$. Plus le taux de cobalt augmente, plus cette compensation de K₁ tend vers les hautes températures pour finalement atteindre 10°C pour les forts taux de cobalt. Cette variation, de la perméabilité en fonction de la température ne peut être expliquée de manière simple. Ageron [Age] et Byun [Byu1] sont tous les deux arrivés à la même conclusion en démontrant que ce comportement ne pouvait pas être décrit seulement par le modèle dit « à un ion ». Dans ce modèle on considère l'anisotropie magnéto-cristalline total du ferrite Ni-Zn-Cu-Co comme étant la somme des K₁ des différents ions présents. La variation en fonction de la température des constantes d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre des différents ferrites sont présentées ci-dessous :

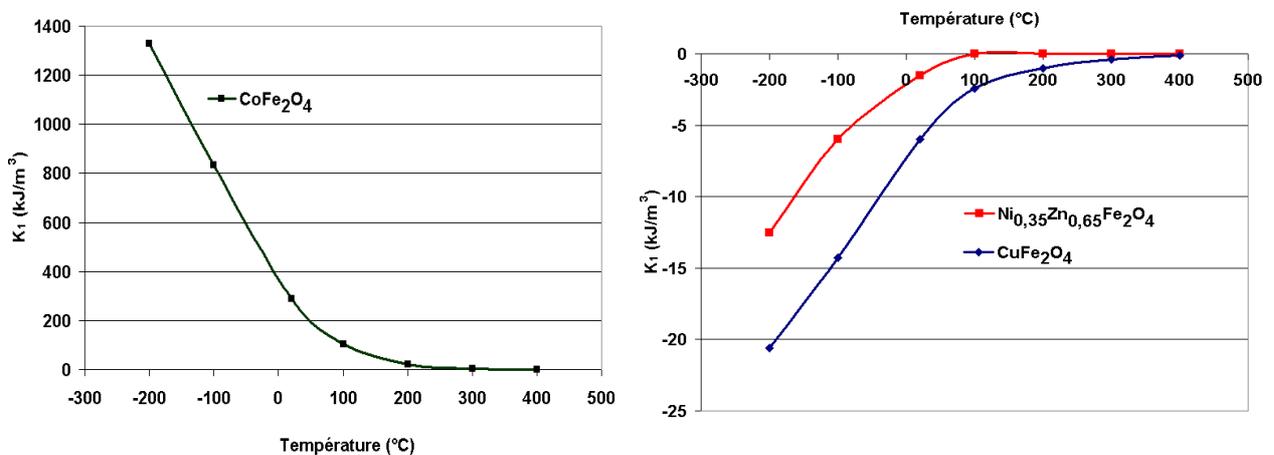


Figure 52 : Variation de K₁ en fonction de la température des ferrites CoFe₂O₄ [She], CuFe₂O₄ [Oka] et Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe₂O₄ [Smi].

Il n'est pas aisé de trouver dans la littérature la variation en température de ces constantes, notamment pour les ferrites Ni-Zn. Nous avons choisi ici le rapport Ni / Zn le plus proche de 0,43 que nous ayons pu trouver. Nous avons ensuite additionné ces différentes composantes en faisant varier la proportion de cobalt dans le ferrite afin de rendre compte du phénomène de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline :

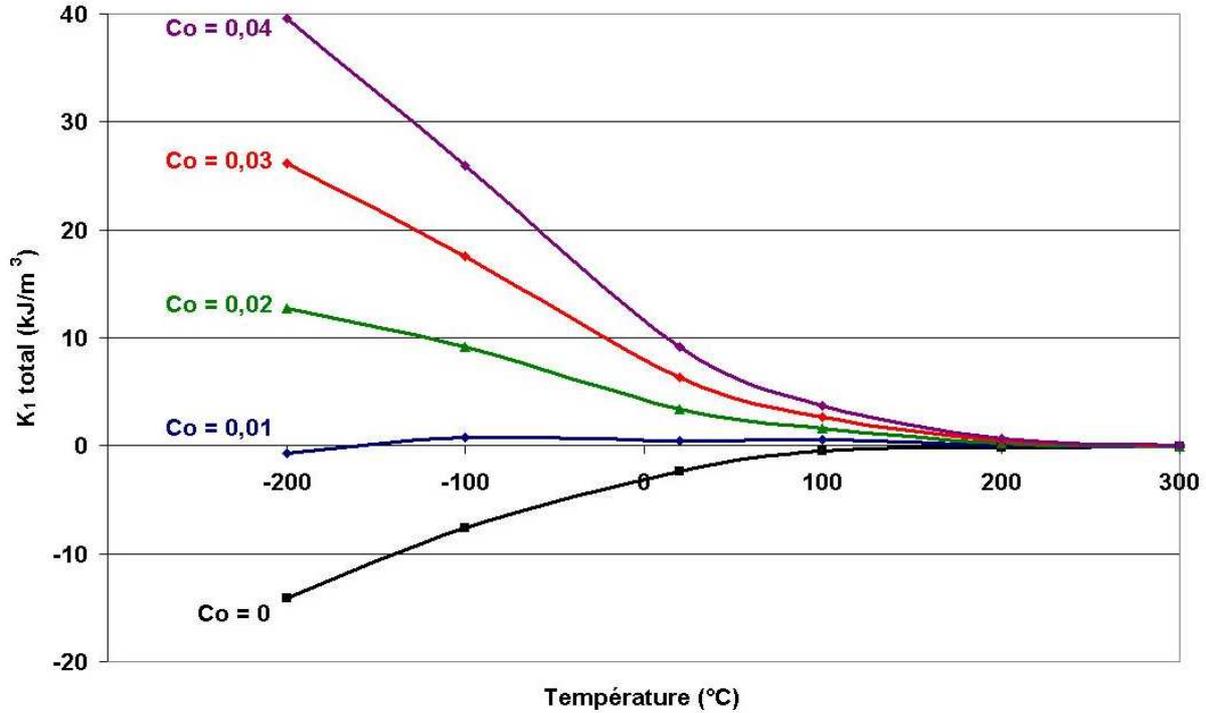


Figure 53 : Variation de K_1 en fonction de la température de ferrites de formules $(\text{Ni}_{0,28}\text{Zn}_{0,52}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Estimations réalisées en additionnant les anisotropies des ferrites simples.

L'introduction de cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu ne mène pas toujours à une réelle annulation de l'anisotropie comme elle peut être décrite dans le modèle simplifié présenté au chapitre 1 (paragraphe 3.7). Il semble alors plus judicieux de parler de compensation ou de minimum d'anisotropie.

Si l'on souhaite maintenant faire le parallèle entre les mesures de $\mu_s(T)$ et ces calculs d'anisotropie, on remarque que la position des T_0 ne correspond pas exactement aux minima d'anisotropies. Il apparaît indispensable de prendre en compte les autres contributions de l'anisotropie effective. En effet, si K_1 était la seule contribution à l'anisotropie, le ferrite contenant 0,01 mole de cobalt aurait une perméabilité plus élevée que le ferrite sans cobalt ce que nous ne constatons pas en pratique. L'anisotropie magnéto-élastique ainsi que la contribution magnéto-cristalline du second ordre (K_2) ne doivent donc plus être considérées comme négligeables. Il est également probable que la variation en température de K_2 soit différente de celle de K_1 , modifiant ainsi les compensations observées sur les courbes $\mu(T)$. Il existe cependant très peu de travaux traitant du comportement de K_2 en fonction de la température.

Il est également probable que les ions cobalt se trouvent sous une forme trivalente. Byun [Byu2] a montré par des mesures de puissances thermoélectriques que la concentration en Co^{3+} augmentait avec l'augmentation du taux de cobalt. Cela entraîne l'apparition de lacunes

cationiques qui vont augmenter l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal. Ces lacunes peuvent toutefois être compensées grâce par le défaut de fer.

2.2.3. Pertes totales

2.2.3.1 Mesures des pertes totales à la température ambiante

Les mesures de pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT à 20°C pour cette série de matériaux frittés à 915°C et 935°C sont présentées ci-dessous :

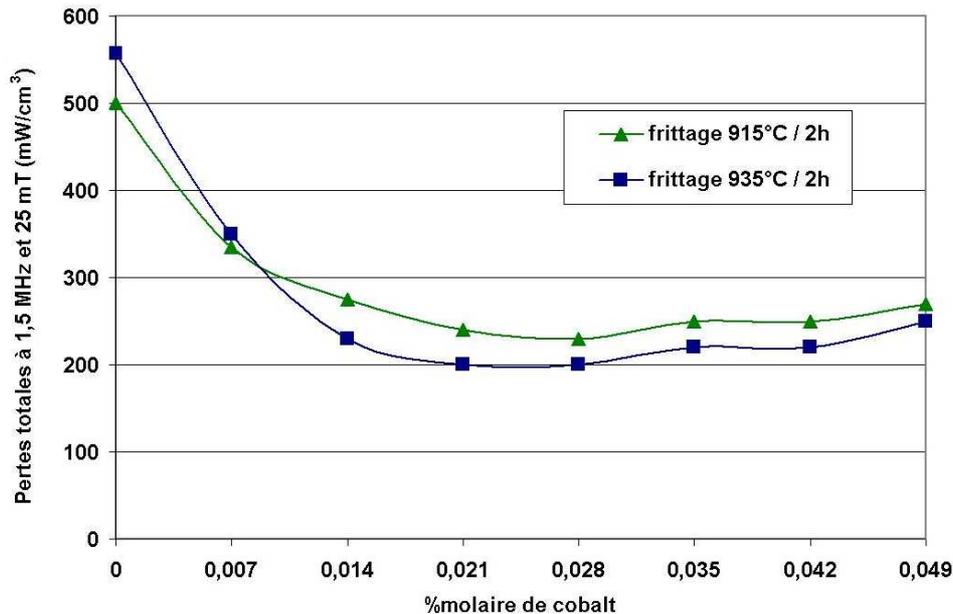


Figure 54 : Mesures des pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT des ferrites de compositions $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 915 et 935°C pendant 2 heures sous air.

La substitution par le cobalt permet une diminution importante des pertes en puissance. La diminution est progressive jusqu'à 0,021 mole de cobalt, les pertes passant de 550 à 200 mW/cm³. Pour les taux supérieurs à 0,021 mole, les pertes totales restent constantes avant d'amorcer une légère remontée pour les plus forts taux de dopant ($x > 0,035$ mole de cobalt).

Même si les ferrites frittés à 915°C présentent des propriétés satisfaisantes, les meilleures performances sont obtenues pour les matériaux les plus denses. Plusieurs études reliant la microstructure aux performances en puissance sont arrivées à la même conclusion que les grains les plus fins menaient aux pertes totales les plus faibles [Zaa] [Su2]. Dans notre cas les matériaux frittés à 915°C possèdent les grains les plus petits. Cependant ils présentent une porosité plus forte que les ferrites frittés à 935°C. Les pertes totales semblent donc être plus sensibles à la densité qu'à la microstructure. Ce propos doit cependant être modéré car, même si les tailles de grains obtenues sont légèrement différentes, les deux températures de frittage testées mènent à des microstructures fines et homogènes.

Afin de mieux comprendre l'action du cobalt sur ces mesures en puissance, il est intéressant de regarder le comportement de ces ferrites en fonction de l'induction (voir Figure 55). Sous l'effet d'un champ magnétique, les parois de domaines vont se déplacer, leurs mouvements entraînent donc des pertes. Le cobalt induit une anisotropie qui va stabiliser les

parois de domaines magnétiques. Il est alors nécessaire d'apporter une plus grande énergie magnétique pour déplacer ces parois. Les mesures exposées Figure 55 montrent que l'augmentation du taux de cobalt permet au matériau de rester plus longtemps dans un régime quasi-linéaire. Les pertes n'augmentent réellement qu'au-dessus d'un champ critique d'autant plus grand que le taux de cobalt est élevé (ex : 5 mT pour 0 mole de cobalt contre 15 mT pour $Co = 0,014$ mole).

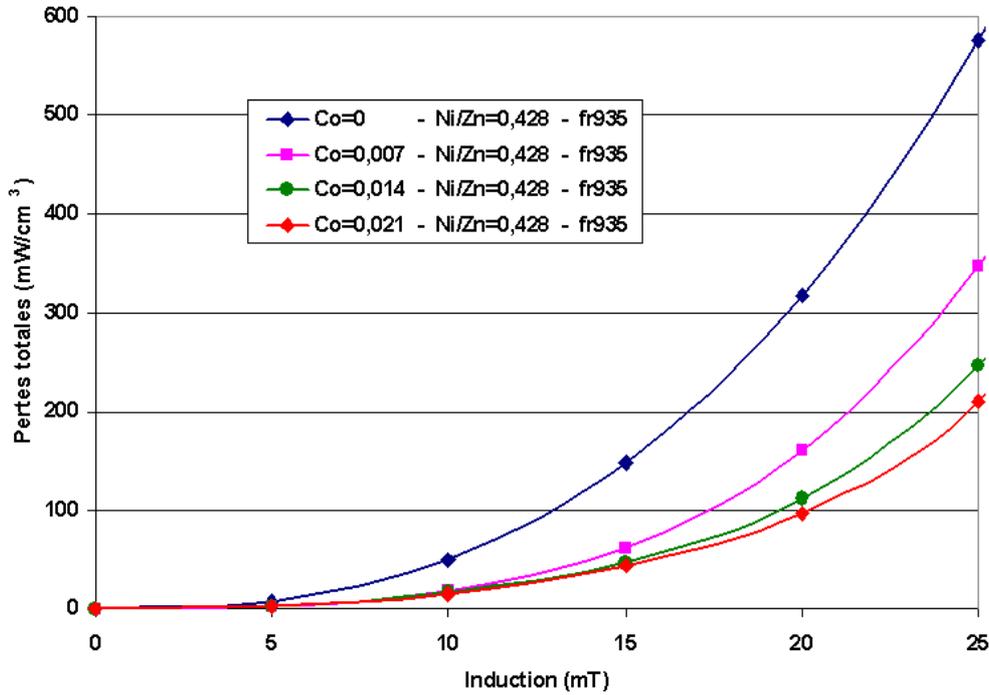


Figure 55 : Pertes totales à 1,5MHz en fonction de l'induction pour des ferrites de compositions $(Ni_{0.24}Zn_{0.56}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.96\pm\delta}O_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C pendant 2 heures sous air.

Ces mesures sont effectuées à induction constante alors que la perméabilité de ces ferrites diminue avec l'augment du taux de cobalt. Si l'on souhaite réellement comparer les matériaux entre eux, il est donc nécessaire d'étudier l'évolution des pertes totales en fonction de l'énergie magnétisante qui est définie comme suit :

$$E_{mag} = \int H \cdot dB = \frac{1}{2} \cdot \frac{B^2}{\mu_a}$$

La perméabilité d'amplitude est déduite des valeurs de tension et de courant relevées lors de la mesure des pertes totales. La figure 12 présente l'évolution de la perméabilité d'amplitude en fonction de l'induction pour trois ferrites ; un ferrite Ni-Zn-Cu est deux ferrites Ni-Zn-Cu-Co :

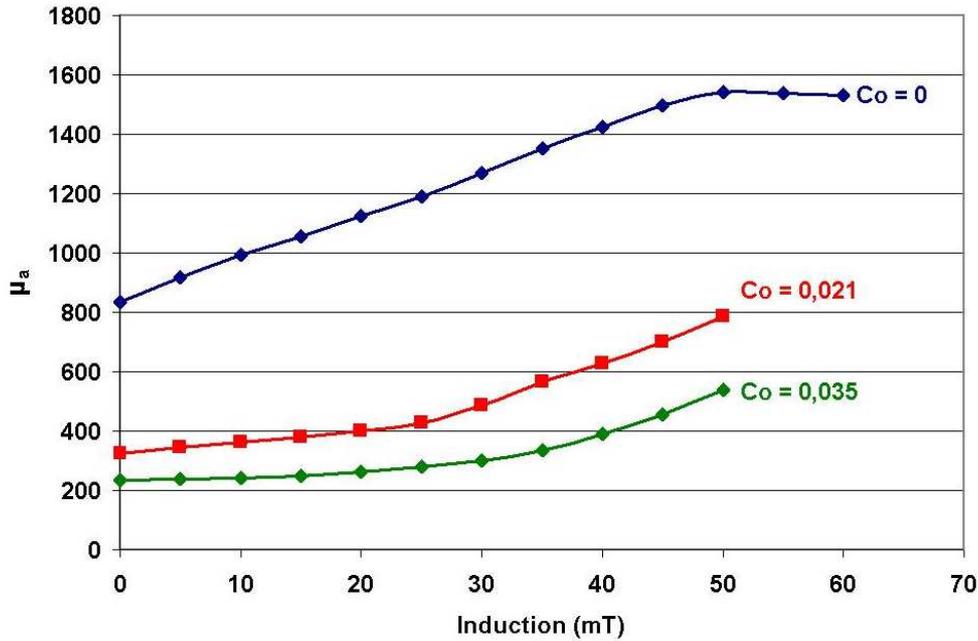


Figure 56 : Evolution de la perméabilité d'amplitude en fonction de l'induction des ferrites $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ ($\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}$) $_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et ($\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}$) $_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Les matériaux présentent des comportements différents. Le ferrite Ni-Zn-Cu a une perméabilité d'amplitude qui augmente linéairement avec l'induction avant de passer par un maximum (dans ce cas autour de 50 mT) puis de diminuer à nouveau. Les ferrites Ni-Zn-Cu-Co présentent quant à eux un point d'inflexion dans la première partie de la courbe. Ce changement a lieu autour de 25 mT pour 0,021 mole de cobalt et vers 35 mT pour Co = 0,035 mole. Ceci est la conséquence directe de l'anisotropie induite. Cette induction pouvant être vue comme le champ critique à appliquer pour débloquer les parois de domaines. Plus le taux de cobalt est élevé, plus le champ critique augmente.

La Figure 57 présente l'évolution des pertes totales de ces trois ferrites en fonction de E_{mag} .

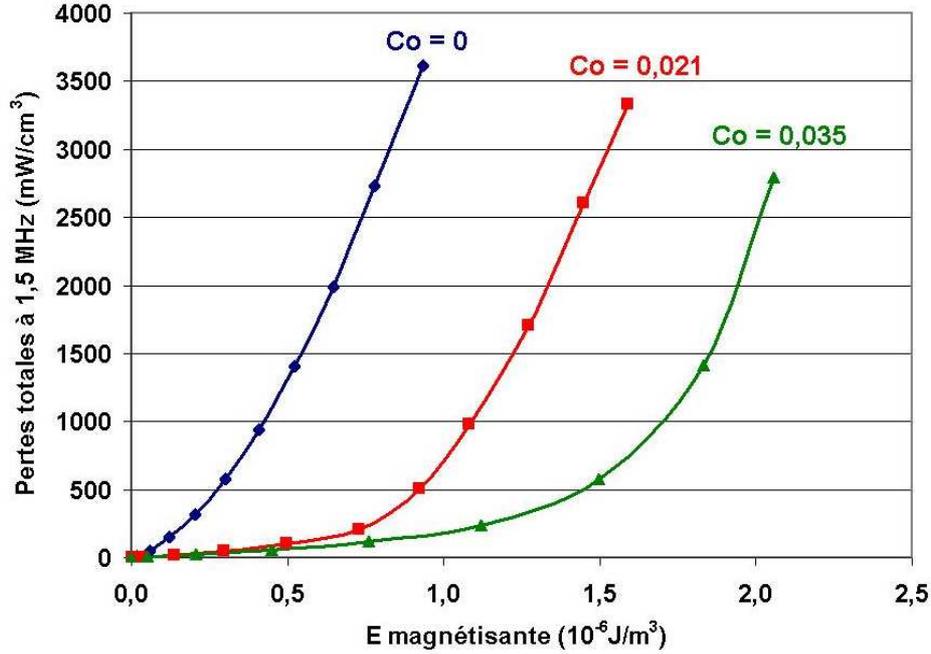


Figure 57 : Pertes totales à 1,5 MHz en fonction de l'énergie magnétisante des ferrites $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{0,965}\text{Co}_{0,035}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Les pertes totales du ferrite Ni-Zn-Cu semblent évoluer suivant l'énergie magnétisante au carré. On peut penser que les pertes sont dues, dès les faibles inductions aux déplacements des parois de domaines.

Il n'en va pas de même pour les ferrites Ni-Zn-Cu-Co qui ont une évolution linéaire des pertes jusqu'à une énergie critique correspondant au champ de décrochage des parois. On remarque que l'augmentation du champ critique permet de conserver plus longtemps ce caractère linéaire. Au-dessus de ce champ, les pertes reprennent un comportement plus classique en augmentant suivant le carré de l'énergie magnétisante. Deux mécanismes semblent donc se succéder pour les ferrites Ni-Zn-Cu-Co : A basse induction, les parois sont stables, les pertes sont principalement dues aux mouvements de rotation de l'aimantation. Au-dessus du champ critique, les parois se débloquent et les pertes proviennent alors du déplacement des parois dans les grains. L'anisotropie induite n'est donc plus effective à forte induction, le matériau présente un comportement proche de celui d'un ferrite Ni-Zn-Cu.

2.2.3.2 Mesures des pertes totales en fonction de la température

Les pertes totales volumiques ont été mesurées entre -100 et $+160^{\circ}\text{C}$ pour une induction de 25 mT à $1,5\text{ MHz}$:

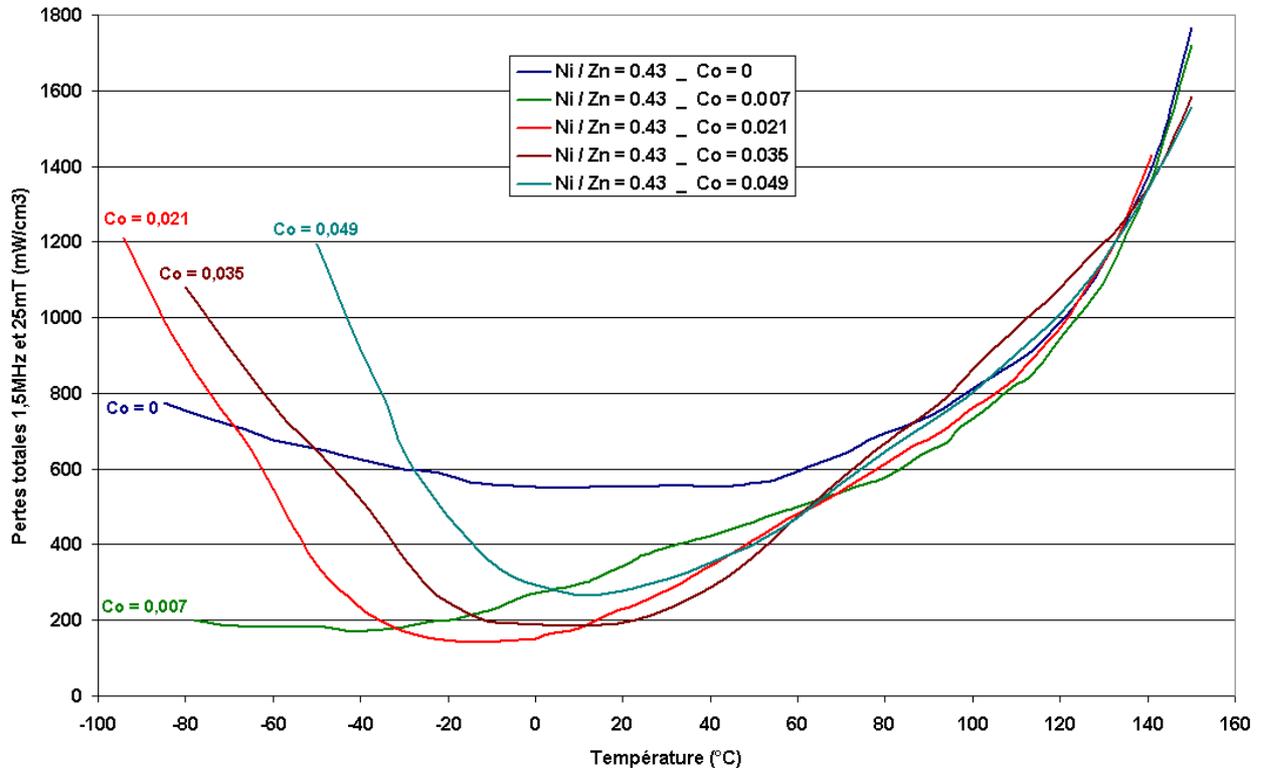


Figure 58 : Pertes totales volumiques mesurées à $1,5\text{ MHz}$ et 25 mT en fonction de la température pour les ferrites de formules $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C pendant 2 heures sous air.

Le ferrite non substitué présente des pertes totales qui diminuent jusqu'à 20°C . Au-dessus de 20°C les pertes augmentent, d'abord lentement, puis de plus en plus rapidement au fur et à mesure que l'on se rapproche de la température de Curie. Il y a alors un emballement thermique vers $120 - 140^{\circ}\text{C}$, le matériau n'étant plus stable dans cette gamme de température. Si ces pertes diminuent jusqu'à 20°C , c'est donc que la structure magnétique du ferrite devient de plus en plus favorable à la tenue en puissance. On peut émettre l'hypothèse que l'anisotropie effective diminue légèrement plus vite que l'aimantation à saturation. Lorsque l'on se rapproche de T_c , l'anisotropie et l'aimantation à saturation diminuent fortement, le couplage entre les moments n'est plus aussi bien assuré, ce qui explique la forte remontée des pertes.

Les ferrites substitués par le cobalt ont des comportements en puissance différents. Ils présentent des minima de pertes plus marqués dont la température augmente avec le taux de cobalt. Si l'on compare ces mesures à la variation de la perméabilité initiale statique en fonction de la température (Figure 51), on remarque que ces minima de pertes correspondent aux températures de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline :

Ferrite	T_0	$T_{\text{pertes minimales}}$
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0	-	20°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,007	-	-50°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,014	-44°C	-30°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,021	-20°C	-15°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,028	-7°C	0°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,035	3°C	5°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,042	7°C	10°C
Ni / Zn = 0,43 _ Co = 0,049	10°C	15°C

Tableau 10 : Températures de compensations de l'anisotropie et températures des minima de pertes des ferrites $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C pendant 2 heures sous air.

Les plus faibles pertes obtenues sont toujours du même ordre de grandeur (environ 200 mW/cm³), seule la température à laquelle on les obtient change et peut être adaptée en fonction du taux de cobalt. On notera toutefois que pour les plus forts taux de cobalt (Co = 0,049 mole), les pertes augmentent (minimum à 250 mW/cm³) et la plage de température de ces faibles pertes diminue. Ceci est dû à la faible perméabilité des ferrites fortement dopés. L'énergie magnétisante est plus élevée pour ces matériaux.

Le comportement à haute température est semblable pour tous les matériaux. L'introduction de cobalt modifiant peu la température de Curie, l'emballement thermique vers 130°C se retrouve pour tous les ferrites substitués et non-substitués.

La présence de ces minima de pertes autour de T_0 peut s'expliquer par les changements induits sur l'anisotropie par l'introduction du cobalt. Afin d'avoir la meilleure tenue en puissance possible, le matériau doit posséder une forte aimantation à saturation et une faible anisotropie effective. Autour de T_0 , la contribution de l'anisotropie magnéto-cristalline devient faible (voir Figure 53). Il est donc logique de voir les pertes totales diminuer. De plus, il semble que l'anisotropie induite soit plus efficace lorsque l'anisotropie effective est faible. La stabilisation des parois est alors maximale et le matériau conserve un comportement linéaire plus longtemps.

La diminution de l'anisotropie effective n'est certainement pas la seule cause de la réduction des pertes en puissance. La stabilisation des parois de domaines induite par les ions cobalt semble plus efficace dans ce faible champ d'anisotropie et permet d'obtenir des niveaux de pertes de l'ordre de 200 mW/cm³.

2.3. Conclusion sur l'influence du cobalt sur les pertes totales volumiques

Les précédentes études sur la substitution des ferrites Ni-Zn-Cu par le cobalt s'étaient intéressées aux propriétés à température ambiante. L'étude de son influence en fonction de la température a permis de mieux comprendre le rôle joué par l'anisotropie induite. Nous avons mis en évidence la présence d'une température à laquelle les pertes totales sont minimales, cette température pouvant être déplacée en fonction du taux de cobalt. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes notamment pour les applications en électronique de puissance qui sont destinées à fonctionner à haute température.

Ces premiers travaux ont cependant montré des limites, le minimum de pertes ne pouvant être déplacé au-delà de 15°C. Afin de poursuivre la compréhension du rôle du cobalt et d'essayer d'améliorer encore les pertes totales, l'étude de différents rapports Ni / Zn semble indispensable. Nous nous intéresserons spécialement à des compositions plus riches en nickel qui, théoriquement, devraient présenter des températures de compensation de l'anisotropie plus élevées.

3. INFLUENCE DU RAPPORT Ni / Zn

Sommaire :

3.1. Compositions étudiées.....	97
3.2. Densification	98
3.3. Propriétés magnétiques.....	98
3.3.1. Propriétés magnétiques à température ambiante	98
3.3.2. Aimantation à saturation en fonction de la température.....	101
3.3.3. Perméabilité initiale statique en fonction de la température	101
3.4. Pertes totales	104
3.4.1. Pertes totales à température ambiante	104
3.4.2. Pertes totales en fonction de la température	105
3.4.2.1. Compositions $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	105
3.4.2.2. Compositions $(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	107
3.5. Caractérisations large-bande	109
3.5.1. Préparation des échantillons.....	109
3.5.2. Matériaux étudiés	109
3.5.3. Mesures des pertes en puissance	110
3.5.4. Utilisation des ferrites TRT dans une maquette d'amplificateur large bande.....	112
3.6. Conclusion sur l'influence du rapport Ni / Zn	114

L'étude de l'influence du cobalt a permis de mettre en évidence un résultat important : Il est possible d'ajuster le minimum des pertes totales en fonction de la température, cette température correspondant à la compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline. Plus on augmente le taux de cobalt, plus T_0 augmente. Malheureusement, même pour les taux les plus élevés, cette température ne dépasse jamais 15°C . Ces ferrites étant destinés à être utilisés dans des environnements fonctionnant entre 80 et 100°C , il serait intéressant de parvenir à augmenter la température du minimum des pertes afin d'avoir le matériau le mieux adapté possible aux conditions finales d'utilisation.

En se basant sur la théorie du modèle à un ion, il existe deux voies permettant d'augmenter la température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline :

- *L'augmentation du taux de cobalt* : Testée lors du chapitre précédent, cette voie ne semble pas concluante. Les pertes en puissance ont tendance à remonter et la température du minimum de pertes semble se stabiliser pour les forts taux de cobalt.
- *L'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal hôte* : Pour un même taux de cobalt, plus l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal hôte sera élevée, plus la compensation de l'anisotropie aura lieu à haute température.

Nous avons donc choisi d'explorer cette seconde voie. Afin d'accroître l'anisotropie magnéto-cristalline des ferrites Ni-Zn-Cu, il faut augmenter soit la quantité de nickel, soit la quantité de cuivre. De trop forts taux de cuivre vont cependant dégrader les propriétés diélectriques et magnétiques, nous avons donc choisi d'augmenter la concentration en nickel. Cette partie est par conséquent consacrée à l'étude de l'influence de la substitution par le cobalt dans des ferrites Ni-Zn-Cu possédant des rapports Ni / Zn de 1 et 3.

3.1. Compositions étudiées

Deux séries de matériaux possédant les formules générales suivantes ont été étudiées :

- $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$
- $(\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Les compositions ont été préparées suivant le même procédé que lors de l'étude précédente menée sur le rapport Ni / Zn de 0,43. Les taux maximums de cobalt sont de 0,035 mole. Les compositions sont chamottées à 760°C pendant 2 heures sous air et rebroyées ensuite 30 minutes par attrition.

Les surfaces spécifiques ainsi que les aimantations à saturation obtenues sur les poudres chamottées et rebroyées sont présentées Tableau 11:

Ferrite	Surface spécifique (m ² /g)	Aimantation à saturation (A.m ² /kg)
$\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	7,00	55,5
$\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	8,15	68
$\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	7,20	63,5

Tableau 11 : Surface spécifique et aimantation à saturation des poudres chamottées à 760°C / 2h et rebroyées par attrition.

L'aimantation à saturation passe par un maximum pour le rapport Ni / Zn = 1, ce qui est conforme aux études précédentes [Age]. Ces valeurs nous renseignent sur l'état d'avancement de formation de la phase ferrimagnétique. Nous verrons par la suite (Tableau 12 et Tableau 13) qu'elles représentent environ 85% de l'aimantation à saturation théorique de ces ferrites, la poudre est donc majoritairement constituée de la phase spinelle. Les analyses par diffraction des rayons X ont par ailleurs confirmé ces résultats, aucun des oxydes précurseurs n'ayant été détecté.

Les surfaces spécifiques sont quant à elle assez proches, le ferrite $\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ possédant les grains les plus fins.

3.2. Densification

Afin d'étudier l'influence de la concentration en nickel sur la densification, des études dilatométriques ont été réalisées sur les trois séries de matériaux pour des frittages à 950°C pendant 2 heures sous air. Les résultats obtenus sont présentés Figure 59 :

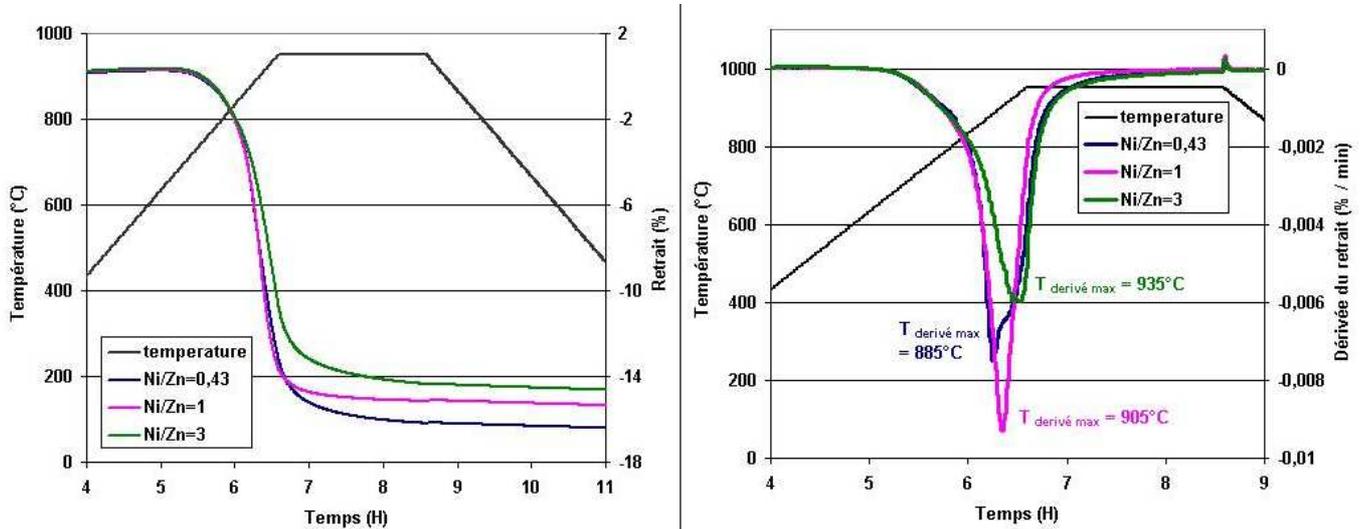


Figure 59 : Etudes dilatométriques des ferrites $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, $\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 950°C / 2h sous air.

Les trois ferrites possèdent respectivement des masses volumiques en cru de 3,05, 3,25 et 3,15 g/cm^3 . Ces différences expliquent pourquoi le ferrite $\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ présente un retrait qui s'arrête avant les autres matériaux. Les masses volumiques après frittages sont respectivement de 5,05, 5,20 et 5,12 g/cm^3 . Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures de surfaces spécifiques.

L'accroissement du taux de nickel semble toutefois ralentir quelque peu la densification comme le montre l'étude du maximum de la vitesse de retrait qui passe de 885°C pour 0,24 mole de nickel à 935°C pour Ni = 0,6 mole.

La réaction de formation du ferrite de nickel est lente [Age], il n'est donc pas étonnant que les ferrites les plus riches en nickel présentent des densifications un peu plus difficiles. L'effet n'est cependant pas très important, les trois séries de matériaux présentant des masses volumiques très élevées (supérieures à 96% de la masse volumique théorique).

3.3. Propriétés magnétiques

3.3.1. Propriétés magnétiques à température ambiante

Les masses volumiques ainsi que les propriétés magnétiques des ferrites $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C pendant 2 heures sous air sont présentées ci-dessous :

Ferrite	Masses volumiques (g/cm ³)	μ_s	F_r (MHz)	$\mu_s \times F_r$ (GHz)	σ_s (A.m ² /kg)
Ni / Zn = 1 _ Co = 0	5,20	272	22,0	5,98	79,8
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,007	5,21	184	36,5	6,72	80,3
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,014	5,22	159	45,9	7,30	79,1
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,021	5,23	143	51,4	7,35	79,7
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,028	5,22	132	55,6	7,34	78,2
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,035	5,23	118	62,0	7,31	79,0

Tableau 12 : Masses volumiques et propriétés magnétiques à 20°C des ferrites (Ni_{0,40}Zn_{0,40}Cu_{0,20})_{1-x}Co_xFe_{1,96±δ}O_{4±γ} frittés à 935°C / 2h sous air.

Ferrite	Masses volumiques (g/cm ³)	μ_s	F_r (MHz)	$\mu_s \times F_r$ (GHz)	σ_s (A.m ² /kg)
Ni / Zn = 3 _ Co = 0	5,12	62	97,4	6,04	72,4
Ni / Zn = 3 _ Co = 0,014	5,19	64	104,6	6,70	71,9
Ni / Zn = 3 _ Co = 0,021	5,22	66	104,6	6,91	72,0
Ni / Zn = 3 _ Co = 0,028	5,20	58	117,2	6,80	71,4
Ni / Zn = 3 _ Co = 0,035	5,16	38	177,2	6,73	72,4

Tableau 13 : Masses volumiques et propriétés magnétiques statiques à 20°C des ferrites (Ni_{0,60}Zn_{0,20}Cu_{0,20})_{1-x}Co_xFe_{1,96±δ}O_{4±γ} frittés à 935°C / 2h sous air.

Les ferrites de compositions (Ni_{0,40}Zn_{0,40}Cu_{0,20})_{1-x}Co_xFe_{1,96±δ}O_{4±γ} ont un comportement semblable à la série Ni / Zn = 0,43. L'augmentation du taux de nickel a bien entraîné un accroissement de l'anisotropie magnéto-cristalline qui se manifeste alors par une diminution de la perméabilité du ferrite Ni_{0,40}Zn_{0,40}Cu_{0,20}Fe_{1,96±δ}O_{4±γ} par rapport au ferrite Ni_{0,24}Zn_{0,56}Cu_{0,20}Fe_{1,96±δ}O_{4±γ}. La substitution par le cobalt entraîne une diminution de la perméabilité initiale statique et une augmentation de la fréquence de résonance. Elle mène également à une augmentation du produit $\mu_s \times F_r$.

Les matériaux de la série (Ni_{0,60}Zn_{0,20}Cu_{0,20})_{1-x}Co_xFe_{1,96±δ}O_{4±γ} présentent un comportement différent. La substitution par le cobalt conduit à une légère augmentation de la perméabilité initiale statique jusqu'à un taux de cobalt égal à 0,021 mole. Au-dessus de ce taux, la perméabilité diminue. Le facteur $\mu_s \times F_r$ passe lui aussi par un maximum pour Co = 0,021 mole. Ce facteur traduit parfaitement l'augmentation du caractère résonant du spectre de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence comme le montre la Figure 60 :

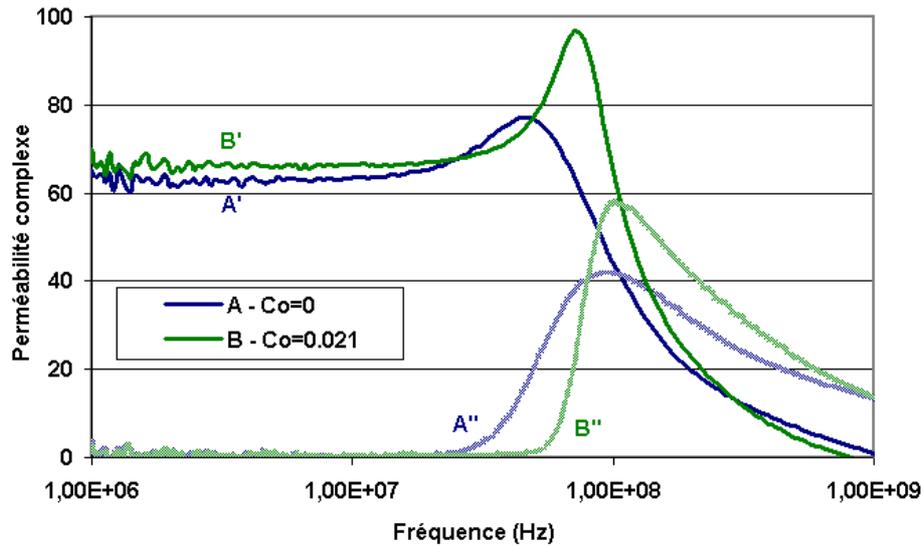


Figure 60 : Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence des ferrites $\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C / 2h sous air.

La substitution par le cobalt augmente la perméabilité à haute fréquence, notamment autour de la fréquence de résonance. Cela est dû à l'anisotropie induite par les ions cobalt qui favorise les mécanismes d'aimantation par rotations des spins (majoritaires à hautes fréquences) et donne donc au spectre de perméabilité un comportement très résonant. Outre le gain non négligeable obtenu sur la partie réelle de la perméabilité, l'introduction de cobalt permet de conserver un μ'' faible jusqu'à de plus hautes fréquences. Ainsi, pour une même perméabilité initiale statique, le ferrite substitué présente des pertes magnétiques très faibles jusqu'à 50 MHz tandis que le ferrite Ni-Zn-Cu seul possède un μ'' qui s'élève dès 25 MHz. Ce phénomène déjà connu pour les ferrites Ni-Zn [Leb] est un résultat très intéressant, il permet en effet d'avoir des matériaux magnétiques mieux adaptés pour des fonctionnements à très hautes fréquences.

Pour les deux séries de matériaux Ni / Zn = 0,43 et Ni / Zn = 1, la diminution de la perméabilité initiale statique avec l'augmentation du taux de cobalt est la conséquence de l'anisotropie induite par les ions Co^{2+} . Cela ne semble plus être le cas pour la troisième série de ferrites (Ni / Zn = 3). Afin de comprendre pourquoi la perméabilité initiale statique ne diminue pas pour ces matériaux, nous avons étudié l'évolution de la perméabilité et de l'aimantation en fonction de la température.

3.3.2. Aimantation à saturation en fonction de la température

Les mesures d'aimantation à saturation en fonction de la température sont présentées Figure 61 :

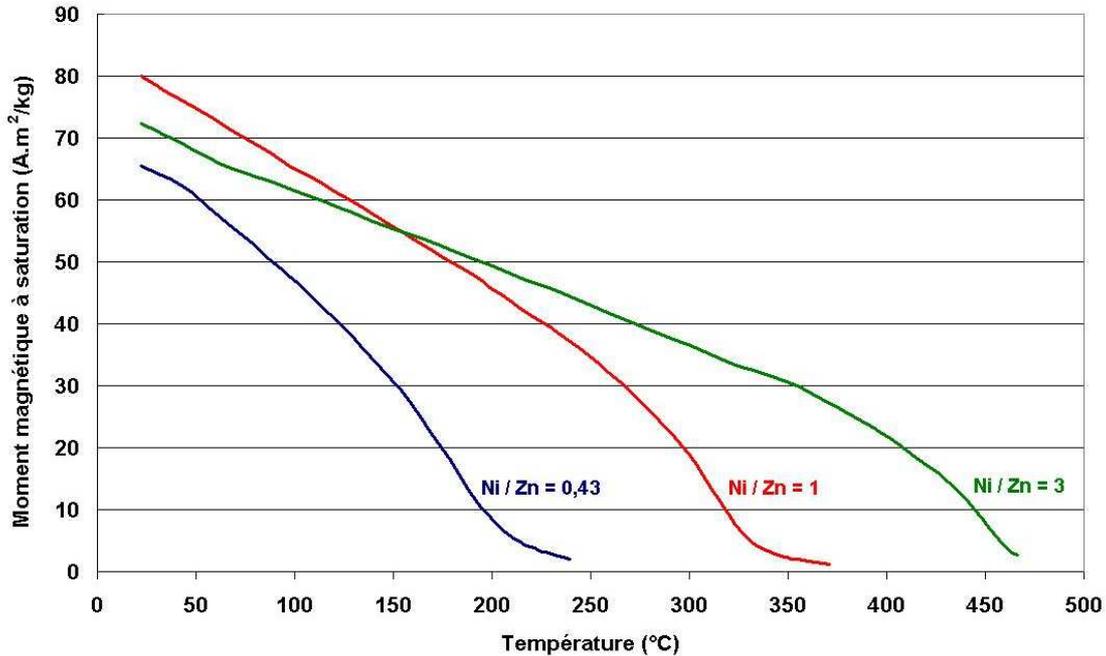


Figure 61 Moment magnétique à saturation en fonction de la température des compositions $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, $\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittées à 935°C / 2h sous air.

L'augmentation du taux de nickel va accroître l'interaction entre les deux sous-réseaux avec pour conséquence d'augmenter la température de Curie :

- $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$: $T_c = 200^\circ\text{C}$
- $\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$: $T_c = 330^\circ\text{C}$
- $\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$: $T_c = 460^\circ\text{C}$

Ces résultats sont très proches de ceux que l'on obtiendrait pour des ferrites Ni-Zn correspondants (voir chapitre 1 paragraphe 2.2.). La présence de 0,20 mole de cuivre ayant peu de conséquence sur la variation de M_s en fonction de la température.

3.3.3. Perméabilité initiale statique en fonction de la température

La perméabilité initiale statique a été mesurée en fonction de la température. La Figure 62 présente les résultats obtenus pour la série $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et la Figure 63 montre les mesures réalisées pour la série $(\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$.

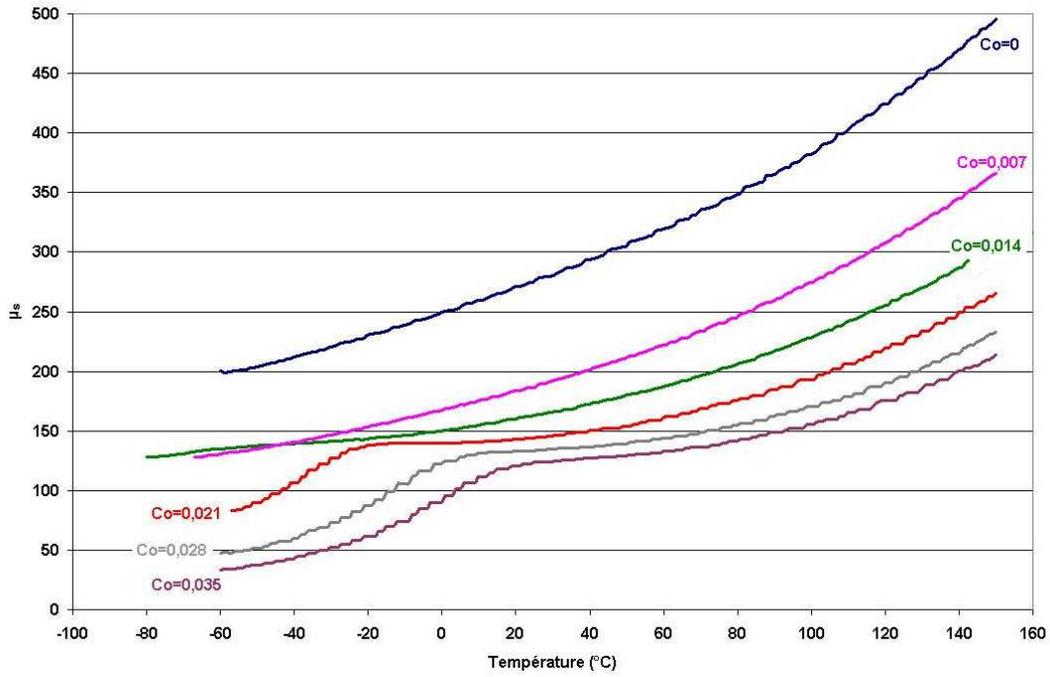


Figure 62 : Perméabilité initiale statique en fonction de la température pour les ferrites $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C / 2h sous air.

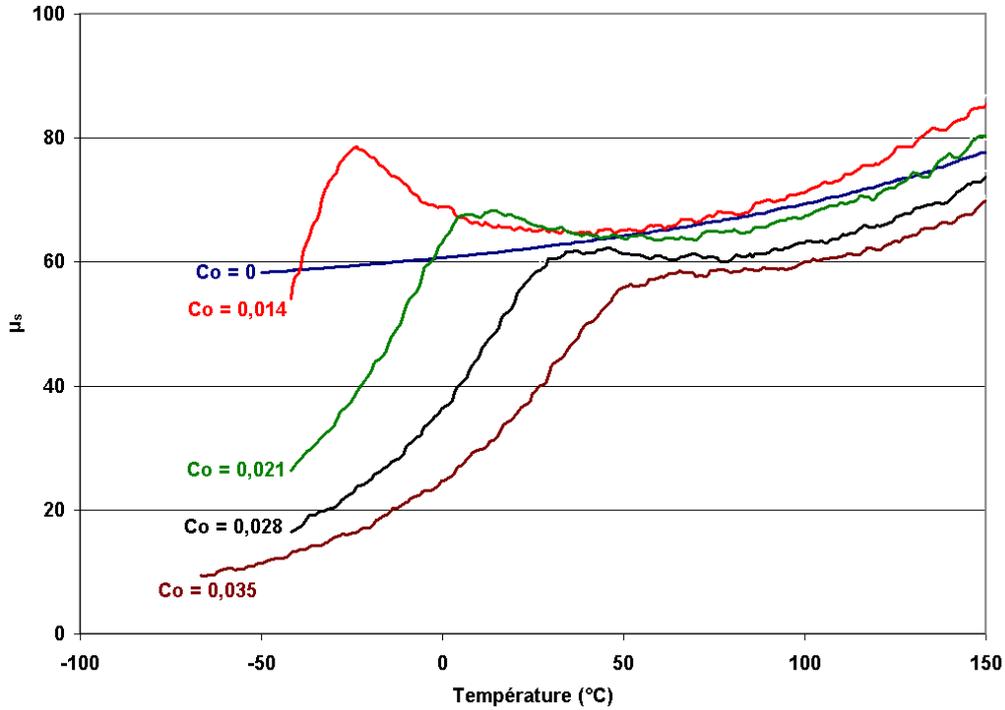


Figure 63 : Perméabilité initiale statique en fonction de la température pour les ferrites $(\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 935°C / 2h sous air.

Ferrites $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$:

Le comportement de cette série est une nouvelle fois très proche de la série Ni / Zn = 0,43. Le ferrite non substitué présente une évolution monotone de sa perméabilité en fonction de la température. La température de Curie de ces matériaux étant supérieure à 300°C, la mesure réalisée ici ne permet pas d'observer le pic de Hopkinson.

Les ferrites substitués possèdent une compensation de l'anisotropie qui dépend du taux de cobalt. A taux de cobalt équivalent, les températures de compensation de la série Ni / Zn = 1 sont supérieures à celles de la série Ni / Zn = 0,43. L'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal hôte a donc eu l'effet escompté, nous permettant ainsi de déplacer T_0 vers les plus hautes températures.

Ferrites $(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$:

Cette mesure nous éclaire sur les résultats obtenus à température ambiante. La compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline apparaît pour cette série de manière très marquée sur la perméabilité. Le pic de perméabilité obtenu à T_0 permettant alors d'atteindre des valeurs de perméabilités supérieures à celle du ferrite non-substitué.

Cette série de matériaux donne les températures de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline les plus élevées. Un récapitulatif de l'évolution de T_0 en fonction des différentes compositions est présenté Figure 64 :

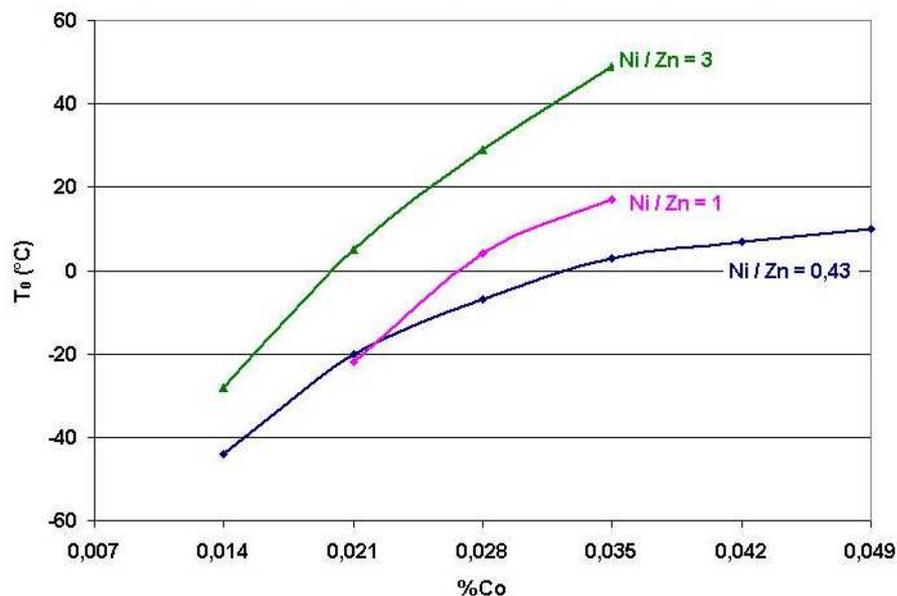


Figure 64 : Températures de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline taux de cobalt pour les trois rapports Ni / Zn étudiés.

A taux de cobalt fixe, T_0 augmente lorsque l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal hôte augmente. Nous retrouvons donc les résultats décrits par la théorie du modèle à un ion. Nous avons vu dans le sous chapitre précédent que ce modèle prédit bien l'évolution de la compensation d'anisotropie mais n'était pas suffisant pour prévoir de manière exacte les valeurs de T_0 . Il semble donc que l'anisotropie magnéto-cristalline ait d'autres contributions.

La présence d'ions Co^{3+} est une hypothèse envisageable. Le défaut de fer, nécessaire dans ces composés, pouvant certainement permettre leurs créations.

3.4. Pertes totales

3.4.1. Pertes totales à température ambiante

Les pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT ont été mesurées sur les deux séries de matériaux frittés à 935°C pendant 2 heures sous air. Les résultats sont présentés ci-dessous :

Ferrite	Pertes totales (mW/cm ³)	Ferrite	Pertes totales (mW/cm ³)
Ni / Zn = 1 _ Co = 0	1450	Ni / Zn = 3 _ Co = 0	2700
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,007	750	Ni / Zn = 3 _ Co = 0,014	800
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,014	350	Ni / Zn = 3 _ Co = 0,021	400
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,021	260	Ni / Zn = 3 _ Co = 0,028	530
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,028	210	Ni / Zn = 3 _ Co = 0,035	800
Ni / Zn = 1 _ Co = 0,035	290		

Tableau 14 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT à température ambiante des ferrites $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Les matériaux sans cobalt présentent des pertes totales qui augmentent lorsque le taux de nickel s'accroît, les pertes atteignant 2700 mW/cm³ pour le rapport Ni / Zn = 3. L'élévation des pertes totales est probablement due à l'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal (le nickel étant réputé augmenter l'anisotropie magnéto-cristalline des ferrites Ni-Zn).

L'introduction de cobalt a une nouvelle fois pour effet de diminuer les pertes totales. On constate cependant, pour les deux séries, une remontée plus franche des pertes pour les plus forts taux de dopant. Pour les ferrites de la série Ni / Zn = 3, l'anisotropie magnéto-cristalline du cristal hôte est peut être trop élevée pour obtenir de très faibles pertes. Les pertes minimales sont alors de 400 mW/cm³ pour le ferrite de formule $(\text{Ni}_{0,60}\text{Zn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, alors qu'elles sont de l'ordre de 200 mW/cm³ pour les deux premières séries.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour les ferrites de formules $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$. Il nous reste à étudier la variation des pertes en fonction de la température afin de confirmer les hypothèses émises au début de ce chapitre. Nous allons donc regarder si les minima des pertes totales se trouvent toujours autour de T_0 et donc à des températures plus élevées que celles de la série Ni / Zn = 0,43.

3.4.2. Pertes totales en fonction de la température

3.4.2.1. Compositions $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Les pertes totales des ferrites de compositions $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ ont été mesurées entre -70 et 200°C . Les résultats sont présentés Figure 65 :

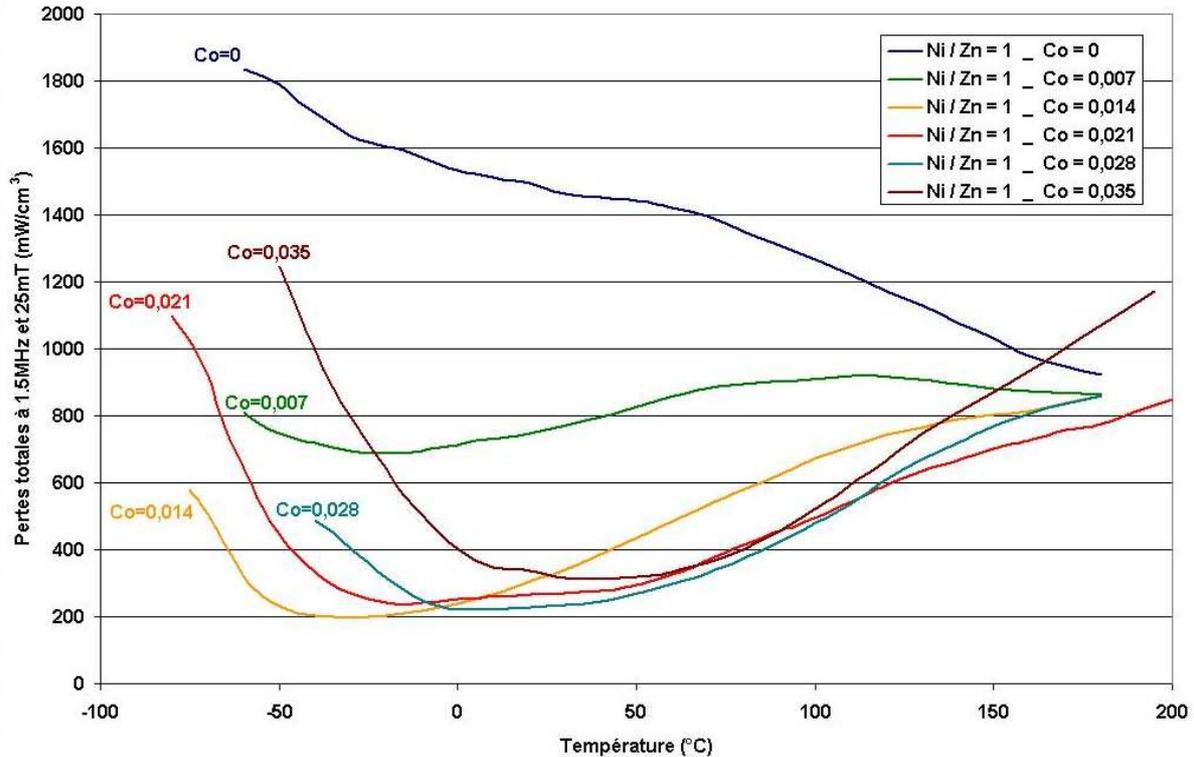


Figure 65 : Pertes totales à 1.5 MHz et 25 mT en fonction de la température pour les ferrites de formules $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

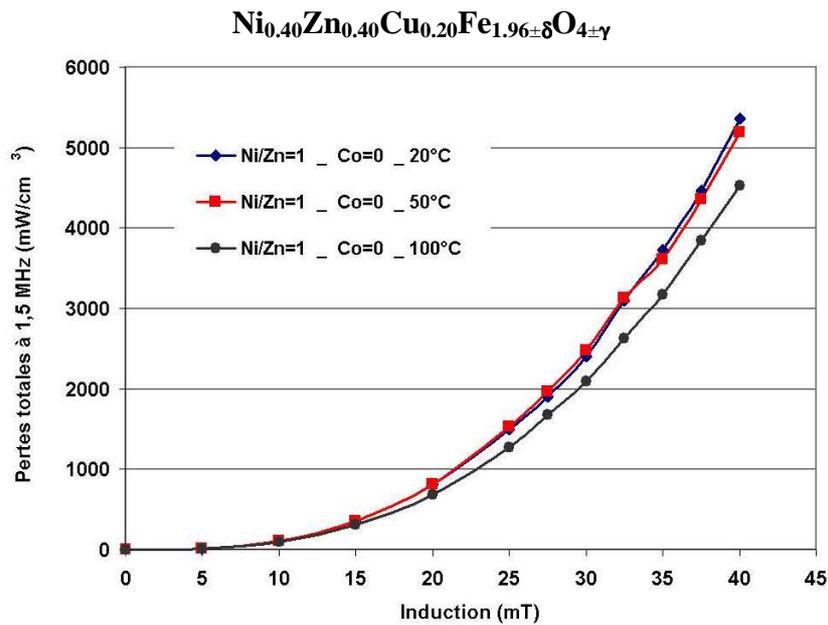
Le matériau sans cobalt ($\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$) présente des pertes qui diminuent sur toute cette gamme de température. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu précédemment sur le ferrite $\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ qui présentait des pertes diminuant jusqu'à 20°C et en augmentation à l'approche de la température de Curie. Pour le ferrite $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, il est vraisemblable que les pertes remonteront aussi près de T_c (située vers 330°C pour cette série). Même si les pertes diminuent, elles restent cependant toujours plus élevées que celles des ferrites substitués.

La substitution par le cobalt entraîne cette fois encore la présence d'un minimum des pertes totales autour de T_0 . Ce minimum se déplace jusqu'à 40°C pour $\text{Co} = 0,035$ mole. Les pertes minimales atteintes sont de l'ordre de 200 mW/cm^3 pour des concentrations en dopant de l'ordre de 0,02 mole. Pour le plus fort taux de cobalt les pertes augmentent légèrement. Ceci est dû à la faible perméabilité du matériau, l'énergie magnétisante (proportionnelle à B^2/μ_a) y est donc plus élevée que les ferrites moins dopés. Le ferrite $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ apparaît donc comme un excellent compromis entre pertes faibles et bonne tenue en température, des pertes de l'ordre de 400 mW/cm^3 étant obtenues à 80°C .

Il est également intéressant de noter le comportement assez particulier du ferrite $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.993}\text{Co}_{0.007}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ qui semble avoir un comportement mixte entre le ferrite non-substitué et les ferrites présentant des minima de pertes bien marqués. On obtient alors un matériau présentant des pertes totales quasi-constantes dans cette gamme de température. Ces pertes sont toutefois élevées par rapport aux meilleurs ferrites de cette série.

Ces mesures confirment donc les observations effectuées lors du chapitre précédent, la compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline entraînant bien un minimum des pertes totales.

L'anisotropie effective du ferrite passant par un maximum autour de T_0 , il est logique de se retrouver avec un minimum des pertes totales à cette température. Ce phénomène est similaire à celui observé pour les ferrites Mn-Zn qui sont optimisés pour présenter une compensation de K_1 (due dans ce cas aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) autour de 80°C et par conséquent avoir des pertes totales minimales à haute température. Cependant dans le cas des ferrites Ni-Zn-Cu-Co, on est en droit de se demander comment agit l'anisotropie induite par les ions Co^{2+} autour de ce minimum d'anisotropie. Pour cela nous avons décidé d'étudier l'évolution des courbes $P_{\text{totales}} = f(B)$ à différentes températures, en notamment autour de T_0 . La Figure 66 présente donc les courbes $P(B)$ à différentes températures pour deux matériaux ; le ferrite $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et le ferrite $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$.



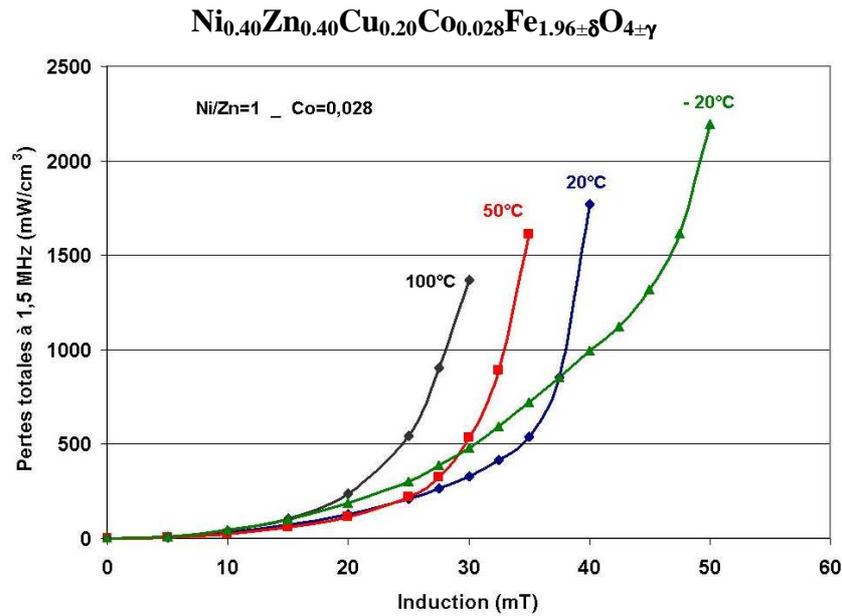


Figure 66 : Pertes totales à 1,5 MHz en fonction de l'induction à différentes températures pour les ferrites Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20}Fe_{1.96±δ}O_{4±γ} (haut) et Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20}Co_{0.028}Fe_{1.96±δ}O_{4±γ} (bas).

Les pertes totales du ferrite Ni-Zn-Cu évoluent de la même façon quelle que soit la température. On retrouve une variation de type $P_{\text{totales}} = \alpha \times B^\beta$ (avec β compris entre 2 et 3). Ces pertes diminuent légèrement avec la température comme observé sur la Figure 65.

Le ferrite Ni-Zn-Cu-Co présenté ici possède une compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline autour de 5°C. Le comportement en puissance est différent selon que l'on se place au-dessous ou au-dessus de cette température. A -20°C, les pertes sont minimisées par rapport au ferrite Ni-Zn-Cu mais leur variation en fonction de l'induction est proche de celle des matériaux non substitués. L'influence de l'anisotropie induite se manifeste réellement au-dessus de la température de compensation. On retrouve alors la notion de champ critique d'accrochage des parois évoquée dans la partie précédente, ce champ étant la conséquence de l'anisotropie induite par le cobalt qui piège les parois de domaines. Le champ critique diminue quand la température augmente. A 20°C, le début du décrochage des parois semble avoir lieu vers 35 mT contre 20 mT à 100°C.

Cette observation met donc en évidence le rôle prépondérant de l'anisotropie induite sur les faibles valeurs de pertes totales. Autour de T_0 , les faibles pertes sont dues à la fois à une faible anisotropie effective du cristal mais également à une anisotropie induite qui diminue l'amortissement des parois de domaines. On remarque qu'il est également très important de maîtriser le niveau d'induction magnétique dans le matériau. Ces ferrites à anisotropie induite présentent de bonnes propriétés en puissance tant que le matériau est utilisé au-dessous du champ critique. Lorsque ce champ est dépassé, les pertes totales sont toujours plus faibles que le ferrite Ni-Zn-Cu seul mais ils perdent grandement en stabilité.

3.4.2.2. Compositions (Ni_{0.60}Zn_{0.20}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.96±δ}O_{4±γ}

La Figure 67 présente l'évolution des pertes totales en fonction de la température des ferrites (Ni_{0.60}Zn_{0.20}Cu_{0.20})_{1-x}Co_xFe_{1.96±δ}O_{4±γ}:

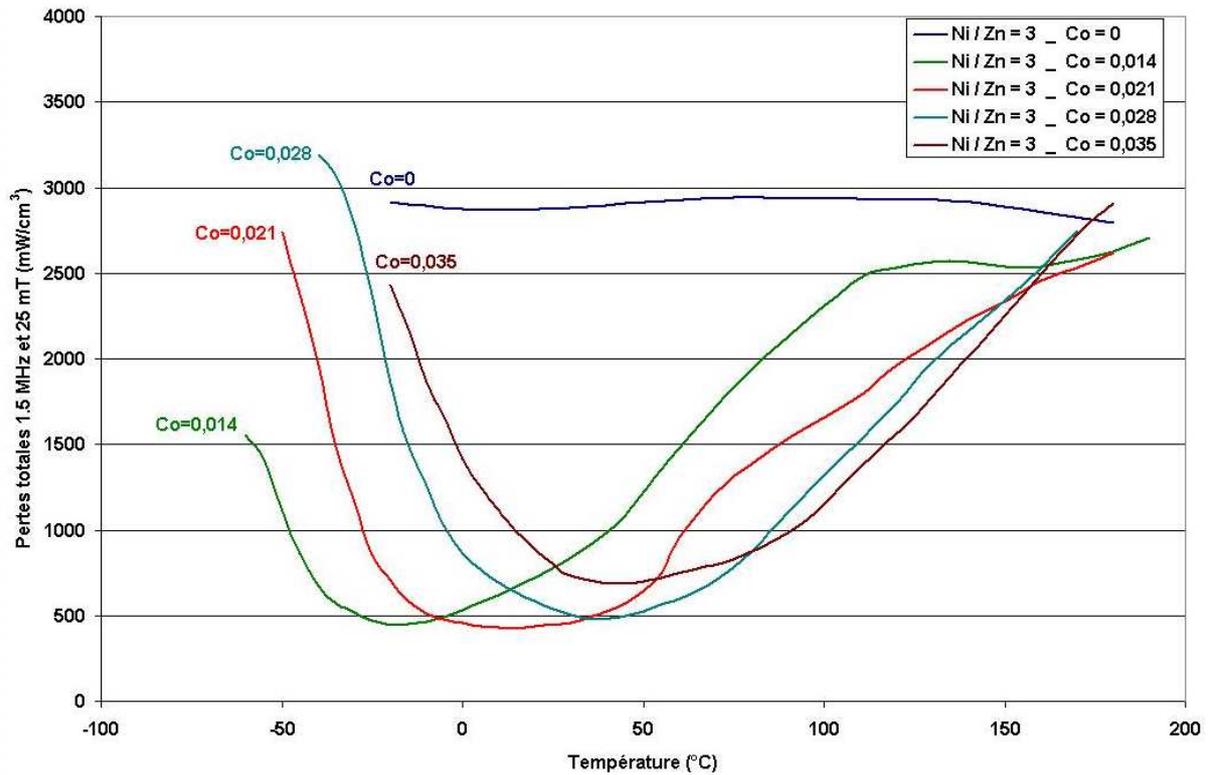


Figure 67 : Pertes totales à 1.5 MHz et 25 mT en fonction de la température pour les ferrites de formules $(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

L'effet du cobalt apparaît de manière très claire sur cette série. Les minima des pertes des ferrites substitués sont très marqués et leurs températures correspondent bien au maxima relevés sur les courbes de $\mu_s(T)$. (voir Figure 63).

Cette série présente des niveaux de pertes plus élevés que précédemment, aucune des compositions ne parvenant à descendre sous les 400 mW/cm^3 . Ces matériaux présentant de faibles perméabilités, il faut une nouvelle fois prendre en compte la notion d'énergie magnétisante qui devient très élevée. L'anisotropie induite par le cobalt permet de diminuer drastiquement les pertes puisque l'on obtient de matériaux possédant 7 fois moins de pertes que le ferrite Ni-Zn-Cu correspondant tout en conservant des perméabilités similaires.

Le changement de comportement autour de T_0 est assez rapide, les pertes totales passant de 3000 à 400 mW/cm^3 en quelques dizaines de degrés dans la partie basse température. Les deux séries précédentes ($\text{Ni} / \text{Zn} = 0,43$ et $\text{Ni} / \text{Zn} = 1$) présentent des changements de pentes beaucoup plus modérés. Il semble qu'avec l'augmentation du taux de nickel, la compensation de K_1 se passe de manière beaucoup plus rapide. Ceci pouvant expliquer les minima de pertes très marqués ainsi que les pics de perméabilité statique très prononcés autour de T_0 (voir Figure 63).

3.5. Caractérisations large-bande

L'étude de différents rapports Ni / Zn a permis de développer des matériaux présentant de faibles pertes dans une large gamme de perméabilité. Nous avons alors choisi 3 de ces matériaux présentant des perméabilités comprises entre 70 et 330 afin de caractériser leurs pertes en puissance entre 30 et 400 MHz.

3.5.1. Préparation des échantillons

Les mesures en radiofréquence ne peuvent pas être effectuées sur des tores bobinés avec un fil de cuivre. Ces mesures doivent être réalisées sur des composants bobinés avec un câble coaxial permettant une bonne propagation du signal radiofréquence. Le matériau ferrite doit quant à lui être mis sous la forme d'un balun que l'on va bobiner avec un câble 50Ω . Le format des baluns est choisi de telle sorte que les composants soient identiques aux baluns commerciaux utilisés par Thales Communications dans les amplificateurs de puissance des postes radiofréquence. Cela nous permettra de comparer les ferrites de cette étude avec le ferrite commercial.

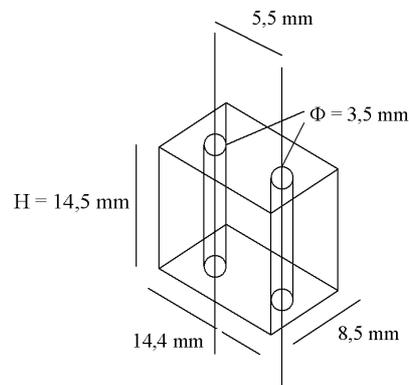
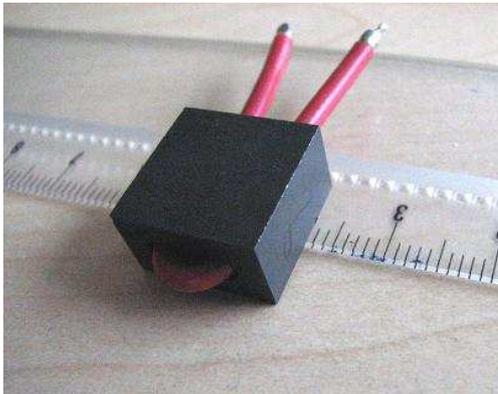


Figure 68 : Photographie et schéma des composants baluns réalisés pour les mesures de pertes en puissance en radiofréquence.

Ces pièces peuvent être obtenues directement par pressage axial mais cela nécessiterait de développer un moule spécifique pour ces échantillons. Cette solution se révélant trop coûteuse, il semble par conséquent plus judicieux de passer par une étape d'usinage. La réalisation des échantillons est donc plus longue et délicate à mettre en œuvre ce qui explique pourquoi ces mesures n'ont pu être menées sur toutes les compositions.

3.5.2. Matériaux étudiés

Le ferrite utilisé par Thales Communications est un ferrite Ni-Zn commercialisé par Neosid (référence F10b, voir Annexe C). Sa perméabilité initiale statique est proche de 100, en faisant ainsi un matériau bien adapté à une utilisation en radiofréquence.

Le comportement en puissance à très haute fréquence est différent de celui à 1,5 MHz. En effet, à basse fréquence les pertes magnétiques (μ'') sont quasi-nulles. En mesurant la tenue en puissance jusqu'à 400 MHz, nous sommes amenés à parcourir la zone de dispersion

des pertes magnétiques (pic de μ''). Il apparaît donc intéressant d'étudier l'influence de la perméabilité initiale statique sur la tenue en puissance en radiofréquence.

Nous avons donc sélectionné trois ferrites Ni-Zn-Cu-Co présentant des perméabilités initiales statiques proches de 70, 130 et 330. Ces matériaux sont choisis parmi les compositions développées précédemment. Elles présentent toutes l'avantage d'avoir de faibles pertes totales à 1,5 MHz. Les formulations de ces ferrites sont présentées ci-dessous :

- $(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ – μ_s visé = 70
- $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ – μ_s visé = 130
- $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ – μ_s visé = 330

Des échantillons cylindres ont été réalisés par pressage isostatique et frittés à 935°C pendant 2 heures sous air. Pour chaque composition, des baluns et des tores ont été usinés. Les propriétés des tores sont présentés dans le Tableau 15 :

Matériaux	Masse volumique (g/cm ³)	μ_s	Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT (mW/cm ³)
TRT Ni / Zn = 3, Co = 0.021	5,22	69	380
TRT Ni / Zn = 1, Co = 0.028	5,25	132	240
TRT Ni / Zn = 0.43, Co = 0.021	5,16	330	160
Commercial F10b	4,80	120	1200

Tableau 15 : Caractéristiques des trois matériaux Thales utilisés pour les mesures large-bande ainsi que du ferrite commercial.

Le matériau commercial est un ferrite Ni-Zn. Sa perméabilité initiale statique proche de 100 révèle qu'il contient une part importante de nickel. Ces matériaux sont synthétisés à haute température (>1200°C) et leur densification peut être délicate lorsque la proportion de nickel devient élevée. Ceci peut donc expliquer la masse volumique de 4,80 g/cm³ du matériau F10b. Cette forte porosité peut expliquer en partie les pertes totales élevées obtenues sur ce ferrite commercial. Les matériaux développés à Thales R&T présentent donc une nette amélioration des pertes en puissance à cette fréquence.

3.5.3. Mesures des pertes en puissance

Ces mesures ont été effectuées au sein du laboratoire modules et traitement radiofréquence de Thales Communications à Colombes. La mesure consiste à faire passer une puissance de 50 W dans le balun bobiné par un câble coaxial décrit Figure 68. L'âme centrale représente alors le primaire et le blindage est utilisé comme secondaire. On relève ensuite les pertes en sortie du circuit afin d'en déduire le rendement. Le Tableau 16 regroupe les rendements mesurés pour les différents matériaux étudiés :

Rendement en % (P_{out} / P_{in})				
Fréquence	TRT $\mu_s= 70$	TRT $\mu_s= 130$	TRT $\mu_s= 330$	F10b $\mu_s= 120$
30 MHz	93,5	93,5	87,3	85,3
100 MHz	93,5	93,5	91,4	91,4
200 MHz	93,5	93,5	93,5	93,5
300 MHz	93,5	93,5	93,5	93,5
400 MHz	91,4	91,4	91,4	91,4

Tableau 16 : Rendement de différents ferrites pour un puissance incidente de 50W.

Pour le matériau référence (F10b de Nesiod), on constate que les pertes sont plus élevées aux basses fréquences. Le rendement semble ensuite se stabiliser autour de 93 % à partir de 200 MHz. Si l'on compare ce ferrite référence au ferrite de même perméabilité développé lors de cette étude, on remarque une nette amélioration du rendement à basse fréquence grâce au ferrite TRT. Le rendement est quasi-constant autour de 93 % sur toute la bande de fréquence. Le même type de résultat est obtenu pour le ferrite de perméabilité $\mu_s = 70$. Seul le ferrite de perméabilité $\mu_s = 330$ présente des pertes plus élevées à basse fréquence. L'étude de l'évolution de la perméabilité complexe en fonction de la fréquence permet de mieux comprendre les résultats précédents :

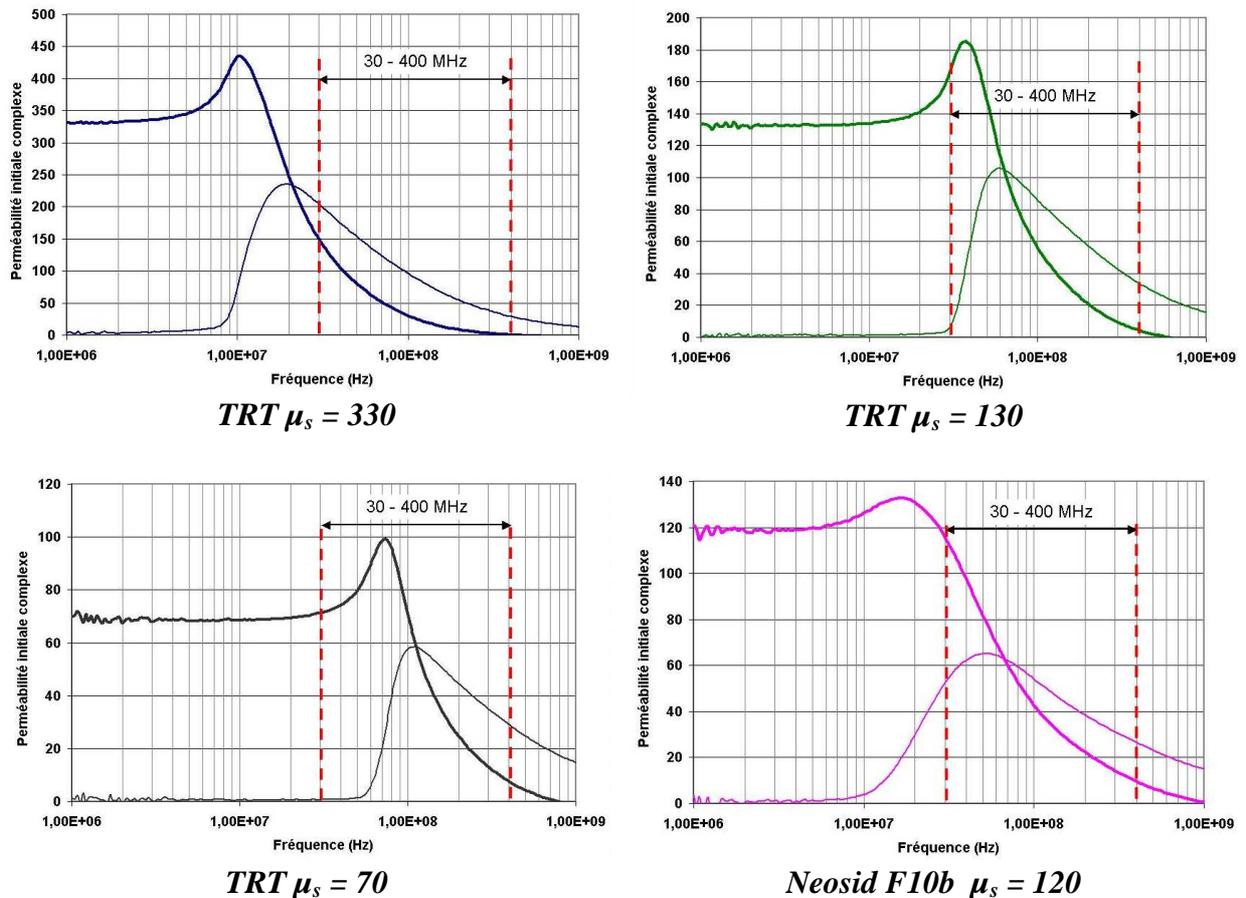


Figure 69 : Perméabilité initiale complexe des matériaux utilisés pour les caractérisations large bande en fonction de la puissance.

Une perméabilité initiale statique de 330 semble trop élevée pour une utilisation en bandes HF et UHF. En effet, à 30 MHz on a pour ce ferrite $\mu' = 150$ et $\mu'' = 200$. Le niveau élevé des pertes magnétiques peut ainsi expliquer la chute de rendement aux basses fréquences.

Il apparaît nécessaire d'utiliser des matériaux à plus faibles perméabilités afin de diminuer les pertes magnétiques. Le ferrite TRT $\mu_s = 130$ présente à 30 MHz des caractéristiques magnétiques plus appropriées ($\mu' = 170$ et $\mu'' = 10$). Le rendement monte alors à plus de 93 %. Il en va de même pour le ferrite TRT $\mu_s = 70$ qui lui aussi se révèle très performant entre 30 et 100 MHz. Il est intéressant de noter que ces deux matériaux possèdent des caractéristiques en puissance assez différentes à 1,5 MHz (voir Tableau 15). Cette différence n'apparaît plus à très haute fréquence et démontre donc l'importance du choix de la perméabilité dans cette gamme de fréquence.

Le ferrite commercial présente un spectre $\mu(f)$ très relaxant. Les pertes magnétiques apparaissent très bas en fréquence (~10 MHz), les caractéristiques à 30 MHz sont $\mu' = 110$ et $\mu'' = 55$. De plus, nous avons vu que les pertes totales à 1,5 MHz de ce ferrite sont très élevées. Si l'on ajoute à cela une densification relativement mauvaise du matériau, on a alors plusieurs facteurs pouvant expliquer les fortes pertes totales à 30 et 100 MHz.

La réalisation des mesures de puissance en radiofréquence a mis en évidence l'existence de deux régimes différents en fonction de la bande de fréquence. Pour les fréquences comprises entre 30 et 100 MHz, le matériau magnétique joue un rôle prépondérant. Il est nécessaire d'avoir un matériau de perméabilité initiale statique modérée (~100) avec un faible μ'' . Le fait d'avoir un matériau bien optimisé à basse fréquence est aussi indispensable. La différence de pertes constatée à 1,5 MHz entre les ferrites TRT et le ferrite commercial se retrouve ensuite à haute fréquence.

A partir de 200 MHz, tous les matériaux présentent les mêmes pertes. Dans cette bande de fréquence, le rôle du matériau magnétique semble beaucoup moins important. Les perméabilités sont très faibles et l'on peut penser que les pertes sont en grande partie dues aux pertes du circuit.

Ces premières caractérisations en large bande ont été utiles afin de dégager les points importants concernant le type de matériau à utiliser dans cette gamme de fréquence. Il reste cependant plusieurs études à effectuer. Il serait en effet intéressant de regarder la dépendance des pertes en fonction de la température. En effet, la température de fonctionnement devrait se situer entre 80 et 100°C.

3.5.4. Utilisation des ferrites TRT dans une maquette d'amplificateur large bande

Ces mesures ont validé l'utilisation des ferrites TRT comme transformateurs large bande au sein de dispositifs radiofréquence. Elles ont alors donné lieu à la réalisation par les équipes de Thales Communications, d'une maquette d'amplificateur 50 W fonctionnant entre 30 et 500 MHz.

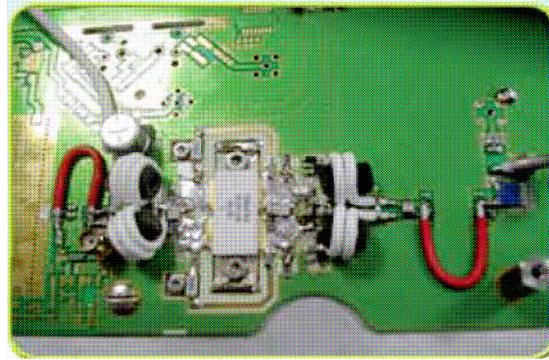


Figure 70 : Photographie du booster 50 W. Les baluns sont normalement bobinés en entrée et en sortie de la carte (câbles coaxiaux rouges à gauche et à droite).

Les ferrites TRT $\mu_s = 130$ ont été utilisés pour cette maquette. Ils présentent en effet le meilleur compromis haute perméabilité / faibles pertes. De plus, ils ont l'avantage d'avoir des pertes totales très stables en fonction de la température (voir Figure 65).

L'amplificateur réalisé ici possède une toute nouvelle architecture, il est donc difficile de comparer les résultats obtenus avec ceux acquis sur les précédents amplificateurs. Les premières mesures ont cependant révélé un fonctionnement très satisfaisant de la maquette. La carte est conçue pour fournir une puissance de sortie de 50 W. L'utilisation des ferrites TRT a permis de faire fonctionner cette carte en 50 W continu sans que l'on ne constate d'échauffement du matériau magnétique. C'est sur ce point que l'apport de ces nouveaux matériaux est intéressant. En effet, avec les ferrites commerciaux F10b, le fonctionnement en continu était impossible car leurs températures s'élevaient rapidement au-delà de 60°C.

La Figure 71 présente l'évolution de la puissance de sortie en fonction de la puissance incidente. On remarque que cet amplificateur conserve un gain supérieur à 15 dB même pour les très hautes fréquences. Des mesures ont également été réalisées au-delà de 50 W, le dispositif a alors pu fournir des puissances de sortie allant jusqu'à 80 W (49 dB).

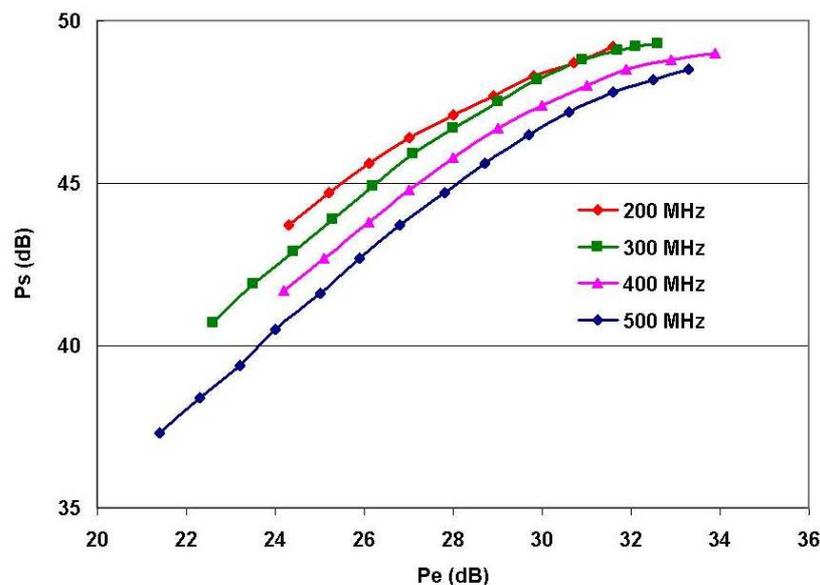


Figure 71 : Caractéristiques de fonctionnement de la maquette d'amplificateur réalisée avec les ferrites TRT. Evolution de la puissance de sortie en fonction de la puissance d'entrée entre 200 et 500 MHz.

3.6. Conclusion sur l'influence du rapport Ni / Zn

Lors des deux derniers chapitres, nous nous sommes intéressés à l'influence de la substitution par le cobalt dans des ferrites Ni-Zn-Cu pour différents rapports Ni / Zn. Nous avons vu que l'introduction de cobalt permet, au prix d'une diminution de la perméabilité, de réduire fortement les pertes totales. Un taux de dopage compris entre 0,20 et 0,30 mole de cobalt menant aux meilleurs compromis.

L'introduction de cobalt entraîne une compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline à une température dépendant à la fois du taux de cobalt et du rapport Ni / Zn. Nous avons mis en évidence qu'autour de la température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline, les propriétés magnétiques sont modifiées. On obtient alors des matériaux présentant :

- Un maximum local de perméabilité initiale statique
- Une augmentation du caractère résonant des spectres de $\mu(f)$
- Un minimum des pertes totales
- Une stabilisation maximale des parois grâce à l'anisotropie induite par les ions cobalt

Concernant les applications qui nous intéressent (fonctionnement en puissance vers 80 à 100°C), cette étude a aussi mis en avant l'importance de la température de Curie. Celle-ci, principalement contrôlée par le taux de nickel, doit être suffisamment supérieure au point de fonctionnement. Toutefois, nous avons également vu qu'un taux de nickel trop élevé pouvait augmenter fortement l'anisotropie magnéto-cristalline et par conséquent augmenter les pertes totales pour une même induction de fonctionnement (ex : ferrites de la série Ni / Zn = 3). Les matériaux de la série $(\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,20})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ (rapport Ni / Zn = 1) semblent alors être les plus favorables à l'obtention de bonnes propriétés à hautes températures.

Ces résultats permettent donc pour la première fois de décrire une partie du comportement des pertes totales en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu et Ni-Zn-Cu-Co. Le fait de pouvoir déplacer le minimum des pertes en jouant sur la composition du ferrite permet de développer des matériaux mieux adaptés à leurs conditions finales d'utilisation. Cette adaptation présente néanmoins des limites puisque nous ne sommes pas parvenus à déplacer le minimum des pertes totales au-delà de 50°C.

Afin de compléter l'étude de l'influence des différents constituants de ces ferrites, le prochain chapitre sera consacré à l'effet de la diminution du taux de cuivre sur la densification et sur les propriétés magnétiques.

4. INFLUENCE DU TAUX DE CUIVRE

Sommaire :

4.1. Compositions étudiées.....	116
4.2. Propriétés physico-chimiques.....	116
4.2.1. Formation de la phase ferrimagnétique.....	116
4.2.2. Densification.....	118
4.2.3. Etudes microstructurales.....	119
4.3. Propriétés magnétiques.....	121
4.3.1 Perméabilité initiale statique à température ambiante.....	121
4.3.2 Perméabilité initiale statique en fonction de la température.....	122
4.3.3 Pertes totales en fonction de la température.....	124
4.4. Conclusion sur l'influence du cuivre dans les ferrites Ni-Zn-Cu.....	127

L'introduction de cuivre dans les ferrites Ni-Zn a pour but de diminuer la température de frittage. Les premières études concernant les ferrites Ni-Zn-Cu apparaissent au début des années 90, les chercheurs de TDK cherchant à rendre ce matériau compatible avec la technologie multicouche afin de réaliser des micro-inductances cofrittées (voir chapitre Etat de l'art). Cependant, si le cuivre permet une diminution de la température de synthèse, cela se fait au détriment des propriétés magnétiques. Le ferrite de cuivre possède en effet une faible moment magnétique à saturation ($25 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ à 20°C) et une température de Curie vers 455°C [Smi]. Un ferrite Ni-Zn-Cu a alors une aimantation et une température de Curie légèrement plus faibles que le ferrite Ni-Zn correspond (la différence dépendant du taux de cuivre présent dans la structure).

Les précédentes études réalisées au sein du laboratoire avaient fixé à 0,20 mole le taux de cuivre nécessaire pour densifier le matériau vers 950°C sans dégrader les propriétés magnétiques. Avec l'utilisation d'un nouvel oxyde de fer plus fin ainsi qu'un procédé de synthèse mieux optimisé, nous espérons pouvoir diminuer cette proportion de cuivre.

Ce chapitre s'intéresse donc à l'effet de la diminution du taux de cuivre sur les ferrites Ni-Zn-Cu. Nous étudierons dans un premier temps l'effet de la diminution sur la densification du matériau. Dans un second temps, nous regarderons les conséquences sur les propriétés magnétiques. Nous serons particulièrement attentifs à l'influence de ce paramètre sur les pertes totales en fonction de la température. En effet, les augmentations de l'aimantation à saturation et de la température de Curie doivent, en théorie, être favorables à une meilleure tenue en puissance de ces ferrites à haute température.

4.1. Compositions étudiées

Pour cette étude, nous avons choisi de diminuer le taux de cuivre et de le remplacer par du nickel, afin de profiter au mieux de l'augmentation de M_s et de T_c . Nous avons étudié également l'influence du dopage par le cobalt dans ces matériaux. Les compositions suivantes ont donc été réalisées :

- $(\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.15})_{1-\epsilon}\text{Co}_\epsilon\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$
- $(\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10})_{1-\epsilon}\text{Co}_\epsilon\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$
- $(\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075})_{1-\epsilon}\text{Co}_\epsilon\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$
- $(\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05})_{1-\epsilon}\text{Co}_\epsilon\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Le procédé de synthèse utilisé est le même que lors des deux chapitres précédents. Le mélange NiO – ZnO – CuO - Fe₂O₃ est effectué en jarre pendant 24 heures. Le cobalt est ensuite ajouté par mélange à sec avant le chamottage qui a cette fois lieu à 800°C pendant 2 heures sous air. Nous avons décidé d'augmenter légèrement la température de chamottage en prévision de la baisse de réactivité de la poudre due à la diminution du taux de cuivre. Les lots de 50 g de poudres sont ensuite rebroyés par attrition pendant 30 minutes à 500 tours/min.

4.2. Propriétés physico-chimiques

4.2.1. Formation de la phase ferrimagnétique

L'introduction de cuivre permet d'amorcer la formation de la phase ferrimagnétique à plus basse température que pour un ferrite Ni-Zn seul. En diminuant le taux de cuivre, on peut donc craindre de ne plus réussir à former la phase à basse température. Des analyses par diffraction des rayons X ont été menées sur les poudres chamottées à 800°C pendant 2 heures sous air afin de suivre l'évolution de la formation de la phase en fonction du taux de cuivre présent dans la structure. La température de chamottage a été fixée à 800°C en précision de la perte de réactivité due à la diminution de la concentration en cuivre.

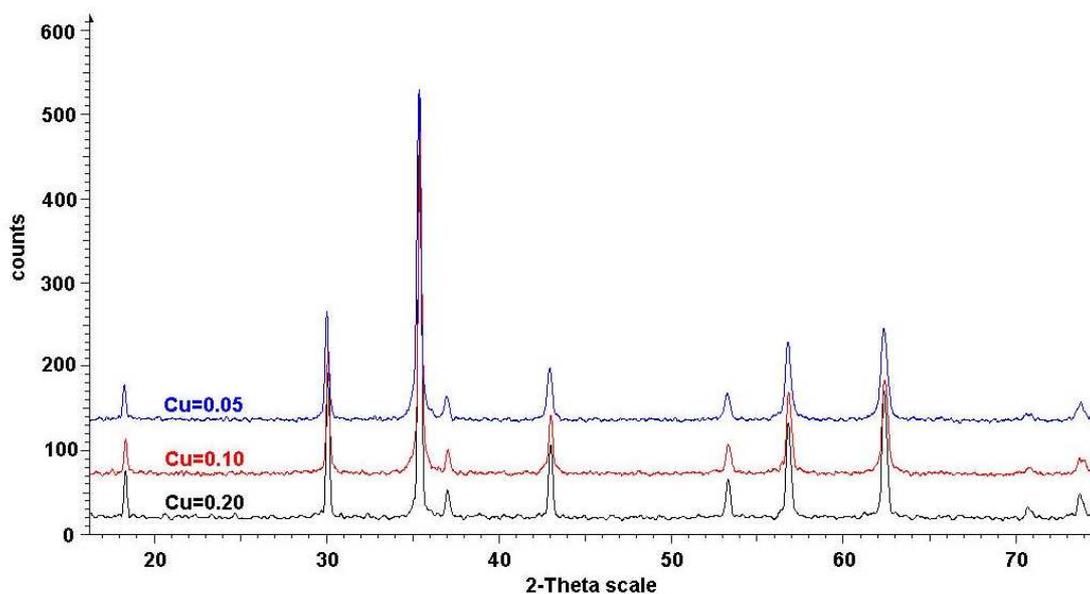


Figure 72 : Diffractogrammes des poudres chamottées à 800°C / 2h sous air des compositions $\text{Ni}_{0.44-x}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Sur ces analyses, seule la phase spinelle est présente. Aucun des oxydes précurseurs ne semblent subsister après le chamottage ou bien en quantités trop faibles pour être décelées par cette méthode. Même pour la composition ne contenant que 0,05 mole de cuivre, aucune trace d'oxyde de fer résiduel n'est présente (pic principal du Fe_2O_3 vers 32°). Ces résultats sont confirmés par les mesures des moments magnétiques à saturation présentées Tableau 17 :

Ferrites	Surface spécifique (m ² /g)	σ_s poudres (A.m ² /kg)	σ_s matériaux frittés (A.m ² /kg)	M_s poudre / M_s fritté (%)
$\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	6,30	64,5	67	96,3
$\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	6,55	62,3	69	90,3
$\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	6,85	63,3	69,5	91,0
$\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	7,60	62,8	70	89,7
$\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	-	65	78	83,3

Tableau 17 : Surface spécifique et moment magnétique à saturation en fonction du taux de cuivre des poudres chamottées à 800°C pendant 2 heures sous air.

Les valeurs d'aimantations à saturation renseignent directement sur l'avancement de la formation de la phase ferrimagnétique. Le rapport entre les aimantations des poudres et des matériaux frittés permet de connaître le pourcentage d'oxydes précurseurs n'ayant pas réagi. Un premier test a tout d'abord été réalisé sur un ferrite Ni-Zn ne contenant pas de cuivre ($\text{Ni}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$). Après chamottage à 800°C, la formation de la phase est déjà très avancée puisque l'aimantation à saturation de la poudre représente 83% de l'aimantation à saturation des pièces frittées. On constate ensuite que plus le taux de cuivre augmente, plus le pourcentage de phase formée est élevé. Le cuivre a donc pour conséquence de favoriser la réaction de formation de la phase.

Parallèlement aux mesures de M_s , il est important de suivre l'évolution de la surface spécifique des poudres. Plus la réaction est avancée, plus les grains vont avoir tendance à se souder, pouvant aller jusqu'à un début de frittage. C'est la raison pour laquelle les surfaces spécifiques diminuent quand le taux de cuivre augmente. Le choix de la température de chamottage doit donc se faire en prenant en compte ces deux paramètres, afin d'avoir une poudre réactive en vue du frittage. Cette réactivité étant un compromis entre la finesse de la poudre et la phase ferrimagnétique restant à former. Pour les différents taux de cuivre étudiés ici, le chamottage à 800°C permet d'obtenir une très bonne formation de la phase, tout en conservant des surfaces spécifiques élevées.

L'aimantation à saturation après frittage des ferrites Ni-Zn-Cu augmente quand le taux de cuivre diminue. Ceci provient du fait que l'ion Cu^{2+} présente un moment magnétique plus faible que celui de l'ion Ni^{2+} ($2\mu_B$ pour Ni^{2+} contre $1\mu_B$ pour Cu^{2+}).

4.2.2. Densification

Les poudres chamottées et rebroyées ont été mises en forme par pressage axial. Des études dilatométriques ont ensuite été menées sur ces compositions afin d'étudier l'influence du cuivre sur la densification. Les résultats sont présentés Figure 73 :

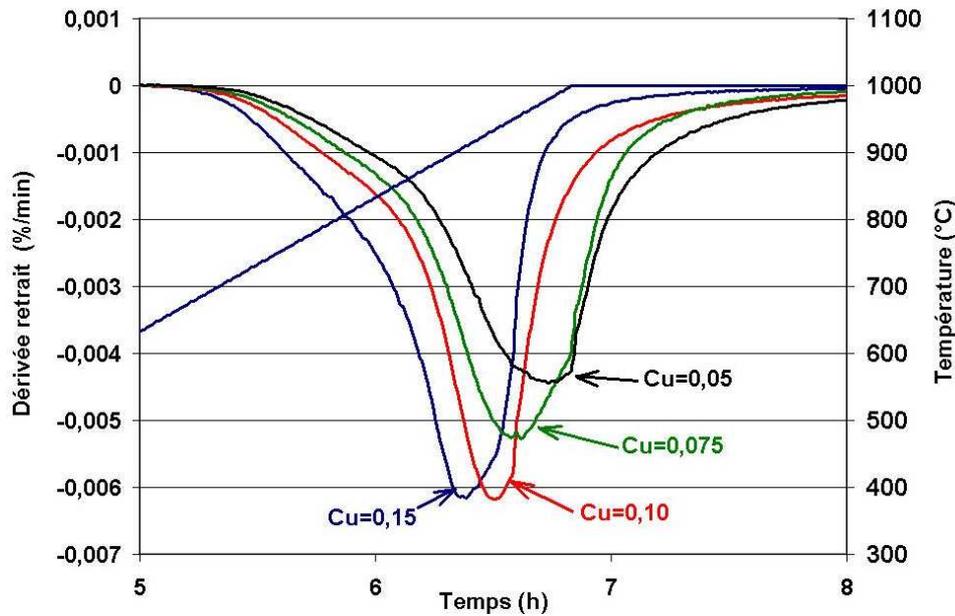


Figure 73 : Etudes dilatométriques en fonction du taux de cuivre pour des ferrites de compositions $\text{Ni}_{0,44-x}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Plus le taux de cuivre est élevé, plus la densification commence tôt. La température à laquelle la vitesse de retrait est maximale se déplace en fonction du taux de cuivre, passant de 910°C pour $\text{Cu} = 0,15$ mole à 985°C pour 0,05 mole de cuivre. Ce résultat illustre bien l'action du cuivre qui n'agit pas uniquement lors du chamottage mais accélère aussi les mécanismes de frittage. Ainsi, bien que les compositions contenant le moins de cuivre présentent les surfaces spécifiques les plus élevées, cela ne suffit pas pour compenser le manque de réactivité chimique de la poudre. En association avec le défaut qui conduit à la présence de lacunes, le cuivre facilite les phénomènes de diffusions qui sont à l'origine du chamottage et du frittage.

Nous avons vu lors du chapitre précédent que l'augmentation du taux de nickel retardait aussi légèrement la densification. Cependant l'effet du nickel sur ce paramètre reste assez limité. La différence de densification observée ici est donc essentiellement due à la diminution du taux de cuivre.

Ces compositions ont ensuite été frittées à différentes températures pendant 2 heures sous air. Les masses volumiques obtenues sont présentées Figure 74 :

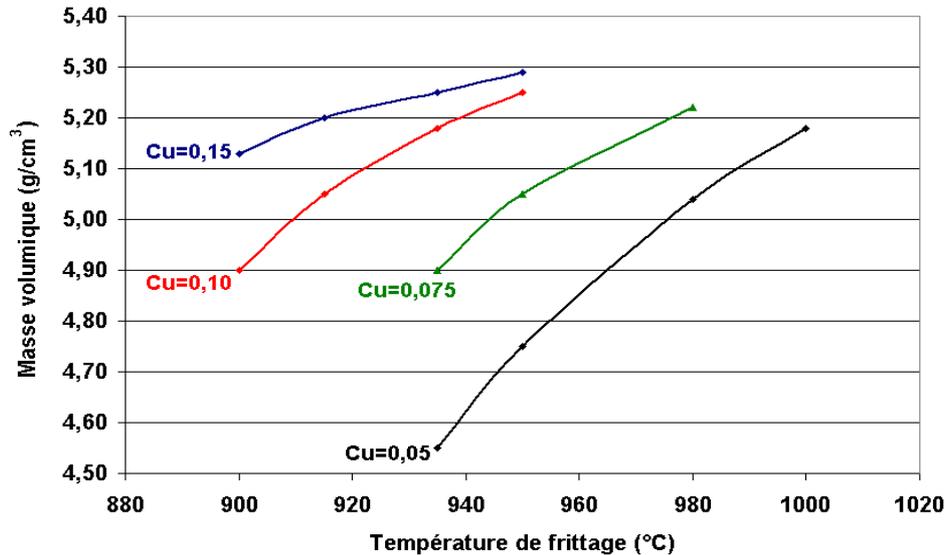


Figure 74 : Masses volumiques en fonction de la température de frittage des ferrites de compositions $\text{Ni}_{0,44-x}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ (pour des paliers de 2 heures sous air).

Les ferrites de composition $\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,15}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ présentent une très bonne densification dès 900°C , avec plus de 95% de la densité théorique. Pour le taux de cuivre de 0,10 mole, il est encore possible d'obtenir des matériaux très denses à partir de 935°C .

La densification est plus difficile pour les compositions contenant moins de 0,10 mole de cuivre. En effet, si l'on souhaite conserver des masses volumiques de l'ordre de 5 g/cm^3 pour les ferrites possédant 0,075 et 0,05 mole de cuivre, des températures de frittage minimales respectives de 940°C et 970°C sont nécessaires. Cela ne pose pas de problème pour la réalisation de pièces massives mais si l'on souhaite utiliser ces matériaux en technologie multicouche, il sera difficile d'amener ces compositions à densifier vers 900°C .

4.2.3. Etudes microstructurales

Des études microstructurales ont été réalisées sur ces ferrites. L'évolution de la taille des grains va évidemment dépendre du taux de cuivre et de la température de frittage. La figure 4 présente l'évolution de la microstructure d'un ferrite $\text{Ni}_{0,34}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,10}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ en fonction de la température de frittage.

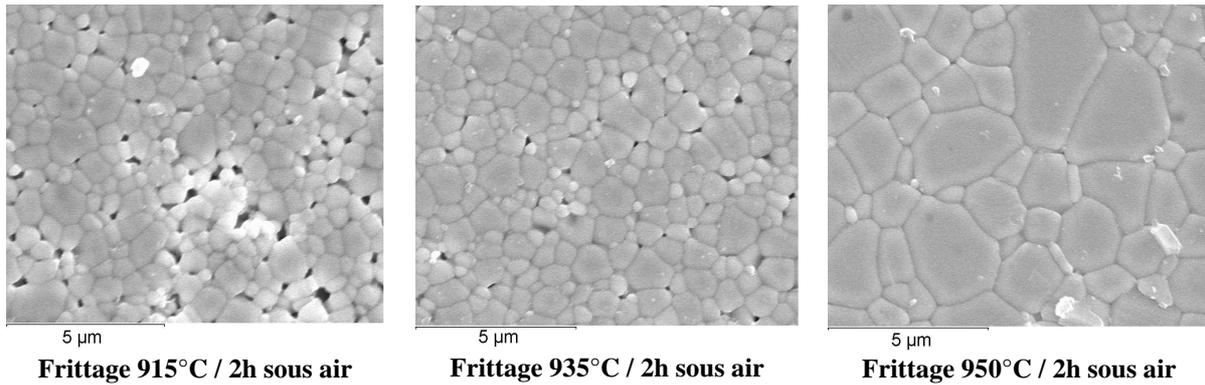


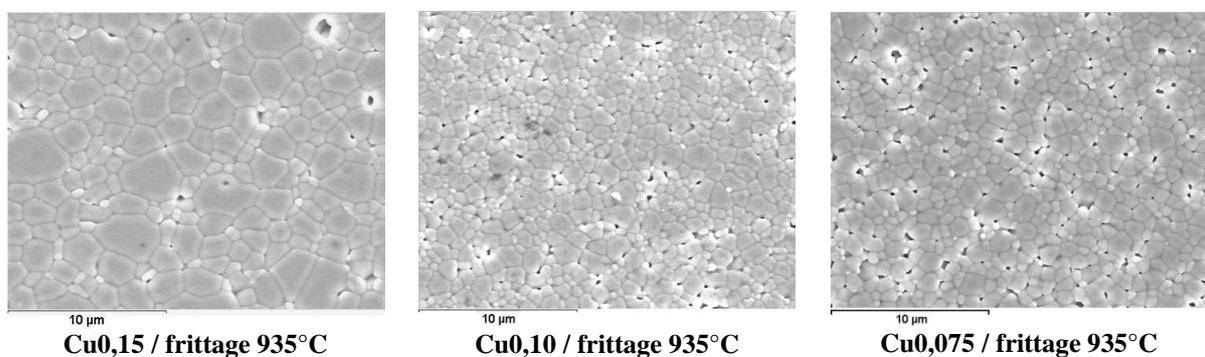
Figure 75 : Micrographies MEB d'un ferrite $\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à 915, 935 et 950°C pendant 2 heures sous air.

Ces observations montrent une évolution logique de la microstructure, en effet, l'augmentation de la température de frittage conduit à une diminution de la porosité entre les grains. On constate également que la taille moyenne des grains augmente avec la température de frittage, passant de 800 nm pour un frittage 915°C à 2 µm à 950°C.

Les ferrites de cette étude présentent tous le même genre de comportement, le taux de cuivre modifiant pour chaque matériau la gamme de température dans laquelle la densification va avoir lieu.

La Figure 76 présente les microstructures des différents ferrites en fonction du taux de cuivre pour deux températures de frittage. Pour les frittages à 935°C, la taille moyenne des grains passe de 1,6 µm à 900 nm lorsque le taux de cuivre diminue. L'utilisation d'une faible température de frittage permet de densifier le matériau sans trop faire croître les grains. On remarque également que la distribution en taille est particulièrement homogène, la diminution du taux de cuivre permettant de mieux prévenir l'apparition éventuelle de surcroissance cristalline lors du frittage.

Les ferrites $\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittés à 980°C présentent des tailles de grains un peu plus élevées mais, comme précédemment, la distribution en taille reste homogène. Il semble néanmoins que le fait de fritter ces matériaux à hautes températures conduit à des grains plus gros que les forts taux de cuivre frittés vers 930°C.



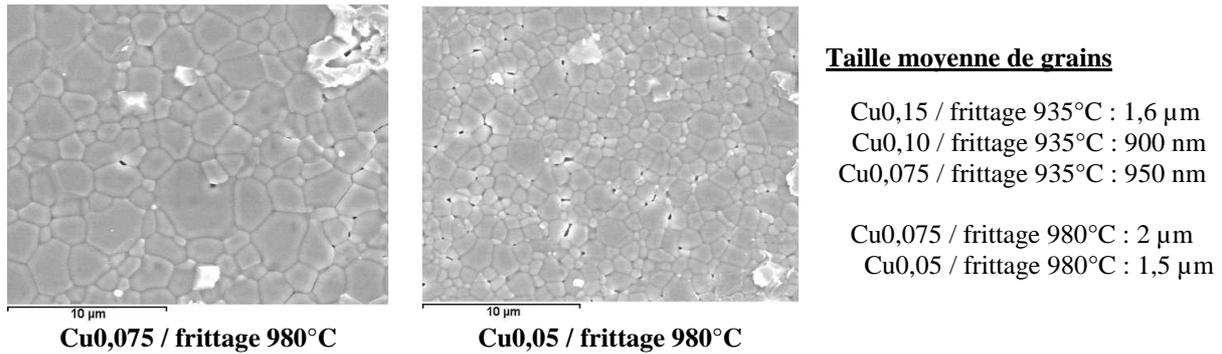


Figure 76 : Micrographies MEB de pièces frittées des compositions $Ni_{0,44-x}Zn_{0,56}Cu_xFe_{1,96\pm\delta}O_{4\pm\gamma}$

4.3. Propriétés magnétiques

Comparer les propriétés magnétiques de ces différents ferrites entre eux est assez délicat. Comme nous l'avons montré précédemment, ces matériaux densifient tous à des températures différentes, leurs microstructures dépendant ensuite des conditions de synthèse et de la composition. Le plus logique semble tout de même de comparer les propriétés à masses volumiques égales.

4.3.1 Perméabilité initiale statique à température ambiante

La Figure 77 présente l'évolution de la perméabilité initiale statique en fonction du taux de cuivre et du taux de cobalt pour les différentes compositions étudiées. Les températures de frittage sont choisies de telle sorte que les masses volumiques de tous les matériaux soient comparables (comprises entre 5,20 et 5,25 g/cm³ et indépendante du taux de cobalt) :

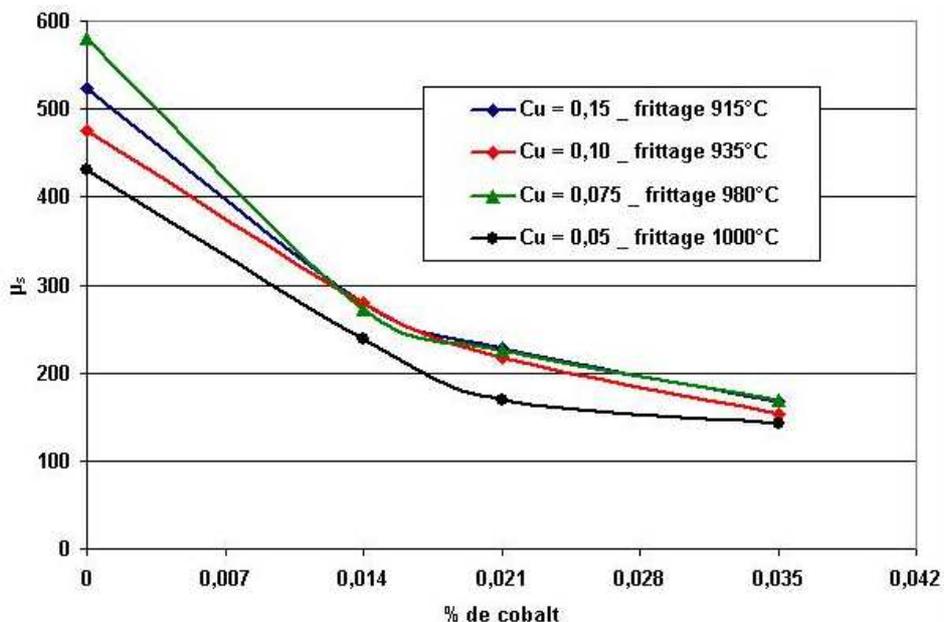


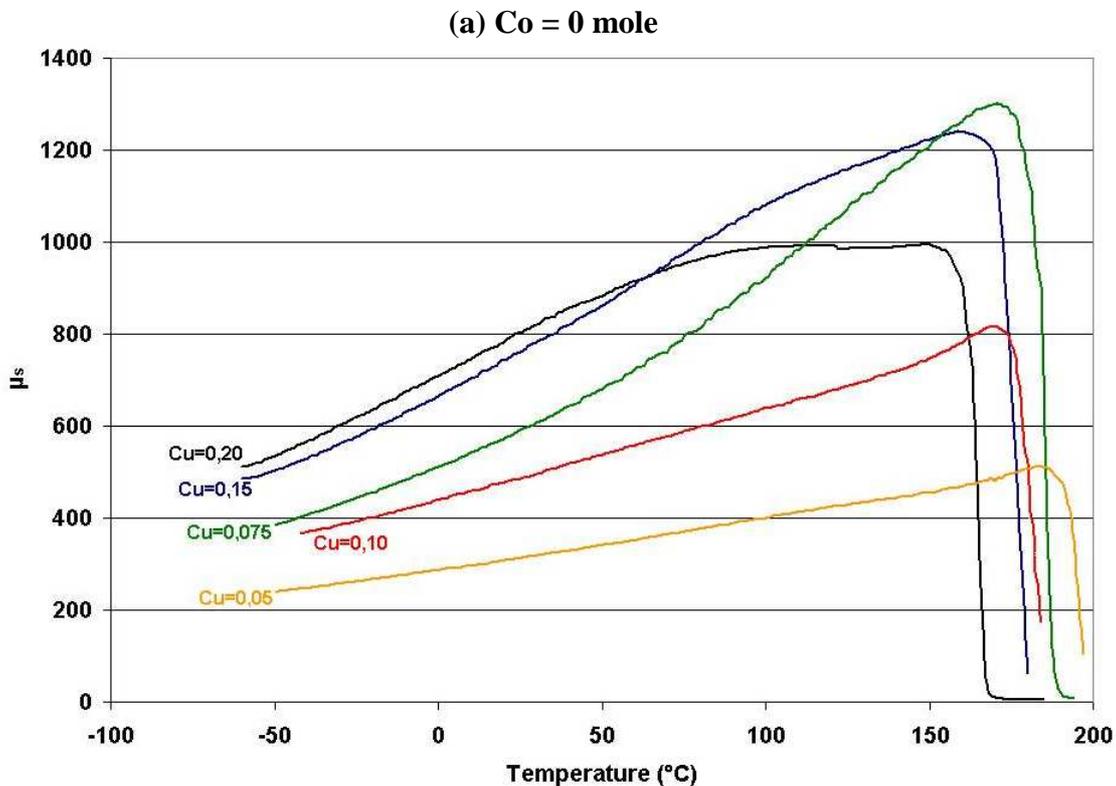
Figure 77 : Perméabilité initiale statique en fonction du taux de cobalt et du taux de cuivre des compositions $(Ni_{0,44-x}Zn_{0,56}Cu_x)_{1-e}Co_eFe_{1,96\pm\delta}O_{4\pm\gamma}$

Le ferrite de nickel possède une anisotropie magnéto-cristalline un peu plus élevée que celle du ferrite de cuivre ($6,2 \text{ kJ/m}^3$ pour NiFe_2O_4 [Smi] contre 6 kJ/m^3 pour CuFe_2O_4 [Oka] à 20°C). L'aimantation à saturation augmente quant à elle lorsque le taux de cuivre diminue (voir paragraphe 2.1). Il semble alors compliqué de prédire l'évolution de la perméabilité initiale statique lorsque l'on remplace le cuivre par du nickel, K_1 et M_s augmentant tous les deux. Ceci est confirmé par les mesures de perméabilité initiale statique présentées Figure 77 montrant qu'il est difficile de corréliser les valeurs de μ_s à la composition. De plus, nous avons vu précédemment que les frittages à hautes températures (supérieures à 980°C) présentaient des tailles des grains supérieures par rapport aux frittages à plus basses températures. Ainsi, même si tous ces matériaux possèdent des masses volumiques comparables, ce n'est pas le cas de leurs microstructures. Les ferrites présentant moins de cuivre (0,075 et 0,05 mole) ont ici des grains plus gros, ce qui va augmenter la perméabilité des matériaux sans cobalt. On remarque tout de même que la série ayant 0,05 mole de cuivre présente les plus faibles perméabilités, ce qui tendrait à prouver que l'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline a une influence plus grande sur la perméabilité que l'augmentation de M_s .

Le comportement en fonction du taux de cobalt est le même pour tous les ferrites, les chutes de perméabilités étant comparables quel que soit le taux de cuivre.

4.3.2 Perméabilité initiale statique en fonction de la température

La Figure 78 présente l'évolution de la perméabilité initiale statique en fonction de la température pour deux séries de matériaux : d'une part les ferrites Ni-Zn-Cu sans cobalt et d'autre part les compositions substituées avec 0,021 mole de cobalt. Les ferrites contenant 0,15 et 0,10 mole de cuivre sont frittés à 935°C pendant 2 heures sous air, les compositions contenant 0,075 et 0,05 mole de cuivre sont issues de frittages à 980°C .



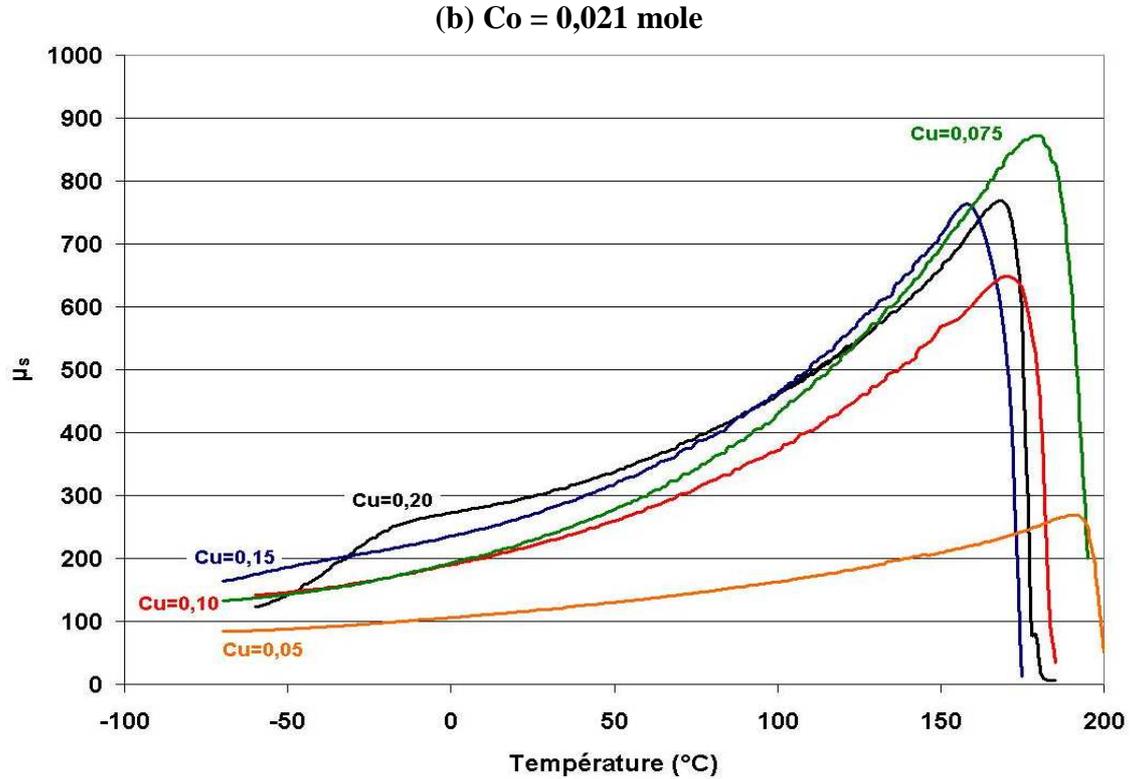


Figure 78 : Perméabilité initiale statique en fonction de la température des ferrites $\text{Ni}_{0,44-x}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ (a) et $(\text{Ni}_{0,44-x}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_x)_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ (b).

L'accroissement de la concentration en nickel augmente les interactions entre les deux sous réseaux magnétiques et conduit à une élévation de la température de Curie. Ce phénomène est parfaitement visible sur la Figure 78.a où l'on constate une augmentation progressive de T_c lorsque le taux de cuivre diminue. La température de Curie augmente d'environ 25°C lorsque la concentration en cuivre passe de 0,20 à 0,05 mole.

Cette tendance se retrouve également sur les matériaux substitués (Figure 78.b), même si l'élévation de T_c apparaît de manière moins progressive. On remarque également que l'ajout de cobalt tend à augmenter très légèrement la température de Curie par rapport au ferrite Ni-Zn-Cu correspondant.

Le second résultat important sur ces matériaux est la variation de la température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline en fonction du taux de cuivre. Si la compensation se situait vers -15°C pour 0,20 mole de cuivre, elle descend à -40°C pour $\text{Cu} = 0,15$ mole et devient presque imperceptible pour les taux les plus faibles. La diminution du taux de cuivre entraîne donc une diminution de la température de compensation de l'anisotropie, semblant prouver que plus la teneur en cuivre diminue, plus le K_1 du cristal hôte du ferrite Ni-Zn-Cu est faible.

Afin de comprendre comment évolue l'anisotropie magnéto-cristalline des ferrites Ni-Zn-Cu, il semble intéressant d'étudier la variation des K_1 des ferrites simples de nickel et de cuivre (voir Figure 79).

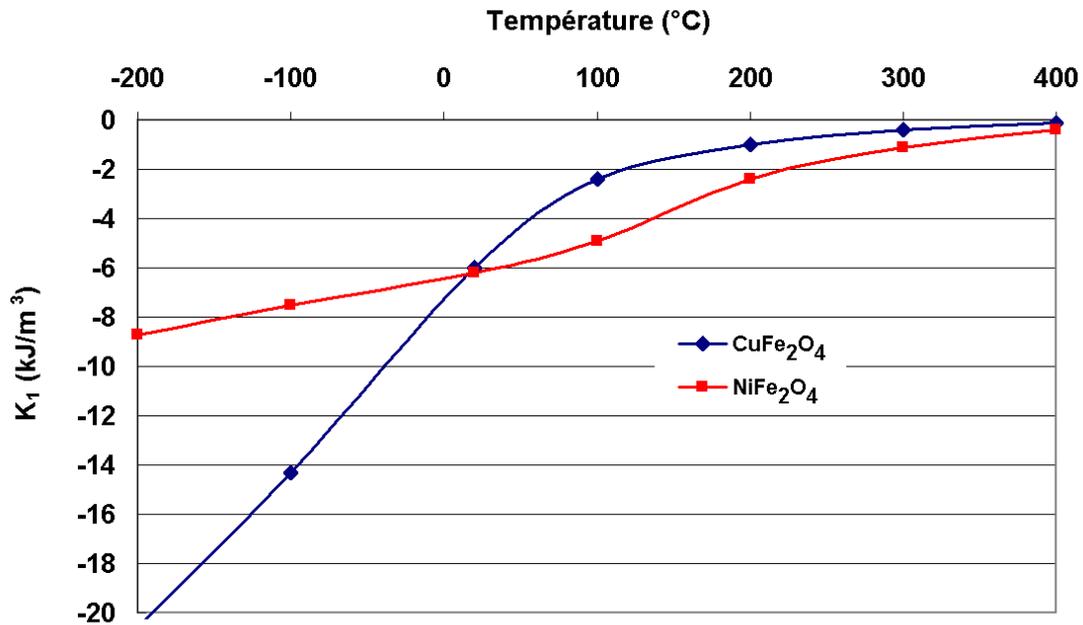


Figure 79 : K_1 en fonction de la température des ferrites NiFe_2O_4 [Smi][Glo] et CuFe_2O_4 [Oka].

Ces deux ferrites possèdent la même anisotropie magnéto-cristalline autour de la température ambiante. En dessous de 20°C , le K_1 du ferrite de cuivre est le plus élevé, au dessus de 20°C , c'est le ferrite de nickel qui présente l'anisotropie la plus forte. Ainsi pour les ferrites Ni-Zn-Cu, la diminution du taux de cuivre va diminuer le K_1 au-dessous de 20°C et l'augmenter au-dessus de 20°C .

Dans le cas du ferrite $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, la compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline a lieu vers -15°C . En diminuant le taux de cuivre, il est logique de voir T_0 diminuer (car la compensation se situe dans une gamme de température où K_1 augmente avec le taux de cuivre).

4.3.3 Pertes totales en fonction de la température

L'influence du taux de cuivre sur les pertes totales en fonction de la température a été étudiée. De la même manière que pour la variation de la perméabilité, nous avons regardé l'évolution des pertes totales pour les ferrites Ni-Zn-Cu seuls et pour les matériaux substitués. Les Figure 80 et 10 présentent les pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT réalisées respectivement sur les ferrites $\text{Ni}_{0.44-x}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0.44-x}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_x)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ (les ferrites contenant 0,15 et 0,10 mole de cuivre sont frittés à 935°C , ceux contenant 0,075 et 0,05 mole de cuivre sont frittés à 980°C).

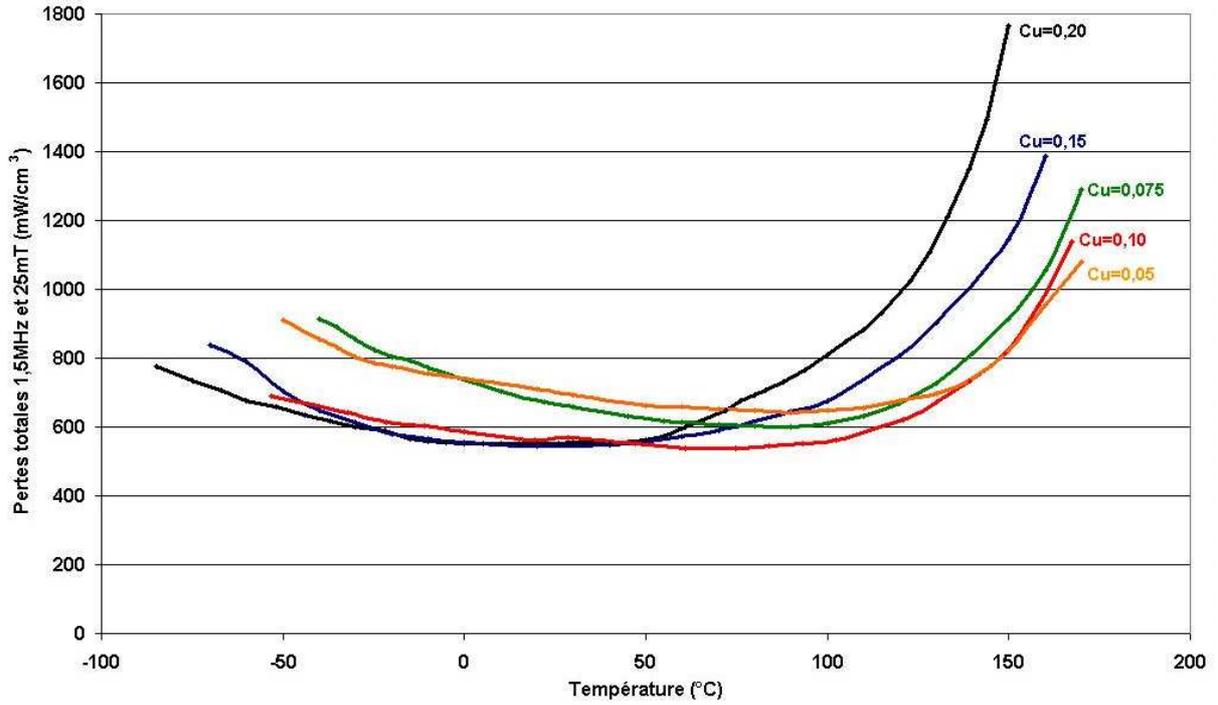


Figure 80 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la température des ferrites $\text{Ni}_{0,44-x}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

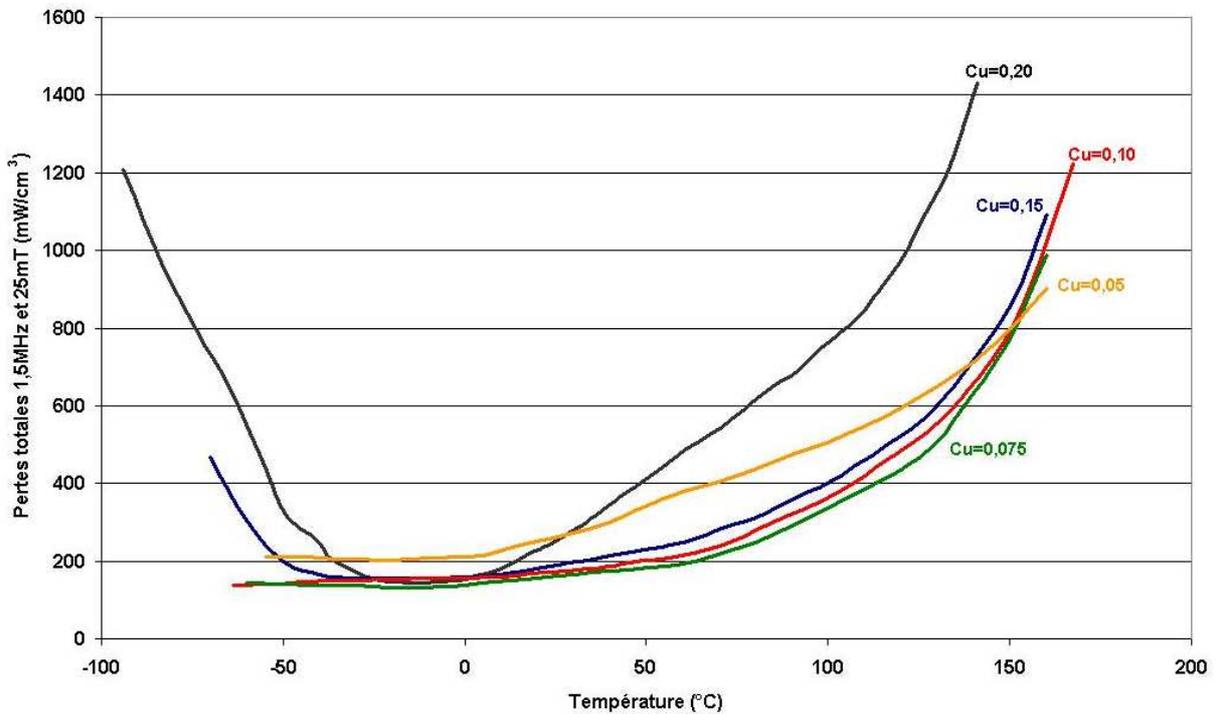


Figure 81 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la température des ferrites $(\text{Ni}_{0,44-x}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_x)_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Pertes totales en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu

Nous avons étudié précédemment l'évolution des pertes totales en fonction de la température du ferrite $\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$. Les pertes de ce ferrite diminuent jusqu'à 20°C avant de se stabiliser puis d'augmenter fortement à l'approche de la température de Curie. La diminution de la concentration en cuivre a pour principale conséquence de repousser cette rapide remontée des pertes totales vers les plus hautes températures, ceci étant dû à l'augmentation progressive de la température de Curie. Ce phénomène est parfaitement visible sur les trois plus forts taux de cuivre (Cu = 0.20, 0.15 et 0.10 mole). Pour ces ferrites les pertes totales sont identiques à température ambiante, mais à haute température on constate que l'élévation rapide des pertes intervient plus tôt pour les forts taux de cuivre. Pour les ferrites $\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ le gain est moins visible car le niveau des pertes remonte (ce qui est certainement la conséquence de l'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline due à des taux de nickel plus importants). La température du minimum des pertes continue néanmoins à augmenter comme le montre le tableau suivant :

Composition	Pertes minimales
$\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	550 mW/cm ³ à 20°C
$\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	550 mW/cm ³ à 30°C
$\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	550 mW/cm ³ à 70°C
$\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	600 mW/cm ³ à 80°C
$\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	650 mW/cm ³ à 85°C

Tableau 18 : Pertes totales minimales des compositions $\text{Ni}_{0.44-x}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittées à 935°C pendant 2 heures sous air (mesures à 1,5 MHz et 25 mT).

Les ferrites à faibles taux de cuivre présentent donc des pertes totales minimales autour de 80°C. Les valeurs atteintes sont certes un peu plus élevées que les ferrites substitués par le cobalt mais reste tout de même bien en deçà des matériaux commerciaux actuellement disponibles. De plus ils présentent l'avantage d'avoir de fortes perméabilités et pourraient donc être de parfaits candidats en vue d'une utilisation au sein d'alimentation à découpage haute fréquence (fréquences supérieures à 1 MHz).

Pertes totales en fonction de la température des ferrites Ni-Zn-Cu-Co

L'amélioration à haute température constatée sur les ferrites Ni-Zn-Cu se retrouve également sur les matériaux substitués par le cobalt. L'effet est cependant moins progressif, un grand gap est constaté entre Cu = 0,20 et Cu = 0,15 mole. Les matériaux $(\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.15})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$, $(\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ ont des pertes totales très proches vers 150°C. L'ordre des matériaux est tout de même respecté, l'amélioration de la tenue en puissance à haute température pouvant une nouvelle fois être corrélée à l'augmentation de T_c .

Les mesures de $\mu_s(T)$ réalisées au paragraphe précédent ont montré que la température de compensation de l'anisotropie diminuait quand le taux de cuivre diminuait. Ce résultat aurait pu s'avérer néfaste pour l'évolution des pertes en fonction de la température or, on constate que le minimum des pertes totales ne se situe plus exactement autour des points d'inflexion mais reste constant sur plusieurs dizaines de degrés. La diminution du taux de cuivre semble donc mener à une compensation de l'anisotropie sur une large plage de température. Ceci permet alors d'avoir une variation moins abrupte des pertes totales autour de cette compensation.

Le ferrite $(\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ n'a pas le même type de comportement. Les pertes minimales sont légèrement plus élevées (200 mW/cm^3 à -10°C contre 150 mW/cm^3 pour les taux de cuivre plus forts) et l'élévation des pertes totales à haute température semble moins prononcée. Comme pour le ferrite Ni-Zn-Cu, cela est dû à l'augmentation du taux de nickel qui accroît l'anisotropie magnéto-cristalline au-dessus de 20°C .

Composition	Pertes totales à 80°C
$(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	600 mW/cm^3
$(\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.15})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	320 mW/cm^3
$(\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	280 mW/cm^3
$(\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	250 mW/cm^3
$(\text{Ni}_{0.39}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.05})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	440 mW/cm^3

Tableau 19 : Pertes totales à 80°C des compositions $(\text{Ni}_{0.44-x}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_x)_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ frittées à 935°C pendant 2 heures sous air (mesures à 1,5 MHz et 25 mT).

L'amélioration des propriétés à haute température semble être due à la fois à la diminution du taux de cuivre mais aussi à l'augmentation du taux de nickel. En effet, le nickel permet, dans cette gamme de composition, d'augmenter l'aimantation à saturation ce qui va compenser l'augmentation de l'anisotropie magnéto-cristalline. Le cuivre semble tout de même jouer un rôle important sur la vitesse de variation de la pente du K_1 ce qui va améliorer la stabilité en température de la perméabilité et des pertes totales.

4.4. Conclusion sur l'influence du cuivre dans les ferrites Ni-Zn-Cu

Les ions Cu^{2+} ont bien pour rôle d'accélérer les réactions de formation du matériau (chamottage et frittage). En diminuant sa concentration, on augmente donc la température de formation du ferrite. Les études antérieures avaient fixé à 0,20 mole le taux de cuivre minimum pour densifier le ferrite à 935°C . Grâce à l'utilisation d'un oxyde de fer plus fin et d'un procédé de synthèse mieux maîtrisé, il est aujourd'hui possible d'arriver aux mêmes masses volumiques avec seulement 0,10 mole de cuivre. Ce résultat est très encourageant en vue de l'utilisation de ce matériau en technologie multicouche. Il semble en effet assez aisé de diminuer ensuite la température de frittage de ce matériau d'une trentaine de degrés grâce à l'ajout de fondant et ainsi de pouvoir le cofritter avec de l'argent.

Concernant les propriétés magnétiques, le fait de remplacer une partie du cuivre par du nickel a conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation. Cela a permis de conserver des perméabilités comparables et des pertes légèrement inférieures au ferrite $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{1-\varepsilon}\text{Co}_\varepsilon\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$. Le résultat le plus intéressant pour les applications qui nous intéressent concerne l'amélioration des pertes totales à haute température. La diminution du taux de cuivre permet en effet de diminuer nettement les pertes totales au-dessus de 50°C. Il est alors possible de gagner un facteur 2 sur les pertes totales à 80°C en réduisant par deux la concentration en cuivre.

5. PERMEABILITE INITIALE DES FERRITES Ni-Zn-Cu-Co EN FONCTION DE LA FREQUENCE

Sommaire :

5.1. Perméabilité initiale complexe en fonction de la température	129
5.2. Comparaison avec les modèles de perméabilité.....	133
5.2.1. Mécanismes par déplacements de parois : Application du modèle de Globus aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co	133
5.2.2. Mécanismes par rotation de l'aimantation : Application du modèle de Snoek aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co	134
5.3. Modélisation de la perméabilité initiale complexe des ferrites Ni-Zn-Cu-Co	137
5.4. Conclusion sur l'évolution de la perméabilité initiale complexe.....	140

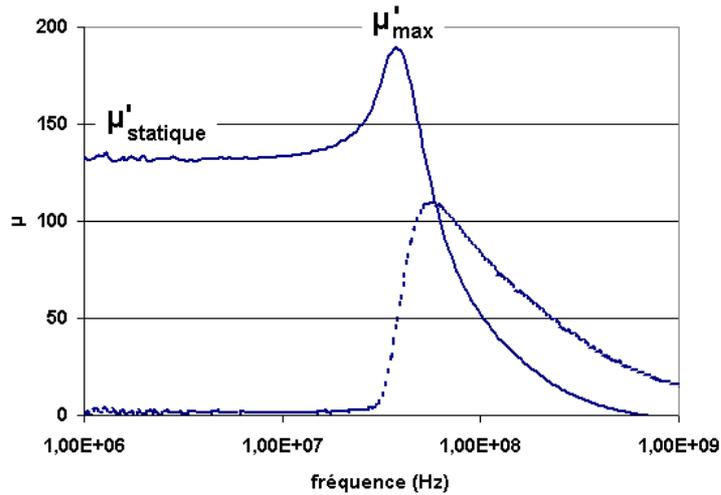
Nous avons vu lors des paragraphes précédents que la substitution par le cobalt modifiait notablement la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence. Les spectres obtenus présentent alors de forts caractères résonants. L'anisotropie induite par le cobalt semble favoriser les mécanismes d'aimantation par rotation au détriment des mouvements de parois.

Cette partie est consacrée à l'étude des phénomènes physiques régissant la perméabilité des ferrites Ni-Zn-Cu-Co en fonction de la fréquence. Les matériaux développés au cours de cette étude ont été comparés aux différents modèles physiques existants.

5.1. Perméabilité initiale complexe en fonction de la température

Nous avons pu noter tout au long de ce chapitre que l'introduction du cobalt dans les ferrites Ni-Zn-Cu tend à donner aux spectres $\mu(f)$ un caractère très résonant. Ces constatations ont seulement été établies pour des mesures à température ambiante. Il nous est apparu intéressant d'investiguer le rôle du cobalt sur $\mu(f)$ en fonction de la température, notamment afin de regarder le comportement de la perméabilité complexe dans la zone de température où se produit la compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline.

Pour cela, il faut au préalable définir la notion de « spectre résonant ». Ces spectres présentent une forte remontée de μ' avant l'apparition des pertes magnétiques, et une dissymétrie importante dans la forme du pic de μ'' . Afin de quantifier ce phénomène, nous avons choisi de définir le facteur de résonance $Q_{f_{rés}}$ suivant :



$$Qf_{rés} = \frac{\mu'_{max} - \mu'_{statique}}{\mu'_{statique}} \times 100$$

Figure 82 : Définition du facteur de résonance $Qf_{rés}$.

Plus ce facteur sera élevé, plus le spectre aura un caractère résonant. A l'inverse, les spectres relaxants présenteront de faibles $Qf_{rés}$. Ce facteur de résonance peut être relié au facteur d'amortissement α . En reprenant les expressions de la perméabilité décrite par Deschamps (chapitre 1, paragraphe 3.5.), ce facteur devient :

$$\frac{\mu'_{max} - \mu'_{statique}}{\mu'_{statique}} = \frac{(1 - \alpha)^2}{4 \cdot \alpha}$$

Ainsi, des facteurs de résonance élevés correspondent à de faibles facteurs d'amortissement et donc à des résonances plus marquées.

Deux matériaux ont donc été choisis pour mener cette étude. Un ferrite Ni-Zn-Cu et un ferrite Ni-Zn-Cu-Co :

- $Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20}Fe_{1.96 \pm \delta}O_{4 \pm \gamma}$ (Ni / Zn = 1, Co = 0)
- $(Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20})_{0.965}Co_{0.035}Fe_{1.96 \pm \delta}O_{4 \pm \gamma}$ (Ni / Zn = 1, Co = 0,035)

Le ferrite Ni-Zn-Cu ne présente pas de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline. Sa perméabilité initiale statique augmente donc de façon monotone jusqu'à T_c . Le ferrite Ni-Zn-Cu-Co a quant à lui une compensation de l'anisotropie vers $10^\circ C$ (voir Figure 83).

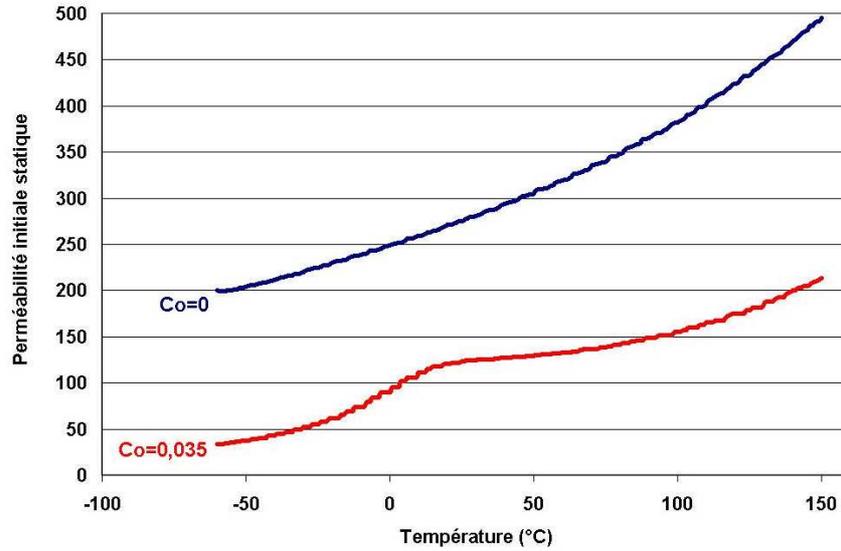


Figure 83 : Evolution de la perméabilité initiale statique en fonction de la température des ferrites $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.965}\text{Co}_{0.035}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Des mesures de perméabilité initiale complexe ont donc été réalisées entre -50 et 150°C sur ces deux ferrites (mesures réalisées entre 100 kHz et 100 MHz sur des tores bobinés). Les spectres $\mu'(f)$ en fonction de la température sont présentés Figure 84 et Figure 85.

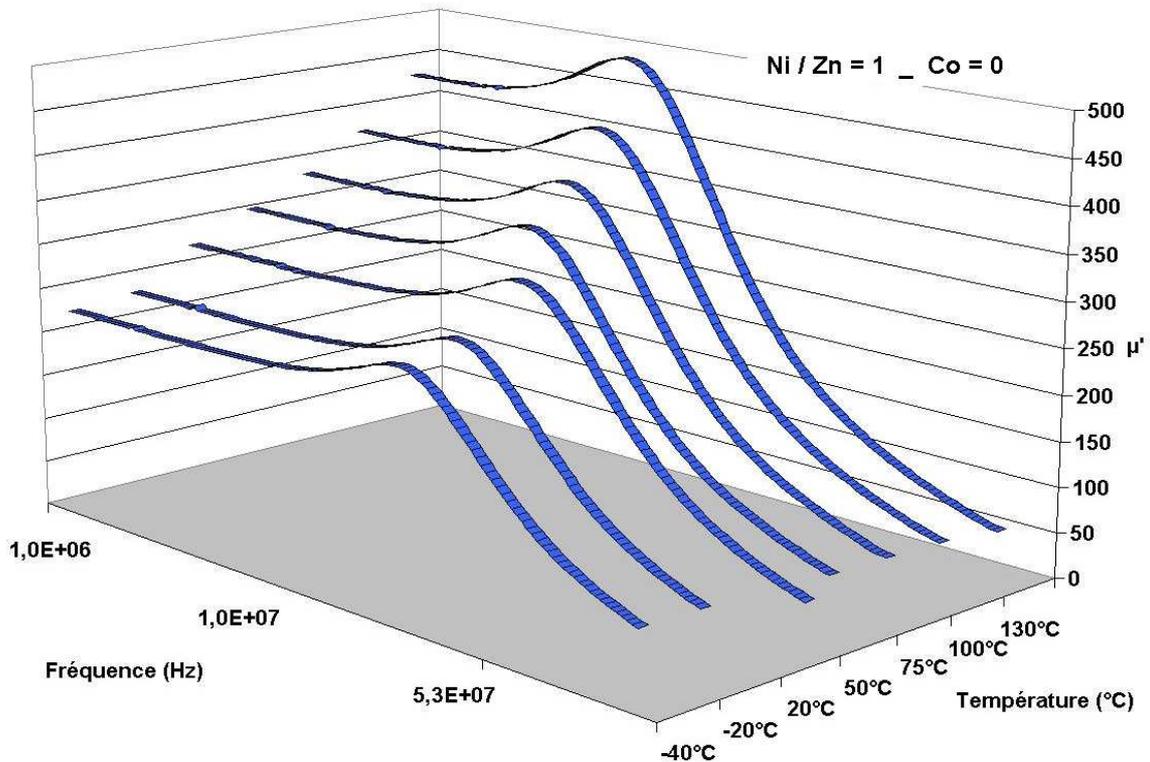


Figure 84 : Evolution de $\mu'(f)$ en fonction de la température pour un ferrite de formule $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

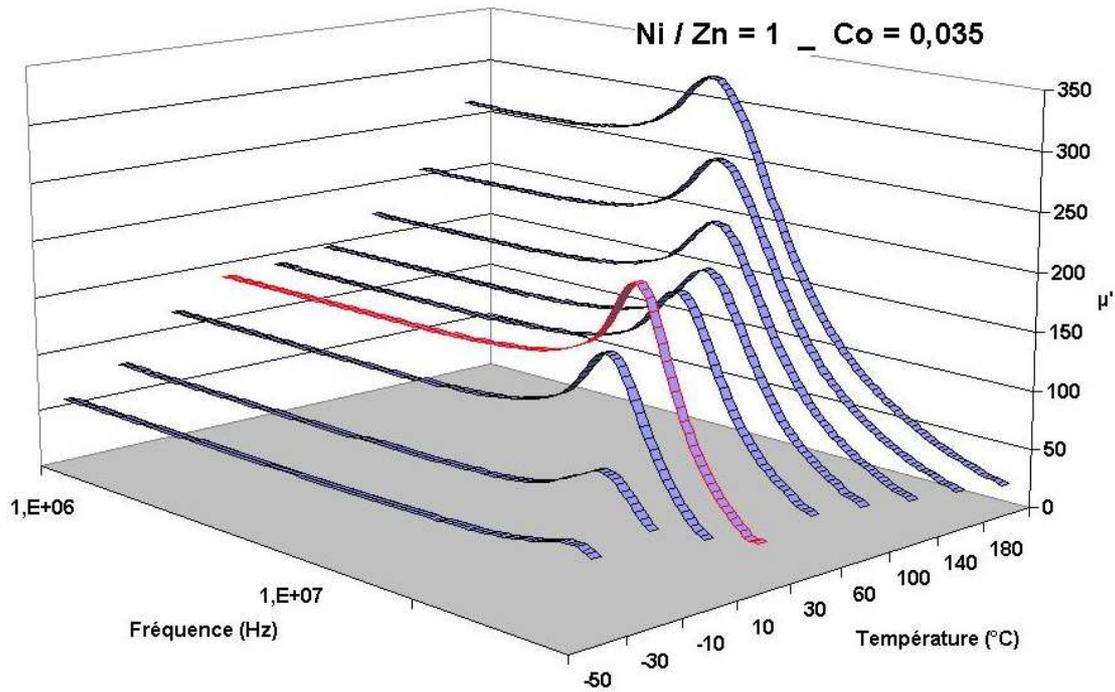


Figure 85 : Evolution de $\mu'(f)$ en fonction de la température pour un ferrite de formule $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.965}\text{Co}_{0.035}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Le calcul du facteur de résonance pour ces deux ferrites donne les résultats suivants :

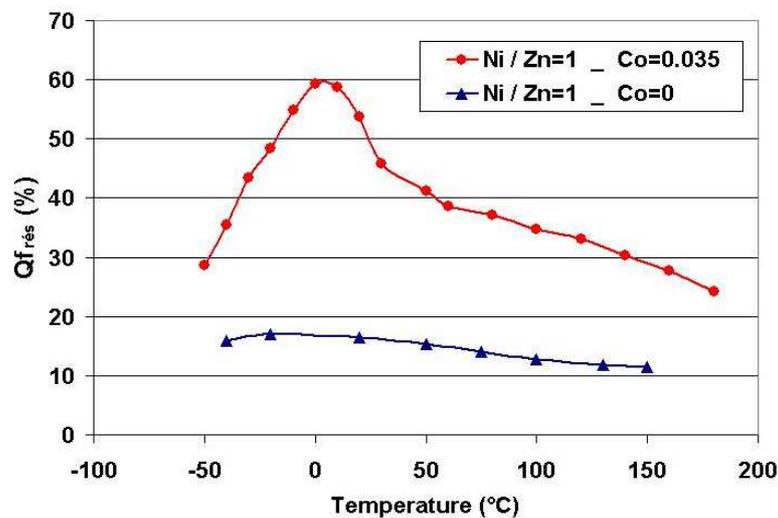


Figure 86 : $Qf_{rés}$ en fonction de la température pour les deux compositions $\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.965}\text{Co}_{0.035}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Le ferrite Ni-Zn-Cu (Figure 84) présente un facteur de résonance $Qf_{rés}$ qui varie très peu avec la température. Il demeure proche de 15%, une légère diminution pouvant être notée lorsque la température augmente. Pour ce ferrite, l'anisotropie effective et l'aimantation à saturation diminuent de façon monotone. La diminution de M_s , qui entraîne une baisse du produit $\mu_s \times f_r$, est certainement à l'origine de la légère diminution de $Qf_{rés}$. Le spectre de perméabilité devient de plus en plus relaxant à l'approche de la température de Curie.

Le ferrite substitué avec 0,035 mol de cobalt (Figure 85) présente un comportement radicalement différent. Le facteur de résonance passe par un maximum autour de la température de compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline (10°C pour ce ferrite). Ce maximum est très marqué puisque μ'_{max} atteint 160 % de μ_s . Il diminue ensuite au-dessus de T_0 mais reste tout de même supérieur au ferrite non-substitué.

Le comportement de $Qf_{\text{rés}}$ pour les ferrites substitués est une nouvelle fois dû à la variation de l'anisotropie effective. Autour de T_0 , l'anisotropie magnéto-cristalline est très faible, il reste alors principalement l'anisotropie magnéto-élastique et l'anisotropie induite par le cobalt. L'anisotropie induite par les ions cobalt bloque les mouvements de paroi. Elle entraîne une diminution de la constante d'amortissement α (voir chapitre 1 paragraphe 3.5) et mène ainsi à des spectres résonants. Si les spectres les plus résonants sont obtenus autour de T_0 , c'est donc que le coefficient d'amortissement passe par un minimum autour de cette température. Ceci est donc la preuve que l'anisotropie induite par le cobalt est toujours efficace quand l'anisotropie effective du ferrite est très faible.

C'est la première fois que ce genre de résultat est observé pour les ferrites substitués par le cobalt. Afin de mieux comprendre comment il est possible de décrire cette variation de perméabilité, nous avons voulu, au cours du paragraphe suivant, comparer ces ferrites avec les modèles de perméabilités existants.

5.2. Comparaison avec les modèles de perméabilité

5.2.1. Mécanismes par déplacements de parois : Application du modèle de Globus aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co

Dans son modèle, Globus émet l'hypothèse que la perméabilité est principalement due aux déplacements des parois de domaine. De ce fait, elle est proportionnelle à la taille des grains (voir chapitre 1, paragraphe 3.4). Des ferrites Ni-Zn-Cu et Ni-Zn-Cu-Co ont été frittés à différentes températures afin de faire varier la taille des grains des céramiques. Leurs perméabilités initiales statiques ont ensuite été mesurées (matériaux de formules $\text{Ni}_{0,34}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,10}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0,34}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,10})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à des températures comprises entre 915 et 950°C).

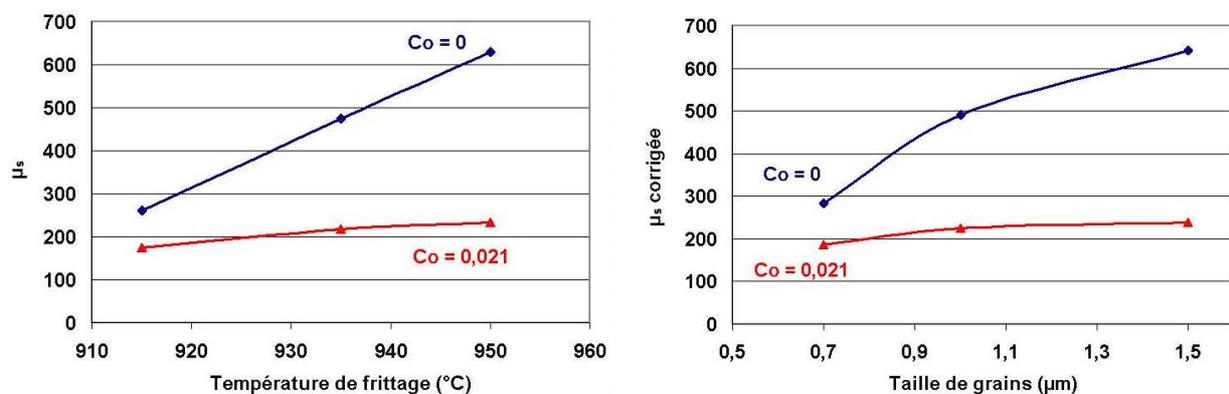


Figure 87 : Evolution de μ_s en fonction de la température de frittage et de la taille des grains des ferrites de formulations $\text{Ni}_{0,34}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,10}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ et $(\text{Ni}_{0,34}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,10})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Le ferrite Ni-Zn-Cu présente une perméabilité initiale statique qui augmente avec la température de frittage. μ_s s'accroît de plus d'un facteur 2 quand la température de frittage passe de 915 à 950°C. Le graphique de droite présente l'évolution de la perméabilité corrigée de la porosité ($\mu_c = \mu_s \times \rho_{\text{théorique}} / \rho_{\text{échantillon}}$) en fonction de la taille des grains. L'évolution de la perméabilité du ferrite Ni-Zn-Cu s'accorde bien au modèle défini par Globus. En effet, une augmentation de la taille des grains d'un facteur 2 se traduit bien par un accroissement de μ_s d'un facteur 2.

Le ferrite Ni-Zn-Cu-Co présente quant à lui un comportement totalement différent. La perméabilité varie en effet très peu avec la température de frittage. Ainsi, bien que la taille moyenne des grains passe de 700 nm à 1,5 μm , la perméabilité initiale statique varie seulement de 20%. La contribution des déplacements de paroi à la perméabilité est nettement plus faible que pour les ferrites Ni-Zn-Cu.

Cela a également un effet sur la variation de la perméabilité en fonction de la fréquence. Le spectre du ferrite Ni-Zn-Cu-Co est beaucoup plus résonant que celui du ferrite Ni-Zn-Cu (voir Figure 88). La substitution par le cobalt modifie donc la rigidité des parois de domaine magnétique.

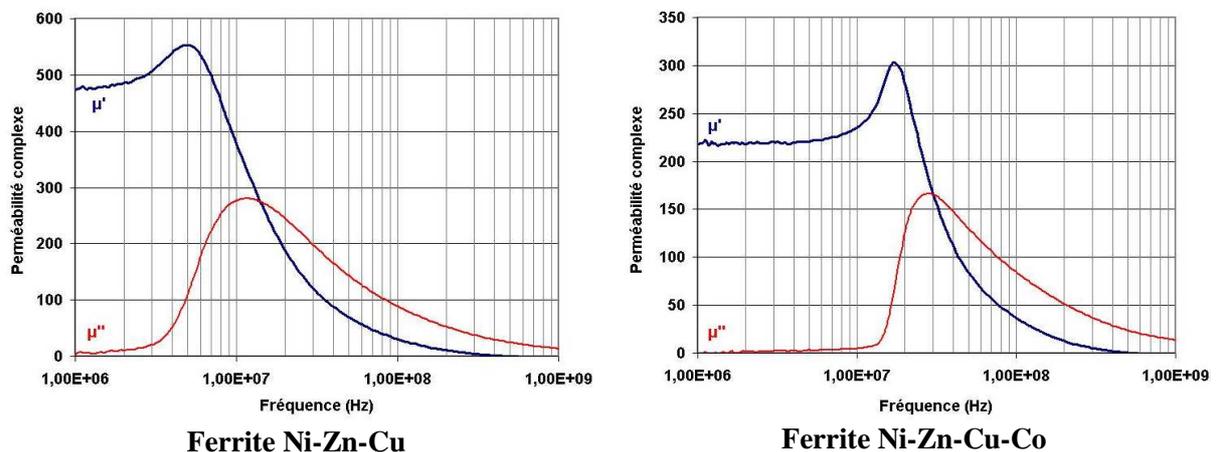


Figure 88 : Spectres de la perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence des ferrites Ni-Zn-Cu et Ni-Zn-Cu-Co frittés à 935°C pendant 2 heures sous air.

Au vu de ces résultats, il est légitime d'émettre l'hypothèse que la perméabilité des ferrites Ni-Zn-Cu-Co est majoritairement d'origine rotationnelle. Afin de confirmer cette hypothèse, nous allons comparer la perméabilité de ces matériaux au modèle de Snoek qui décrit la perméabilité par des rotations de moments magnétiques.

5.2.2. Mécanismes par rotation de l'aimantation : Application du modèle de Snoek aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co

Le but de ce paragraphe est d'appliquer le modèle de Snoek aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co (voir chapitre 1, paragraphe 3.5). Nous avons pour cela repris les trois séries de formulations suivantes :

- $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{1-\varepsilon} \text{Co}_\varepsilon \text{Fe}_{1.96\pm\delta} \text{O}_{4\pm\gamma}$ (Ni / Zn = 0,43)
- $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{1-\varepsilon} \text{Co}_\varepsilon \text{Fe}_{1.96\pm\delta} \text{O}_{4\pm\gamma}$ (Ni / Zn = 1)
- $(\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20})_{1-\varepsilon} \text{Co}_\varepsilon \text{Fe}_{1.96\pm\delta} \text{O}_{4\pm\gamma}$ (Ni / Zn = 3)

Pour chaque série, nous regardons l'effet du dopage par le cobalt sur le calcul de la susceptibilité initiale statique telle que la défini Snoek :

$$\chi_{s \text{ Snoek}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{M_s}{H_a} \text{ avec } H_a = \frac{\omega_r}{\gamma} = \frac{f_r}{2,8} \text{ [Oe]}$$

Les résultats présentés sont issus de frittages à 935°C pendant 2 heures sous air.

<i>Ni / Zn = 0,43</i>					
<i>%mol Cobalt</i>	$\chi_{s \text{ mesurée}}$	$f_r \text{ (MHz)}$	$M_s \text{ (T)}$	$\chi_{s \text{ snoek}}$	$\chi_{s \text{ mesurée}} / \chi_{s \text{ snoek}}$
<i>0</i>	829	5,30	0,44	1550	53,5 %
<i>0,007</i>	549	9,50	0,44	865	63,5 %
<i>0,014</i>	422	12,3	0,44	668	63,2 %
<i>0,021</i>	346	16,0	0,44	513	67,4 %
<i>0,028</i>	276	20,1	0,44	409	67,5 %
<i>0,035</i>	232	24,3	0,44	337	68,8 %

<i>Ni / Zn = 1</i>					
<i>%mol Cobalt</i>	$\chi_{s \text{ mesurée}}$	$f_r \text{ (MHz)}$	$M_s \text{ (T)}$	$\chi_{s \text{ snoek}}$	$\chi_{s \text{ mesurée}} / \chi_{s \text{ snoek}}$
<i>0</i>	271	22,0	0,53	450	60,3 %
<i>0,007</i>	183	36,5	0,53	271	67,5 %
<i>0,014</i>	158	45,9	0,53	216	73,3 %
<i>0,021</i>	142	51,4	0,53	192	73,8 %
<i>0,028</i>	131	55,6	0,53	178	73,6 %
<i>0,035</i>	117	62,0	0,53	160	73,3 %

<i>Ni / Zn = 3</i>					
<i>%mol Cobalt</i>	$\chi_{s \text{ mesurée}}$	$f_r \text{ (MHz)}$	$M_s \text{ (T)}$	$\chi_{s \text{ snoek}}$	$\chi_{s \text{ mesurée}} / \chi_{s \text{ snoek}}$
<i>0</i>	61	97,40	0,485	93	65,6 %
<i>0,014</i>	63	104,6	0,485	87	72,8 %
<i>0,021</i>	65	104,6	0,485	87	75,1 %
<i>0,028</i>	57	117,2	0,485	77	73,8 %
<i>0,035</i>	37	177,2	0,485	51	72,4 %

Tableau 20 : Calcul de la susceptibilité initiale statique par la méthode de Snoek.

Le calcul de la susceptibilité initiale statique par la méthode de Snoek ne permet pas de décrire parfaitement le comportement des ferrites Ni-Zn-Cu et Ni-Zn-Cu-Co. La valeur de la susceptibilité calculée est en effet toujours supérieure à celle mesurée.

Deux familles différentes peuvent néanmoins être distinguées. Tout d'abord les ferrites Ni-Zn-Cu, pour lesquels la différence entre la mesure et la théorie est très marquée. Ce résultat confirme les observations du paragraphe précédent, les mécanismes d'aimantation par déplacements des parois semblant mieux convenir pour décrire la perméabilité de ces ferrites. On constate cependant que plus l'anisotropie augmente (augmentation de la concentration en

nickel), plus l'écart entre la théorie et la mesure diminue. Il semble donc que l'augmentation de l'anisotropie favorise les mécanismes rotationnels.

Les ferrites Ni-Zn-Cu-Co s'accordent un peu mieux avec le modèle de Snoek. En effet, au-delà d'une certaine concentration en cobalt, le rapport $\chi_s \text{ mesurée} / \chi_s \text{ snoek}$ tend vers une valeur fixe. Cela est particulièrement vrai pour les ferrites à plus forte anisotropie magnéto-cristalline (Ni = 0,40 et 0,60 mol) pour lesquels ce rapport se stabilise autour de 74 ~ 75 %.

L'expression de Snoek en tant que telle ne convient donc pas. La différence semble venir du coefficient 2/3 qui prend en compte une répartition équiprobable de l'aimantation suivant les trois directions de l'espace. Afin de s'en assurer, nous avons posé l'hypothèse que ce coefficient était peut être différent de 2/3. L'expression devient alors :

$$\chi_s = v \cdot \frac{M_s}{H_a}$$

Avec v le coefficient de proportionnalité calculé pour ces ferrites.

Ce coefficient a donc été calculé pour les différentes compositions présentées ci-dessus :

	Ni / Zn = 0,43		Ni / Zn = 1		Ni / Zn = 3
%mol Cobalt	v		v		v
0	0,36		0,40		0,44
0,007	0,42		0,45		-
0,014	0,42		0,49		0,49
0,021	0,45		0,49		0,50
0,028	0,45		0,49		0,49
0,035	0,46		0,49		0,48

Tableau 21 : Calcul du coefficient de proportionnalité pour les ferrites Ni-Zn-Cu et Ni-Zn-Cu-Co.

L'anisotropie induite par le cobalt modifie les mécanismes d'aimantation en faisant tendre v vers 0,5. Cette règle s'applique bien aux matériaux riches en nickel. Dans ce cas, une concentration en cobalt supérieure à 0,014 mol semble nécessaire pour obtenir ce coefficient $v = 0,5$. La susceptibilité initiale statique des ferrites Ni-Zn-Cu-Co peut alors être décrite par

une relation du type $\chi_s = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_s}{H_a}$.

Dans la formule de Snoek, le coefficient 2/3 provient de la répartition équiprobable de l'aimantation dans l'espace (1/3 sur chacun des trois axes, avec une contribution nulle selon la direction du champ). Si l'on considère maintenant que ce coefficient n'est plus 2/3 mais 1/2, cela semble montrer que l'aimantation est pour moitié alignée dans la direction du champ de mesure. La somme des deux composantes transverses est quant à elle de 1/2. Ceci tend à corroborer le modèle du tore de Globus [Glo3] dans lequel il explique que les moments ont tendance à suivre les lignes de champ.

5.3. Modélisation de la perméabilité initiale complexe des ferrites Ni-Zn-Cu-Co

Pour tenter de décrire l'évolution de la perméabilité initiale en fonction de la fréquence, nous avons choisi de nous appuyer sur les travaux de Deschamps [Des] (voir chapitre 1, paragraphe 3.5). Le modèle utilisé prend en compte la rotation de l'aimantation autour du champ d'anisotropie H_a du ferrite.

L'évolution de la susceptibilité en fonction de la fréquence est donnée par les expressions suivantes :

$$\chi' = \chi_s \cdot \frac{(1 + \alpha^2)^2 - x^2(1 - \alpha^2)}{(1 + \alpha^2 - x^2)^2 + 4\alpha^2 \cdot x^2} \quad (1)$$

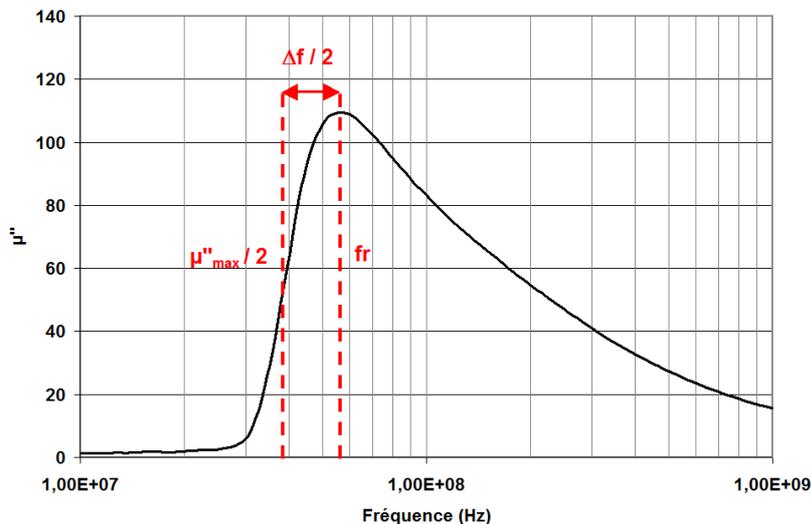
$$\chi'' = \chi_s \cdot \frac{\alpha \cdot x \cdot (1 + \alpha^2 + x^2)}{(1 + \alpha^2 - x^2)^2 + 4\alpha^2 \cdot x^2} \quad (2)$$

Où $x = \frac{\omega}{\omega_r}$ avec $\omega_r = \gamma \cdot H_a$

α le facteur d'amortissement.

χ_s la susceptibilité initiale statique.

Il est possible de remonter au facteur d'amortissement en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de résonance des pertes. On approxime pour cela le pic à une gaussienne, ce pic étant dissymétrique à haute fréquence à cause de l'effet Polder-Smit (résonances des moments dans le champ dipolaire) :



$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f_r}$$

Figure 89 : Calcul du facteur d'amortissement à partir du spectre de $\mu''(f)$.

Il est possible de calculer l'expression de Deschamps pour nos matériaux. Prenons comme exemple le ferrite $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ qui présente un spectre très résonant à température ambiante. On obtient alors les valeurs suivantes :

$$\chi_s = 130$$

$$\alpha = 0,32$$

$$H_a = \omega_r / \gamma = 55,6 / 2,8 = 19,8 \text{ Oe}$$

La variation de la susceptibilité en fonction de la fréquence selon Deschamps devient donc :

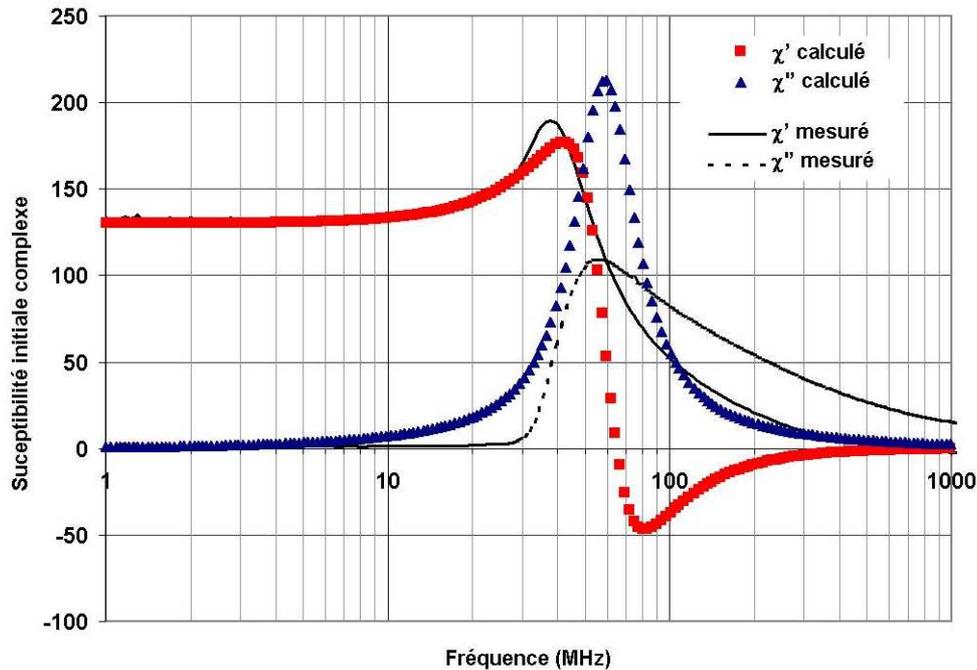


Figure 90 : Comparaison de la susceptibilité initiale complexe mesurée et calculée à partir des formules de Deschamps pour un ferrite $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$

Ces formules sont définies pour avoir des spectres résonants autour du champ d'anisotropie H_a . On a donc pour ce ferrite une résonance unique autour de 55,6 MHz. L'amplitude de cette résonance est beaucoup trop forte, il n'est donc pas possible de décrire l'évolution de la perméabilité par une simple application de cette formule. En réalité, il semble qu'il se produise plusieurs résonances pour des champs d'anisotropie allant de H_a à $M_s + H_a$. Deux phénomènes peuvent se succéder et ainsi expliquer la dissymétrie de la résonance mesurée (voir Figure 91).

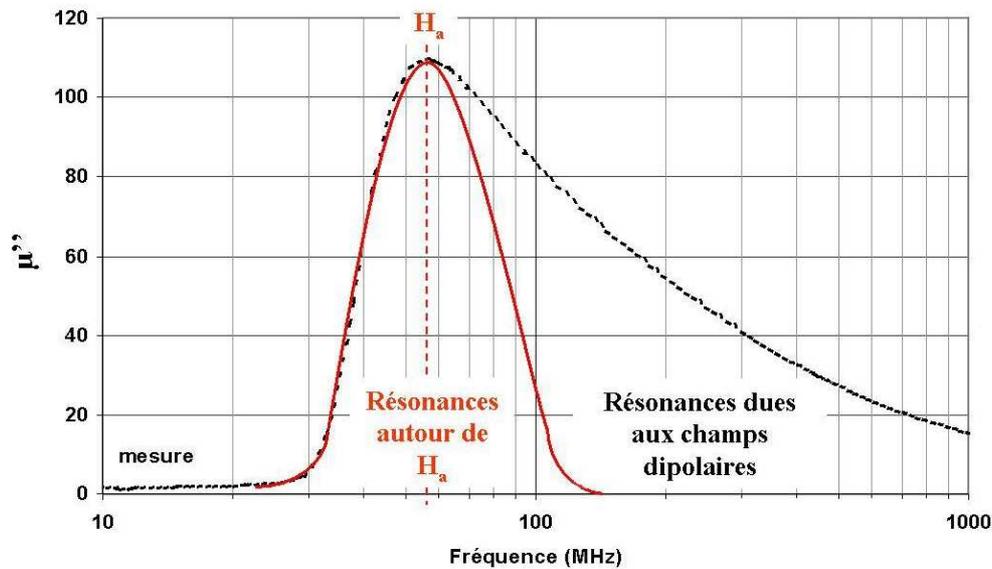


Figure 91 : Décomposition du pic de résonance de μ'' .

On peut émettre l'hypothèse que la première partie de la courbe provient des résonances consécutives à la rotation des moments dans le champ d'anisotropie H_a . Les ferrites mesurés ici sont des matériaux polycristallins. Leur microstructure est composée de grains ayant des formes et des tailles différentes. On peut donc penser que tous les moments du ferrite ne vont pas résonner à la même fréquence. Cette résonance ne serait pas unique autour d'une fréquence mais pourrait être une succession de plusieurs résonances ayant lieu entre de $H_a - \delta H$ et $H_a + \delta H$, provenant des différents grains. Elles pourraient alors se décomposer suivant un schéma proche de celui présenté Figure 92. Chaque pic représente une population de grain, l'amplitude du pic étant proportionnelle à la fraction volumique que cette population représente (qui peut alors être reliée à une certaine fraction d'aimantation). Cette hypothèse nécessite d'avoir des pics extrêmement étroits, c'est à dire avec des coefficients d'amortissement très faibles. Ce raisonnement va donc dans le sens de résonances gyromagnétiques au sein d'un milieu de faible anisotropie.

La seconde partie de la courbe de résonance peut être expliquée par l'augmentation des champs démagnétisants due aux champs dipolaires. En effet, à haute fréquence, le couplage entre domaines voisins crée des champs démagnétisants supplémentaires qui vont mener à une dissymétrie de l'ellipsoïde de rotation des moments. Ceci se traduit par des pertes supplémentaires et donc à un élargissement des résonances [Gel]. Ce phénomène est également connu sous le nom d'effet Polder-Smit [Pol].

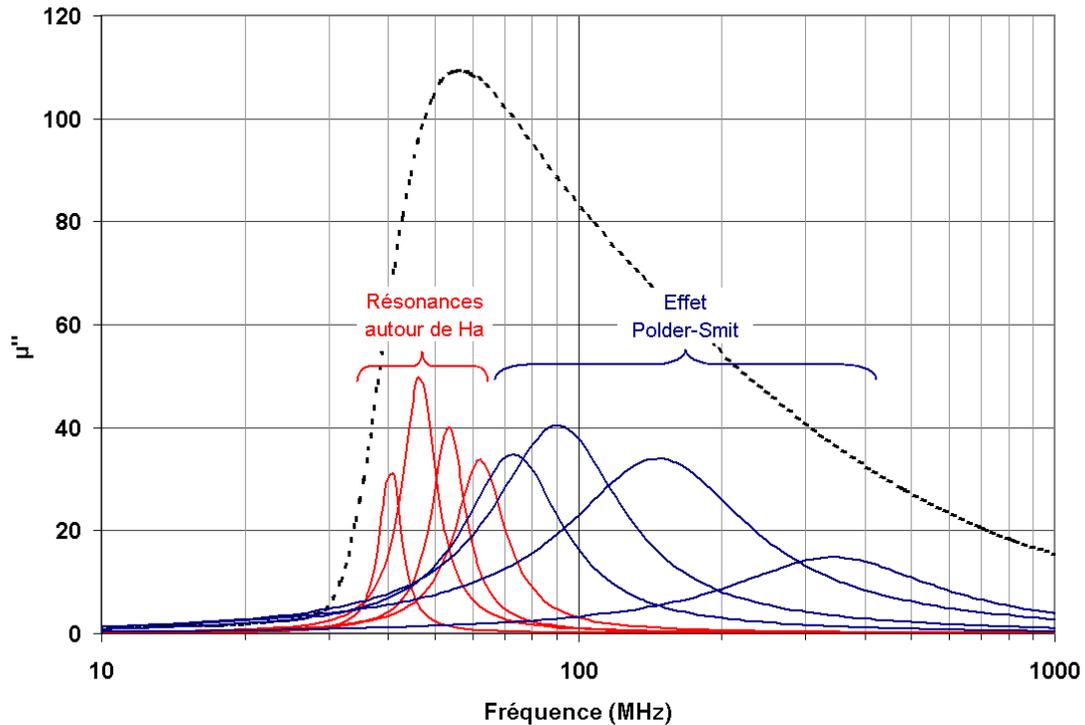


Figure 92 : Contribution des différentes résonances.

5.4. Conclusion sur l'évolution de la perméabilité initiale complexe

L'évolution des spectres $\mu(f)$ des ferrites Ni-Zn-Cu-Co est une conséquence de l'anisotropie induite qui modifie l'amortissement du matériau. Les ions cobalt diminuent le facteur d'amortissement, ce qui entraîne un comportement caractéristique très résonant des spectres $\mu(f)$. La description de la perméabilité est complexe car plusieurs hypothèses peuvent être prises en compte. Le modèle présenté ici est une description schématique des phénomènes physiques entrant en jeu et mérite d'être encore travaillé. Néanmoins, les ferrites Ni-Zn-Cu-Co semblent être de bons candidats pour l'élaboration d'une théorie relative à la perméabilité rotationnelle. En effet, dans la grande majorité des cas, il est impossible de séparer les mécanismes relatifs aux déplacements de parois et à la rotation de l'aimantation.

REFERENCES

- [Age] **J. Ageron**, Thèse de l'INPG, *Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés*, 1999
- [Byu1] **T. Y. Byun, S. C. Byeon, K. S. Hong**, *Factors affecting initial permeability of Co-substituted Ni-Zn-Cu ferrites*, IEEE Transactions on Magnetics vol35, 1999
- [Byu2] **T. Y. Byun, S. C. Byeon, K. S. Hong, C. K. Kim**, *Origin of broadening in Co-substituted NiZnCu Ferrites*, Journal of Applied Physics, vol 87 n°9, 2000
- [Des] **A. Deschamps**, *Mécanisme de la perméabilité initiale des ferrites*, Annales des télécommunications, n°1-2, 1968
- [Dor] **W. Döring**, Z. Naturforsch. 3a, 374, 1948
- [Dug] **S. Duguey**, Thèse de l'université de Bordeaux, *Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés*, 2007
- [Gel] **P. Gelin**, *Propagation des ondes radioélectriques dans les ferrites polycristallins*, technique de l'ingénieur E1 161, 2007
- [Glo] **A. Globus et P. Duplex**, *Effective anisotropy in polycrystalline materials. Separation of components*, Journal of Applied Physics, Vol 39 n°2, 727-729, 1968
- [Glo2] **A. Globus**, Thèse, Paris, 1963
- [Glo3] **A. Globus**, *Universal hysteresis loop for soft ferrimagnetic polycrystals*, Physica 68-88B, p 943-944, 1977
- [Jos] **G. K. Joshi, A. Y. Khot and S. R. Sawant**, *Magnetisation, curie temperature and Y-K angle studies of Cu-substituted and non substituted Ni-Zn mixed ferrites*, Solid State Communications, vol 65 n°12, 1593-1595, 1988
- [Lau] **J. G. M. De Lau**, Philips research supplement, 1975
- [Leb] **R. Lebourgeois, A. Lefur, C. Rohar**, *Ferrites à faibles pertes entre 1 MHz et 100 MHz et procédé de fabrication*, Brevet européen n° 0800183A1, 1997
- [Leb1] **R. Lebourgeois, J. Ageron, H. Vincent et J-P. Ganne**, *low losses NiZnCu ferrites*, 8th international conference on ferrites, Kyoto and Tokyo Japan, 2000
- [Oka] **T. Okamura, Y. Kojima**, *Ferromagnetic resonance in copper ferrite*, Physical review, vol86, n°6, 1952
- [Pol] **D. Polder et J. Smit**, *Resonance Phenomena in ferrites*, Rev. Mod. Phys., vol. 25(1), pp. 89-90, January 1953.

[Rez] **E. Rezlescu, L. Sachelarie, P. D. Popa, and N. Rezlescu**, *Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical and Magnetic Properties of Ni–Zn–Me Ferrites*, IEEE transactions on magnetics, vol 36 n°6, 2000

[Sch] **F. J. Schnettler, F. R. Monfort**, J. of applied physics 29, 447-478, 1958

[She] **H. Shenker**, *Magnetic anisotropy of cobalt ferrite and nickel cobalt ferrite*, Physical review, vol 107 n°5, 1957

[Shu] **W. B. Shu, C. J. Chen, C. D. Wu, W. C. Chang**, Proceedings of the 6th international conference on ferrites, 1229-1232, 1992

[Smi] **Smit et Wijn**, les ferrites, Bibliothèque technique Philips, Dunod, Paris, 1961

[Ste] **Snelling, E. C.**, *Soft Ferrites, Properties and Applications*, 2nd edition, London, U.K., 1988

[Su1] **Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, Zhiyong Zhong, Yulan Jing**, *Analysis of low-temperature-fired NiCuZn ferrites for power applications*, Materials Science and Engineering B, 2009

[Su2] **Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, Yu Shi**, *Effects of microstructure on permeability and power loss characteristics of the NiZn ferrites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, 483–485, 2007

[Zaa] **P. J. Van der Zaag, A. Noordermeer et P. J. Van Der Vack**, *Sintered transformer or inductor cores of NiZn ferrite material*, US patent n°5871662, 1997

CHAPITRE 3

COFRITTAGE DES FERRITES Ni-Zn-Cu-Co

1. ETUDE DE LA DIMINUTION DE LA TEMPERATURE DE FRITTAGE PAR AJOUT DE Bi_2O_3

Sommaire :

1.1. Ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer TPC.....	146
1.1.1. Densification	146
1.1.2. Perméabilité initiale statique	148
1.1.3. Pertes totales.....	149
1.2. Ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics	151
1.2.1 Compositions étudiées.....	151
1.2.2. Masses volumiques et pertes totales.....	152
1.2.3. Pertes totales en fonction de la température.....	154
1.3. Conclusion sur l'ajout de Bi_2O_3	155

Cette partie est consacrée à l'étude du cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu avec l'argent et des matériaux diélectriques. Cette technologie impose plusieurs contraintes, la première de toutes étant d'avoir des matériaux présentant des températures de densification semblables. Les matériaux utilisés en technologie multicouche (diélectriques commerciaux et encres de sérigraphie) sont conçus pour fritter à des températures comprises entre 850 et 900°C. Le premier objectif est donc d'amener le ferrite Ni-Zn-Cu à densifier vers ces températures.

Les résultats des paragraphes précédents ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'avoir les masses volumiques les plus élevées possibles pour avoir les pertes en puissance les plus faibles. Des masses volumiques de l'ordre de $5,10 \text{ g/cm}^3$ sont ainsi suffisantes. Avec le procédé de synthèse utilisé, des frittages à 935°C sont nécessaires pour atteindre de telles densifications. Il nous faut donc diminuer la température de frittage d'une trentaine de degrés pour pouvoir cofritter le ferrite avec d'autres matériaux compatibles de la technologie LTCC.

Une des techniques les plus efficaces pour y parvenir est d'ajouter un ou plusieurs oxydes à basse température de fusion. Le flux créé lors du frittage permet de faciliter les déplacements de matières et donc de diminuer la température de densification. Le choix du fondant doit alors se faire en fonction de sa température de fusion et de sa compatibilité chimique avec le ferrite. La fusion doit se produire pendant la densification du ferrite afin d'accélérer les mécanismes de frittage. La compatibilité chimique est quant à elle plus difficile à prévoir, il faut analyser les propriétés physiques et magnétiques du ferrite obtenu pour détecter le niveau de pollution induit par l'oxyde fondant.

Différents oxydes ont été testés lors d'études antérieures [Dug]. Les résultats ont montré que les oxydes boriques B_2O_3 ($T_f = 170^\circ\text{C}$) et HBO_3 ($T_f = 450^\circ\text{C}$) possédaient des températures de fusion trop basses pour être efficaces. L'oxyde de vanadium ($T_f = 690^\circ\text{C}$) a permis d'améliorer grandement la densification mais ne s'est pas révélé compatible avec le cofrittage avec l'argent. L'oxyde de bismuth ($T_f = 825^\circ\text{C}$) a quant à lui semblé être un excellent compromis entre une bonne densification et une faible pollution. C'est pour cette

raison que nous nous sommes intéressés dans ce paragraphe à l'influence de l'ajout de Bi_2O_3 sur les propriétés des ferrites Ni-Zn-Cu.

1.1. Ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer TPC

1.1.1. Densification

Les ajouts de Bi_2O_3 ont été réalisés sur des poudres de ferrite de formule $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ réalisées à partir de l'oxyde de fer TPC (voir chapitre influence de l'oxyde de fer). Ces poudres ont été chamottées à 800°C pendant 2 heures sous air puis rebroyées par attrition pendant 30 minutes par lots de 150g. Leurs surfaces spécifiques sont de l'ordre de $3\text{ m}^2/\text{g}$. Les ajouts d'oxyde de bismuth ont ensuite été réalisés par mélange à sec sur la poudre de ferrite rebroyée. Cette technique de mélange présente l'avantage d'être rapide et de permettre une répartition plus homogène du fondant au sein de la poudre de ferrite.

Des tores ont ensuite été réalisés par pressage axial. Les masses volumiques obtenues après frittage à 880°C et 900°C pendant 2 heures sous air sont présentées Figure 93 :

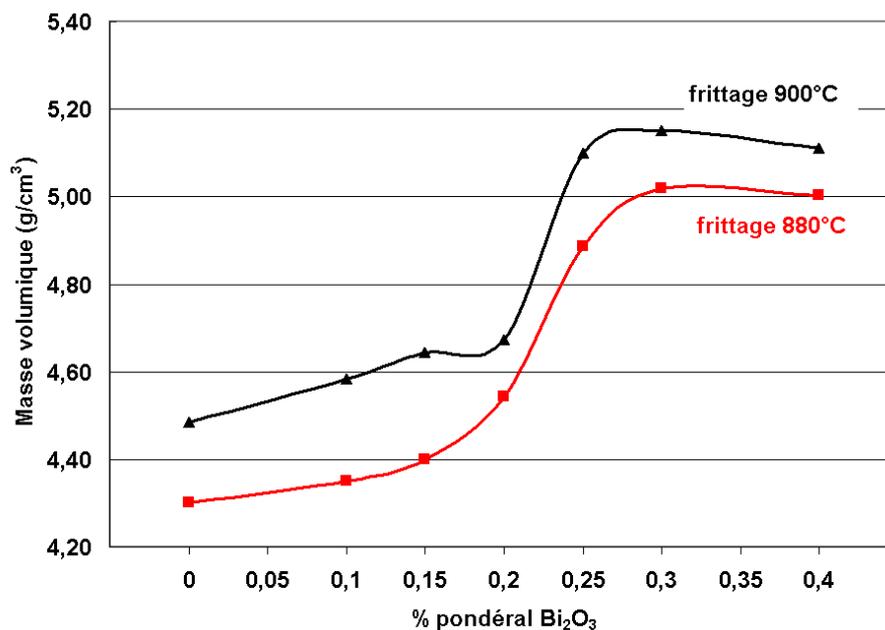


Figure 93 : Densification après frittage à 880°C et 900°C en fonction du taux de Bi_2O_3 ajouté.

Le ferrite Ni-Zn-Cu seul n'est pas assez réactif pour densifier à 900°C . Cette poudre possède une surface spécifique de $3\text{ m}^2/\text{g}$, les masses volumiques ne sont alors que de $4,3\text{ g}/\text{cm}^3$ à 880°C et $4,5\text{ g}/\text{cm}^3$ à 900°C . L'action de l'oxyde de bismuth est visible dès les faibles taux avec une légère augmentation de la masse volumique jusqu'à des taux de 0,15% en poids. L'action du fondant devient cependant réellement notable à partir de 0,2% pour les frittages à 900°C et 0,25% pour 880°C . Le maximum de densification est ensuite atteint pour des ajouts de 0,3% avec $5,15\text{ g}/\text{cm}^3$ après frittage à 900°C .

Ces ajouts de Bi_2O_3 semblent donc particulièrement efficaces pour améliorer la densification des ferrites Ni-Zn-Cu. Néanmoins, l'emploi de fondant peut modifier fortement la microstructure du matériau et donc ses propriétés magnétiques. Les études

microstructurales réalisées sur ces matériaux sont présentées Figure 94. Les faibles taux de Bi_2O_3 permettent de diminuer la porosité du ferrite tout en conservant une taille de grains homogène. Pour les matériaux denses ($>90\%$ de la masse volumique théorique) on retrouve une taille moyenne de grains proche de $1,5 \mu\text{m}$. Les microstructures sont donc très proches de celles du matériau fritté à 935°C sans fondant.

Pour le plus fort taux d'oxyde de bismuth ($0,4\%$), on remarque l'apparition de très gros grains présentant des diamètres supérieurs à quelques dizaines de microns. Ce phénomène est courant lors de l'emploi d'oxyde fondant, des résultats similaires ayant été obtenus par plusieurs études [Töp] [Jea]. Lors du frittage, les mécanismes de déplacement de matière vont d'abord diminuer la porosité puis faire grossir les grains. Ce phénomène de croissance cristalline peut être accéléré par une concentration trop importante en fondant. Il se produit alors localement des surcroissances cristallines. La présence de ces très gros cristaux a généralement un effet néfaste sur les propriétés magnétiques. Ces grains présentent en effet de nombreux défauts qui vont augmenter l'anisotropie du matériau et peuvent diminuer la perméabilité et augmenter les pertes en puissance.

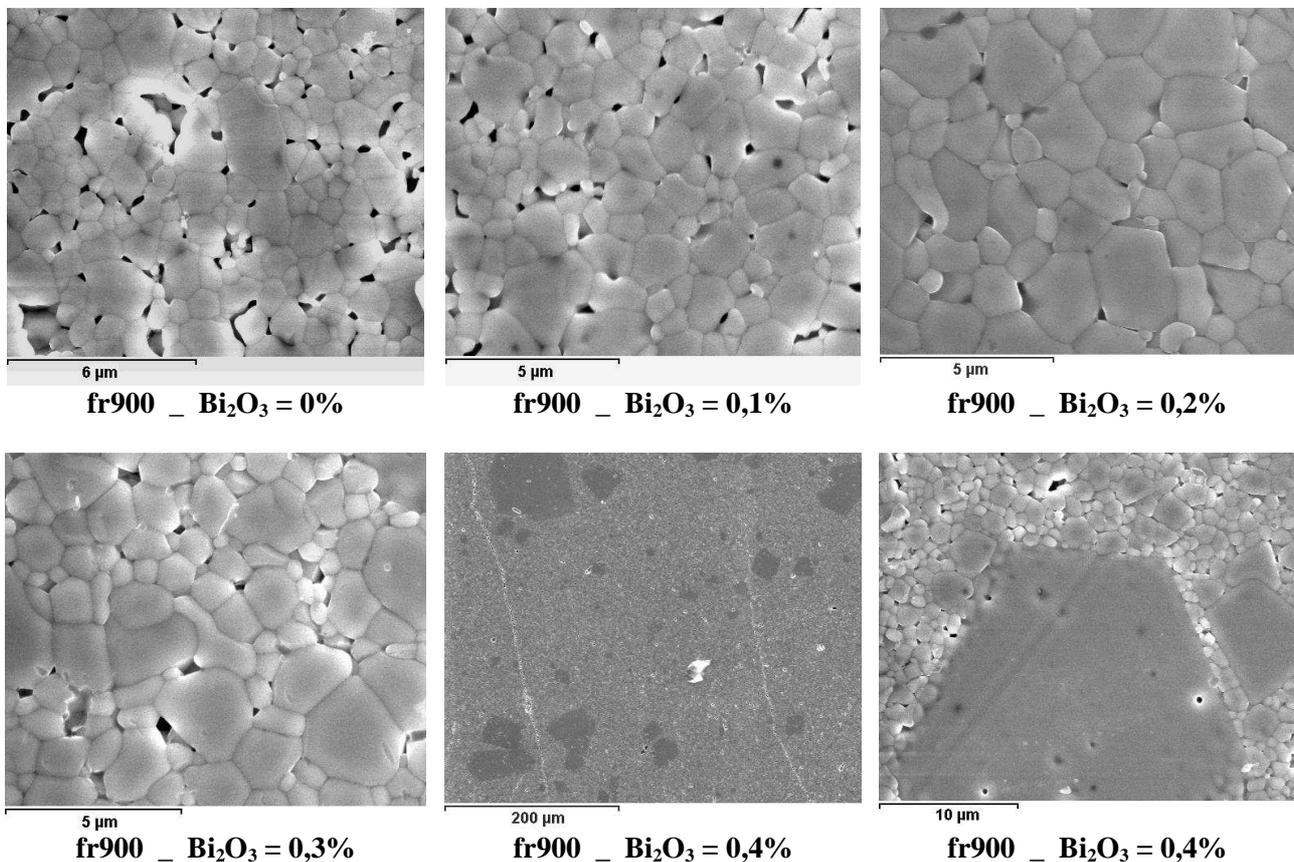


Figure 94 : Micrographies MEB des frittages à 900°C en fonction du pourcentage pondéral de Bi_2O_3 ajouté.

1.1.2. Perméabilité initiale statique

L'évolution de la perméabilité initiale statique des ferrites $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ en fonction du pourcentage pondéral de Bi_2O_3 est présentée ci-dessous :

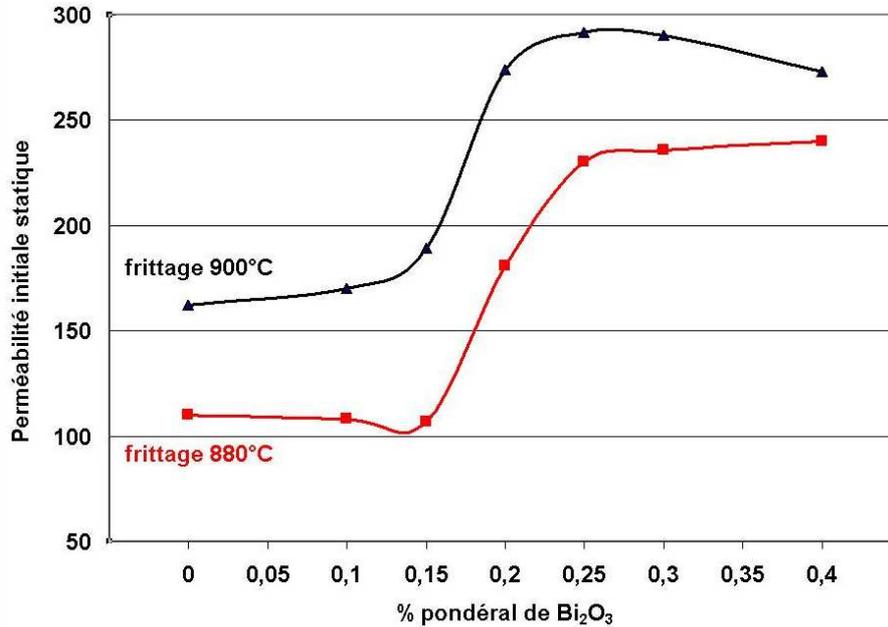


Figure 95 : Perméabilité initiale statique en fonction du pourcentage pondéral d'oxyde de bismuth pour des frittages à 880 et 900°C pendant 2 heures sous air.

L'évolution de la perméabilité peut une nouvelle fois être reliée à la densification. Le ferrite présentant la plus forte perméabilité est le matériau fritté à 900°C avec 0,25% d'ajout de Bi_2O_3 . Ce matériau ne présente pas la plus forte masse volumique mais a certainement le meilleur compromis entre une faible porosité et de faibles défauts cristallins.

Les ferrites contenant les plus forts taux de fondants (0,3 et 0,4%) frittés à 900°C ont une perméabilité légèrement plus faible que pour l'ajout de 0,25%. Ceci peut être dû à l'augmentation des défauts induits par la surcroissance cristalline. Les défauts présents dans les gros grains entravent les mouvements de l'aimantation et vont donc diminuer la perméabilité. Il faut également prendre en compte le fait que l'oxyde de bismuth puisse légèrement polluer le ferrite. Les fondants ne rentrent pas dans la structure spinelle mais vont migrer aux joints de grains. Ces substances non magnétiques agissent comme un entrefer réparti entre les grains ce qui va diminuer la perméabilité.

Ce phénomène ne se retrouve pas pour les frittages à 880°C, la perméabilité étant stable autour de 240 pour les trois plus forts taux d'oxyde de bismuth. La surcroissance cristalline est moins importante quand la température de frittage est plus faible.

Le ferrite Ni-Zn-Cu sans ajout de fondant présente une perméabilité initiale statique de 280 après frittage à 935°C (voir chapitre Influence de l'oxyde de fer). Grâce à un ajout de 0,25% de Bi_2O_3 , il est donc possible de retrouver des valeurs de masses volumiques et de perméabilités identiques. L'oxyde de bismuth ne semble pas avoir d'effets néfastes sur les

propriétés à bas niveau, il reste donc à étudier l'effet de l'ajout de Bi_2O_3 sur les pertes en puissance.

1.1.3. Pertes totales

Les propriétés en puissance sont très sensibles aux impuretés présentes dans le matériau. Les ajouts d'oxydes fondants peuvent donc fortement dégrader les pertes totales, soit en rentrant dans la structure cristalline, soit en migrant aux joints de grains. Les pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT de ces matériaux ont donc été mesurées et sont présentées Figure 96.

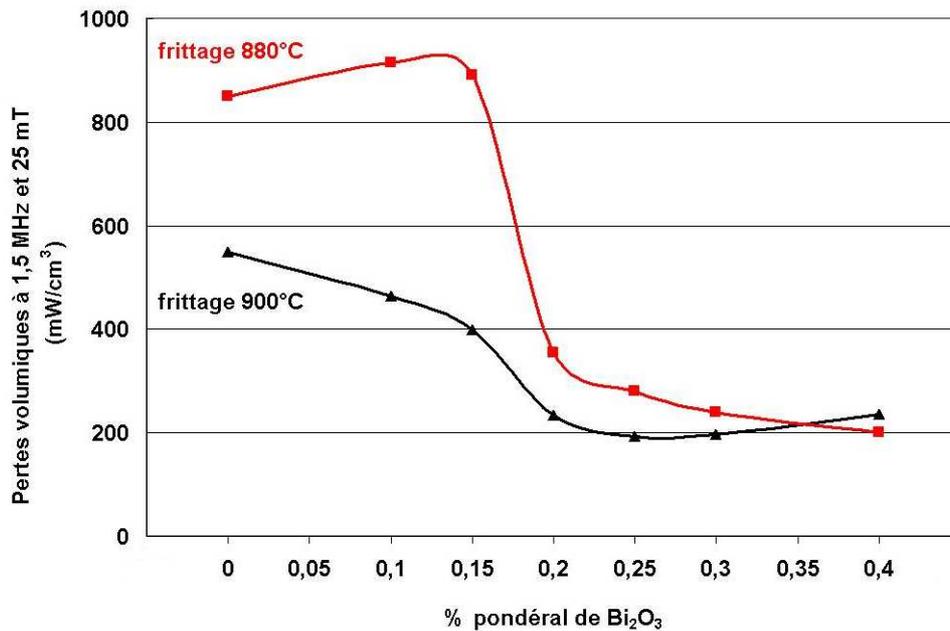


Figure 96 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT en fonction du pourcentage pondéral de Bi_2O_3 ajouté pour des frittages à 880 et 900°C pendant 2 heures sous air.

Les différentes ferrites n'ont pas tous les mêmes perméabilités. Par conséquent, l'énergie magnétisante est différente. Afin de pouvoir réellement comparer ces matériaux entre eux, il est nécessaire de définir un facteur de qualité prenant en compte ces variations.

Ce facteur sera proportionnel à $\frac{P_{\text{dissipée}}}{P_{\text{incidente}}}$

La puissance incidente est l'énergie magnétisante égale à $\frac{1}{2} \cdot \frac{B^2}{\mu_a}$.

On cherche donc un matériau ayant le moins de puissance dissipée à perméabilité constante. Nous définissons donc le facteur $\mu \times P_{\text{dissipée}}$, plus ce facteur sera faible, plus le ferrite sera performant. N'ayant pas les valeurs exactes de μ_a , nous décidons d'effectuer le calcul avec μ_s . Les résultats sont présentés ci-dessous :

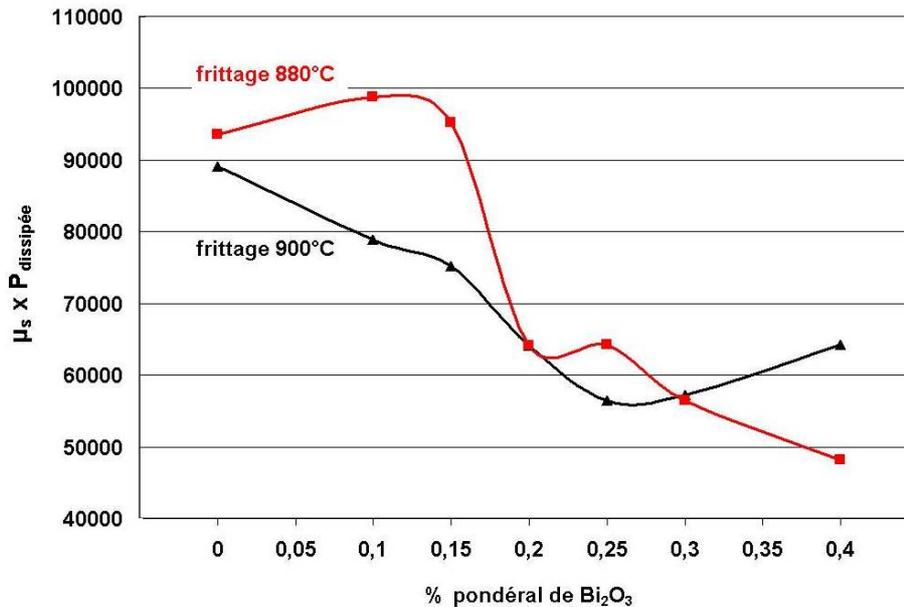


Figure 97 : Evolution du facteur $\mu_s \times P_{\text{dissipée}}$ en fonction du pourcentage pondéral en Bi_2O_3 .

Pour les frittages à 900°C , les pertes totales diminuent jusqu'à un taux d'oxyde de bismuth de 0,25% avant de remonter pour les plus forts ajouts. Au-dessous de 0,25%, la diminution des pertes est la conséquence de la diminution de la porosité. Nous avons montré lors des paragraphes précédents que le ferrite avec 0,25% de Bi_2O_3 fritté à 900°C présentait la microstructure la plus homogène (faible porosité et taille des grains homogène). Il n'est donc pas surprenant que ce matériau présente les meilleures propriétés en puissance. Le facteur de qualité passe également par un minimum pour 0,25 % de Bi_2O_3 . Au-dessus de ce taux, les pertes totales augmentent à cause de la dégradation de la microstructure. Les très gros grains commencent à apparaître et les très gros domaines contenus dans ces grains se révèlent néfastes pour la tenue en puissance.

Pour les frittages à 880°C , les pertes totales diminuent jusqu'aux plus forts ajouts de fondant. On constate toutefois une diminution rapide des pertes autour de 0,2% de Bi_2O_3 , c'est-à-dire quand la densification s'accélère. Une température de frittage de 880°C semble prévenir l'apparition de surcroissance cristalline (tout du moins pour des ajouts jusqu'à 0,4% de Bi_2O_3) on ne remarque donc pas de remontée des pertes totales comme lors des frittages à 900°C . Le facteur de mérite devient même meilleur que pour les ferrites frittés à 900°C . Le fait que les pertes totales diminuent constamment pour le frittage à 880°C semble prouver que l'oxyde de bismuth n'a pas d'influence chimique négative sur le ferrite. Il agit seulement sur la modification de la microstructure. Il n'est pas aisé de savoir précisément où va l'oxyde de bismuth lorsqu'il fond. Etant donné que les propriétés magnétiques du ferrite ne sont pas modifiées, nous pouvons tout de même penser que les ions Bi^{3+} ne rentrent pas dans la structure cristalline. Le plus probable est qu'ils migrent aux joints de grains pendant le frittage. Les joints de grains jouent un rôle sur les propriétés magnétiques en agissant comme des entrefers entre les différents domaines magnétiques. L'oxyde de bismuth, s'il se place aux joints de grains, viendra augmenter les effets démagnétisants. Il faut néanmoins préciser que ces ajouts représentent des taux molaires en ions bismuth particulièrement faibles. Ainsi, un ajout de 0,25% en poids de Bi_2O_3 ne correspond qu'à 0,004 mole d'ions bismuth.

Les plus faibles pertes totales obtenues sont de l'ordre de 200 mW/cm^3 , pour des ajouts de 0,25% de Bi_2O_3 et après frittage à 900°C . Ces valeurs sont semblables à celles obtenues sur

le ferrite seul fritté à 935°C. Les masses volumiques et les perméabilités de ces deux ferrites étant également similaires, il semble donc que la pollution due à l'oxyde de bismuth soit très limitée.

1.2. Ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics

1.2.1 Compositions étudiées

Des ajouts d'oxyde de bismuth ont ensuite été réalisés avec des poudres de ferrites préparées à partir de l'oxyde de fer de Temex Ceramics. L'emploi de ce nouvel oxyde de fer avait permis d'améliorer sensiblement la densification du ferrite grâce à une granulométrie de départ plus fine. De plus, grâce à des températures de chamottages mieux adaptées et des quantités de poudres rebroyées plus faibles (lots rebroyés par attrition de 50g contre 150g précédemment), les surfaces spécifiques obtenues étaient alors supérieures à 6 m²/g. Ces poudres présentent de bonnes densifications vers 900 – 915°C, les ajouts de fondant devraient donc permettre de densifier le ferrite en deçà de 900°C.

Des ajouts de 0,25 et 0,4% en poids de Bi₂O₃ ont été réalisés sur deux ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics. Ces ferrites contiennent 0,10 mole de cuivre et ont été chamottés à 800°C pendant 2 heures sous air puis rebroyés par attrition pendant 30 minutes (lots de 50g, S_{spécifique} = 6,55 g/cm³).

Les propriétés des ferrites sans oxyde fondant sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

Frittage 935°C / 2h	Masse volumique	μ_s	Pertes totales (1,5 MHz et 25 mT)
Ferrite 1 (Ni _{0,34} Zn _{0,56} Cu _{0,10}) _{0,986} Co _{0,014} Fe _{1,96±δ} O _{4±γ}	5,19 g/cm ³	280	175 mW/cm ³
Ferrite 2 (Ni _{0,34} Zn _{0,56} Cu _{0,10}) _{0,979} Co _{0,021} Fe _{1,96±δ} O _{4±γ}	5,18 g/cm ³	220	170 mW/cm ³
Frittage 900°C / 2h	Masse volumique	μ_s	Pertes totales (1,5 MHz et 25 mT)
Ferrite 1 (Ni _{0,34} Zn _{0,56} Cu _{0,10}) _{0,986} Co _{0,014} Fe _{1,96±δ} O _{4±γ}	4,95 g/cm ³	155	430 mW/cm ³
Ferrite 2 (Ni _{0,34} Zn _{0,56} Cu _{0,10}) _{0,979} Co _{0,021} Fe _{1,96±δ} O _{4±γ}	4,93 g/cm ³	115	440 mW/cm ³

Tableau 22 : Rappel des propriétés des ferrites sans oxyde fondant (matériaux synthétisés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics).

Ces matériaux présentent des masses volumiques correctes après frittages à 900°C ($\rho > 92\%$ de la masse volumique théorique), ces valeurs sont cependant insuffisantes pour avoir des pertes en puissance très faibles. Les pertes totales se révèlent 2,5 fois plus élevées que pour les frittages à 935°C . Nous avons donc décidé d'ajouter 0,25% de Bi_2O_3 au ferrite 1 et 0,4% de Bi_2O_3 au ferrite 2 afin d'étudier la possibilité de développer un ferrite conservant de très faibles pertes totales même pour des frittages en-dessous de 900°C .

1.2.2. Masses volumiques et pertes totales

Les deux compositions ont été frittées à des températures comprises entre 860 et 900°C pendant 2 heures sous air. Les masses volumiques ainsi que les perméabilités initiales statiques obtenues sont présentées Figure 98. La Figure 99 présente les pertes totales mesurées à 1,5 MHz et 25 mT.

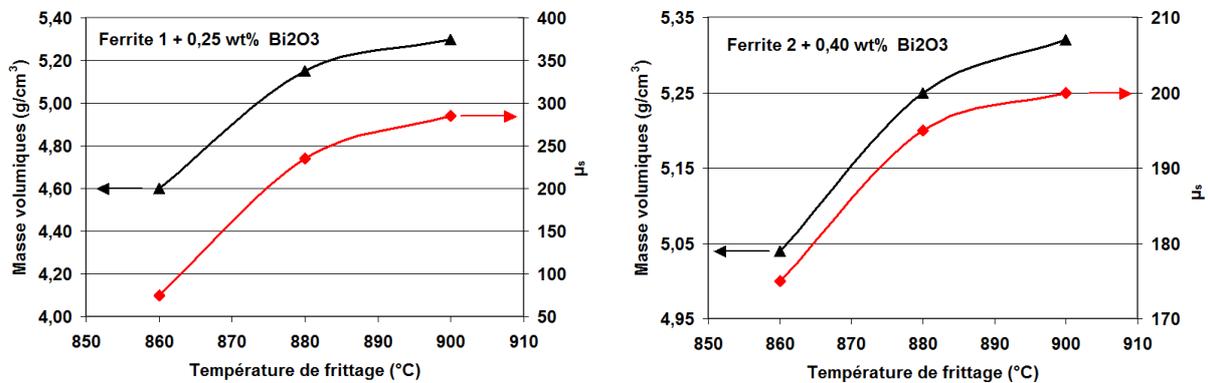
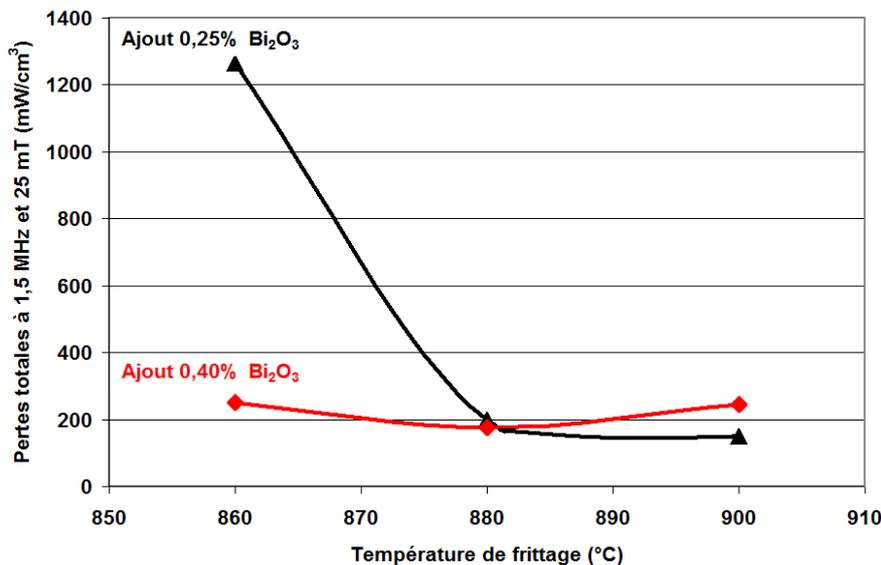


Figure 98 : Masses volumiques et perméabilité initiale statique des ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics avec ajouts de Bi_2O_3 .



(b)

Figure 99 : Pertes totales des ferrites préparés à partir de l'oxyde de fer Temex Ceramics avec ajouts de Bi_2O_3 .

Les ajouts de 0,25% d'oxyde de bismuth permettent une bonne densification du ferrite 1 à partir de 880°C. Les pertes totales résultantes sont satisfaisantes puisqu'elles se révèlent inférieures à 200 mW/cm³.

Les ajouts de 0,4% de Bi_2O_3 mènent à des masses volumiques de 5,05 g/cm³ pour des frittages dès 860°C (soit plus de 94% de la masse volumique théorique). Cela permet d'obtenir un ferrite présentant des pertes totales de 250 mW/cm³. Les pertes de cette composition varient peu en fonction de la température de frittage, elles passent par un minimum à 880°C mais demeurent toujours inférieures à 300 mW/cm³.

Le facteur de qualité $\mu_s \times P_{\text{dissipée}}$ a été calculé pour ces matériaux, les résultats sont présentés ci-dessous :

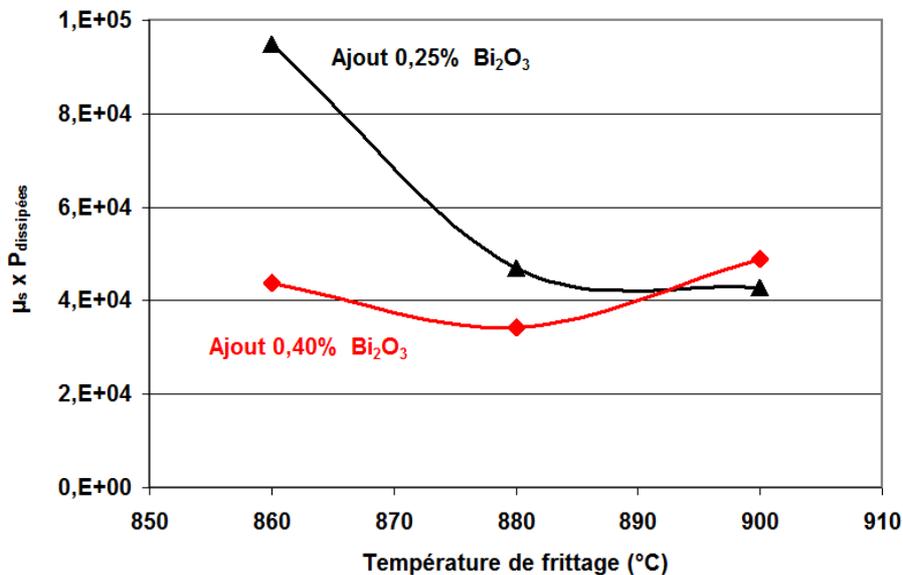


Figure 100 : Evolution du facteur $\mu_s \times P_{\text{dissipée}}$ en fonction de la température de frittage.

La combinaison de plus forts taux de Bi_2O_3 et d'une température de frittage plus basse permet d'obtenir les meilleurs facteurs de qualité. Les ajouts de 0,4% de Bi_2O_3 ne dégradent donc pas les propriétés magnétiques du ferrite, du moins, tant que la température de frittage n'est pas trop élevée. Ces mesures résument bien l'effet de l'oxyde de bismuth qui nécessite d'adapter la température de frittage au taux de fondant présent.

Les microstructures de cette composition sont présentées Figure 101. Le ferrite 2 avec ajout de 0,4% de Bi_2O_3 fritté à 860°C présente peu de porosité et une taille de grains très faible (700 nm en moyenne). Après frittage à 880°C, la porosité inter-granulaire a quasiment disparue. La taille moyenne de grains est également faible puisqu'elle se situe au alentour de 850 nm.

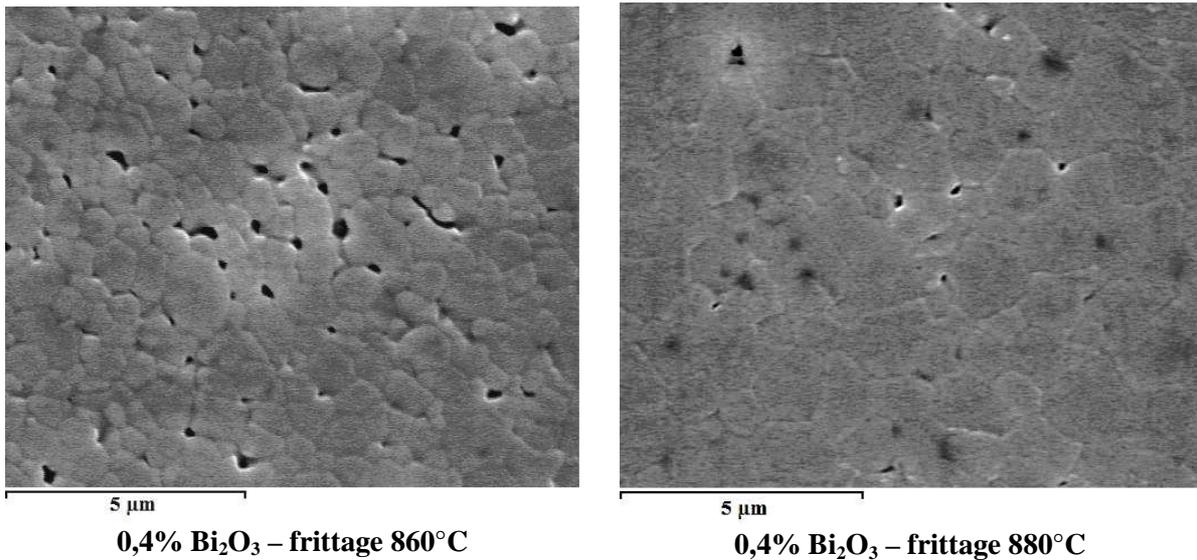


Figure 101 : Micrographies MEB du ferrite $(\text{Ni}_{0,34}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,10})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma} + 0,4\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ frittés à 860 et 880°C pendant 2 heures sous air.

1.2.3. Pertes totales en fonction de la température

Le but de cette thèse est de développer un ferrite cofrittage à basse température et possédant de faibles pertes en puissance à haute température. Nous avons donc étudié l'influence des ajouts d'oxyde de bismuth sur l'évolution des pertes totales en fonction de la température.

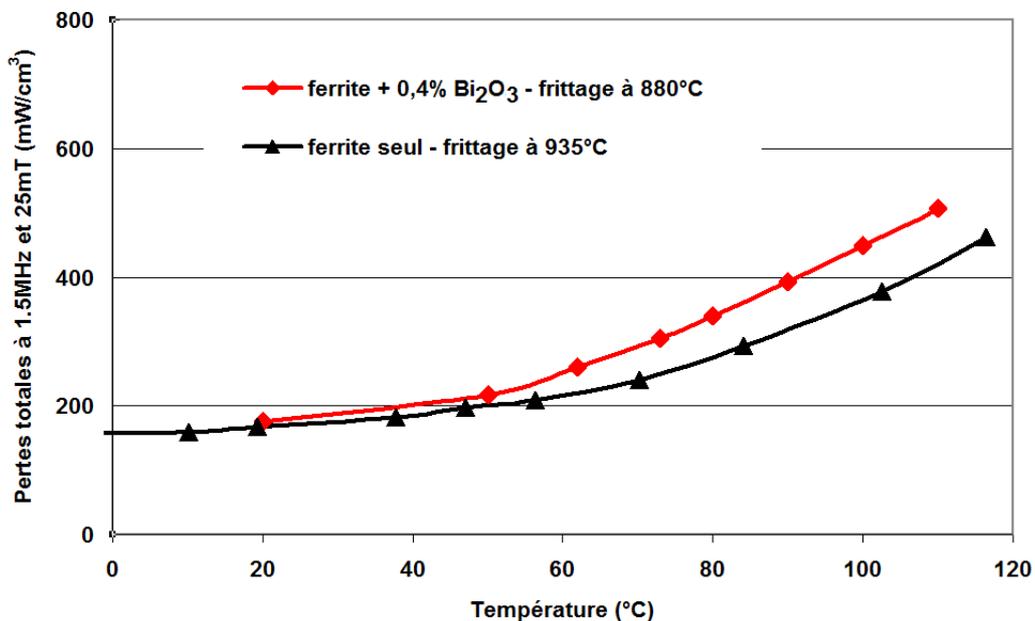


Figure 102 : Pertes totales à 1,5MHz et 25 mT en fonction de la température. Comparaison entre le ferrite 2 seul fritté à 935°C et le ferrite 2 + 0,4% de Bi_2O_3 fritté à 880°C.

Les pertes totales à température ambiante de ces deux compositions sont comparables. Lorsque la température s'élève, le ferrite avec fondant présente des pertes plus élevées que le

ferrite seul. Cette augmentation est néanmoins modérée, la différence à 80°C n'étant que de 50 mW/cm^3 .

L'abaissement de la température de frittage peut avoir une influence sur la répartition cationique. Cela peut modifier légèrement l'anisotropie magnéto-cristalline et donc les propriétés magnétiques. Cette augmentation des pertes peut également être due à un problème d'homogénéité du ferrite. Les études microstructurales semblent montrer des microstructures homogènes. Cependant il ne faut pas exclure la présence possible de surcroissance cristalline comme nous l'avons déjà constaté précédemment pour les forts ajouts de fondant.

D'autres oxydes fondants ont été testés lors de cette thèse. Les ajouts de MoO_3 ($T_f = 800^\circ\text{C}$) et Li_2CO_3 ($T_f = 725^\circ\text{C}$) ne se sont pas révélés concluants. Ces oxydes entraînent une dégradation des propriétés magnétiques (notamment les pertes en puissance) dès de très faibles ajouts ($<0,2\%$ en poids).

1.3. Conclusion sur l'ajout de Bi_2O_3

Cette étude de l'influence du taux d'oxyde de bismuth sur la densification a conduit à des résultats particulièrement positifs. L'emploi de cet oxyde fondant, combiné à une poudre fine de ferrite a permis de diminuer grandement la température de frittage. Nous sommes ainsi parvenus à développer un ferrite dense après frittage à 860°C ce qui constitue une diminution de la température de frittage de plus de 50°C par rapport au ferrite seul. Le plus important est que ce matériau fritté à basse température conserve des propriétés comparables au ferrite massif notamment en terme de tenue en puissance. De faibles pertes totales sont alors obtenues aussi bien à l'ambiante qu'à haute température. Ce résultat est très prometteur en vue de l'utilisation de ce matériau en technologie multicouche, une des limites des ferrites cofrittées actuellement disponibles étant leurs pertes en puissance relativement élevées.

Partant de cette étude, nous avons décidé de réaliser des bandes coulées de ce matériau ferrite afin de pouvoir procéder à des essais de cofrittage avec d'autres matériaux (argent et diélectriques).

2. ETUDE DU COFRITTAGE DES FERRITES Ni-Zn-Cu

Sommaire :

2.1. Cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu avec l'argent.....	157
2.1.1. Réalisation de pastilles cofrittées	157
2.1.2. Mesures diélectriques des pièces cofrittées.....	158
2.1.3. Mesures magnétiques des pièces cofrittées.....	158
2.1.4. Analyses physico-chimiques des ferrites Ni-Zn-Cu cofrittés avec l'argent..	160
2.2. Réalisation des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu	163
2.2.1. Principe du coulage en bande.....	163
2.2.1.1. Réalisation de la barbotine (suspension de poudre)	163
2.2.1.2. Réalisation de bandes coulées	163
2.2.2. Elaboration des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu.....	165
2.2.3. Caractérisations des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu	166
2.2.3.1. Densification	166
2.2.3.2. Propriétés magnétiques.....	167
2.3. Cofrittage des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu avec des bandes coulées de diélectriques	168
2.3.1. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / DuPont 951	169
2.3.1.1. Caractéristiques du matériau DuPont 951	169
2.3.1.2. Cofrittage dans les conditions standards	169
2.3.1.3. Optimisation des conditions de laminage.....	170
2.3.2. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / ESL 41110.....	172
2.3.2.1. Caractéristiques du matériau ESL 41110	172
2.3.2.2. Réalisation de cofrittages ferrite / ESL 41110	172
2.3.2.3. Caractérisations diélectriques et magnétiques des cofrittages ferrite / ESL 41110.....	174
2.3.2.4. Caractérisations chimiques des cofrittages ferrite / ESL 41110.....	175
2.3.3. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / ANT.....	178
2.3.3.1. Caractéristiques du matériau ANT	178
2.3.3.2. Réalisation de cofrittages ferrite / ANT	179
2.3.3.3. Caractérisations magnétiques des cofrittages ferrite / ANT.....	179
2.4. Conclusion sur le cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu	181

La technologie multicouche, utilisée pour la fabrication des composants MLCC (Multilayer Ceramics Components), est envisagée ici pour cofritter ensemble des matériaux de différentes natures (magnétiques, diélectriques mais également pistes conductrices). Les matériaux doivent au préalable être mis sous forme de fines bandes de céramiques crues appelées bandes coulées. Les pistes conductrices sont quant à elles réalisées par sérigraphie d'une encre à travers des masques. Les encres conductrices utilisées pour cette technologie sont à base d'argent et sont conçues pour densifier entre 850 à 900°C, ce qui justifie les études préliminaires réalisées sur la diminution de la température de frittage des ferrites Ni-Zn-Cu.

Cette partie s'intéresse au cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu avec l'argent et les matériaux diélectriques. Dans un premier temps, nous étudierons le cofrittage ferrite – argent sur des pièces massives. Nous synthétiserons ensuite des bandes coulées de ferrite que nous cofritterons tout d'abord avec de l'argent, puis avec des bandes coulées de diélectriques commerciales et d'un diélectrique développé au laboratoire.

2.1. Cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu avec l'argent

La première étape consiste à s'assurer que le ferrite développé est bien compatible avec l'argent. Le ferrite Ni-Zn-Cu seul peut se cofritter sans difficulté avec l'argent, cependant, les ajouts de fondants peuvent avoir des conséquences néfastes sur le cofrittage. Ainsi lors de sa thèse Sonia Duguey [Dug] a montré que les ajouts de V_2O_5 permettaient de diminuer fortement la température de frittage des ferrites Ni-Zn-Cu. Malheureusement le cofrittage de ce ferrite avec l'argent fut impossible, l'oxyde de vanadium réagissant fortement avec l'argent faisant alors disparaître la métallisation. Il faut donc vérifier la compatibilité des ajouts de Bi_2O_3 avec l'argent.

2.1.1. Réalisation de pastilles cofrittées

Les premiers tests de cofrittages ont été réalisés sur des pastilles de ferrite de formule $(Ni_{0.24}Zn_{0.56}Cu_{0.20})_{0.979}Co_{0.021}Fe_{1.96\pm\delta}O_{4\pm\gamma}$ contenant 0,25% en poids de Bi_2O_3 . L'encre d'argent utilisé est une encre commercialisée par DuPont [Dup] (référence 6160, densification à 850°C pendant 15 minutes, voir Annexe B).

Des pastilles ont été réalisées par pressage axial (pression = 1,5 T/cm², dimensions après pressage : h = 3,5 mm, Φ = 12 mm). L'encre d'argent est appliquée par sérigraphie, permettant ainsi une répartition homogène de la couche de métallisation. L'épaisseur d'argent avant frittage est d'environ 30 à 40 μm . Les pièces sont ensuite frittées à 900 et 935°C pendant 2 heures sous air.

Les photographies suivantes montrent les pièces obtenues après frittages :



Figure 103 : Photographies des cofrittages ferrite - argent réalisés à 900 et 935°C pendant 2 heures sous air.

Après cofrittage à 900°C, la couche de métallisation reste parfaitement solidaire du ferrite. Aucun délaminage n'est à déplorer, ces premières observations macroscopiques montrent que les deux matériaux sont compatibles. Le cofrittage à 935°C montre que cette température est trop élevée pour l'encre d'argent qui commence à disparaître en diffusant dans le ferrite. La composition de ces encres n'est pas donnée précisément, toutefois, nous

savons qu'elles sont constituées d'une part importante de phase vitreuse qui permet de densifier l'argent vers 850°C.

L'encre utilisée pour cette étude est commercialisée pour être utilisée à 850°C, cependant une certaine marge de manœuvre est permise puisqu'elle semble pouvoir être frittée jusqu'à 900°C. Cela indique toutefois qu'une encre optimisée pour une utilisation à 900°C devrait être encore plus compatible.

Des mesures diélectriques ont ensuite été réalisées sur les pièces cofrittées afin de déceler une éventuelle pollution du ferrite par l'argent.

2.1.2. Mesures diélectriques des pièces cofrittées

Les mesures des propriétés diélectriques des ferrites seuls et cofrittés sont présentées ci-dessous :

	ϵ' (1 MHz)	$\tan\delta$ (1 MHz)
Ferrite seul 900°C	15	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Cofrittage Ferrite – Argent 900°C	15,1	$2,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau 23 : Propriétés diélectriques des ferrites seuls et cofrittés avec l'argent à 900°C / 2 heures sous air.

La permittivité diélectrique du matériau cofritté est identique à celle du ferrite seul. Les pertes diélectriques sont légèrement plus élevées mais restent tout de même très faibles. En cofrittant un ferrite isolant avec une encre conductrice, on peut craindre une diffusion de l'argent dans le matériau ce qui aurait pour conséquence de dégrader la résistivité du ferrite. A la vue de ces mesures, il semble que la diffusion soit quasiment inexistante puisque le ferrite conserve de bonnes propriétés diélectriques même après cofrittage à 900°C avec l'argent.

2.1.3. Mesures magnétiques des pièces cofrittées

Les propriétés magnétiques sont plus sensibles aux phénomènes de pollutions extérieures. Le fait de cofritter ensemble deux matériaux entraîne invariablement l'existence d'une zone d'interdiffusion. Dans notre cas, il peut s'agir d'une pollution du ferrite par la phase vitreuse de l'encre d'argent. Afin d'évaluer la profondeur de ferrite éventuellement pollué, nous avons choisi d'étudier les propriétés magnétiques de tores cofrittés présentant des hauteurs différentes.

Deux séries d'échantillons ont été réalisés. Des tores classiques mis en forme par pressage axial et des tores cofrittés, c'est-à-dire dont les deux faces supérieures et inférieures ont été métallisées avant cofrittage à 900°C pendant 2 heures sous air. Pour chaque série, des hauteurs de 2, 3, 4 et 6 mm ont été testées.



Figure 104 : Echantillons utilisés pour les mesures magnétiques.

Les tores cofrittés ont ensuite été démetallisés à l'aide d'un papier de verre fin afin que la couche d'argent ne vienne pas fausser les mesures électriques. Les mesures de masses volumiques et de perméabilités initiales statiques sont présentées Figure 105 :

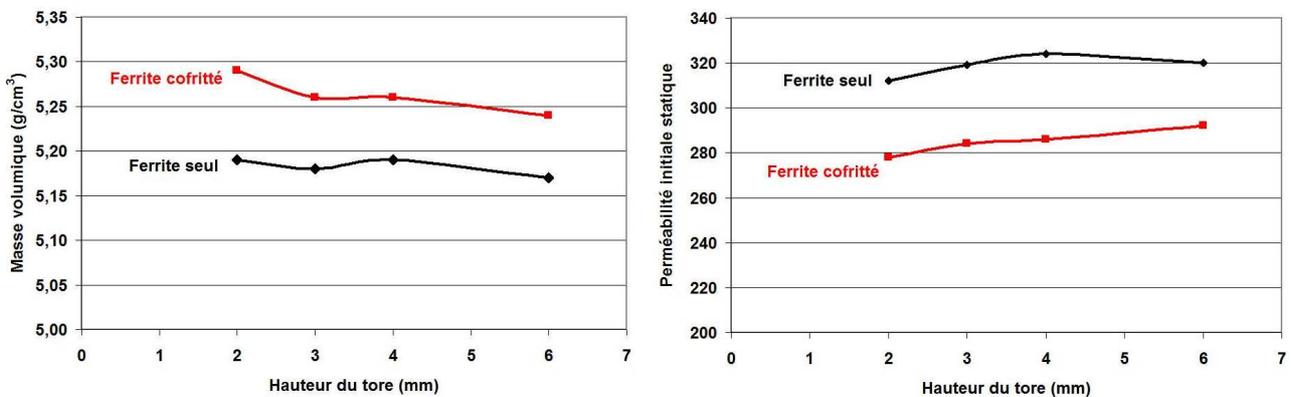


Figure 105 : Masses volumiques et perméabilités des tores de ferrites seuls et des tores cofrittés avec l'argent.

La masse volumique des tores diminue légèrement lorsque la hauteur augmente. Ceci est une conséquence directe de la mise en forme. L'inconvénient du pressage axial est que le champ de contrainte n'est pas uniforme sur toute la pièce. Ainsi, les deux surfaces en contact avec les pistons vont percevoir des pressions légèrement plus élevées que le cœur du tore. Il est alors logique de constater que les tores de plus faibles hauteurs densifient un peu mieux.

La masse volumique des tores cofrittés est supérieure à celle du matériau seul. Cette différence est un peu plus marquée sur les faibles hauteurs et se stabilise lorsque la hauteur des tores augmente. Les pièces possédant toutes des masses volumiques en cru semblables, une telle différence ne peut être due qu'à l'encre d'argent et notamment à la phase vitreuse présente dans cette encre. Lors du cofrittage, cette phase vitreuse peut agir de la même manière que l'oxyde fondant en accélérant les mécanismes de frittage. Les mesures de perméabilités révèlent que les tores de ferrite seul possèdent des perméabilités plus élevées que les tores cofrittés. Ce résultat est une nouvelle indication sur les phénomènes de diffusion entre le ferrite et l'encre de sérigraphie. Les valeurs de perméabilités des tores cofrittés sont toutefois satisfaisantes puisque cette pollution ne représente qu'une baisse d'environ 10% de μ_s . L'idée de départ était de réaliser plusieurs hauteurs de tore afin d'évaluer la profondeur de pollution. On constate néanmoins que le pourcentage de perméabilité manquant est quasiment

constant quelle que soit la hauteur, il est donc difficile de le relier à une hauteur de ferrite polluée. Les mesures de pertes totales réalisées sur ces matériaux sont présentées Figure 106 :

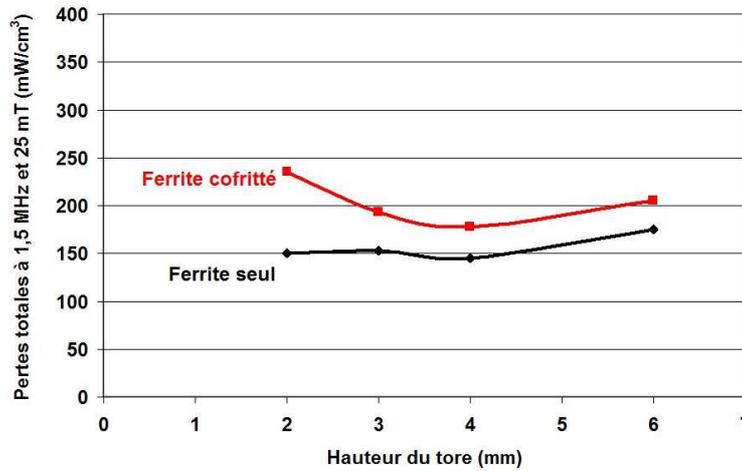


Figure 106 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT des tores de ferrite seul et des tores cofrittés avec l'argent

Ces mesures confirment les observations faites sur la perméabilité. Les matériaux cofrittés présentent des pertes totales légèrement plus élevées que le ferrite seul. La différence est plus marquée pour les faibles hauteurs et se stabilise autour de 20 à 30 mW/cm³ pour les tores les plus grands.

Il semble donc que le cofrittage à 900°C avec cette encre d'argent mène à une légère dégradation du matériau magnétique (il faut cependant modérer ce propos en rappelant que les ferrites cofrittés ont des perméabilités plus faibles ce qui engendrera des énergies magnétisantes plus élevées). Afin d'étudier la nature de cette pollution, nous avons procédé à des analyses microstructurales et physico-chimiques des cofrittages ferrite - argent.

2.1.4. Analyses physico-chimiques des ferrites Ni-Zn-Cu cofrittés avec l'argent

Des observations par microscopie optique ont été réalisées sur une coupe transverse d'un cofrittage ferrite - argent à 900°C :

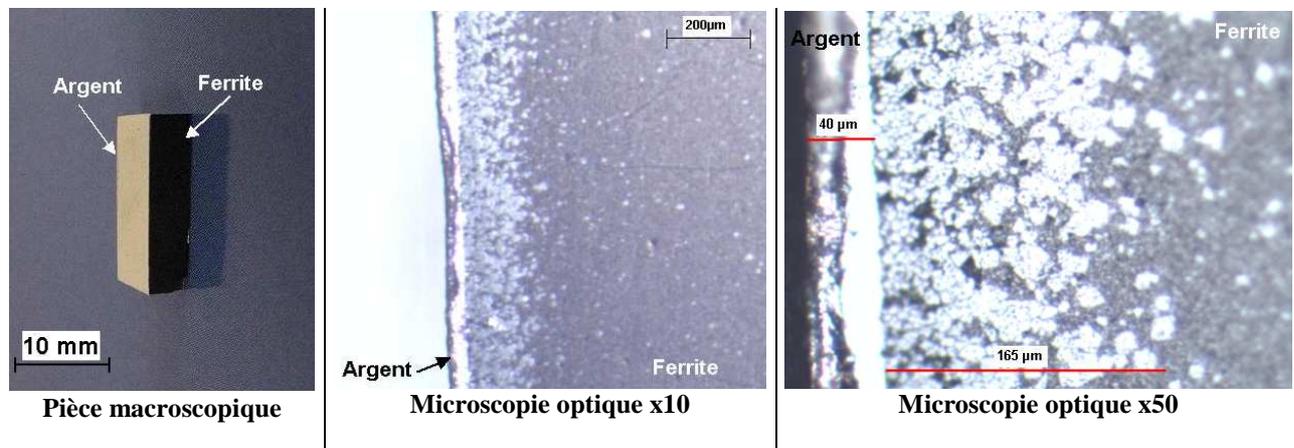


Figure 107 : Photographie et micrographies optiques des cofrittages ferrite - argent réalisés à 900°C.

L'observation macroscopique de la pièce semble montrer un cofrittage parfait entre les deux matériaux ; on n'y constate en effet aucun délaminage et aucune fissure. L'observation microscopique révèle cependant que le cofrittage avec l'argent n'est pas sans conséquence sur la microstructure du ferrite. Le matériau magnétique présente une surcroissance cristalline au niveau de l'interface ferrite – argent (ces gros grains apparaissent sous la forme de tâches brillantes en microscopie électronique). La phase vitreuse contenue dans l'encre de sérigraphie semble diffuser vers le ferrite en jouant le rôle de fondant. On se retrouve dans une situation proche de celle observée pour les forts ajouts de Bi_2O_3 (voir chapitre précédent). Ces gros grains présentent plus de défauts cristallins, ce qui explique la diminution de la perméabilité et l'augmentation des pertes totales constatées lors des mesures magnétiques effectuées sur ces matériaux. La profondeur de ferrite impactée par la diffusion de la phase vitreuse est comprise entre 150 et 200 μm . Ce phénomène peut se révéler problématique en technologie multicouche où les bandes coulées de ferrite peuvent faire 100 μm d'épaisseur.

Suite à ces observations, nous avons décidé d'étudier cette diffusion d'un point de vue chimique. Pour cela nous avons procédé à des analyses EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry). Cette technique, couplée au microscope électronique à balayage permet, grâce à l'analyse de l'énergie des photons émis lors de la désexcitation du matériau, d'évaluer les espèces chimiques présentes ainsi que leurs concentrations.

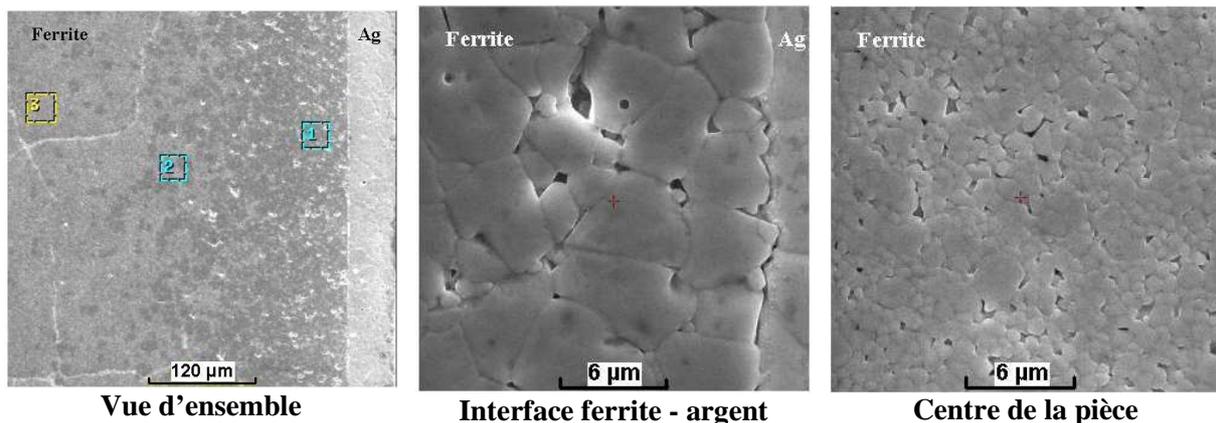


Figure 108 : Micrographies MEB des cofrittages ferrite - argent utilisées pour les analyses EDS.

La micrographie de gauche présente les trois points de mesures réalisés. Le point numéro 1 se situe près de l'argent, dans une zone où la surcroissance cristalline est importante. Le point 2 se trouve à la limite entre les deux types de microstructures. Enfin, le point 3 se situe loin de l'argent où le matériau retrouve une microstructure plus classique constituée de grains homogènes d'environ 1,5 μm .

Le spectre EDS obtenu au point 1 ainsi que les concentrations molaires aux 3 points étudiés sont respectivement présentés Figure 109 et Figure 110 :

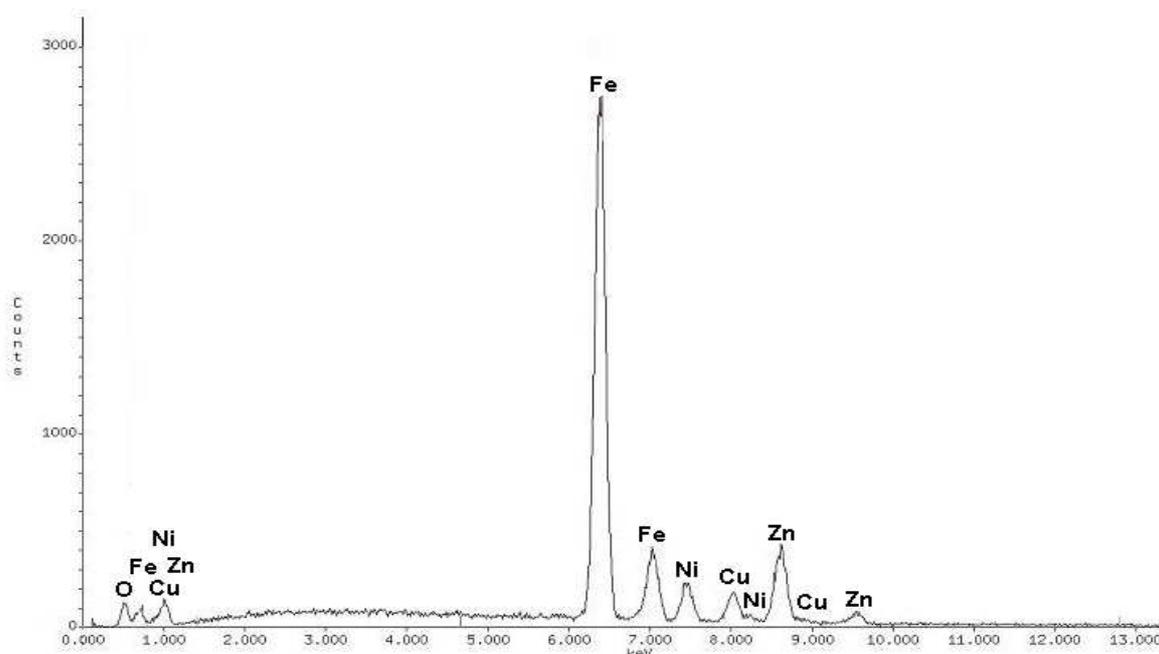


Figure 109 : Spectre EDS obtenu au point 1 (près de la métallisation).

	%Ni (+/- 6%)	%Zn (+/- 3%)	%Cu (+/- 7%)	%Fe (+/- 3%)	%Co (+/- 20%)
Zone 1	0,21	0,53	0,19	2,04	0,025
Zone 2	0,21	0,52	0,21	2,03	0,024
Zone 3	0,23	0,52	0,19	2,03	0,026
Composition nominale du ferrite	0,23	0,55	0,20	1,96	0,021

Figure 110 : Concentrations molaires déterminées par EDS aux différents points de mesures

Aucune trace d'argent ou d'éléments chimiques pouvant appartenir à la phase vitreuse de l'encre de sérigraphie n'ont été détectés dans le ferrite. Même la zone d'analyse numéro 1 située à quelques microns seulement de la métallisation ne révèle que la présence des éléments fer, nickel, zinc, cuivre et oxygène (le pic principal de l'argent se situant au alentour de 3 keV). Bien qu'il soit présent en faible quantité, le cobalt a pu être détecté. Les analyses n'ont par contre révélées aucune présence d'oxyde de bismuth. Les quantités ajoutées (0,25% en poids soit 0,002% molaire) sont certainement trop faibles pour être observées avec cette technique.

L'analyse EDS permet également de caractériser quantitativement les éléments présents. Cette technique n'est toutefois pas la mieux adaptée pour ce genre de caractérisations. Les incertitudes de mesures pouvant se révéler assez élevées, notamment pour les éléments présents en faible quantité. Les analyses quantitatives réalisées sur les trois zones montrent que la composition du ferrite reste la même quelle que soit sa distance par rapport à la métallisation. Ces mesures permettent également de voir que le matériau obtenu est très proche de la composition nominale (le ferrite préparé possédant la formule $(\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,56}\text{Cu}_{0,20})_{0,979}\text{Co}_{0,021}\text{Fe}_{1,96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$).

Ces analyses prouvent donc que la pollution du ferrite par l'encre d'argent reste très limitée. La légère dégradation des propriétés magnétiques semble essentiellement due à la surcroissance cristalline qui intervient près des métallisations. Afin de prévenir ce phénomène, il serait préférable d'effectuer le cofrittage à une température inférieure à 900°C.

2.2. Réalisation des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu

Nous avons vu qu'il était possible de cofritter un ferrites Ni-Zn-Cu avec une encre d'argent commerciale. Nous avons donc décidé de réaliser des bandes coulées de ferrites afin d'étudier le cofrittage par la technologie multicouche.

2.2.1. Principe du coulage en bande

Cette technique de mise en forme issue de l'industrie de la plasturgie fut transposée aux matériaux céramiques par Howatt [How] en 1947. Elle a pour but la réalisation de fines bandes de matériaux crus d'épaisseurs comprises entre 25 µm et 1 mm. Ce procédé se déroule en deux étapes ; il faut tout d'abord réaliser la suspension de poudre avant de procéder au coulage en bande.

2.2.1.1. Réalisation de la barbotine (suspension de poudre)

La suspension de poudre est composée de la poudre ferrimagnétique, de solvant organique, de défloculant et de plastifiant. Plusieurs études ont été menées afin de mettre en évidence les paramètres importants permettant d'optimiser la tenue mécanique des bandes coulées. Ainsi, un brevet déposé par Morell & Al [Mor] préconise l'utilisation de poudres présentant des surfaces spécifiques comprises entre 3 et 5 m²/g. Les taux de charge (rapport de la masse de poudre sur la masse totale de la suspension) sont généralement compris entre 60 et 80%.

La réalisation de la suspension se déroule en deux étapes. La première étape consiste à mélanger la poudre avec un solvant et un défloculant. Ce mélange a lieu dans une jarre en téflon avec des galets en zircone. Cette étape a pour but de désagglomérer la poudre et d'enrober chaque grain de solvant. Le mélange dure 6 heures. Lors de la seconde étape, le plastifiant et le liant sont ajoutés à la barbotine. Cette étape se déroule également en jarre et va durer 18 heures. Elle a pour objectif d'enrober la poudre afin d'assurer la cohésion mécanique des grains après le coulage, notamment lorsque le solvant s'est évaporé.

L'optimisation de la formulation de la suspension dépend essentiellement de la surface spécifique de la poudre ainsi que des produits organiques utilisés. Ce travail a été réalisé au laboratoire au cours d'études antérieures. La suspension réalisée lors de cette thèse reprend la formulation optimisée par Duguey lors de son travail de thèse sur le cofrittage [Dug].

2.2.1.2. Réalisation de bandes coulées

Cette étape est réalisée à l'aide d'un banc de coulage dont le schéma de principe est présenté Figure 111 :

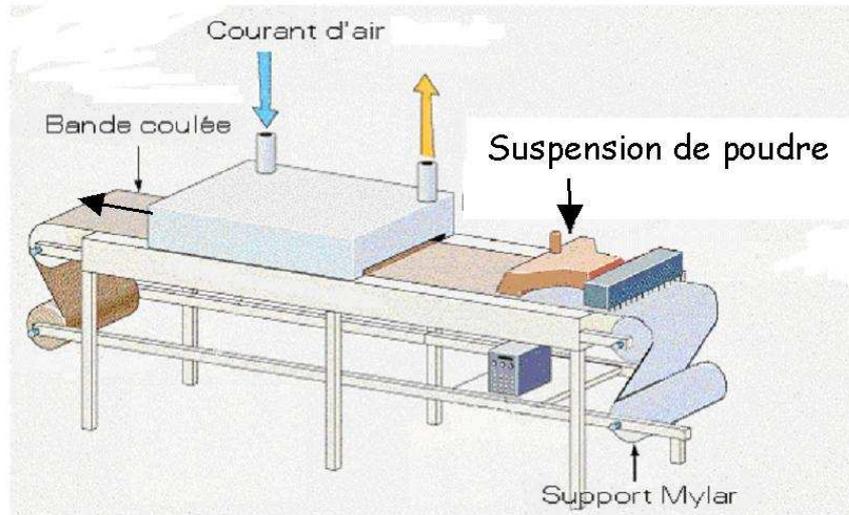


Figure 111 : Schéma du banc de coulage.

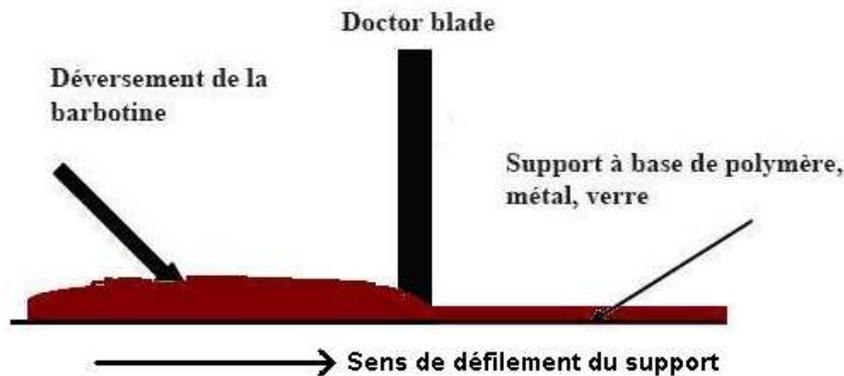


Figure 112 : Schéma de principe du coulage en bande au niveau du couteau.

La suspension de poudre doit être filtrée avant d'être coulée. Le filtrage permet de retirer de la suspension d'éventuels agglomérats qui n'auraient pas été dispersés par le défloculant lors des deux étapes de mélange préliminaire. La présence de ces agglomérats pourrait créer des défauts dans la bande et notamment être le point de départ de fissures lors du séchage. La suspension filtrée est ensuite déposée sur un support polymère déroulant (dans notre cas un film de Mylar) et entraînée sous un couteau (encore appelé doctor blade, voir Figure 112). Ce couteau permet de répartir de manière homogène la suspension afin d'avoir une hauteur régulière de la bande sur toute la largeur du banc. La bande coulée passe ensuite dans un tunnel hermétique dont l'air est saturé en solvant. La bande doit en effet sécher lentement afin de prévenir l'apparition de fissures. Le matériau est ensuite maintenu à l'intérieur du tunnel hermétique pendant une douzaine d'heures et peut être découpé sous forme de feuilles comme le montre la Figure 113 :



Figure 113 : Exemples de bandes coulées réalisées au laboratoire.

(3) Diélectrique $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (4) Ferrite grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

2.2.2. Elaboration des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu

La poudre de ferrite utilisée pour cette étude est réalisée à partir de l'oxyde de fer de TPC. La composition étudiée est la même que celle utilisée lors du chapitre précédent ($(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$), sa surface spécifique est de $3 \text{ m}^2/\text{g}$. S'appuyant sur les résultats précédents, nous avons choisi de travailler avec une composition contenant 0,25% de Bi_2O_3 . Ce taux de fondant permet de densifier le ferrite à 900°C tout en conservant des propriétés semblables au matériau massif. La composition de la barbotine est donnée Tableau 24 :

<i>1^{ère} étape (6 heures en jarre)</i>		
Nature	Produit	Quantité
Poudre	Ferrite Ni-Zn-Cu + 0,25% Bi_2O_3	200 g
Solvants	Méthyléthylcétone MEK	52,73 g
	alcool éthylique 95°	52,73 g
Défloculant	Dibutylamine (Prolabo 23337293)	2,73 g
<i>2^{nde} étape (18 heures en jarre)</i>		
Nature	Produit	Quantité
Liant	Butvar (Monsanto B-98)	12,73 g
Plastifiant	Dibutylphthalate (Prolabo 2241296)	6,36 g

Tableau 24 : Formulation et étapes de réalisation de la suspension de poudre pour la réalisation des bandes coulées de ferrites Ni-Zn-Cu.

La suspension est ensuite coulée suivant le protocole décrit au paragraphe précédent. La hauteur du couteau est réglée à $300 \mu\text{m}$, cette hauteur permettant d'obtenir des bandes coulées d'environ $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur une fois les solvants évaporés. Des micrographies MEB des bandes crues sont présentées Figure 114 :

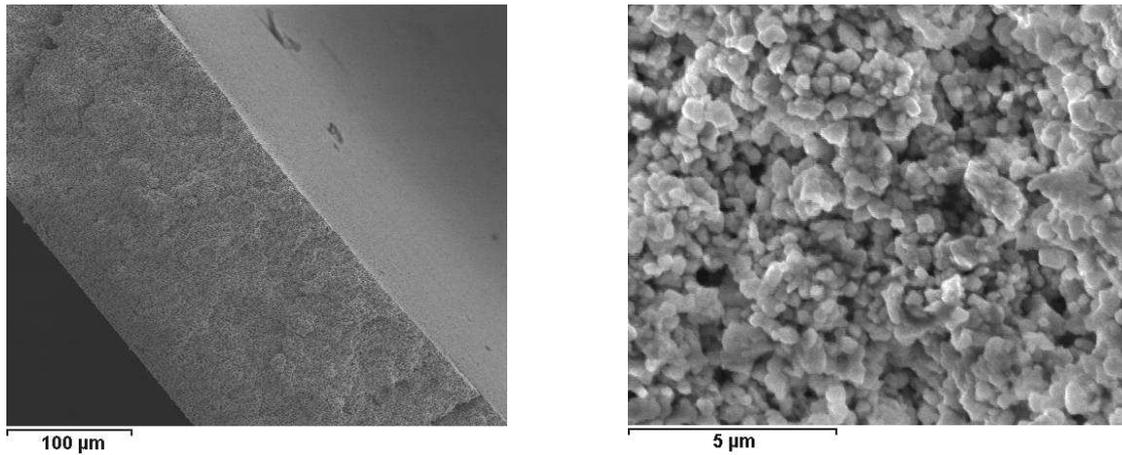


Figure 114 : Micrographies MEB des bandes coulées crues de ferrite Ni-Zn-Cu.

Cette suspension de poudre de 327 g (200 g de poudre + 127 g de produits organiques) permet de réaliser une bande coulée de 15 cm de large et d'environ 3 m de longueur. L'épaisseur de la bande n'est pas constante le long des 3 m de matériau. Elle varie de 300 µm au début de la bande coulée à 100 µm en fin de bande. L'échantillon présenté Figure 114 présente une épaisseur supérieure à 150 µm. L'image obtenue à plus fort grossissement montre que la cohésion des grains est satisfaisante. Ce type de mise en forme permet un bon compactage de la poudre puisque ces bandes coulées ont une masse volumique en cru de 3,05 g/cm³. Ces valeurs sont très proches de celles qu'il est possible d'obtenir par pressage axial (comprises entre 3 et 3,20 g/cm³).

2.2.3. Caractérisations des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu

L'avantage de cette technologie est qu'elle permet d'obtenir des matériaux possédant des propriétés très proches des matériaux massifs. Ce paragraphe s'intéresse aux propriétés physico-chimiques et magnétiques des ferrites obtenus par empilements multicouche.

Il faut tout d'abord procéder au laminage de plusieurs bandes coulées afin d'obtenir des pièces d'épaisseurs convenables pour être caractérisées (hauteur supérieures à 500 µm). Les bandes sont donc empilées et laminées à chaud (15 minutes à 70°C sous 120 bars [Mis]). Ces conditions peuvent néanmoins être modifiées en fonction du matériau utilisé. Après cette opération, le matériau obtenu est uniforme et aucune distinction ne peut être faite entre les bandes de départ. La pièce crue peut ensuite être frittée suivant un procédé identique à une pièce classique.

2.2.3.1. Densification

Des études dilatométriques ont été menées sur une pièce massive et une pièce préparée par empilement de bandes coulées afin d'étudier l'influence de la mise en forme sur la densification. Plusieurs bandes ont été laminées afin d'obtenir une pièce parallélépipédique de section 5 mm² et de hauteur égale à 3,40 mm. Les résultats obtenus après frittage à 950°C sont présentés ci-dessous :

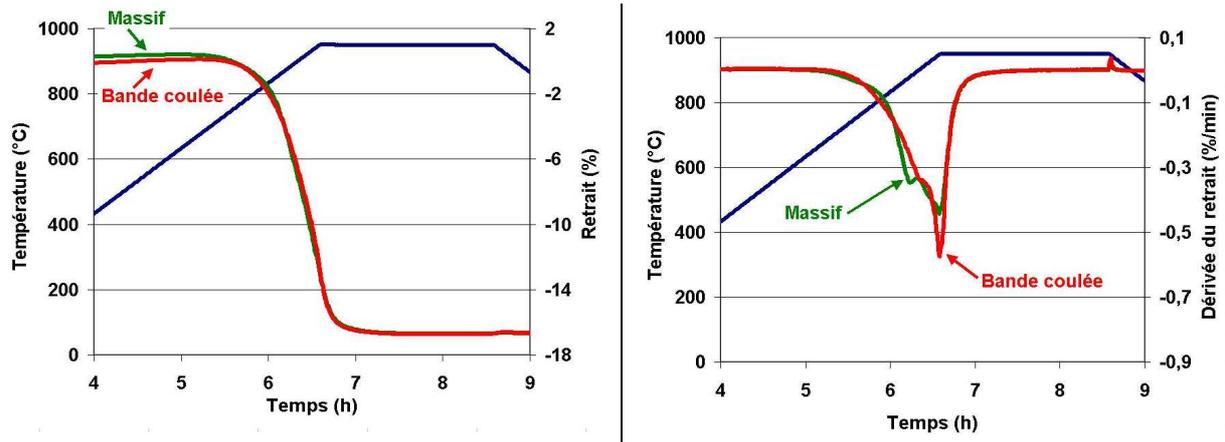


Figure 115 : Etudes dilatométriques de ferrites Ni-Zn-Cu + 0,25% Bi₂O₃ préparés par technologie classique et par technologie multicouche.

Ces analyses montrent qu'il y a très peu de différences entre le ferrite massif et le ferrite préparé à partir de bandes coulées. Les courbes de retraits sont identiques, la densification commençant aux mêmes températures et se terminant avec des retraits finaux semblables. Une légère différence peut néanmoins être vue sur les courbes de la dérivée du retrait. Il semble que le ferrite préparé par empilement de bandes coulées présente une vitesse de retrait un peu plus forte à 950°C.

Les différents produits organiques présents dans la suspension disparaissent tous après un palier de déliantage à 500°C ce qui est semblable au matériau massif enrobé. La forte proportion de produit organique peut néanmoins freiner légèrement la densification du ferrite. Le matériau préparé à partir de bandes coulées semble alors rattraper son retard de densification au début du palier, ce qui se manifeste par une augmentation de la vitesse de densification.

La mise en forme par laminage de bandes coulées n'a donc pas d'influence néfaste sur la densification. Les masses volumiques obtenues par cette technique sont semblables à la technologie céramique classique.

2.2.3.2. Propriétés magnétiques

Des tores ont été réalisés par empilement de bandes coulées. Les dimensions de ces tores après frittage sont $h = 1$ mm, $\Phi_{\text{ext}} = 12$ mm et $\Phi_{\text{int}} = 5$ mm. Les tores de ferrites massifs ont été réalisés par pressage axial, leurs dimensions sont $h = 4$ mm, $\Phi_{\text{ext}} = 6,5$ mm et $\Phi_{\text{int}} = 3,3$ mm. Des frittages à 900°C pendant 2 heures sous air ont été réalisés. Les propriétés obtenues sont présentées Tableau 25 :

	Massif (frittage 900°C)	Bande coulée (frittage 900°C)
Masse volumique	5,10 g/cm ³	5,00 g/cm ³
Perméabilité initiale statique	290	270
Pertes totales (1,5 MHz et 25 mT)	195 mW/cm ³	215 mW/cm ³

Tableau 25 : Propriétés physico-chimiques et magnétiques après frittage à 900°C pendant 2 heures sous air. Comparaison entre des ferrites préparés par pressage axial et par laminage de bandes coulées.

La pièce obtenue par empilement de bandes coulées présente une masse volumique légèrement plus faible que celle du matériau massif. La diminution de la masse volumique va se répercuter directement sur les propriétés magnétiques. Le matériau réalisé par bandes coulées a alors une perméabilité plus faible et des pertes totales un peu plus élevées. Les différences entre les deux matériaux sont toutefois minimales et les propriétés obtenues à partir des bandes coulées sont tout à fait satisfaisantes.

Le passage à la mise en forme par bandes coulées est donc un succès. Les principales propriétés magnétiques sont conservées. Les deux ferrites présentent des produits $\mu_s \times f_r$ inchangés (voir Figure 116).

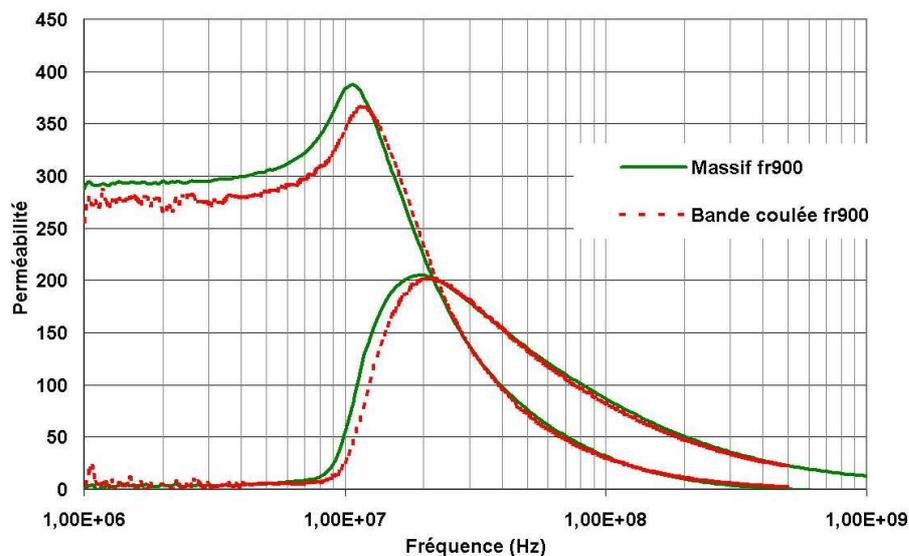


Figure 116 : Perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence. Comparaison entre des ferrites préparés par technologie céramique classique et par laminage de bandes coulées.

2.3. Cofrittage des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu avec des bandes coulées de diélectriques

L'intérêt de la mise en forme par bandes coulées est qu'elle devrait permettre à terme la réalisation de substrats complexes pouvant réaliser différentes fonctions (inductives et capacitives). Cela implique de pouvoir cofritter ensemble des matériaux magnétiques, diélectriques et des pistes conductrices. Ce paragraphe s'intéresse donc au cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu avec différents matériaux diélectriques. Trois matériaux ont été étudiés lors de ce paragraphe :

- DuPont 951 (Al_2O_3 commerciale, $\epsilon' = 7,8$)
- ESL 41110 (SiO_2 commerciale, $\epsilon' = 4,2$)
- ANT ($\text{AgNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ développé au laboratoire, $\epsilon' = 400$)

2.3.1. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / DuPont 951

2.3.1.1. Caractéristiques du matériau DuPont 951

Le matériau DuPont 951 se présente sous la forme de bandes coulées de 110 μm d'épaisseur. Le fabricant annonce une valeur de permittivité diélectrique de 7,8 à 3 GHz après frittage à 850°C pendant 15 minutes. Le matériau cru est composé à 50% d'alumine (corindon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et à 50% d'une phase vitreuse (mélange $\text{SiO}_2\text{-CaO-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) permettant d'abaisser la température de frittage de l'alumine de 1500 à 850°C. Son coefficient thermique d'expansion (CTE) est de 5,8 ppm/°C [Dug] [Dup] (voir annexe B, paragraphe 4.2.).

Des micrographies MEB des bandes crues de DuPont 951 sont présentées Figure 117 :

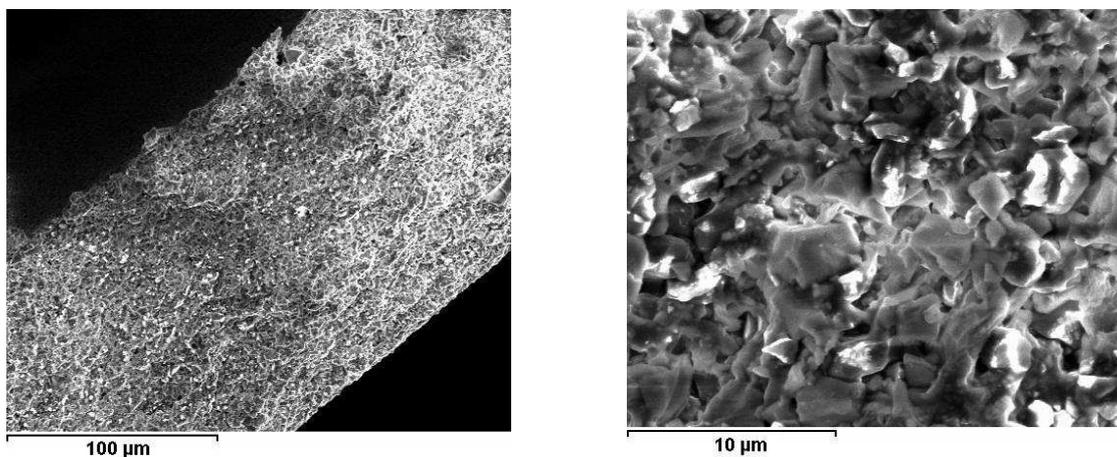


Figure 117 : Micrographies MEB des bandes coulées crues de DuPont 951.

L'aspect des ces bandes est bien différent des bandes de ferrites que nous avons développées (voir Figure 114). Il est assez difficile de distinguer les grains d'alumine. Il semble qu'ils soient entourés d'une phase vitreuse déjà préformée qui donne un aspect fondu au matériau.

2.3.1.2. Cofrittage dans les conditions standards

Les conditions standards sont celles définies pour le laminage des bandes coulées [Mis]. Il est préconisé de laminier les pièces crues à 70°C pendant 15 minutes sous 120 bars. Des essais de cofrittages ont donc été réalisés avec ces conditions. Les pièces obtenues après cofrittage à 900°C pendant 2 heures sous air sont présentées Figure 118. Le frittage d'un empilement de plusieurs bandes de DuPont 951 se déroule normalement. La pièce obtenue est parfaitement laminée et ne se déforme pas au cours du frittage.

Il n'en va pas de même pour les cofrittages avec le ferrite. Les essais réalisés dans ces conditions ont montré de fortes déformations des pièces. Les délaminages arrivent toujours aux interfaces ferrite – diélectrique.



Figure 118 : Exemples de cofrittages Ferrite / DuPont 951 à 900°C pendant 2 heures sous air. Conditions standards de laminage.

Une trop grande différence des coefficients thermique d'expansion des matériaux pourrait être à l'origine de tels délaminages. Des mesures de CTE ont été réalisées entre 20 et 700°C sur les bandes coulées et sur les pièces massives de ferrite.

Matériau		CTE (ppm/°C) (+/- 0,2)
Bande coulée	$(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma} + 0,25\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	10,5
Massif	$(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma} + 0,25\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	10,9
Massif	$\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	10,9
Massif	$\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	11,4
Massif	$\text{Ni}_{0.60}\text{Zn}_{0.20}\text{Cu}_{0.20}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$	12,6

Tableau 26 : Coefficients de dilatation thermique des ferrites Ni-Zn-Cu.

Le passage du massif à la bande coulée affecte très peu le coefficient de dilatation thermique. La différence constatée ici peut être mise sur le compte de l'incertitude de la mesure. La composition chimique du ferrite influence le CTE. Ainsi, plus le taux de nickel est important, plus le coefficient thermique d'expansion sera élevé. Ces observations concordent avec les travaux publiés dans la littérature [Yam].

Les coefficients de dilatation thermique des ferrites sont donc assez différents de ceux du matériau DuPont 951. Ces faibles CTE sont dus à la forte proportion de phase vitreuse contenue dans le diélectrique. Cependant, il semble que le problème rencontré ici se produise pendant le cycle thermique et pourrait donc provenir d'un mauvais laminage des pièces crues. Il est certainement nécessaire d'ajuster les conditions de pressage pour obtenir une pièce crue plus solidaire. Nous avons alors choisi de changer les conditions de laminage afin d'améliorer la tenue mécanique des pièces crues.

2.3.1.3. Optimisation des conditions de laminage

De nouvelles pièces ont été réalisées avec des temps de laminage supérieurs. Nous avons conservé la même pression (120 bars) que nous appliquons à 70°C pendant 1 heure au lieu de 15 minutes. Les pièces obtenues après cofrittage à 900°C présente cette fois une meilleure tenue. Des micrographies MEB de ces cofrittages sont présentées Figure 119 :

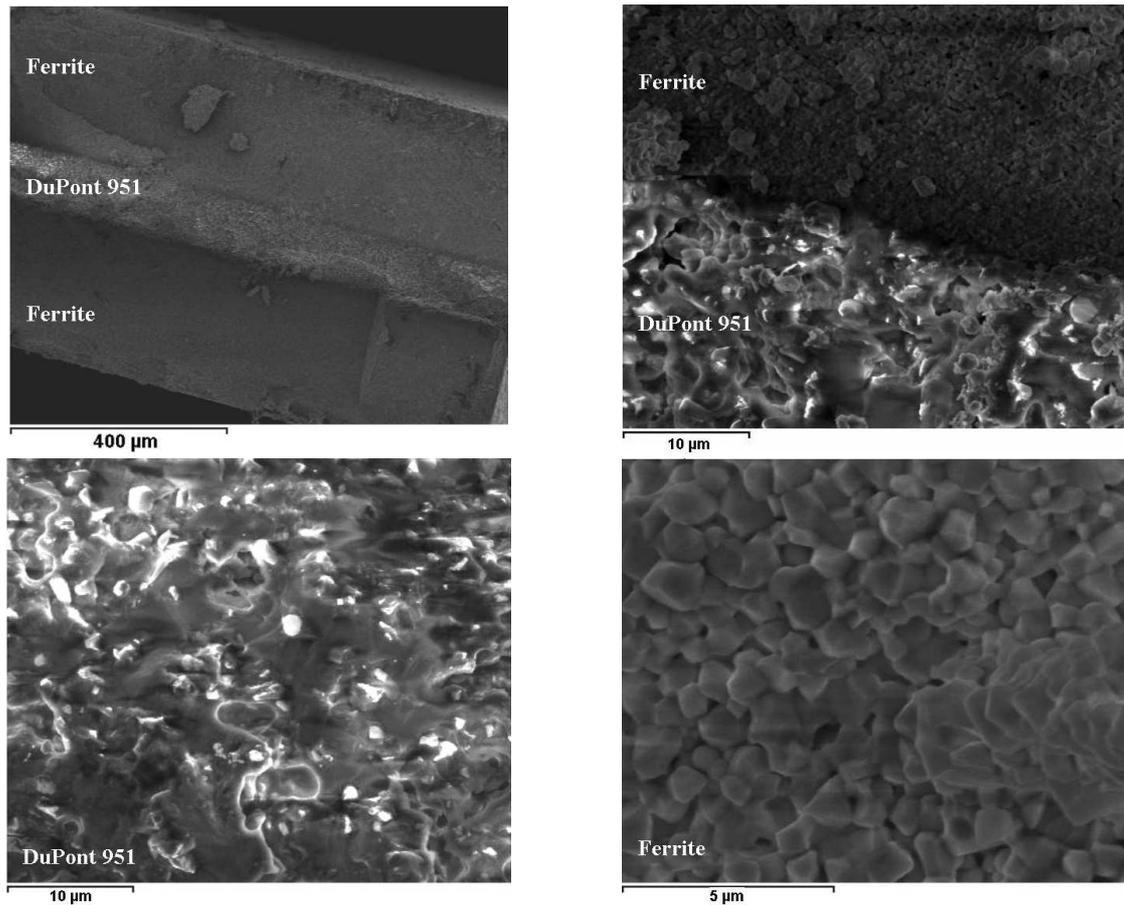


Figure 119 : Micrographies MEB des cofrittages Ferrite / DuPont 951 après optimisation des conditions de laminage. Cofrittages à 900°C pendant 2 heures sous air.

La cohésion est cette fois bien assurée entre le diélectrique et le matériau magnétique. L'interface entre les deux matériaux semble propre, la démarcation entre le ferrite et l'alumine étant facile à distinguer. Aucun délaminage n'est à déplorer aux interfaces, il semble que le pressage à chaud pendant 1 heure ait permis de résoudre les problèmes observés précédemment.

Les deux matériaux ont des microstructures particulièrement différentes. Le ferrite conserve une microstructure semblable à celle observée sur les matériaux massifs. Les grains ont des tailles homogènes avec des diamètres de l'ordre du micron. L'alumine a quant à elle un aspect fondu déjà observé sur le matériau cru. Ce résultat n'est pas étonnant puisque le matériau possède 50% de phase vitreuse. Cette forte proportion de fondant est également responsable des difficultés de cofrittage rencontrées. Les études précédemment réalisées sur le matériau DuPont 951 ont montré qu'il commençait à densifier vers 700°C [Dug] ce qui est nettement inférieur aux ferrites. Il est logique que des délaminages apparaissent puisque le diélectrique commence à densifier alors que le ferrite reste inerte et présente très peu de retrait jusqu'à 800°C.

Ces essais sont encourageants puisqu'ils démontrent la possibilité de cofritter les ferrites développés lors de cette étude avec des diélectriques commerciaux. La réalisation n'est cependant pas aisée, des ajustements sur le procédé de mise en forme ayant été nécessaires. Des essais ont été réalisés sur un autre diélectrique de chez DuPont : les bandes coulées référence 952. Il s'agit également d'alumine, la différence étant que ce diélectrique est exempt

d'oxyde de plomb. Les cofrittages ferrite / diélectrique 952 ne se sont pas révélés concluants. Ces résultats rejoignent des études précédemment publiées montrant la difficulté de fritter des ferrites et des diélectriques commerciaux [Hag]. Nous avons par conséquent testé un autre diélectrique commercial afin de regarder si le cofrittage de ces deux matériaux était plus tolérant aux conditions de mise en forme.

2.3.2. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / ESL 41110

2.3.2.1. Caractéristiques du matériau ESL 41110

La fiche technique du matériau apporte très peu de renseignements [Esl] (voir annexe B paragraphe 4.3). Le matériau est fourni pour avoir une permittivité diélectrique de 4,7 dans le domaine des GHz. Sa densification a lieu à 850°C pendant 10 minutes et son CTE vaut 6,4 ppm/°C. Il se présente sous la forme de bandes coulées d'épaisseurs comprises entre 100 et 130 µm.

Des analyses chimiques ont donc été menées sur ce matériau. L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur une pièce frittée à 850°C est présentée Figure 120.

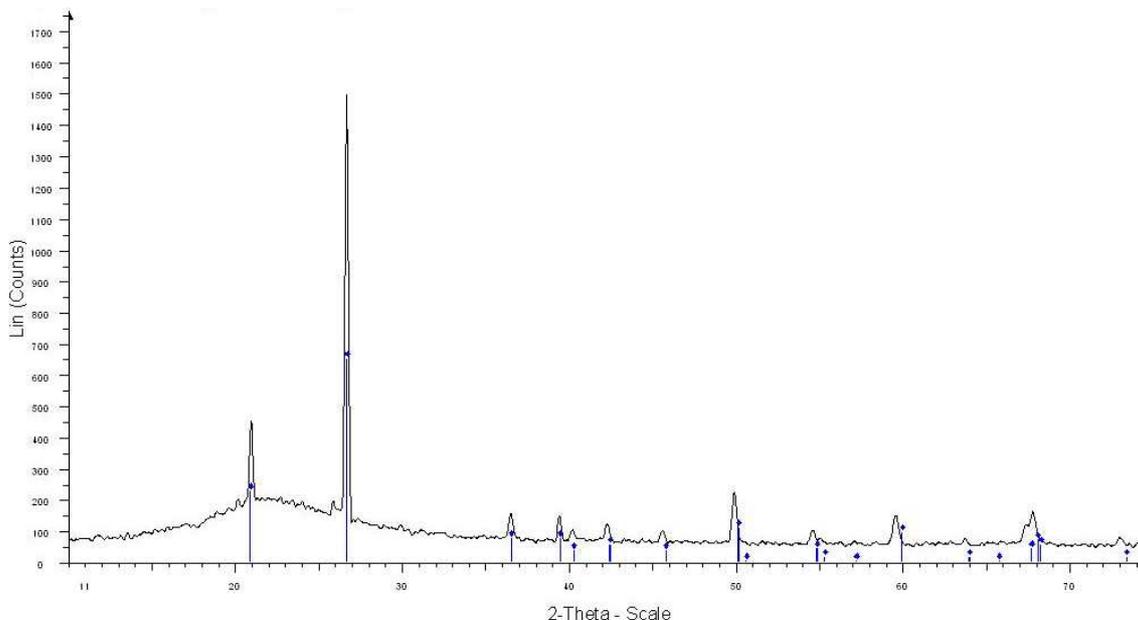


Figure 120 : Analyse par diffraction des rayons X du matériau ESL 41110 fritté à 850°C. Les marqueurs bleus correspondent à la fiche JCPDF 00-005-0490 du quartz (SiO₂).

Le matériau ESL 41110 n'est pas totalement cristallisé. L'élévation du signal entre 15 et 35° révèle la présence d'une phase amorphe. Le matériau présente toutefois une partie cristallisée qui correspond à du quartz (formule SiO₂). Le quartz seul densifie à haute température (>1300°C), ce qui laisse supposer la présence d'une part importante de phase vitreuse pour densifier à 850°C. Cette proportion n'a pas été quantifiée mais doit être semblable à celle du matériau DuPont 951.

2.3.2.2. Réalisation de cofrittages ferrite / ESL 41110

Une bande coulée du matériau ESL 41110 a été frittée à 900°C pendant 2 heures sous air. Un empilement ESL / ferrite / ESL a également été réalisé suivant des conditions de

laminage standards (15 minutes à 70°C sous 120 bars). Les photographies des pièces obtenues sont présentées Figure 121 :



ESL 41110 seule

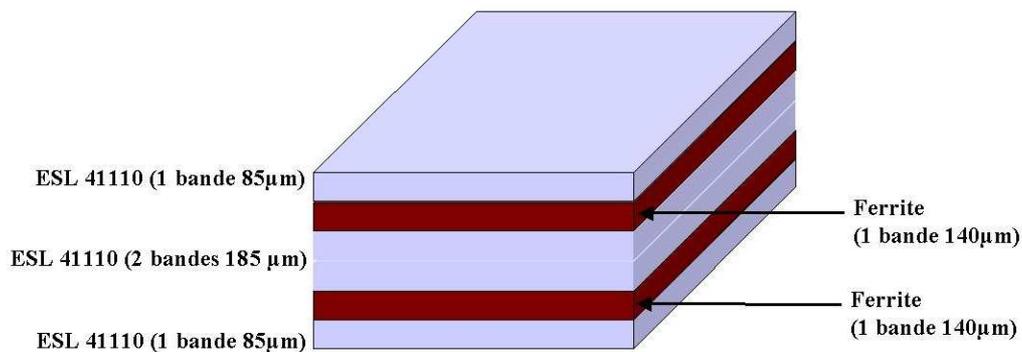


Cofrittage ESL / Ferrite / ESL

Figure 121 : Photographie d'une bande coulée de matériau ESL 41110 fritté à 900°C / 2h sous air (droite). Cofrittage ESL / Ferrite / ESL à 900°C pendant 2 heures sous air (gauche).

Le matériau ESL 41110 seul se déforme fortement lors d'un frittage à 900°C. Le cycle de frittage utilisé ici ne semble pas convenir, la température est trop élevée et la durée de palier trop importante. Le premier test de cofrittage entre le ferrite et le matériau ESL donne un résultat encourageant. On constate néanmoins la présence de fissures dans le ferrite certainement dues aux contraintes trop importantes. Le point positif est que la pièce obtenue est bien laminée. La cohésion entre les différents matériaux est satisfaisante.

Des pièces ont ensuite été réalisées avec des géométries plus symétriques afin de répartir de manière plus homogène les contraintes lors du cofrittage. La structure ainsi que la pièce obtenue est présentée ci-dessous :



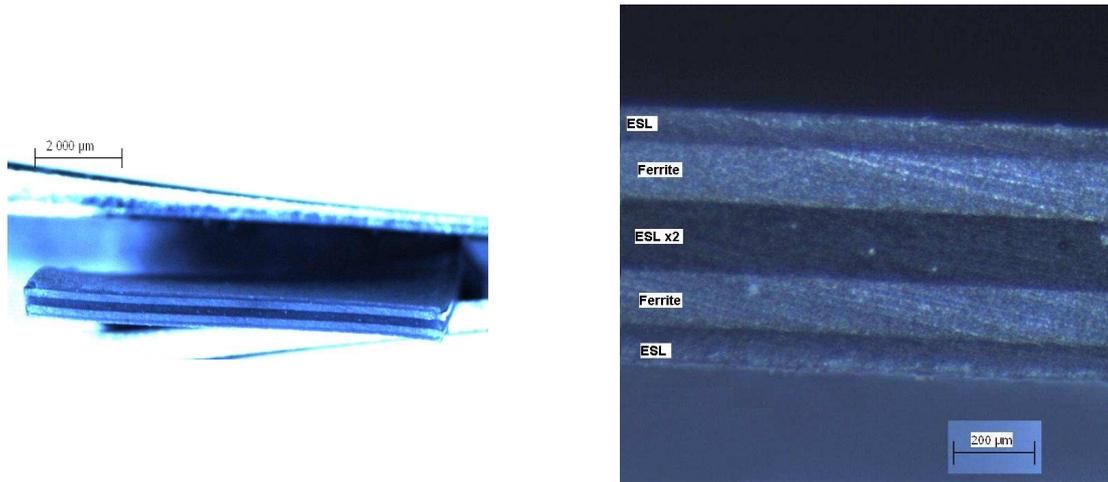


Figure 122 : Schéma de la structure cofrittée et photographies d'un cofrittage Ferrite / ESL 41110 à 900°C pendant 2 heures sous air.

La pièce réalisée est cette fois plus fine et l'empilement bien symétrique suivant z. Le cofrittage se déroule alors de façon satisfaisante, aucun délaminage et aucune fissure ne sont à déplorer. Ainsi, bien que ces matériaux aient des températures de frittage différentes, l'optimisation de la mise en forme permet de réduire les problèmes de contraintes qui interviennent lors du frittage. Il faut également noter que le laminage des pièces crues est beaucoup plus aisé avec le matériau ESL qu'avec le matériau DuPont. Les pièces crues présentent une meilleure tenue mécanique ce qui se répercute immédiatement sur la tenue lors du cofrittage.

2.3.2.3. Caractérisations diélectriques et magnétiques des cofrittages ferrite / ESL 41110

L'effet du cofrittage sur les propriétés diélectriques a été étudié. Cette mesure a été réalisée sur l'échantillon présenté Figure 122 :

Valeurs mesurées			Valeurs calculées	
Masse volumique	ϵ' (1 MHz)	$\tan\delta_\epsilon$ (1 MHz)	Masse volumique	ϵ' (1 MHz)
3,04 g/cm ³	6,1	5.10 ⁻³	3,57 g/cm ³	6,7

Tableau 27 : Propriétés diélectriques du cofrittage de la Figure 122.

Les valeurs calculées prennent en compte les données théoriques des deux matériaux (ferrite : $\rho = 5,35 \text{ g/cm}^3$ et $\epsilon' = 15$, ESL 41110 : $\rho = 2,15 \text{ g/cm}^3$ et $\epsilon' = 4,7$). La masse volumique mesurée est plus faible que la densité théorique du multicouche. Cette différence est assez importante et semble révéler l'existence de diffusions entre les matériaux. En effet, même en évaluant la masse volumique du ferrite à 5 g/cm^3 (valeur obtenue pour le frittage à 900°C de la bande de ferrite seule) la masse volumique du multicouche devrait être de $3,4 \text{ g/cm}^3$. Il est cependant difficile de conclure sur les causes de ce problème de densification à la seule vue de ces mesures.

Les mesures de permittivité s'accordent de manière satisfaisante avec la théorie. Les pertes diélectriques du multicouche restent très faibles après cofrittage. La diffusion entre les matériaux, si elle existe, n'affecte donc pas les propriétés diélectriques.

Les propriétés magnétiques ont été étudiées sur des tores de dimensions $h = 700 \mu\text{m}$, $\Phi_{\text{ext}} = 10,50 \text{ mm}$ et $\Phi_{\text{int}} = 3,30 \text{ mm}$. Nous avons comparé un tore de ferrite seul et un tore cofritté comportant deux bandes de diélectriques ESL 41110 sur les faces supérieures et inférieures du tore. Les mesures de perméabilité sont présentées Tableau 28 :

Echantillons	Masse volumique du ferrite (g/cm^3)	μ_s	f_r (MHz)
Ferrite seul	4,82	210	25,2
Cofrittage Ferrite / ESL 41110	4,22	85	72,1

Tableau 28 : Propriétés magnétiques d'un cofrittage ferrite / ESL 41110 à 880°C pendant 2 heures sous air.

Ces mesures mettent une nouvelle fois en lumière un problème de densification du ferrite lors du cofrittage (pour la pièce cofrittée, les épaisseurs de matériaux diélectriques ont été enlevées après le frittage par polissage). La faible masse volumique du ferrite cofritté entraîne une chute drastique de la perméabilité. Ce problème peut être dû à une diffusion d'un des éléments chimiques du diélectrique dans le ferrite. Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses EDS ont donc été effectuées sur ces cofrittages.

2.3.2.4. Caractérisations chimiques des cofrittages ferrite / ESL 41110

Interface ESL 41110 / Ferrite

Une première étude a été menée sur l'interface diélectrique / ferrite d'un cofrittage réalisée à 900°C pendant 2 heures sous air :

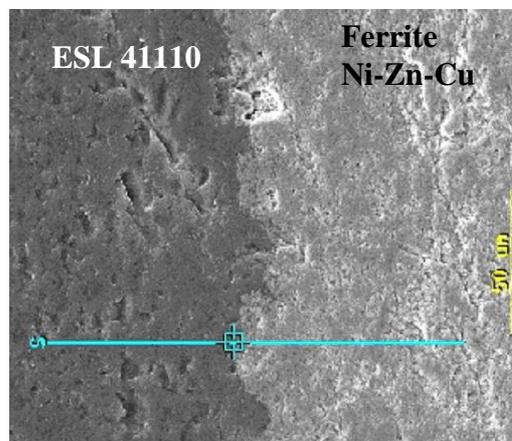
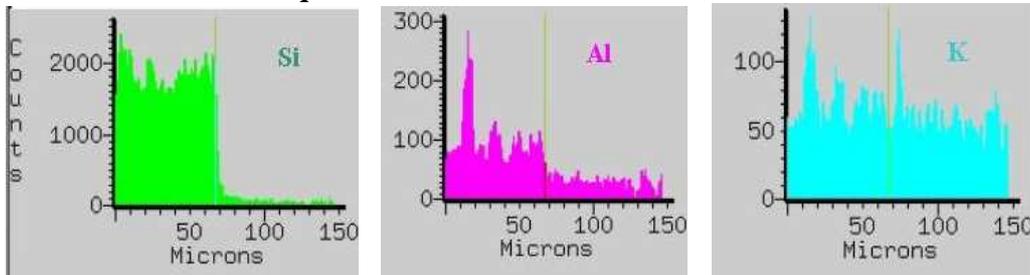


Figure 123: Micrographie MEB de l'interface ESL 41110 / ferrite étudiée par analyse EDS.

L'analyse EDS s'effectue cette fois sur une ligne partant du diélectrique et arrivant dans le ferrite. Les résultats sont présentés Figure 124 :

Eléments du diélectrique



Eléments du ferrite

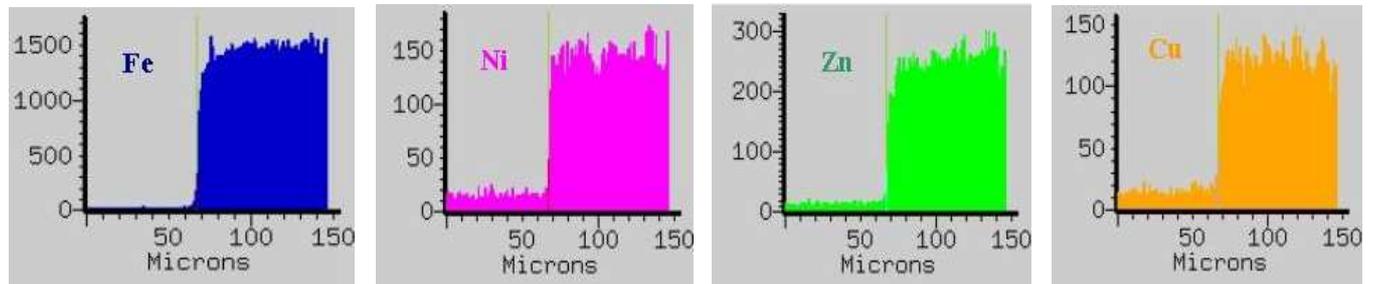


Figure 124 : Analyses EDS de l'interface ESL 41110 / ferrite.

Le diélectrique est constitué en grande majorité de silicium. Les analyses révèlent également la présence d'aluminium et de potassium. Les analyses de profils en ligne sont très efficaces pour repérer la diffusion d'un élément. Les mesures montrent que le silicium reste bien confiné à l'intérieur du diélectrique. L'interface diélectrique / ferrite apparaît clairement sur l'analyse du silicium. Il n'en va pas de même pour l'aluminium et le potassium. Même si ces éléments sont en faibles quantités, il semble qu'ils diffusent assez profondément dans le ferrite. Cette diffusion est particulièrement vraie dans le cas du potassium, sa concentration étant identique dans le diélectrique et le ferrite.

Les éléments du ferrite ne diffusent pas à l'intérieur du diélectrique. La frontière entre les deux matériaux est parfaitement visible sur les quatre constituants du matériau magnétique (les faibles signaux présents du côté diélectrique correspondent à du bruit de fond, ~10 à 15 coups). Ce résultat semble assez logique puisque la phase vitreuse la plus importante se trouve dans le diélectrique, les mouvements de matière sont donc favorisés dans le diélectrique. Il ne faut toutefois pas exclure des incompatibilités entre les éléments du ferrite et du diélectrique mais cela ne semble pas être le cas pour ce cofrittage.

A la vue de ces analyses, une première explication peut être apportée concernant la dégradation des propriétés magnétiques du ferrite après cofrittage qui est certainement due à la diffusion du potassium et de l'aluminium dans le ferrite.

Interface Ferrite / Argent / ESL 41110

Une seconde étude EDS a été menée sur un cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / argent DuPont 6160 / ESL 41110 réalisé à 900°C pendant 2 heures sous air :

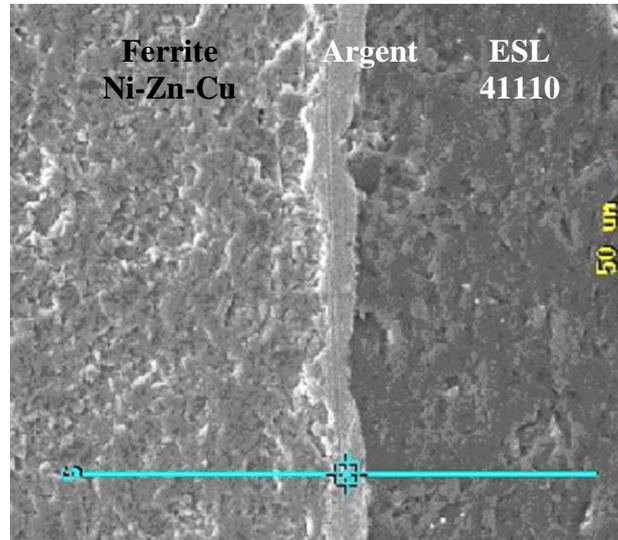


Figure 125 : Micrographie MEB de l'interface Ferrite / Argent / ESL 41110 étudiée par analyse EDS.

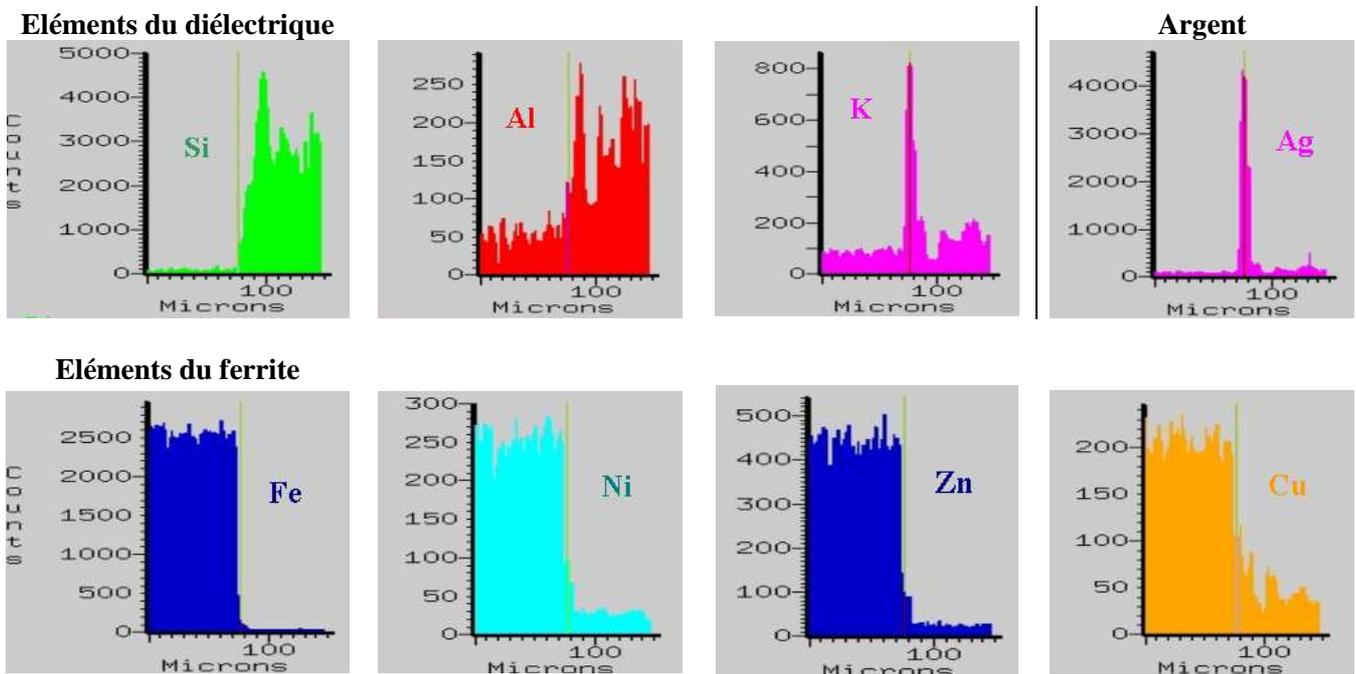


Figure 126 : Analyses EDS de l'interface ferrite / Argent / ESL 41110.

La couche d'argent reste majoritairement localisée entre les deux matériaux. Elle se retrouve sur une épaisseur de 15 µm ce qui correspond à l'observation faite en microscopie électronique (Figure 125). On remarque néanmoins une légère diffusion de l'argent dans le diélectrique alors que la partie ferrite reste vierge de toute trace d'argent. Le profil du potassium suit celui de l'argent, il semble donc y avoir une réaction entre ces deux éléments.

Cette réaction n'empêche cependant pas le potassium de diffuser dans le ferrite où sa concentration est une nouvelle fois non négligeable. L'aluminium également diffuse à nouveau dans le ferrite. Le silicium reste quant à lui dans le diélectrique.

Concernant le ferrite, les éléments fer, nickel et zinc ne diffusent pas du côté diélectrique. L'analyse sur le cuivre montre une interface moins marquée. Le cuivre est un élément assez mobile en fonction de la température. La présence des deux phases vitreuses (de l'encre d'argent et du diélectrique) accentue encore cette mobilité ce qui peut expliquer la légère diffusion du cuivre dans l'argent et le diélectrique.

En conclusion, le cofrittage entre le ferrite Ni-Zn-Cu et le diélectrique ESL 41110 est réalisable et donne des pièces d'une bonne tenue mécanique. Néanmoins, nous retrouvons ici le même problème qu'avec le matériau DuPont 951. En effet, 900°C semble être une température de cofrittage trop élevée pour des diélectriques contenant une si forte proportion de phase vitreuse. Il en résulte des diffusions chimiques qui vont dégrader les propriétés magnétiques des ferrites. La solution est donc de mieux adapter les deux températures de frittage. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier le cofrittage de ces ferrites avec un diélectrique ne contenant pas de phase vitreuse : l'ANT. Ce matériau densifiant à 900°C a été développé par Sonia Duguey lors de sa thèse [Dug].

2.3.3. Cofrittage ferrite Ni-Zn-Cu / ANT

2.3.3.1. Caractéristiques du matériau ANT

Le sigle ANT désigne un diélectrique de formule $\text{AgNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{3-\gamma}$. Il présente une permittivité diélectrique de l'ordre de 400 dans le domaine des mégahertz et un coefficient thermique de dilatation de 12 ppm/°C. Ce matériau est optimisé pour densifier à 900°C, suivant un traitement thermique identique aux ferrites Ni-Zn-Cu-Co développés lors de cette étude. De plus la composition de la suspension de poudre d'ANT est très proche de celle du ferrite. Ce paramètre est très important pour permettre une bonne tenue mécanique lors du laminage en cru.

	Suspension ANT	Suspension Ferrite
Poudre	200 g	200 g
Solvant	72,6 g	104,5 g
Défloculant	3 g	2,73 g
Liant	13 g	12,73 g
Plastifiant	7,3 g	6,36 g

Tableau 29 : Composition des suspensions de poudres des matériaux ANT et Ferrite.

L'ANT utilisé ici contient un ajout de 1% en poids de CuO afin de faciliter la densification vers 900°C. Le matériau se présente sous la forme de bande coulée de 110 µm d'épaisseur.

2.3.3.2. Réalisation de cofrittages ferrite / ANT

Des empilements ferrite (8 bandes) / ANT (1 bande) / ferrite (8 bandes) ont été réalisés suivant les conditions standards de laminage puis cofrittés à 900°C pendant 2 heures sous air. Les micrographies des pièces obtenues sont présentées ci-dessous :

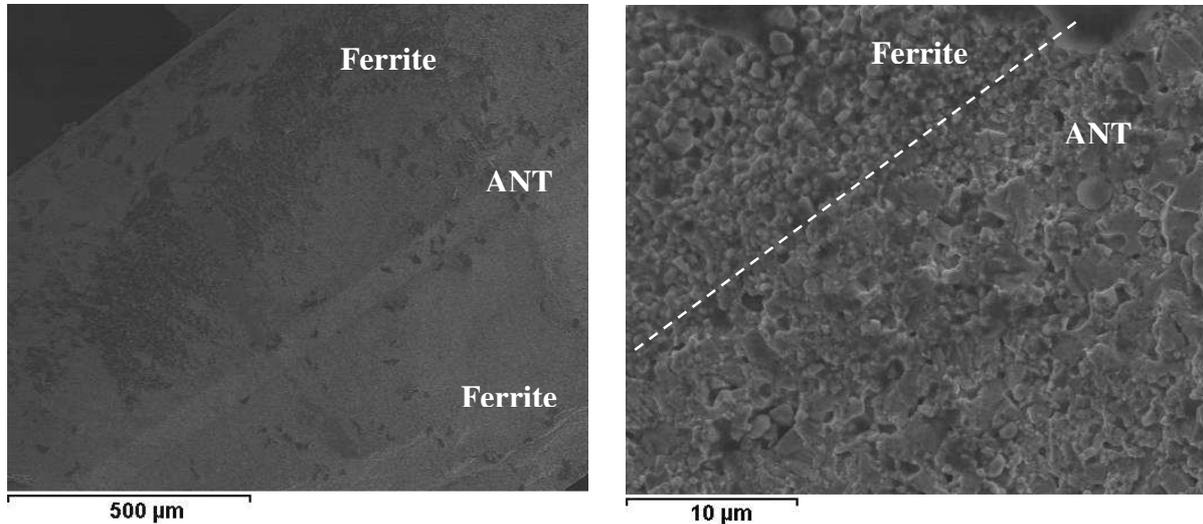


Figure 127 : Micrographies MEB des cofrittages ferrite / ANT / ferrite réalisés à 900°C - 2 heures sous air.

La tenue mécanique des pièces après cofrittage est très satisfaisante. Les différents matériaux sont parfaitement laminés. Les interfaces sont régulières et ne présentent ni fissures ni délaminages. La micrographie de droite, présentant l'interface ferrite / ANT à fort grossissement, montre la très bonne cohésion entre les deux matériaux. L'interface est difficile à distinguer et la continuité entre les deux matériaux semble parfaitement assurée.

Ces essais montrent la nécessité d'adapter les paramètres de densification des deux matériaux que l'on souhaite cofritter. Le ferrite et l'ANT ont des températures de frittage et des CTE très proches ce qui réduit grandement les problèmes de contraintes lors du cofrittage. De plus, les paramètres chimiques sont également proches (faibles taux de phase vitreuse et même produits organiques utilisés pour la suspension). Cela permet de limiter les diffusions chimiques qui peuvent être néfastes comme dans le cas du cofrittage avec le matériau ESL 41110.

2.3.3.3. Caractérisations magnétiques des cofrittages ferrite / ANT

L'influence du cofrittage avec l'ANT sur les propriétés magnétiques du ferrite a été étudiée. Pour des raisons de commodité, des cadres de formes rectangulaires ont été réalisés. Les schémas des échantillons ainsi que les pièces obtenues après cofrittages à 900°C sont présentés ci-dessous :

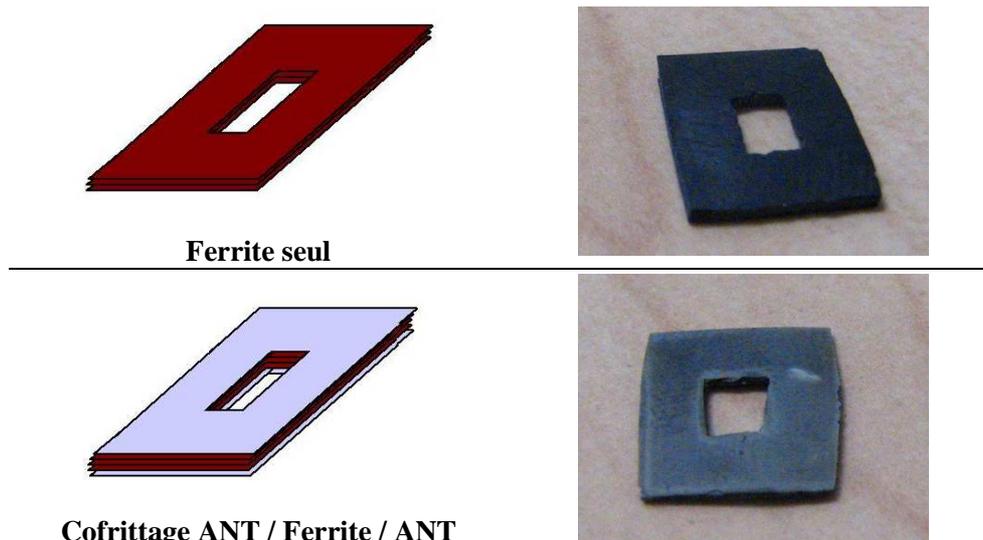


Figure 128: Schéma des échantillons (gauche). Photographies des pièces frittées à 900°C pendant 2 heures sous air (droite).

8 bandes de ferrites ont été empilées. Les épaisseurs de matériau magnétique après frittage sont de l'ordre de 600 μm . Pour la pièce cofrittée, deux bandes de diélectrique ANT ont été placées sur les faces supérieure et inférieure du tore. Les tores ont ensuite été bobiné et des mesures d'inductance série ont été réalisées entre 100 kHz et 100 MHz. Les formes particulières des échantillons ne permettent pas de remonter facilement aux valeurs de perméabilités. Il faut alors utiliser des formules donnant les sections et surfaces effectives magnétiques du tore. Ces formules sont définies dans le rapport n°60205 publié par l'IEC (International Electrotechnical Commission) [IEC]. Les résultats des mesures sont présentés Figure 129 :

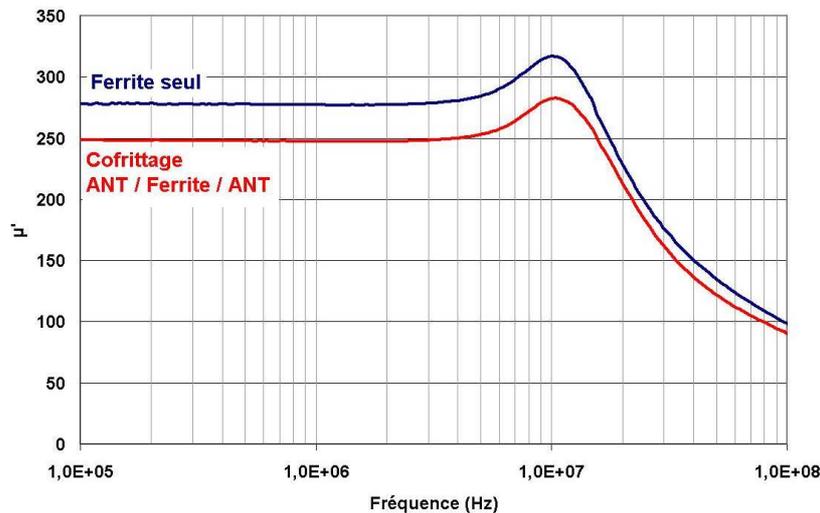


Figure 129 : Mesures de perméabilité initiale réelle des tores issus de la Figure 128.

La perméabilité passe de 270 pour le ferrite seul à 250 pour le ferrite cofritté. Les propriétés magnétiques sont donc très peu dégradées lors du cofrittage avec l'ANT. La légère diminution de la perméabilité peut être due à une faible interdiffusion ou encore au fait que le ferrite est légèrement contraint pendant le frittage. Le matériau cofritté conserve néanmoins une variation en fréquence semblable au matériau seul.

2.4. Conclusion sur le cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu

Les résultats décrits précédemment ont montré des avancées significatives en vue de l'utilisation des ferrites Ni-Zn-Cu en technologie multicouche. Les premiers tests concernaient la possibilité de cofritter le ferrite avec une encre d'argent commerciale. Les résultats obtenus ont montré que les deux matériaux étaient parfaitement compatibles et que les propriétés magnétiques du ferrite étaient conservées. Nous avons cependant mis en évidence que l'encre d'argent pouvait légèrement dégrader la microstructure du ferrite et qu'il était préférable de ne pas dépasser des températures de frittage de 900°C si l'on souhaitait conserver de bonnes propriétés en puissance.

Concernant le cofrittage de bandes coulées de ferrite avec des matériaux diélectriques. Nous avons vu que les diélectriques commerciaux n'étaient pas totalement adaptés aux ferrites développés lors de cette étude. Ces matériaux possèdent une phase vitreuse trop importante qui a tendance à polluer le ferrite et donc à dégrader ses propriétés. La solution est venue d'un diélectrique développé précédemment au laboratoire et dont les conditions de synthèse sont proches de celles des ferrites. Nous sommes alors parvenus à cofritter de manière très satisfaisante le ferrite et le diélectrique. Les propriétés du ferrite n'étant que très légèrement inférieures au matériau massif.

La maîtrise de la technologie multicouche donne la possibilité de réaliser des substrats intégrés complexes. Afin de valider cette technologie, le dernier paragraphe de cette thèse sera consacrée à la réalisation de composants intégrés.

3. REALISATION DE COMPOSANTS COFRITTES

Sommaire :

3.1. Inductances cofrittées	182
3.1.1. Structure des inductances cofrittées	183
3.1.2. Caractérisations magnétiques des inductances cofrittées	184
3.1.3. Simulation par éléments finis de l'inductance cofrittée	184
3.2. Transformateurs cofrittés.....	186
3.2.1. Structure des transformateurs cofrittés.....	186
3.2.2 Fabrication des transformateurs cofrittés	188
3.2.3 Caractérisations magnétiques des transformateurs cofrittés	189
3.3. Transformateurs large bande cofrittés	191
3.3.1. Structure des transformateurs large bande cofrittés	191
3.3.2 Réalisation des transformateurs large bande cofrittés.....	193
3.4. Conclusion sur la réalisation de composants cofrittés	194

Lors des deux parties précédentes, nous avons décrit les études préliminaires indispensables à la réalisation de composants intégrés. Nous sommes parvenus à diminuer la température de densification des ferrites Ni-Zn-Cu et à cofritter ces matériaux avec l'argent et des matériaux diélectriques. La maîtrise de ces différents paramètres ouvre donc la voie à la réalisation de substrats complexes pouvant assurer à la fois des fonctions inductives et capacitives.

Cette dernière partie s'intéresse à la mise au point de composants cofrittés réalisés à partir des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu. Des inductances et des transformateurs cofrittés ont été développés afin de valider l'utilisation de la technologie multicouche pour ce type de composants.

3.1. Inductances cofrittées

Le composant le plus simple à mettre en œuvre est l'inductance intégrée. Ces composants ont vu le jour au début des années 80. Ils sont aujourd'hui commercialisés par les principaux fabricants de ferrite mais ne sont optimisés pour présenter de faibles pertes en puissance. L'objectif est donc de réaliser des inductances intégrées à partir du matériau faibles pertes développé lors de cette étude.

3.1.1. Structure des inductances cofrittées

Le schéma de principe de l'inductance réalisée est présenté Figure 130 :

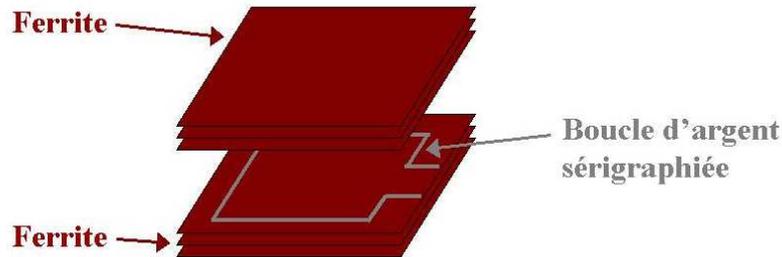


Figure 130 : Schéma de l'inductance multicouche.

Le matériau ferrite utilisé est le même que lors du chapitre précédent (bandes coulées de formule $(\text{Ni}_{0.24}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.20})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma} + 0,25\% \text{Bi}_2\text{O}_3$). Le masque de sérigraphie permet d'obtenir une boucle carrée de 11 mm de côté, la largeur des pistes étant de 1 mm.

Pour la réalisation de ces inductances, 3 bandes de ferrites de 250 μm d'épaisseur ont été empilées de part et d'autre de la boucle. Les composants crus présentent des épaisseurs de 1,5 mm et des surfaces de 15 x 15 mm² après lamination. De l'encre d'argent est ensuite appliquée sur les deux sorties de la boucle afin de faciliter la reprise des contacts électriques après cofrittage. Les inductances sont cofrittées à 900°C pendant 2 heures sous air, les pièces obtenues sont présentées ci-dessous :

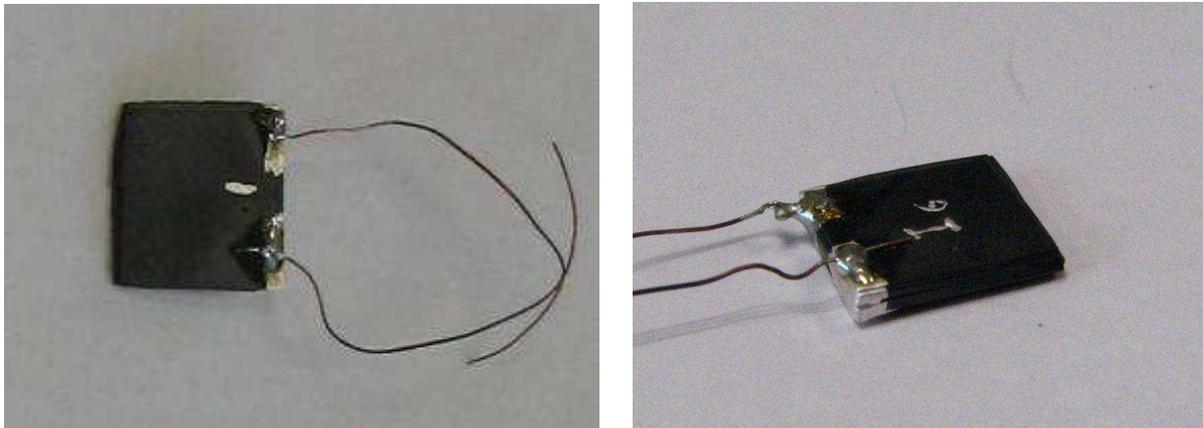


Figure 131 : Photographies des inductances cofrittées.

Nous avons tout d'abord vérifié que le contact électrique entre l'entrée et la sortie de la boucle était assuré. Pour les deux inductances réalisées, les contacts ont pu être récupérés, le cofrittage s'est donc déroulé de manière satisfaisante. Des fils de cuivre ont ensuite été soudés sur les points de contacts afin de réaliser les mesures d'inductance série sur un impédancemètre.

3.1.2. Caractérisations magnétiques des inductances cofrittées

La mesure de L_s a été réalisée entre 1 et 100 MHz :

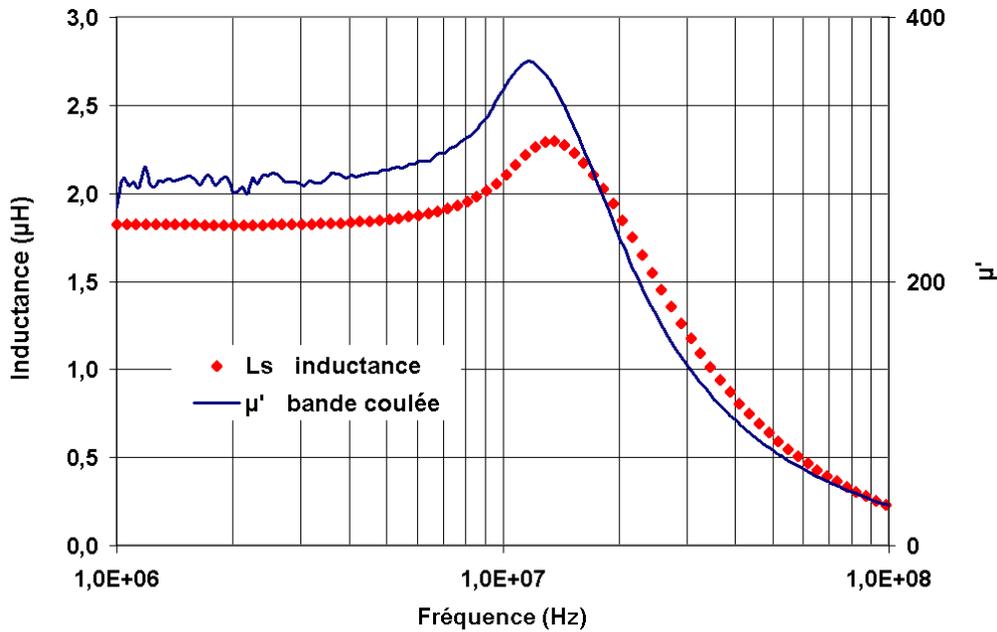


Figure 132: Mesure d'inductance série de l'inductance cofrittée entre 1 et 100 MHz. Comparaison avec le matériau seul réalisé par bande coulée.

La variation de l'inductance en fonction de la fréquence nous renseigne sur la valeur de la perméabilité du matériau. Dans le cas de ce composant, le maximum de L_s est obtenu vers 13 MHz. Ce résultat est donc très proche de la variation de $\mu'(f)$ du matériau seul qui passe par un maximum vers 12 MHz pour une perméabilité initiale statique de 270. Le fait que la fréquence de μ'_{\max} du composant soit un peu plus élevée semble montrer que la perméabilité effective du composant est un peu plus faible que 270. Cela concorde avec les observations précédentes qui faisaient état d'une très légère diminution de la perméabilité après cofrittage avec l'argent.

Il n'est pas possible de calculer de manière simple l'inductance de ce genre de géométrie. Pour y parvenir, nous sommes passés par un logiciel de simulation électromagnétique par éléments finis.

3.1.3. Simulation de l'inductance cofrittée par éléments finis

Nous utilisons ici le logiciel Opera-3D (Operating environment for Electromagnetic Research and Analysis) de VECTOR FIELDS. Le logiciel permet de résoudre les équations de Maxwell par la méthode des éléments finis. Les simulations peuvent être réalisées en statique et en dynamique (jusqu'à quelques dizaines de MHz). Dans le cas de l'inductance cofrittée, nous souhaitons vérifier la valeur de perméabilité du ferrite. Nous procédons donc à une modélisation statique du composant. Le modèle étudié est présenté Figure 133 :

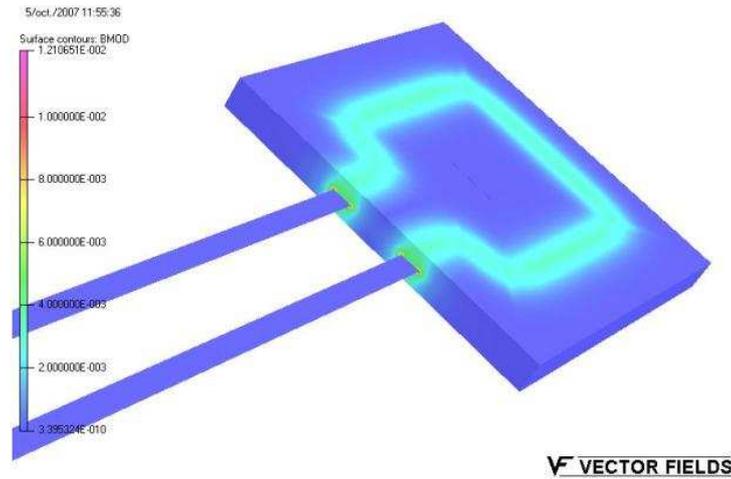


Figure 133 : Modèle de l'inductance cofrittée pour l'étude par éléments finis.

Pour ce modèle théorique, il nous faut définir la valeur de perméabilité initiale statique. S'appuyant sur les mesures réalisées sur les bandes coulées de ferrite, nous avons fixé $\mu_s = 270$. Le logiciel permet ensuite de remonter à l'énergie d'aimantation du matériau magnétique :

$$\langle W_m \rangle = \langle \iiint \frac{\vec{B} \cdot \vec{H}}{2} dv \rangle$$

Ce qui nous permet de calculer l'inductance effective du composant grâce à la formule :

$$W_m = \frac{1}{2} L_{\text{éq}} \cdot I_1^2$$

La simulation de ce composant donne une valeur d'inductance de 2,4 μH . Le composant cofritté présente une inductance de 1,82 μH (voir Figure 132). Il y a donc un écart d'environ 25% entre la simulation et la mesure.

Cet écart confirme que la perméabilité effective du composant cofritté est inférieure à 270. Nous avons vu précédemment que le cofrittage avec l'argent pouvait diminuer légèrement la perméabilité. Cependant, cette chute n'excédait pas 10% et ne peut donc pas expliquer à elle seule un écart de 25%. Les contraintes sont peut être plus fortes dans cette structure ce qui pourrait mener à une légère diminution de la perméabilité.

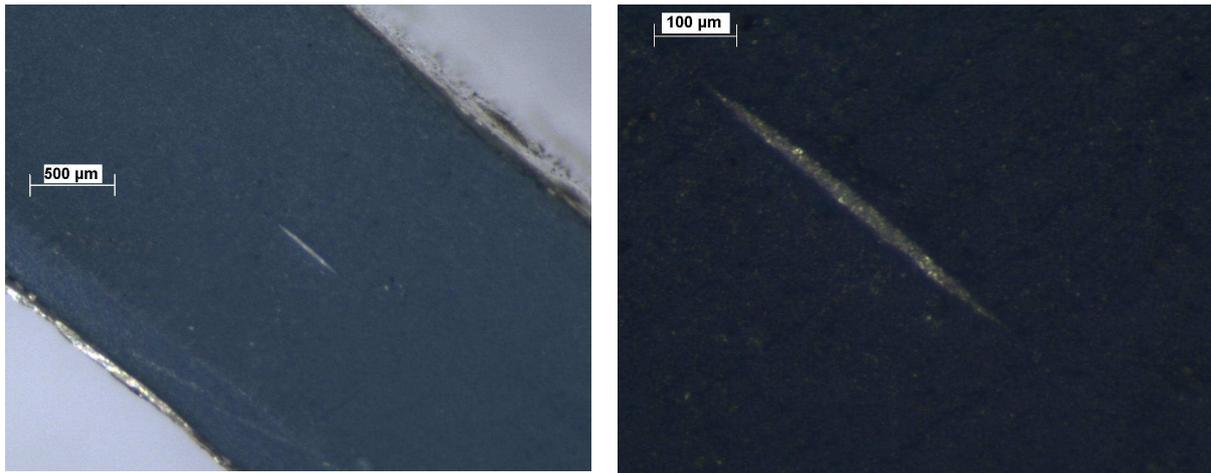


Figure 134 : Photographies au microscope optique d'un conducteur en argent au milieu de bandes de ferrites. Exemple d'un conducteur déposé par sérigraphie (largeur en cru de 500µm).

Nous venons donc de démontrer que la réalisation d'inductances intégrées à partir des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu est donc possible. Les valeurs d'inductances obtenues sont satisfaisantes, avec une dépendance en fréquence très proche de celle du ferrite massif.

Ces premiers résultats sont encourageants, néanmoins l'objectif final est de réaliser des composants intégrés pouvant effectuer des fonctions plus complexes. Pour cela, nous avons poursuivi en étudiant la faisabilité de transformateurs cofrittés.

3.2. Transformateurs cofrittés

3.2.1. Structure des transformateurs cofrittés

Ce paragraphe a pour but de réaliser des transformateurs cofrittés. Le premier objectif de cette étude est de vérifier s'il est possible d'obtenir par technologie multicouche des coefficients de couplage électromagnétique satisfaisants. Pour cela, des transformateurs présentant des structures simples avec des rapports de transformations 1 : 1 ont été réalisés. Le schéma de principe des transformateurs cofrittés réalisés pour cette étude est le suivant :

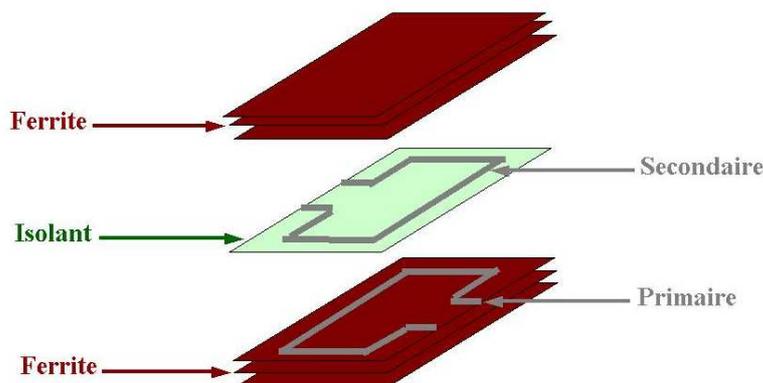


Figure 135 : Schéma de principe des transformateurs 1:1 cofrittés.

Les transformateurs sont composés d'une boucle au primaire et d'une boucle au secondaire. Les deux conducteurs sont séparés par un isolant, le tout est enfin recouvert de bandes de ferrites. Afin d'étudier l'influence de la configuration du transformateur sur le couplage, plusieurs structures ont été réalisées en modifiant l'isolant entre les conducteurs. Les différentes structures étudiées pour l'isolant sont présentées Figure 136 :

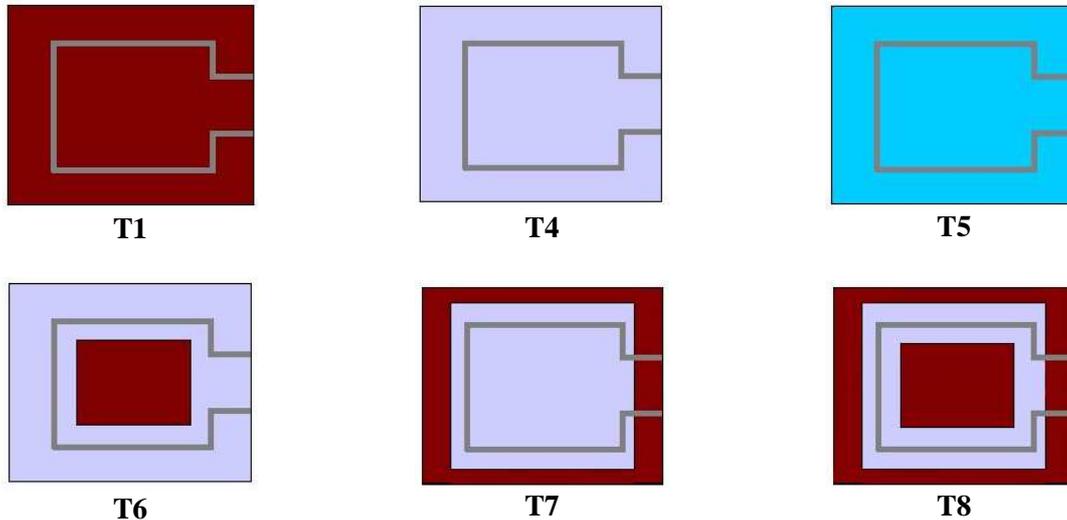


Figure 136 : Structures de l'isolant des différents transformateurs cofrittés.
Natures des isolants utilisés : rouge = Ferrite, gris = ANT, bleu = DuPont 951.

Les différentes structures de transformateurs sont expliquées ci-dessous :

- T1 : L'isolant est une bande de ferrite, il s'agit donc d'un transformateur tout ferrite.
- T4 : Une bande de matériau diélectrique ANT est utilisée comme isolant. Cette bande couvre toute la surface et isole donc magnétiquement le partie primaire de la partie secondaire.
- T5 : La structure est identique au transformateur T4. L'isolant est cette fois une bande de diélectrique DuPont 951.
- T6 : Le matériau diélectrique est une bande d'ANT qui isole les deux conducteurs et tout le pourtour du composant. Le centre des boucles est découpé et un morceau de ferrite y est placé afin de canaliser le champ magnétique au centre du composant.
- T7 : Le diélectrique (ANT) isole les conducteurs et le centre des boucles. La bande de diélectrique ne recouvre pas toute la surface. Le pourtour du composant est constitué de ferrite afin de forcer le champ magnétique à se propager par les cotés du composant.
- T8 : L'ANT isole ici seulement la boucle primaire de la boucle secondaire. Du matériau ferrite est placé au centre de la boucle et sur le pourtour, les lignes de champ magnétique circulent librement autour des conducteurs.

Les composants ont tous une seule couche de diélectrique. L'épaisseur de l'isolant après frittage est de 60 à 80 μm . Les hauteurs de ferrite sont de l'ordre de 500 μm de part et d'autres des boucles (sauf T5, voir paragraphe suivant).

3.2.2 Fabrication des transformateurs cofrittés

Les composants crus sont préparés à partir des bandes coulées présentées précédemment. Les métallisations sont réalisées par sérigraphie avec l'encre d'argent commerciale DuPont 6160. Enfin, les laminages sont réalisés suivant les conditions standards pour les transformateurs T1, T4, T6, T7 et T8. Le transformateur T5, réalisé avec le matériau DuPont 951, est quant à lui laminé pendant 1 heure.

Tous les composants ont ensuite été cofrittés à 900°C pendant 2 heures sous air. Les photographies des pièces obtenues sont présentées Figure 137 :

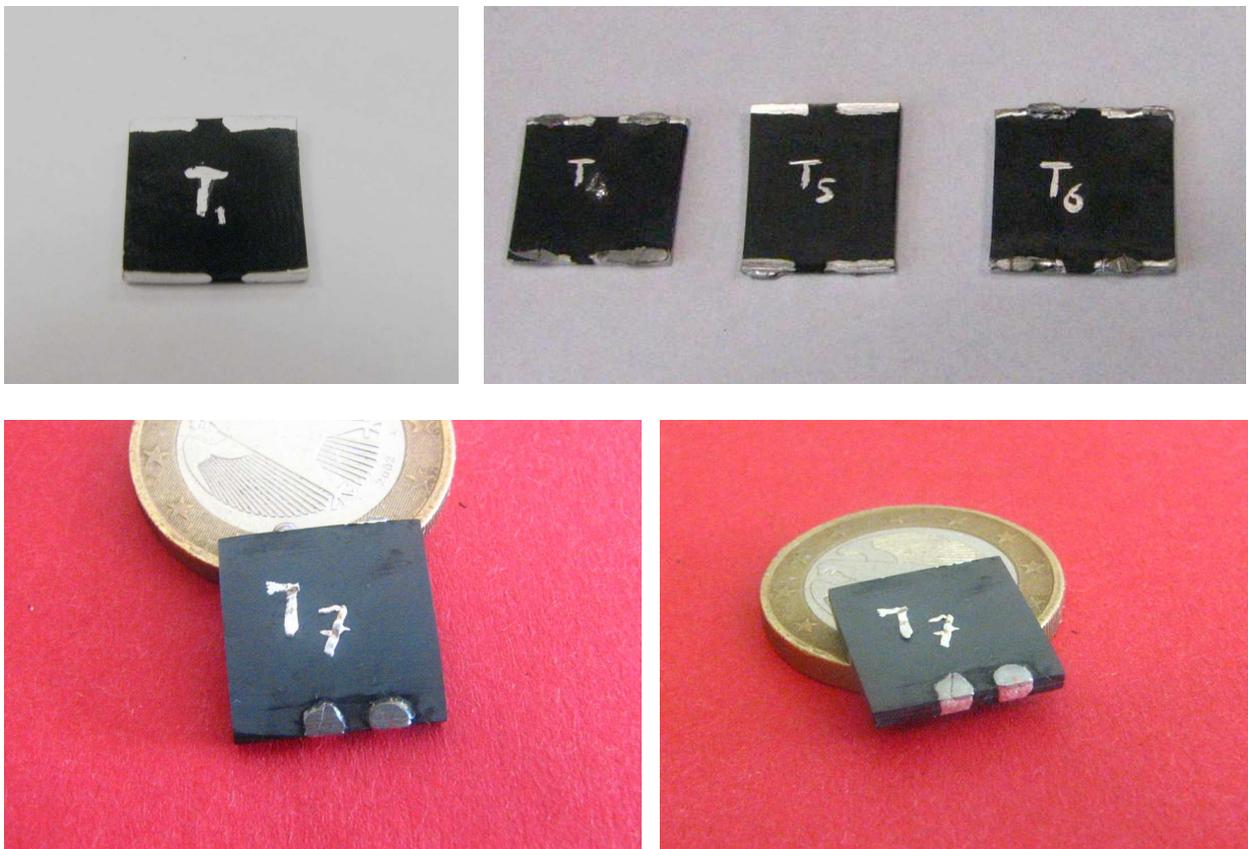


Figure 137 : Photographies des différents transformateurs 1:1 cofrittés réalisés à partir des bandes coulées de ferrite Ni-Zn-Cu.

3.2.3 Caractérisations magnétiques des transformateurs cofrittés

Les mesures de L_s ont été réalisées sur un impédancemètre HP 4194A à l'aide d'un adaptateur conçu pour la mesure des composants CMS. Ce type d'adaptateur permet de venir prendre les contacts directement sur les points d'argent situés sur les transformateurs. Elle se révèle donc plus précise que celle utilisée précédemment pour la mesure de l'inductance cofrittée. Pour chaque transformateur, les inductances des conducteurs primaires et secondaires ont été mesurées.

Nous avons également mesuré l'inductance mutuelle afin de déterminer le coefficient de couplage électromagnétique k du transformateur. Cette mesure est toujours réalisée avec l'impédancemètre HP 4194A, mais à l'aide d'un montage différent. On utilise cette fois les ports Gain / Phase de l'appareil. Le principe est d'envoyer un signal à l'aide de deux pointes sur la boucle primaire. La boucle secondaire du transformateur est connectée au port de réception de l'impédancemètre ce qui va permettre de mesurer le signal transmis à travers le composant. Il est ensuite possible de remonter à l'inductance mutuelle M par la formule :

$$M = \frac{10^{G/20} \times 50}{2 \cdot \pi \cdot f}$$

Où G est le gain en dBm.

f est la fréquence de mesure.

Le coefficient 50 provient du mode de calibration dans lequel on place une charge de 50 Ω en lieu et place de la future impédance.

Cette formule n'est valable que lorsque le composant est purement inductif, c'est à dire quand la phase vaut 90°. Dans notre cas, avec une perméabilité magnétique de 270, le composant est purement inductif jusqu'à 10 MHz.

Connaissant M , il est possible de calculer le coefficient de couplage électromagnétique grâce à la formule :

$$k = \frac{M}{\sqrt{L_1 \times L_2}}$$

Où L_1 est l'inductance du primaire secondaire ouvert.

L_2 est l'inductance du secondaire primaire ouvert.

Ces mesures ont donc été effectuées sur les différents transformateurs. Les résultats sont présentés au sein du Tableau 30 :

Composants		Inductance série (1 MHz)	Inductance mutuelle (1 MHz)	Couplage k
T1	L ₁	1,15 µH	215 nH	18%
	L ₂	1,25 µH		
T4	L ₁	380 nH	240 nH	64%
	L ₂	370 nH		
T5	L ₁	220 nH	145 nH	65%
	L ₂	225 nH		
T6	L ₁	430 nH	315 nH	75%
	L ₂	410 nH		
T7	L ₁	455 nH	380 nH	83%
	L ₂	460 nH		
T8	L ₁	570 nH	540 nH	97%
	L ₂	545 nH		

Tableau 30 : Caractérisations électromagnétiques des transformateurs cofrittés.

Le transformateur T1 présente les plus fortes inductances propres mais le couplage primaire secondaire est très faible. Cette structure est très proche de celle de l'inductance cofrittée du paragraphe précédent et n'est pas adaptée à une utilisation en transformateur.

Les transformateurs T4 et T5 présentent les mêmes structures mais leurs dimensions sont différentes. Le transformateur T5 possède une hauteur de ferrite de 2 x 300 µm contre 2 x 500 µm pour le transformateur T4 ce qui explique les différences entre les valeurs d'inductances. Les coefficients de couplage sont identiques (k~65%), le choix du diélectrique n'a donc pas d'influence sur le couplage électromagnétique. Les épaisseurs de diélectriques sont faibles (~60µm) ce qui permet de limiter l'entrefer. Le champ magnétique peut tout de même passer de la partie primaire à la partie secondaire mais au prix d'une diminution importante de l'induction magnétique à courant donné. Le couplage augmente néanmoins par rapport au composant tout ferrite mais il reste tout de même insuffisant pour utiliser cette structure comme transformateur au sein d'un dispositif.

Afin d'augmenter le couplage, il est nécessaire d'assurer une continuité des lignes de champ magnétique. Pour les trois dernières structures de transformateurs, la bande de diélectrique a donc été découpée afin d'y ajouter du matériau magnétique. Le but est alors de se rapprocher d'une structure analogue aux transformateurs planars :

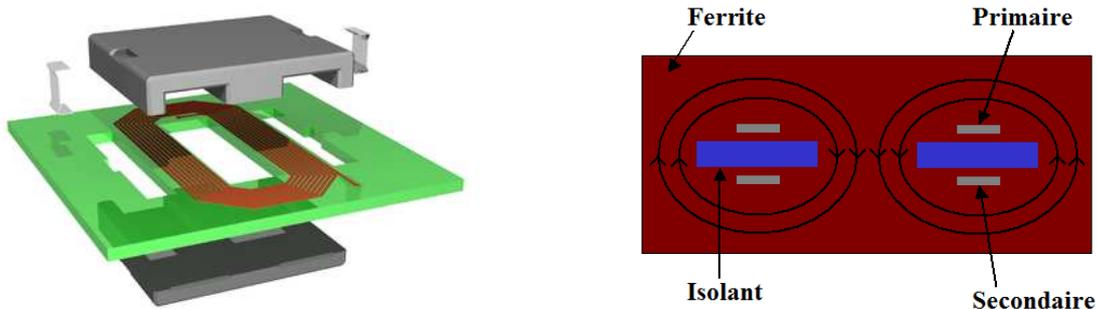


Figure 138 : Schéma d'un transformateur planar (gauche).
Circulation des lignes de champ magnétique dans la structure, vue en coupe suivant z et y (droite).

Les transformateurs T6 et T7 montrent une augmentation de l'inductance et du couplage par rapport aux structures T4 et T5. Selon la position du matériau magnétique, en périphérie ou au centre, les volumes mis en jeu dans le stockage de l'énergie de fuite sont très différents. Lorsqu'il s'agit de l'extérieur du composant, c'est-à-dire lorsque le matériau magnétique est au centre, le volume est très important. L'inductance de fuite est donc plus importante que dans l'autre configuration. Ainsi le coefficient de couplage du transformateur T6 est plus faible que celui du transformateur T7.

Le transformateur T8 possède la structure la plus proche de celle d'un transformateur planar. Le diélectrique isole seulement les deux conducteurs, le ferrite sur le pourtour et au centre doit permettre une circulation de l'induction magnétique semblable à celle présentée Figure 138.

On constate premièrement que l'inductance de ce transformateur est plus élevée que celles des transformateurs T6 et T7. La mesure d'inductance mutuelle révèle un coefficient de couplage électromagnétique de 97%. Cela constitue un excellent résultat puisque cette valeur de couplage est comparable à celle des transformateurs planars réalisés par usinage puis bobinés.

Ces réalisations de composants cofrittés ont donc mené à des résultats extrêmement positifs. Nous avons montré qu'il était possible de réaliser par technologie multicouche des transformateurs présentant des couplages électromagnétiques semblables aux transformateurs massifs bobinés. Ce résultat constitue à notre connaissance une première puisque cette technologie avait déjà été utilisée pour réaliser des inductances ou des filtres (voir chapitre Etat de l'art) mais jamais pour la réalisation de transformateurs. Les caractérisations n'ont cependant été réalisées qu'à bas niveau de puissance. Il sera nécessaire de mesurer le rendement de ces transformateurs à forte puissance afin de valider totalement ces structures. Ce genre de composants pourrait alors être envisagé pour une utilisation au sein d'alimentations à découpage haute fréquence.

3.3. Transformateurs large bande cofrittés

L'objectif de cette thèse est d'étudier les ferrites Ni-Zn-Cu pour des applications radiofréquence. La géométrie des composants est totalement différente et la notion d'adaptation d'impédance devient primordiale. Les transformateurs large bande utilisés dans les amplificateurs de puissance radiofréquence sont des composants de types baluns. Il nous faut donc définir une structure cofrittée qui serait équivalente à celle des baluns.

3.3.1. Structure des transformateurs large bande cofrittés

Le balun est constitué d'un noyau ferrite et d'un câble coaxial dont l'âme centrale et le blindage constituent les primaires et secondaires du transformateur. Une des techniques pour transposer ce genre de composant en technologie multicouche serait de remplacer le câble coaxial par une structure de type triplaque (appelée aussi stripline) comme présentée ci-dessous :

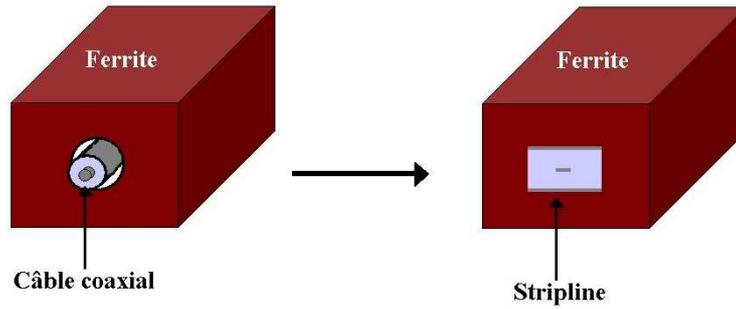


Figure 139 : Schéma d'une structure balun (gauche). Schéma de la structure équivalente réalisée par technologie multicouche avec stripline à la place du câble coaxial (droite).

Le stripline peut être réalisée en technologie multicouche par un empilement de matériaux diélectriques. Les conducteurs seraient quant à eux déposés par sérigraphie. Le tout est ensuite entouré de bandes coulées de ferrite :

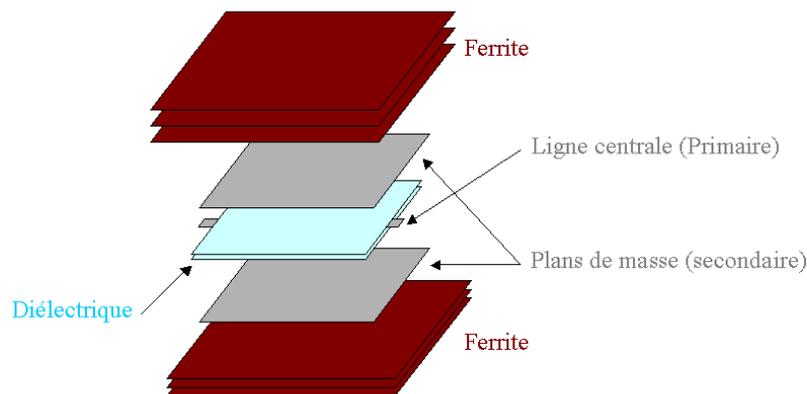
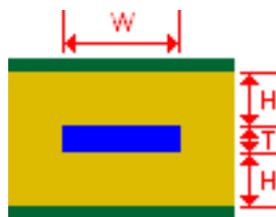


Figure 140 : Schéma de principe d'un transformateur large bande réalisé par technologie multicouche.

Les câbles coaxiaux utilisés ont une impédance de 50Ω . Il faut donc conserver cette impédance pour le stripline de la structure cofrittée. Le modèle de calcul de l'impédance d'un stripline a été étudié par Harold [Har]. Il permet de définir l'impédance caractéristique de la ligne par une formule simple :



$$Z_0 = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \operatorname{Ln} \left(\frac{1,9 \times (2.H + T)}{0,8.W + T} \right)$$

Avec ϵ_r la permittivité diélectrique du matériau

L'emploi de la sérigraphie impose une taille minimale pour la réalisation des conducteurs. La ligne centrale aura ici une épaisseur de $20 \mu\text{m}$ après frittage et une largeur de $500 \mu\text{m}$. W et T étant fixés, l'impédance caractéristique de la ligne dépendra alors de H et de $\sqrt{\epsilon_r}$. Afin de connaître les épaisseurs de diélectriques nécessaires à l'obtention d'un ligne 50Ω , nous avons tracé l'évolution de Z_0 en fonction de H pour trois matériaux différents (correspondants aux matériaux disponibles en bandes coulées) :

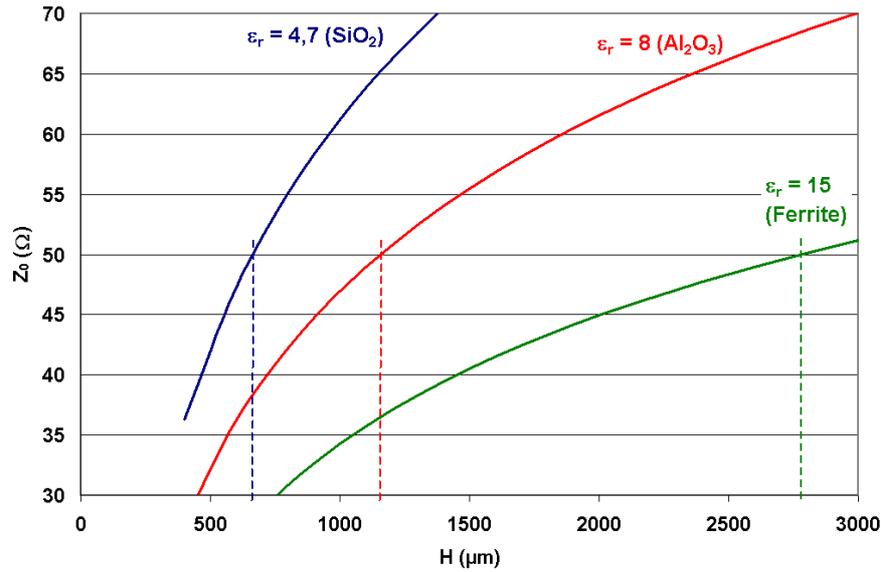


Figure 141 : Evolution de Z_0 en fonction de la hauteur H pour le SiO₂, l'Al₂O₃ et le ferrite (pour $W = 500 \mu\text{m}$ et $T = 20 \mu\text{m}$).

On constate donc qu'il est nécessaire d'utiliser un diélectrique ayant la plus faible permittivité possible si l'on souhaite diminuer la taille du composant. Le diélectrique ANT utilisé lors du paragraphe précédent n'est plus du tout adapté à ce genre d'application. Avec sa permittivité de 400, il serait impossible d'avoir une impédance caractéristique de 50Ω .

Nous avons donc considéré les deux diélectriques abordés précédemment : le matériau ESL 41110 (SiO₂, $\epsilon_r = 4,7$) et le matériau DuPont 951 (Al₂O₃, $\epsilon_r = 8$). Les hauteurs de diélectriques nécessaires pour obtenir $Z_0 = 50 \Omega$ sont de $2 \times 665 \mu\text{m}$ pour SiO₂ et $2 \times 1155 \mu\text{m}$ pour Al₂O₃.

3.3.2 Réalisation des transformateurs large bande cofrittés

Des cofrittages ont donc été effectués afin de réaliser des pièces reprenant la structure de la Figure 140. Nous avons cherché à développer une ligne d'impédance caractéristique 50Ω en utilisant les paramètres décrits précédemment pour les matériaux DuPont et ESL.

Malgré plusieurs essais, les cofrittages avec le matériau DuPont 951 ne se sont pas révélés concluants. Les problèmes liés au délaminage entre le ferrite et l'alumine n'ont pu être résolus pour cette structure. Nous ne sommes pas parvenus à nous affranchir des trop nombreuses contraintes qui apparaissent lors du frittage.

Les cofrittages avec le matériau ESL 41110 ont également été assez délicats. Nous sommes néanmoins parvenus à réaliser des pièces possédant de bonnes tenues mécaniques :

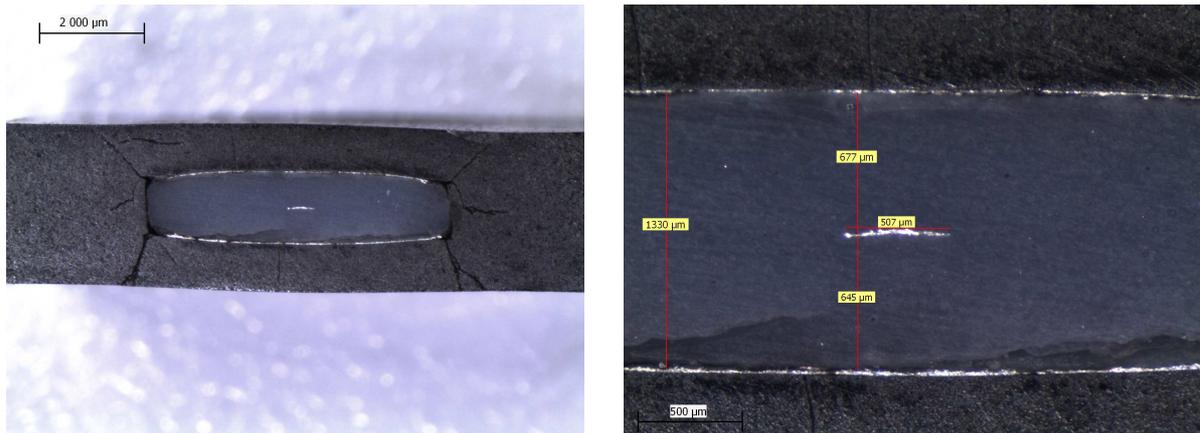


Figure 142 : Photographies d'un cofrittage ferrite / stripline ESL 41110.

La pièce obtenue n'est pas parfaite. Bien que la cohésion mécanique soit assurée, on constate la présence de fissures dans le ferrite. Ces fissures apparaissent dans des zones critiques en termes de contraintes, notamment aux quatre coins de la structure triplaquée. Nous avons vu précédemment que le matériau ESL commençait à densifier à une température inférieure à celle du ferrite. Les interfaces ferrite / diélectrique sont donc soumises à des contraintes importantes durant le frittage.

Une bonne connaissance des conditions de frittage des différents matériaux permet d'obtenir après frittage un composant ayant les dimensions désirées. Le stripline de ce composant a les caractéristiques suivantes : $W = 505 \mu\text{m}$, $T = 25 \mu\text{m}$, $H_1 = 675 \mu\text{m}$, $H_2 = 645 \mu\text{m}$ et $\epsilon_r = 4,7$. Ces valeurs mesurées à la binoculaire donneraient une impédance caractéristique de ligne de $49,2 \Omega$. Nous serions donc très proches de la valeur de 50Ω recherchée. Par manque de temps et ne disposant pas de l'appareillage nécessaire pour réaliser des mesures d'impédance sur ce type de structure, nous n'avons malheureusement pas pu corréler ces calculs aux mesures.

Afin de s'affranchir des problèmes de contraintes inhérents aux cofrittages de matériaux différents, la solution serait peut être de remplacer le diélectrique par un ferrite paramagnétique à température ambiante. Ce ferrite devra contenir une très forte proportion en zinc ($>0,7$ mole). Il se comporterait alors comme un diélectrique de permittivité 15 au-dessus de 20°C . Cela mènerait à une structure triplaquée de 5 mm de hauteur, ce qui serait assez nettement supérieur aux diamètres des câbles coaxiaux utilisés actuellement.

3.4. Conclusion sur la réalisation de composants cofrittés

Les résultats obtenus lors de ce paragraphe se sont révélés très positifs. Nous avons en effet montré que le ferrite faibles pertes développé au cours des chapitres précédents pouvait être utilisé pour la réalisation de composants cofrittés. Nous sommes alors parvenus à réaliser des structures simples (inductances) mais également plus complexes (transformateurs).

La mise au point des transformateurs basse fréquence a montré qu'il était possible d'obtenir par cofrittage des coefficients de couplage électromagnétique de 97%. Ce résultat est très important puisqu'il valide la faisabilité de ce type de composant par la technologie multicouche. Les couplages obtenus sont comparables à ceux des composants bobinés actuels.

Le travail n'est cependant pas terminé puisqu'il faut maintenant s'assurer que le composant cofritté est aussi performant en puissance.

Malgré les bons résultats précédents, il reste néanmoins un problème qui n'aura pas été totalement résolu : celui de l'intégration de ces ferrites pour des applications radiofréquence. Le problème vient ici du fait qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de diélectriques basse permittivité réellement compatibles avec les ferrites Ni-Zn-Cu. Bien que nous soyons parvenus à obtenir quelques pièces satisfaisantes, leurs réalisations ne sont pas aisées et demandent quelques ajustements du procédé. Deux solutions sont alors envisageables : développer un diélectrique frittant à 900°C ou diminuer encore la température de densification du ferrite. Ces deux voies ne sont pas simples, il semble néanmoins qu'il serait possible de développer des diélectriques avec des proportions de phase vitreuse plus faibles afin de retarder un peu leurs densifications.

REFERENCES

[Dug] **S. Duguey**, Thèse de l'université de Bordeaux, *Etude du cofrittage de matériaux diélectriques et magnétiques pour composants passifs intégrés*, 2007

[Dup] Fiche technique de l'encre d'argent DuPont 6160 et de la bande coulée DuPont 951 : www2.dupont.com

[Esl] Fiche technique de la bande coulée ESL 41110 : www.electroscience.com/pdf/41110.pdf

[Hag] **M. Hagymasi, A. Roosen, R. Karmazin, O. Dernovsek, W. Haas**, *Constrained sintering of dielectric and ferrite LTCC tape composites*, Journal of European Ceramic society n° 25, 2061-2064, 2005

[Har] **Harold A. Wheeler**, *Transmission-Line Properties of a Strip Line Between Parallel Planes*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT-26, No. 11, pp 866-876, November 1978.

[How] **G.N. Howatt, R.G. Breckenridge & J.M. Brownlow**, *Fabrication of thin ceramic sheet for capacitors*, J. Am. Ceram. Soc., 30 [8] 237-242, 1947.

[IEC] **IEC international standard**, *calculation of effective parameters of magnetic piece parts*, n°60205, 2001

[Jea] **J.H. Jean, C.H. Lee**, *Low-fire NiO-CuO-ZnO ferrite with Bi₂O₃*, JJAP, vol 38, p 3508-3512, 1999

[Mis] **R.E. Mistler, E.R. Twiname**, *Tape casting theory and practice*, The American Ceramic Society, 2000.

[Mor] **A. Morell Bednarick, M. Paté**, *Procédé de fabrication de structures multicouches céramique à base de poudre céramique présentant une surface spécifique optimisée*, Brevet N° 02 12810, 2002.

[Töp] **J. Töpfer, J. Mürbe**, *Sintering behaviour of Ni-Zn-Cu ferrites for multilayer inductors*, Proceeding of the 107th annual meeting of the American Ceramic Society, Baltimore USA, vol 174, 2005

[Yam] **T. Yamaguchi, Y. Irisawa, K. Hoshi, H. Kishi**, *Effect of coefficient of linear expansion on crack generation in cofired magnetic and dielectric materials*, Proceeding of the 8th international conference on ferrites, 2000

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse avait pour but l'étude de ferrites Ni-Zn-Cu pour des applications de puissance fonctionnant entre 1 et 600 MHz (bandes H-V-UHF). Un des principaux objectifs était notamment d'optimiser ces matériaux pour un fonctionnement à haute température (supérieures à 80°C). Les études réalisées précédemment au laboratoire avaient mis en avant le gain apporté par l'introduction de cobalt sur la diminution des pertes totales. Les matériaux développés au début de cette étude présentaient alors des pertes totales de l'ordre de 600 mW/cm³ à 80°C (pour des mesures à 1,5 MHz et 25 mT). Le rôle du cobalt sur la tenue en puissance à haute température n'était alors pas encore compris.

Les travaux menés pendant ces trois années ont permis de mieux comprendre les mécanismes régissant les pertes totales des ferrites Ni-Zn-Cu-Co. L'ajout de cobalt en faible quantité conduit à la compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline à une température dépendant du rapport Ni / Zn, du taux de cuivre et du taux de cobalt. Nous avons alors mis en évidence que les pertes totales du matériau passaient par un minimum autour de cette compensation. C'est la première fois que ce genre de résultat est observé pour les ferrites Ni-Zn-Co et Ni-Zn-Cu-Co. L'anisotropie induite par les ions cobalt a pour conséquence de piéger les parois de domaines et de favoriser les mécanismes d'aimantation par rotation. Ce minimum des pertes totales a été interprété comme étant dû à la fois à une compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline mais également à une stabilisation des parois de domaines. Le matériau présente par conséquent une évolution plus linéaire des pertes totales jusqu'à un champ critique correspondant au début du décrochage des parois. Ce champ critique est d'autant plus élevé que le taux de cobalt est élevé. Il est également dépendant de la température, les champs critiques les plus importants étant obtenus autour de la compensation.

L'étude du rapport Ni / Zn a montré que l'augmentation de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline du premier ordre du cristal hôte permettait d'augmenter la température de compensation. Le minimum des pertes a ainsi pu être déplacé vers des températures proches de 50°C pour des matériaux de formulation Ni / Zn = 3 et Co = 0,035 mole. L'influence du cuivre a également été étudiée. Le fait de diminuer la proportion de cuivre a permis d'augmenter la gamme de température dans laquelle a lieu la compensation de l'anisotropie, sans pour autant augmenter la température de frittage. Il en résulte une plus grande stabilité des pertes totales en fonction de la température. Les ferrites les plus performants développés à la fin de cette étude présentent de pertes totales de 250 mW/cm³ à 80°C (matériau de formule $(\text{Ni}_{0.365}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.075})_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{Fe}_{1.96\pm 8}\text{O}_{4\pm\gamma}$). Ceci représente donc un gain de plus d'un facteur 2 par rapport au début de l'étude.

Les résultats obtenus sur l'optimisation des pertes totales du matériau massif se sont donc révélés très positifs. La large gamme de perméabilités étudiée permet d'envisager une utilisation de ces ferrites dans diverses applications telles que les alimentations à découpage hautes fréquences ou les amplificateurs de puissance fonctionnant en bandes HF et V-UHF. Concernant les applications très hautes fréquences, les premiers résultats obtenus ont permis de valider l'utilisation de ces matériaux. Les ferrites développés lors de cette étude ont pu être incorporés dans une maquette d'amplificateur de puissance nouvelle génération mise au point par Thales Communications. La maquette est en cours d'évaluation. Les premières observations sont très encourageantes puisque des échauffements limités ont été constatés pour une puissance nominale.

La seconde partie de cette thèse portait sur l'étude du cofrittage des ferrites Ni-Zn-Cu-Co. Le premier objectif était de diminuer la température de frittage afin de développer un matériau faibles pertes compatible avec la technologie multicouche. Nous avons montré qu'en utilisant un oxyde de fer plus fin et en procédant à l'ajout de faibles quantités de Bi_2O_3 , il était possible de densifier ces ferrites vers 880°C . Les analyses chimiques et magnétiques ont montré que la pollution par l'oxyde de bismuth était extrêmement limitée, le ferrite fritté à basse température présentant des propriétés comparables au ferrite sans fondant. Ce ferrite a alors pu être cofritté à 900°C avec une encre d'argent commerciale. Le matériau résultant présente des propriétés très proches du ferrite seul. Une légère modification de la microstructure a cependant été constatée, entraînant une légère diminution des performances. Ce problème pourra néanmoins être résolu en adaptant mieux les températures de cofrittage. Le développement d'un ferrite faibles pertes cofrifiable est également un résultat nouveau. Très peu de travaux sont publiés dans ce domaine, les quelques résultats présentés faisant état de pertes relativement élevées.

Ce ferrite a également pu être cofritté avec des matériaux diélectriques. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les cofrittages réalisés avec un diélectrique du laboratoire. Nous sommes alors parvenus à réaliser des transformateurs présentant des rapports de transformations 1:1. Différentes configurations ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la structure sur le couplage électromagnétique. Un coefficient de couplage de 97% a pu être obtenu pour la configuration la plus favorable (proche de la structure planar). Cela représente un excellent résultat puisque qu'il est identique au couplage obtenu sur des composants massifs bobinés. Le matériau diélectrique utilisé présente malheureusement une constante diélectrique trop élevée ($\epsilon' = 400$), le rendant ainsi inadapté pour les structures propagatives de type triplaque utilisées en radiofréquence. Les cofrittages avec les bandes coulées de diélectriques commerciales se sont révélées assez compliquées. Les fortes proportions en phase vitreuse confèrent à ces diélectriques de faibles coefficients de dilatation thermique. Cela entraîne alors des délaminages ainsi que des fissures lors du cofrittage.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse se sont révélés très positifs. La tenue en puissance de ces ferrites a été améliorée à haute température, de plus ces matériaux ont pu être cofrittés avec des conducteurs métalliques et des diélectriques. Ces travaux permettent alors de d'envisager un certain nombre d'améliorations et de perspectives pour le futur.

Concernant les pertes totales en fonction de la température, il semblerait intéressant de combiner la forte aimantation d'un ferrite de rapport $\text{Ni} / \text{Zn} = 1$ avec l'amélioration des propriétés à hautes températures due aux faibles taux de cuivre. Des matériaux possédant des formules proches de $(\text{Ni}_{0.45}\text{Zn}_{0.45}\text{Cu}_{0.10})_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ devraient présenter des pertes totales très stables jusqu'aux hautes températures. Il serait également intéressant de développer un modèle utilisant l'hypothèse de la perméabilité d'origine rotationnelle et qui s'accorderait avec la perméabilité des ferrites Ni-Zn-Cu-Co.

Pour la partie cofrittage, l'objectif premier serait de développer un diélectrique à faible constante cofrifiable vers 900°C , ce qui permettrait de répondre aux besoins d'intégration dans le domaine des radiofréquences. Tous les éléments seraient alors réunis pour envisager la réalisation de substrats cofrittés multifonctionnels et ainsi permettre une avancée importante pour la réduction de l'encombrement des composants passifs pour les applications de puissance.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A : La technologie céramique.....	204
1. Généralités.....	204
2. Description de la technologie céramique	205
2.1. Mélange des oxydes précurseurs	205
2.2. Chamottage.....	206
2.3. Rebroyage.....	206
2.4. Enrobage et mise en forme	207
2.5. Frittage.....	208
Annexe B : La technologie multicouche	210
1. Principe de la technologie LTCC	210
2. Composants réalisés par technologie multicouche.....	211
2.1 Condensateurs multicouches	211
2.1 Micro-inductances multicouches.....	211
3. Perspectives de la technologie multicouche.....	213
4. Fiches techniques des matériaux LTCC utilisés lors de cette étude	214
4.1 Encre d'argent DuPont 6160	214
4.2 Diélectrique DuPont 951	215
4.3 Diélectrique ESL 41110	217
Annexe C : Méthodes de caractérisations	219
1. Caractérisations physico-chimiques.....	219
1.1. Mesure de la masse volumique	219
1.2. Mesure de la surface spécifique	220
1.3. Etudes thermomécaniques	220
1.4. Mesure du coefficient de dilatation thermique (CTE).....	221
2. Caractérisations structurales et microstructurales	222
2.1. Analyses par diffraction des rayons X	222
2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	223
2.3. Energy dispersive spectrometry (EDS)	224
3. Caractérisations magnétiques	224
3.1. Mesure de l'aimantation à saturation	224
3.2. Mesure de la perméabilité initiale complexe.....	225
3.3. Mesure de la perméabilité en fonction de la température.....	226
3.4. Mesure de pertes totales en fonction de la puissance	227
Annexe D : Comparaison avec les ferrites de l'état de l'art.....	230
1. Comparaison avec le ferrite CN 20 _ $\mu_s = 700$	230
2. Comparaison avec le ferrite F10b _ $\mu_s = 120$	231

Annexe A : La technologie céramique

Cette annexe est consacrée à la description de la technologie céramique. Les différentes étapes de la synthèse ainsi que les techniques utilisées y sont exposées.

1. Généralités

Les céramiques sont des matériaux inorganiques polycristallins. Leur microstructure est constituée de grains de taille micrométrique séparés par des joints de grains. Ces matériaux peuvent être synthétisés par voie chimique (co-précipitation, synthèse hydrothermale ou procédés sol-gel) ou par métallurgie des poudres (technologie céramique dite « classique »). C'est cette seconde technique qui fut employée pour de cette étude.

La technologie céramique est constituée de plusieurs étapes ayant toutes un impact direct sur les propriétés finales du matériau. Le but est alors de réussir à développer un matériau dense et exempt de phases parasites. Le schéma de principe de la technologie céramique classique est présentée Figure 143.

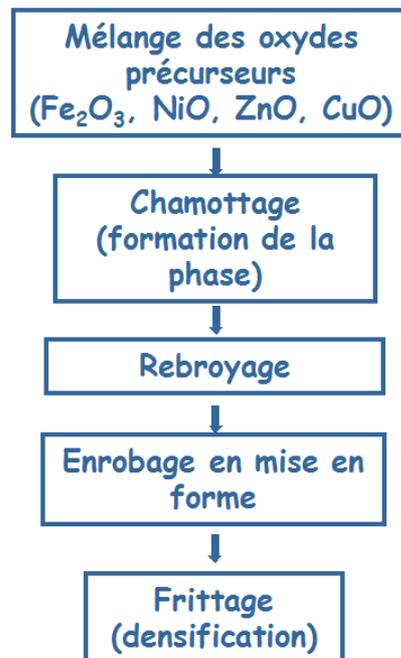


Figure 143 : Description des principales étapes de la synthèse des matériaux céramiques.

Les paragraphes suivants s'attachent à décrire de manière plus précise le rôle de chaque étape ainsi que les moyens techniques présents au sein du laboratoire pour leurs réalisations.

2. Description de la technologie céramique

2.1. Mélange des oxydes précurseurs

La première étape a pour but de mélanger les différents oxydes métalliques précurseurs. Ces poudres sont généralement choisies en fonction de leurs puretés et de leurs granulométries. Comme nous l'avons déjà précisé lors du chapitre 2, les matières premières de cette étude sont des oxydes commerciaux présentant un bon rapport coût / pureté.

Ces poudres sont pesées suivant les proportions stœchiométriques du matériau final désiré. Ces pesées doivent prendre en compte un coefficient dit de pertes au feu correspondant à la déshydration du composé lorsqu'il est porté à haute température.

Le mélange de ces différents oxydes est effectué dans une jarre en acier avec des billes de broyage également en acier inoxydable. La poudre est donc placée dans la jarre avec les billes et de l'eau afin de faciliter le mélange. Les charges de billes sont environ de 800 g pour 300 g de poudre, ces billes présentant des diamètres différents (compris entre 5 et 15 mm) afin d'améliorer l'efficacité du broyage. La jarre est ensuite placée dans un tourne jarre qui permet une rotation de la jarre sur elle-même comme présenté Figure 144 :

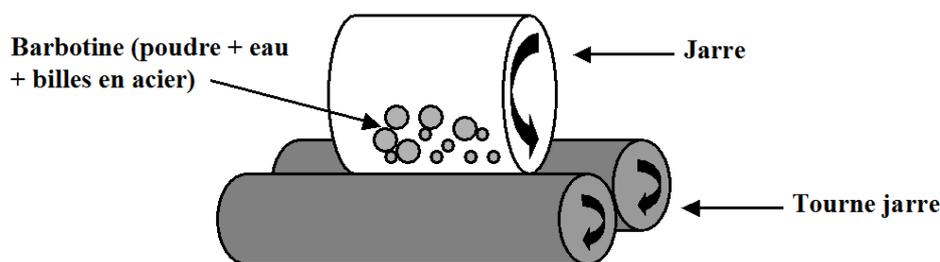


Figure 144 : Schéma de principe du mélange en jarre.

Lors de cette étape, nous mélangeons les oxydes de fer, de zinc, de nickel et de cuivre. Cette étape a pour but premier d'obtenir le mélange le plus homogène possible. L'action sur le granulométrie est assez limitée même s'il existe tout de même une action de broyage par écrasement des grains par les billes de broyage. Le mélange est effectué pendant 24 heures. Une durée de mélange si longue entraîne forcément une pollution de la barbotine due à l'usure des billes et de la jarre. Il est nécessaire d'estimer la reprise en fer due au broyage afin de ne pas se retrouver avec un matériau sur-stœchiométrique en fer. C'est pour cette raison que nous étudions l'influence du défaut de fer lors du chapitre 2.

La barbotine de poudre est ensuite récupérée. La poudre est pour cela versée sur un tamis et rincée à l'eau désionisée. Le mélange est ensuite placé dans une étuve pendant 1 nuit à 90°C afin d'en évaporer l'eau.

Les ajouts d'oxyde de cobalt ont été réalisés après cette première étape de mélange. Cette technique nous a permis de gagner en rapidité. Nous sommes partis des solutions mères de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-ZnO-CuO}$ de 300g que nous avons divisé en lots de 50 g pour y ajouter différents taux de Co_3O_4 . Cette technique fut possible grâce aux faibles quantités de dopants ajoutées mais également grâce à des compositions en défaut de fer qui permettent aux ions

cobalt de rentrer dans la structure cristalline au cours du chamottage. L'oxyde de cobalt est ajouté par mélange à sec à l'aide d'un mélangeur IKA fonctionnant à 20000 tours/minutes. Le temps de mélange est de 1 minute.

2.2. Chamottage

le chamottage (appelé aussi calcination) a pour but de former la phase ferrimagnétique. Pour cela, la poudre est soumise à un cycle thermique à haute température entraînant une réaction chimique à l'état solide des différents oxydes précurseurs. Les cycles thermiques utilisés ont des profils identiques à celui présenté Figure 145 :

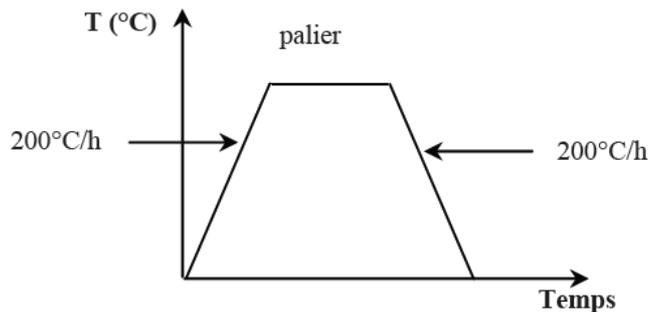


Figure 145 : Profil du cycle thermique utilisé lors du chamottage.

Le paramètre essentiel du chamottage est sa température de palier. L'objectif est de réaliser cette opération à une température assez haute pour former la phase tout en veillant à ne pas trop faire réagir la poudre. Les températures de chamottage utilisées au cours de cette étude vont de 730 à 800°C pour des paliers de 2 heures sous air.

La poudre obtenue après chamottage possède en grande majorité la phase spinelle. Pour les ferrites Ni-Zn-Cu la réaction n'est pas complète. Il reste après chamottage une petite proportion d'oxydes précurseurs n'ayant pas réagi. La réaction de formation de la phase se termine totalement lors du frittage.

Le chamottage provoque un début de frittage des grains. Il est alors indispensable de rebroyer la poudre obtenue afin de diminuer sa granulométrie et par conséquent d'augmenter sa réactivité.

2.3. Rebroyage

Le but de cette étape est de casser les agglomérats formés lors du chamottage. Il permet également d'homogénéiser la répartition granulométrique. Ce rebroyage est cette fois réalisé par attrition grâce au broyeur présenté ci-dessous :

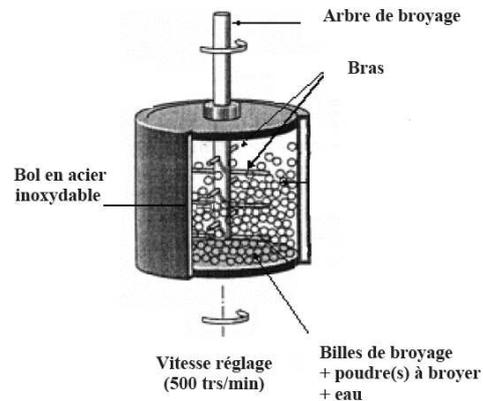


Figure 146 : Photographie du broyeur par attrition (gauche).

Schéma de principe de broyage dans le bol (droite).

L'énergie apportée par ce broyage est nettement supérieure à celle du broyage en jarre. La poudre est ici mélangée à des billes de zircone (tailles comprises entre 1 et 2 mm) et de l'eau, le bras tourne à 500 tours/minutes. Le broyage a lieu par cisaillement des grains entre les billes de broyage. Les temps de broyage sont de 30 minutes. La quantité de poudre rebroyée varie de 50 à 200 g et influe grandement sur la granulométrie. Ainsi, le rebroyage de plus faibles quantités de poudre permet d'augmenter l'efficacité du rebroyage.

Après rebroyage, la poudre est récupérée de la même manière que lors du broyage en jarre. Une fois sèche, elle est tamisée à 400 μm .

C'est après cette étape que l'oxyde fondant Bi_2O_3 a été ajouté par mélange à sec avec le mélangeur IKA (voir chapitre 3).

2.4. Enrobage et mise en forme

Cette étape consiste à donner sa forme définitive à la pièce avant de la fritter. Il est au préalable nécessaire d'enrober les grains de poudre à l'aide d'une solution à base d'alcool et de plastifiant (butvar et di-butyle-phtalate). Cela permet d'assurer une bonne cohésion des grains après pressage axial.

Nous utilisons ensuite des moules nous permettant de réaliser des cylindres ou des tores. La poudre est située entre deux cylindres à partir desquels on peut appliquer la pression :



Figure 147 : Photographie de la presse axiale (gauche).

Moule en acier utilisé pour la fabrication des pièces toriques (droite).

Les pressions appliquées sont de $1,5 \text{ T/cm}^2$. Cette valeur permet d'obtenir des taux de compactage satisfaisant ($\sim 60\%$ de la densité théorique). La valeur de la pression ne doit pas être trop élevée car cela engendrerait alors des contraintes trop importantes qui se traduiraient par des fissures lors du démoulage de la pièce crue.

Il existe un autre mode de compactage, le pressage isostatique, qui est utilisé pour la réalisation de barreaux. La poudre est pour cela placée dans une membrane en latex que l'on plonge dans un liquide. Le pressage se fait par compression du fluide. Cette méthode permet, à la différence du pressage axial, d'obtenir une pièce crue compactée de façon homogène et dépourvue de liants organiques. Il est néanmoins nécessaire de passer par une étape d'usinage avant de donner aux pièces des formes utilisables pour les caractérisations électriques. Dans le cas des ferrites Ni-Zn-Cu, les deux types de pressage donnent des propriétés très proches après frittage. Nous avons donc choisi de n'utiliser que la mise en forme par pressage axial.

2.5. Frittage

Cette étape a pour but de densifier le matériau céramique. On soumet pour cela la pièce crue à un cycle thermique qui va apporter l'énergie nécessaire à la diminution de la porosité :

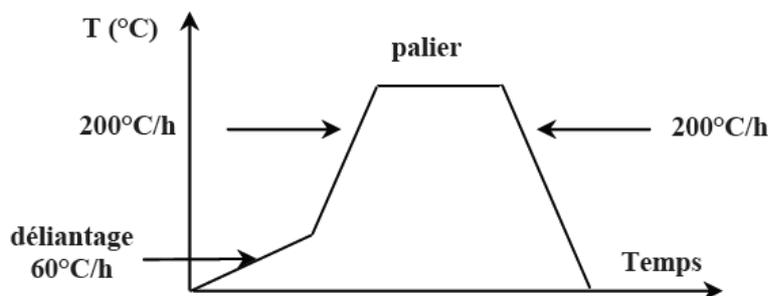


Figure 148 : Profil du cycle thermique utilisé lors du frittage.

Le cycle thermique du frittage commence par une étape de déliantage. Cette montée lente jusqu'à 500°C permet d'éliminer les plastifiants utilisés pour l'enrobage des pièces crues. Le procédé doit se dérouler assez lentement afin que l'évaporation de ces produits organiques ne crée pas de fissures dans le matériau.

Une fois les liants évaporés, on effectue une montée à 200°C/h jusqu'au palier. C'est lors de ces deux étapes que la densification a lieu. Elle commence tout d'abord par la formation de ponts entre les grains. Les grains vont grossir et les porosités intra-granulaires vont disparaître :

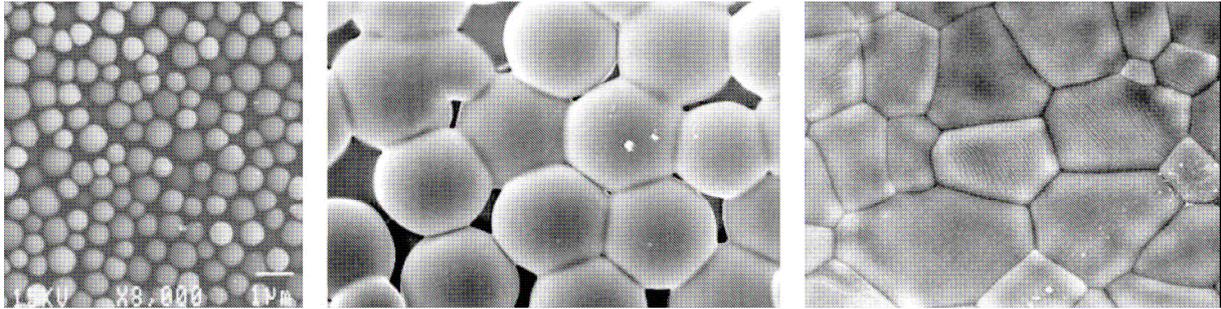


Figure 149 : Les différentes étapes du frittage commençant par la réduction de la porosité puis se poursuivant avec la croissance des grains.

Les mécanismes de densification mis en jeu nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente. La vitesse de déplacement des joints de grains est un paramètre important. En effet, dans leur mouvement, ils entraînent les porosités. Si ce déplacement est trop rapide les porosités peuvent rester piégées.

La taille des grains de la céramique est en partie contrôlée par la durée du palier. Dans notre cas nous cherchons à éviter la surcroissance cristalline, nous nous limitons donc à des paliers de 2 heures qui permettent de densifier le matériau sans trop faire croître les grains. La descente en température doit également se faire de manière contrôlée. Cela permet limite les contraintes thermiques qui pourrait induire une anisotropie au matériau ou dans le pire des cas générer des fissures.

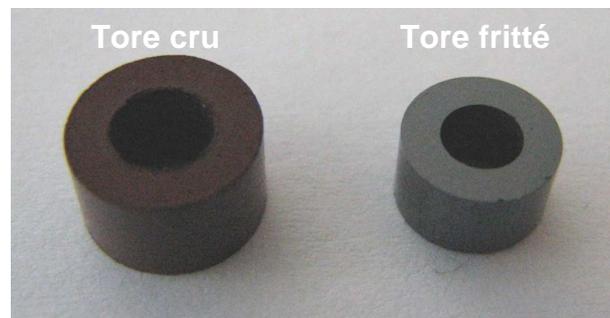


Figure 150 : Tores de ferrites Ni-Zn-Cu avant et après frittage.

Annexe B : La technologie multicouche

Ce paragraphe s'intéresse à la mise en forme par technologie multicouche. Ces structures simples peuvent être réalisées à partir des couches épaisses obtenues par les techniques de coulage en bandes ou de sérigraphie. Il faut pour cela empiler le matériau avec les métallisations. Différentes structures peuvent être réalisées :

- Les composants de type HTCC et LTCC, réalisés à partir d'alumine et de tungstène ou molybdène pour le HTCC et réalisés à partir d'alumine vitreuse et d'argent pour le LTCC
- Les composants de type MLC (MultiLayer Ceramic), sous la forme de condensateurs (MLCC), d'inductances (MLCI) ou de substrats complexes pouvant réaliser les deux fonctions capacitive et inductive.

1. Principe de la technologie LTCC

La technologie LTCC (Low Temperature Cofired Ceramics) permet la fabrication de module de circuits en 3 dimensions par empilement de bandes coulées céramiques. Le procédé de fabrication se divise en deux étapes :

- La formation d'une bande céramique crue également appelée « green tape » par le procédé de coulage en bandes décrit dans le chapitre 3.
- La fabrication par cofrittage de céramiques multicouches à partir des bandes coulées.

Les bandes coulées obtenues par « tape casting » sont tout d'abord découpées. Après perforation des plaques, on procède au remplissage des vias avec de la pâte métallique de conducteur. Les vias permettent les connexions entre les couches. Les circuits sont ensuite sérigraphiés sur la surface des plaques avant de former un multicouche par laminage de plusieurs films empilés. Les différentes unités sont découpées puis cofrittées avant de mettre en place les connexions qui permettront de relier le module au reste du circuit. Les étapes finales sont des étapes d'ajustement et de caractérisations électriques (voir Figure 151).

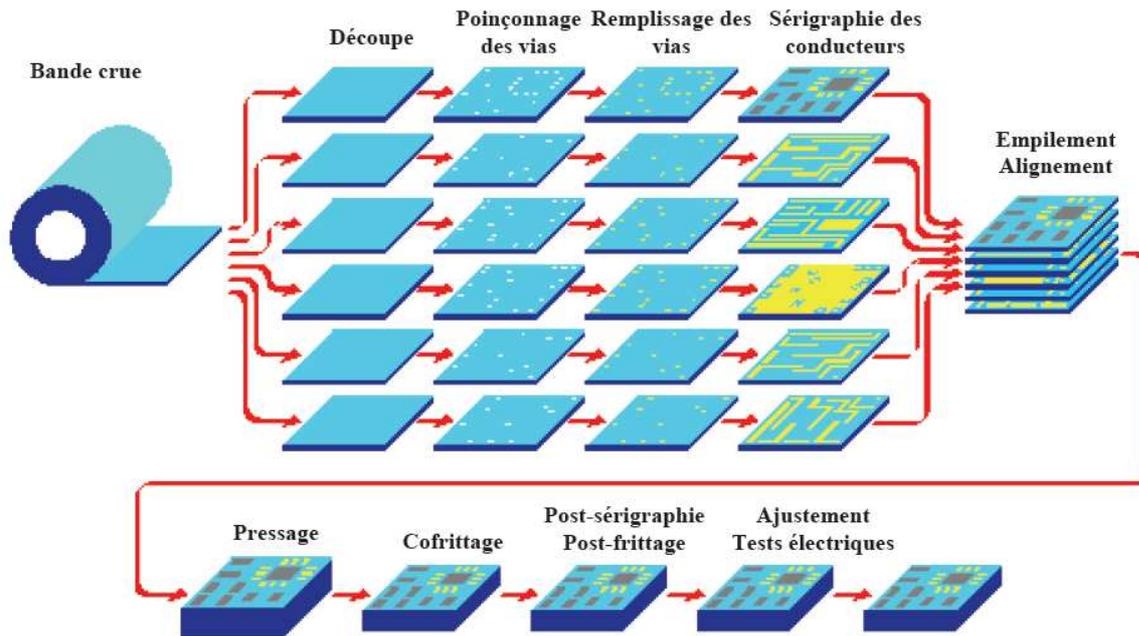


Figure 151 : Schéma du procédé de fabrication par technologie LTCC.

Le terme LTCC est employé pour le cofrittage de matériaux à faibles constantes diélectriques. Pour tous les autres types de matériaux, on parlera alors de technologie multicouche.

2. Composants réalisés par technologie multicouche

2.1 Condensateurs multicouches

Un condensateur multicouche résulte de l'empilement de bandes coulées ou d'encre de diélectriques avec des métallisations de façon à réaliser une structure en peigne. L'ensemble obtenu est constitué de plusieurs condensateurs empilés. Les électrodes sont reliées de manière à réaliser un montage en parallèle ce qui additionne les valeurs de capacité :

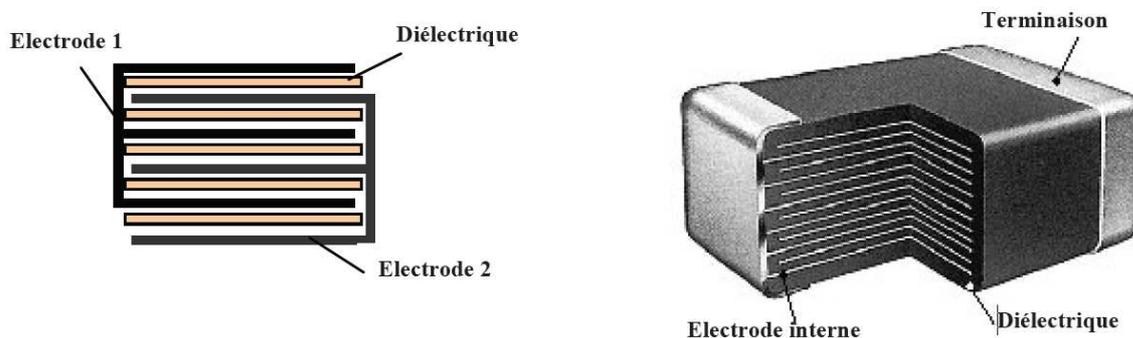


Figure 152 : Schéma d'un condensateur multicouche.

2.1 Micro-inductances multicouches

Les micro-inductances multicouches sont réalisées à partir de bandes coulées ou de couches sérigraphiées de ferrite spinelle. Deux méthodes peuvent être employées pour réaliser

une micro-inductance. La première consiste à déposer alternativement, une demi-couche de ferrite et une demi-couche de conducteur (Figure 153). L'argent est déposé par sérigraphie tandis que le ferrite peut être soit déposé par sérigraphie si des couches peu épaisses sont souhaitées, soit être rapporté sous forme de morceau de bande coulée. On obtient alors une micro-inductance à n spires. L'étape finale consiste à cofritter le composant puis à déposer les électrodes externes.

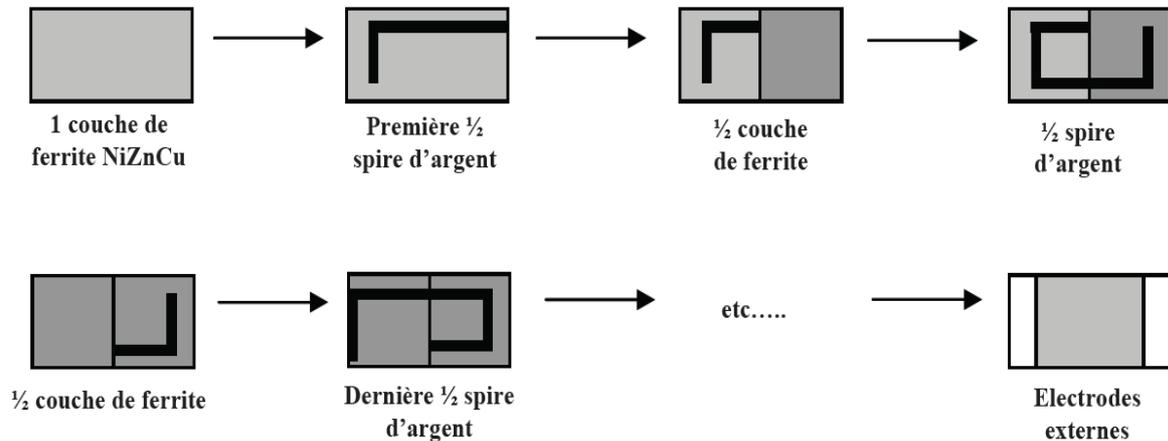


Figure 153 : Schéma de fabrication d'une micro-inductance CMS.

La seconde méthode consiste à empiler plusieurs couches de ferrite sur lesquelles on dépose $\frac{3}{4}$ de spires de conducteur (Figure 154). Contrairement à la première méthode, la connexion entre les différentes couches est assurée par des via. Cette méthode est similaire à celle employée pour la réalisation des composants LTCC.

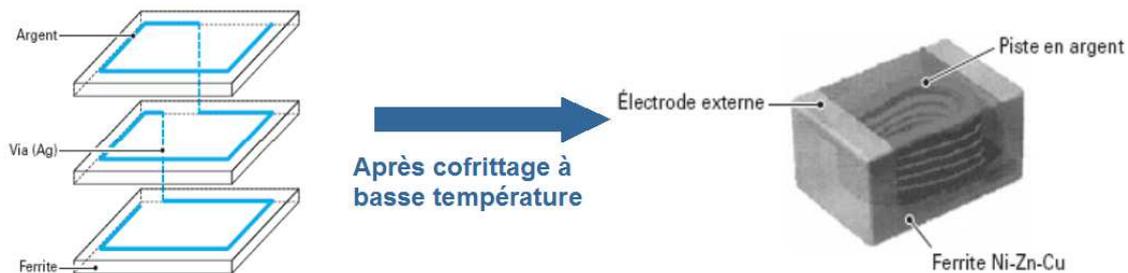


Figure 154 : Schéma de fabrication d'une micro-inductance par technologie multicouche.

3. Perspectives de la technologie multicouche

Les dernières avancées dans le domaine de la technologie multicouche permettent d'envisager la réalisation de substrats plus complexes pouvant réaliser à la fois des fonctions passives et inductives. Le but serait ensuite de pouvoir reporter en surface de ce substrat les composants actifs. Cette nouvelle structure serait alors une grande avancée dans le domaine de l'intégration.

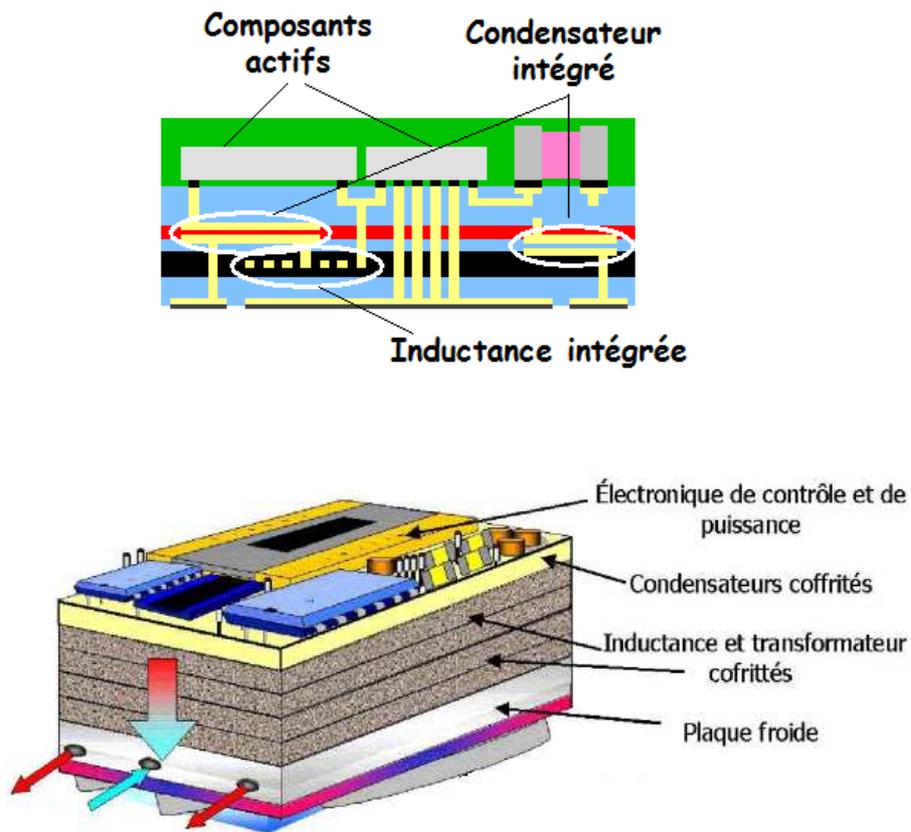


Figure 155 : Schéma d'une alimentation à découpage intégrée réalisée à partir d'un substrat cofritté.

4. Fiches techniques des matériaux LTCC utilisés lors de cette étude

4.1 Encre d'argent DuPont 6160

DuPont Microcircuit Materials

6160 Silver Conductor

Thick Film Composition

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.

Product Description

6160 is a solderable conductor composition for high volume hybrid microcircuits and resistor networks. 6160 has been developed as a low cost alternative to palladium silver and platinum silver conductors. 6160 is a mixed bonded silver conductor with performance equal or superior to that of many platinum silver composition.

Product Benefits

- Very low resistivity of <math><2 \text{ m}\Omega/\text{sq}</math>
- Good solder leach resistance in 62Sn/36Pb/2Ag solder
- SPRINT[®] vehicle, permitting long production runs with squeegee speeds up to 30 cm/sec
- Compatible with QS87 resistor and selected other DuPont resistor systems.

Processing

Printing

Print with 200-325 mesh stainless steel screen. 6160 may be printed at squeegee speeds of 5-30 cm/s (2-12.5 in/s) and at a rate of one substrate per second. At high printing speeds optimum results are obtained with a sharp squeegee, a 30° or 45° angle of attack, a force of 10-20 N (2-4.5 lbs of squeegee pressure) and a snap-off of between 0.5 mm (20 mil) and 1.0 mm (40 mil), depending on the pattern size.

Drying

Allow prints to level 5-10 minutes at room temperature. Then dry 10-15 minutes at 150°C.

Firing

Fire with a 30-60 minute cycle to a peak temperature of 850°C for 5-10 minutes.

Table 1
Typical Physical Properties

Line Resolution (μm)	150 - 200 (6-8 mil)
Fired Thickness (μm)	16 - 20 (0.6 - 0.7 mil)
Soldering Initial Acceptance ² 62Sn/36Pb/2Ag	Excellent
Resistance to Leaching ³ 62Sn/36Pb/2Ag	3 cycles
Adhesion on 98% Alumina Initial (N)	$\geq 22\text{N}$
Aged (150°C, 500 hrs) (N)	$> 20\text{N}$
Bondability Gold Wire ⁴	Reliable thermosonic gold wire bonds from easily with initial and aged (1000 hr., 150°C) pull strengths of 9 grams. No bond lifts have been observed.
Aluminum Wire	Not recommended

¹ Excellent characterized as complete wetting with smooth solder film after 5-second dip at 220°C using mildly-activated flux (Alpha 611).

² Cycle consists of dip in mildly-activated flux (Alpha 611), 10-second dip in solder at 220°C and washing off flux residue.

⁴ 25 μm (1 mil) gold wire thermosonic bonded.

Table 2
Composition Properties

Viscosity (Pa.s) (Brookfield RVT, UC&SP and #14 spindle 10 rpm, 25°C)	85-115
Coverage ¹ , (cm ² /g/mil)	50-60 (7.9-9.5 in ² /g)
Thinner	4553

¹ Based on 200-mesh stainless steel screen with 40 μm wire diameter and 17.5 μm emulsion thickness

4.2 Diélectrique DuPont 951

DuPont Microcircuit Materials

951 Green Tape™

Thick Film Composition

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.

Product Description

951 Green Tape™ is a low-temperature cofired ceramic tape. The 951 system comprises a complete cofireable family of Au and Ag metallizations, buried passives, and encapsulants. 951 is available in multiple thicknesses and is designed for use as an insulating layer in:

- Multichip modules
- Single chip packages
- Ceramic printed wiring boards
- RF modules

The 951C2, 951PT, 951P2 and 951PX products are provided on a base film with improved punching characteristics. Tape performance properties are not affected by base film type.

Product Benefits

When used with compatible metallizations, 951 offers the following benefits:

- Component integration – buried resistors, capacitors, and inductors
- Hermetic packaging
- Low temperature brazing
- Cavities
- High density interconnections
- Cofire processing and refire stability

Processing

Design

For detailed recommendations on use of 951 Green Tape™, see the 951 Green Tape™ Design Guide. For compatible metallizations and their recommended use see the 951 Product Selector Guide.

System Capability

The 951 Green Tape™ system is designed to deliver line and space resolution of 100 µm, via diameters of 100 µm, and maximum layer counts in excess of 100.

Typical Tape Properties

Physical

Unfired Thickness (µm)	50 ± 3 (951C2) 114 ± 8 (951PT/951AT) 185 ± 11 (951P2/951A2) 254 ± 13 (951PX/951AX)
X, Y Shrinkage (%)	12.7 ± 0.3
Z Shrinkage (%)	15 ± 0.5
TCE(25 to 300°C), ppm/°C	6.8
Density (g/cm ³)	3.1
Camber, inch/inch	Conforms to setter
Surface Roughness, µm	<0.34
Thermal Conductivity, W/m-K	3.3
Flexural Strength ¹ , MPa	320
Young's Modulus, GPa	120
Electrical	
Dielectric constant @ 3 GHz	7.8
Loss Tangent @ 3 GHz	0.008
Insulation resistance at 100VDC, Ω	>10 ¹²
Breakdown voltage, V/µm	>1000/25

¹ Four point bend

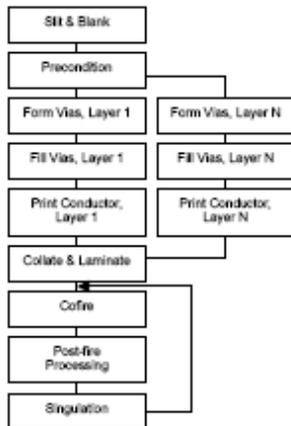
Printing

Following blanking and preconditioning of 951 green sheets, print compatible compositions directly onto unfired 951 Green Tape™ using thick film printing methods and a vacuum stone or other support structure that uniformly distributes vacuum. Follow specific printing and drying recommendations described on individual composition product data sheets.

Inspection

Inspect via, conductor and other prints prior to collation and lamination.

Typical Process Flow



Lamination and Firing

Laminate multiple sheets of 951 Green Tape™ according to processing parameters detailed in the DuPont™ 951 Green Tape™ Design Guide. Recommended parameters for lamination are 3000 psi at 70°C for 10 minutes. Cofire laminates of 951 using the recommended firing profile and a belt or box furnace.

Post-fire Processing

Print compatible compositions onto cofired substrate surface and refire.

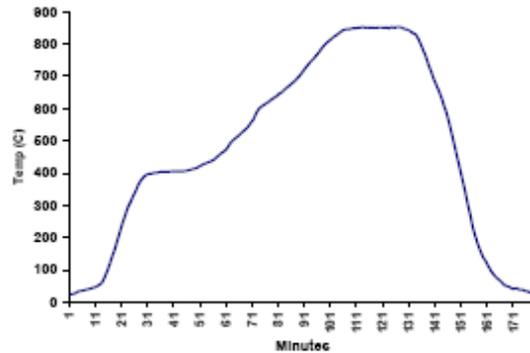
Singulation

Singulate multi-up substrates either in the green state using a hot-knife or after cofire using either a diamond saw (preferred) or laser scribe.

Storage and Shelf Life

Tape rolls, or boxes of sheeted tape, should be stored tightly sealed in a clean, stable

Recommended Firing Profile



environment at room temperature (<25°C). Shelf life of material in unopened containers is six months.

Safety and Handling

DuPont dielectric tapes are intended for use in an industrial environment by trained personnel. Users should comply with all appropriate health and safety regulations regarding storage, handling, and processing of such materials. 951 contains organic solvent and materials. The following precautions should be taken when handling 951:

- Use with adequate ventilation
- Avoid prolonged breathing of vapor
- If contact with skin occurs, wash affected area immediately with soap and water
- Dangerous if swallowed – DO NOT CONSUME.
- Refer to MSDS for additional details.

United States	Europe	Japan
DuPont Microcircuit Materials	DuPont (UK) Limited	DuPont Kabushiki Kaisha
14 T.W. Alexander Drive	DuPont Microcircuit Materials	ARCO Tower
Research Triangle Park, NC 27709	Coldharbour Lane	8-1, Shimomeguro 1-Chome
Tel.: 800-284-3382	Bristol BS16 1QD	Meguro-ku, Tokyo 153-0064
	England	Japan
	Tel.: 44-117-931-1444	Tel.: 81-35-434-6573

Visit our website at: <http://www.dupont.com/mcm>

The information given herein is based on data believed to be reliable, but DuPont makes no warranties express or implied as to its accuracy and assumes no liability arising out of its use by others. This publication is not to be taken as a license to operate under, or recommendation to infringe, any patent.

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

Copyright © 2001 E.I. DuPont de Nemours and Company. All right reserved.

MCM951 (9/03) Printed in U.S.A.



4.3 Diélectrique ESL 41110



ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625 USA

T: 610.272.8000
F: 610.272.6759

www.electroscience.com

CO-FIRE CERAMIC TAPE

41110

RoHS Compliant Ceramic Tape for Multilayer and Microwave Applications Requiring Low Dielectric Constant

A flexible cast film of inorganic dielectric powder dispersed in an organic matrix, designed to be fired at 850°C to give a dense body. Multilayer parts can be formed by laminating metallized sheets of the tape into a monolithic structure prior to firing. A pressure/temperature combination of 21 MPa and 70°C works well for laminating this tape. Ceramic tape is provided on a silicone-coated polyester film to minimize environmental contamination, to protect it from mechanical damage, and to aid in handling. This material is useful in microwave applications that require low dielectric constant and low loss.

PROCESSING PARAMETERS

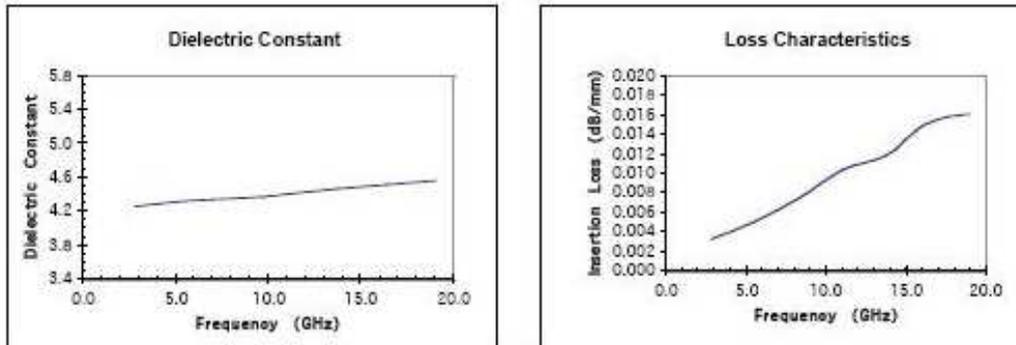
LAMINATING:	21 MPa at 70°C
FIRING TEMPERATURE:	850°C
TIME AT PEAK TEMPERATURE:	10 minutes

TAPE CHARACTERISTICS

TAPE THICKNESS:	100-130 µm
COLOR:	blue
SHELF LIFE: (when stored in dry N ₂)	6 months

FIRED TAPE PROPERTIES (Tested with ESL 803 post-fired gold conductor)

DIELECTRIC CONSTANT: (1 MHz, using post-fired ESL 903-A silver conductor)		4.0-5.0
DIELECTRIC CONSTANT: (GHz, cofired with ESL 903-A silver conductor, see microwave properties below)		4.3-4.7
DISSIPATION FACTOR: (1 MHz, using post-fired ESL 903-A silver conductor)		≤ 0.4%
INSULATION RESISTANCE: (100 VDC)		≥ 10 ¹² Ω
THERMAL CONDUCTIVITY:		2.5-3.0 W/(m·K)
TCE: (25°C to 300°C)		6.4 ppm/°C
BREAKDOWN VOLTAGE:		> 1500 V/25 μm
PRESSURE COOKER: (Insulation resistance after 15 minutes at 2 atmospheres)		≥ 10 ¹² Ω
FIRED SHRINKAGE: (Using recommended processing parameters)	X and Y	15 ± 1%
	Z	16 ± 2%
FIRED DENSITY: (Theoretical)		2.30 g/cm ³
COMPATIBLE CONDUCTORS:	ESL 803, 902, 903-A, 903-B, 903-C, 963	

MICROWAVE PROPERTIES *

* Data obtained from measurements on ring resonators. Metallization is co-fired 903-A silver.

Annexe C : Méthodes de caractérisations

1. Caractérisations physico-chimiques

1.1. Mesure de la masse volumique

La première caractérisation effectuée sur les pièces frittées est la mesure de la masse volumique. Elle nous permet de connaître la densité relative du matériau et ainsi de s'assurer de l'efficacité du frittage. Deux méthodes de mesures sont utilisées au laboratoire. Pour les pièces possédant des formes régulières, la masse volumique est déterminée par la mesure des côtes au pied à coulisse :

$$\text{Cylindre : } \rho = \frac{m}{h \cdot \left(\phi^2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} \right) \right)} \quad \text{Tore : } \rho = \frac{m}{h \cdot \left(\phi_{\text{ext}}^2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} \right) - \phi_{\text{int}}^2 \cdot \left(\frac{\pi}{4} \right) \right)}$$

Avec m la masse de l'échantillon.

h la hauteur de la pièce.

ϕ le diamètre du cylindre

ϕ_{ext} le diamètre extérieur du tore.

ϕ_{int} le diamètre intérieur du tore.

La densité relative est ensuite définie comme le rapport de la masse volumique de l'échantillon sur la masse volumique théorique. Pour cette mesure, les longueurs sont déterminées avec une précision de $\Delta l = 20 \mu\text{m}$ au pied à coulisse et $\Delta m = 0,20 \text{ mg}$ sur la balance de précision. L'incertitude de cette mesure est définie par $\frac{\Delta V}{V} = \frac{3a^2 \cdot da}{a^3} = 3 \frac{da}{a}$ est inférieure à 2% (pour les tores utilisées dans cette étude).

La seconde technique est la mesure hydrostatique qui permet de déterminer la densité d'un échantillon à la forme irrégulière. On mesure pour cela la masse de l'échantillon dans l'air (m_{air}), ainsi que sa masse dans l'eau (m_{eau}) lorsqu'il est suspendu à un fil de cuivre de masse m_{fil} :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}} + m_{\text{fil}}}$$

Avec $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse volumique de l'eau à la température de mesure

1.2. Mesure de la surface spécifique

Le but est ici de déterminer la surface spécifique de la poudre. Cette mesure s'effectue après l'étape de rebroyage afin de connaître la granulométrie de la poudre qui sera ensuite frittée.

Cette mesure est réalisée par une méthode d'absorption de gaz selon la théorie BET (du nom des inventeurs Brunauer, Emmett et Teller). L'appareil utilisé au laboratoire est le Micromeritics Flowsorb II 2300 qui fonctionne selon une méthode dynamique d'adsorption par flux continu. La méthode consiste au passage d'une quantité connue d'adsorbat (azote) mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable (hélium) au travers d'un adsorbant (poudre céramique) préalablement dégazé. L'échantillon est balayé de façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à pression atmosphérique. Dans un premier temps, la cellule échantillon est refroidie par immersion dans l'azote liquide. L'échantillon adsorbe alors de l'azote. Dans un deuxième temps, la cellule est réchauffée à température ambiante et l'échantillon libère l'azote adsorbé. Un circuit électronique d'asservissement calcule le volume adsorbé V_a puis désorbé par l'échantillon et la surface spécifique S selon la théorie BET.



Figure 156 : Photographie de l'appareil Flowsorb II 2300 utilisé pour les mesures de surfaces spécifiques.

1.3. Etudes thermomécaniques

Cette mesure permet de suivre en temps réel le retrait de la pièce en fonction de la température. Elle consiste à placer une pièce crue (généralement un cylindre réalisée par pressage axial) sur un support en alumine. Un palpeur vient ensuite se poser sur la face supérieure de la pièce et le tout est ensuite placé dans un four. Le palpeur permet de suivre les changements de dimensions de l'échantillon au cours du frittage.

L'appareil utilisé au laboratoire est une SETSYS Evolution de Setaram qui permet de réaliser des frittages jusqu'à 1500°C sous différentes atmosphères.



Figure 157 : Photographies de la SETSYS Evolution utilisée pour les analyses thermomécaniques.

1.4. Mesure du coefficient de dilatation thermique (CTE)

Cette mesure est réalisée sur les pièces frittées et permet de déterminer l'expansion du matériau en fonction de la température. Cette variation est linéaire en fonction de la température, elle est calculée par la formule :

$$CTE = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\delta L}{\delta T}$$

Avec L_0 la hauteur à 20°C de l'échantillon.

δL la variation de la longueur.

δT la variation de la température.



Figure 158 : Photographie de l'appareil TMA 2540 utilisé pour la mesure de CTE.

Ce coefficient est exprimé en ppm/°C. Cette propriété est importante pour les cofrittages où il est nécessaire d'avoir des matériaux avec des CTE proches.

2. Caractérisations structurales et microstructurales

2.1. Analyses par diffraction des rayons X

L'analyse de poudres par diffraction des rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes et d'identifier les phases parasites éventuelles liées à la présence d'oxyde n'ayant pas réagi.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques qui ont une longueur d'onde beaucoup plus petite que celle de la lumière visible ; ce qui signifie que les photons X ont une énergie beaucoup plus grande. Ces rayons proviennent d'un tube à RX dans lequel une anticathode constituée d'une cible de métal (en cobalt ou en cuivre) est soumise à un bombardement d'électrons d'énergie appropriée. Ces électrons, très énergétiques, excitent les atomes de la cible en éjectant des électrons des couches profondes. Le retour à l'équilibre du métal entraîne la création de photons d'énergie caractéristique des niveaux énergétiques des atomes de la cible. Les photons interagissent ensuite avec les atomes de l'échantillon que l'on cherche à analyser. Les photons incidents créent un champ électrique qui fait vibrer les électrons qui émettent à la fréquence d'oscillation de l'atome ; celle-ci dépend des densités électroniques. C'est un phénomène de diffusion. Les électrons émettent donc un rayonnement électromagnétique de même fréquence, mais de phase variable. Ces rayons X secondaires diffusent dans toutes les directions et donc leurs ondes interfèrent, ce qui produit la diffraction.

L'interférence est constructive lorsque les rayons diffractés de plans atomiques parallèles sont en phase, c'est à dire que la loi de Bragg est vérifiée.

$$2.d.\sin \theta = n.\lambda$$

Avec n l'ordre de la diffraction.

d la distance inter-réticulaire.

θ l'angle d'incidence sur le plan cristallin considéré.

λ la longueur d'onde du faisceau incident.

L'appareil utilisé ici est un diffractomètre θ - 2θ . Le schéma de ce type de montage est présenté ci-dessous :

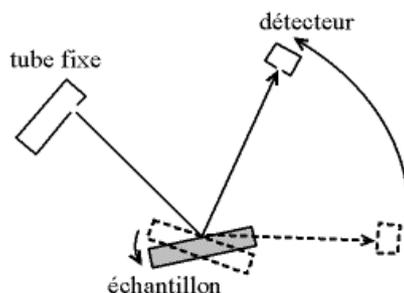


Figure 159 : Montage d'un diffractomètre θ - 2θ .

L'anticathode la plus commune est au cuivre. L'analyse des ferrites impose cependant d'utiliser une anticathode au cobalt ($\lambda_{k\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$) afin de s'affranchir des problèmes de fluorescence que provoquent les ions fer avec la longueur d'onde du cuivre.

L'analyse des spectres s'effectue ensuite avec le logiciel EVA qui permet de comparer les résultats expérimentaux avec les bases de données contenant les fiches JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette analyse permet d'observer la microstructure de la céramique. Les échantillons doivent au préalable être préparés pour les observations MEB. Il faut donc polir une face avant de procéder à une attaque thermique pour révéler les joints de grains. La céramique est ensuite métallisée par un dépôt de quelques couches atomiques d'un mélange or / palladium.

Le principe de l'observation par microscopie électronique est de bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons. Différentes particules sont alors émises selon la nature du choc entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon. Les différents signaux sont captés par le détecteur approprié, de façon synchrone avec le balayage de la surface à imager, et ceci de manière à reconstituer une image électronique en 2 dimensions de l'original.

Ce sont les électrons secondaires qui sont utilisés pour la microscopie. Ces particules sont le fruit de collisions inélastiques au cours desquelles les électrons du faisceau incident cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface imagée en les excitant par éjection d'un autre électron, appelé électron secondaire et de faible énergie (quelques centaines d'eV). Ces deux espèces, électrons rétro-diffusés et électrons secondaires sont collectés par un scintillateur. Celui-ci transforme l'énergie cinétique de l'électron entrant en photon. Le signal transformé est ensuite amplifié par un photomultiplicateur pour obtenir l'image.



Figure 160 : Microscope à balayage Hitachi S4000 utilisé pour l'imagerie.

2.3. Energy dispersive spectrometry (EDS)

Cette technique d'analyse, couplée au MEB, permet de déterminer les espèces chimiques présentes ainsi que leurs concentrations. Suite à l'excitation des atomes de la surface par la perte d'un électron secondaire, ceux-ci se désexcitent et émettent des photons X. Ces photons X correspondent à la transition d'énergie entre la couche externe et la couche interne d'origine de l'électron secondaire, accompagnant le repeuplement de cette dernière. Cette énergie est donc caractéristique de l'atome et rend ainsi possible l'identification chimique des atomes de la surface. La détection et l'analyse des photons X permettent donc à la fois l'identification, mais aussi la quantification des éléments chimiques de l'échantillon.

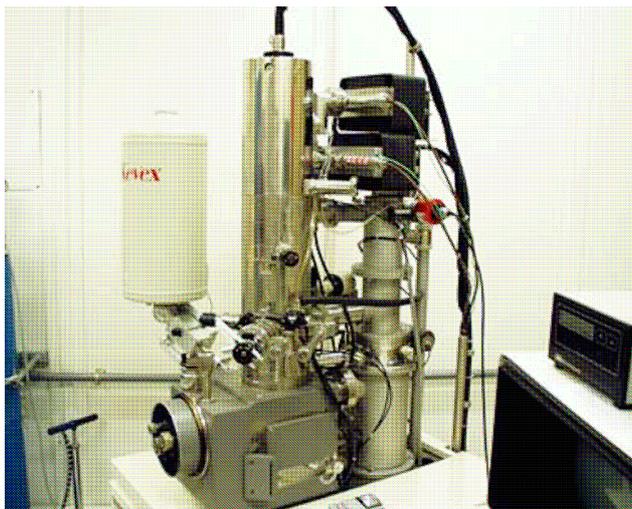


Figure 161 : MEB Topcon ABT-150F équipé d'une chaîne de mesure EDS KeveX/Noran, utilisé pour les analyses EDS.

3. Caractérisations magnétiques

3.1. Mesure de l'aimantation à saturation

La mesure d'aimantation à saturation permet de vérifier la formation de la phase magnétique. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un pendule magnétique. Il est possible de mesurer soit un échantillon sous forme de poudre (après chamottage) ou bien densifié (après frittage). Pour cela, on fait passer l'échantillon à travers un champ magnétique statique assez fort pour le saturer (dans notre cas nous utilisons deux aimants permanents générant 0,77 Tesla). Lorsque l'échantillon s'aimante, il entraîne une variation du flux magnétique qui est intégrée par deux bobines reliées à un micro-voltmètre. Cette variation de flux est proportionnelle à l'aimantation à saturation de l'échantillon. Il s'agit donc d'une mesure comparative et il est nécessaire d'utiliser un échantillon étalon d'aimantation déjà connue.

$$S_{et} = k \cdot \sigma_{et} \cdot m_{et}$$

Avec S_{et} la déviation lue sur l'intégrateur.

σ_{et} le moment magnétique par gramme de l'échantillon étalon.

m_{et} masse de l'échantillon étalon (g).

k la constante de proportionnalité dépendant du montage.

La mesure de l'échantillon à l'aimantation inconnue donne le genre de relation. Les coefficients k étant identiques pour les deux équations, il est possible de déterminer la valeur de σ_{ech} (en $A.m^2/kg$) à l'aide de la relation :

$$\sigma_{ech} = \frac{S_{ech}}{m_{ech}} * \frac{m_{étalon} \cdot \sigma_{étalon}}{S_{étalon}}$$

Il est ensuite possible de cette valeur convertir en Tesla :

$$M_s = \sigma_{ech} \cdot d_{th} \cdot \frac{4\pi}{1000}$$



Figure 162 : Photographie de la balance magnétique permettant de déterminer l'aimantation à saturation.

3.2. Mesure de la perméabilité initiale complexe

Cette mesure est réalisée en ligne coaxiale à l'aide d'un impédancemètre HP 4291A fonctionnant entre 1 MHz et 1,8 GHz. L'échantillon de forme torique est placé dans une cellule coaxiale préalablement étalonnée. L'appareil mesure ensuite l'impédance de la ligne.



Figure 163 : Impédancemètre HP 4291A (gauche).

Cellule coaxiale utilisée pour la mesure de la perméabilité initiale complexe (droite).

L'application d'un signal sinusoïdal $H = H_0 \cdot \exp(j\omega t)$ va entraîner l'apparition de pertes dues au déphasage entre B et H. L'impédance de la ligne chargée peut alors être représentée par une impédance complexe :

$$Z(\omega) = R_s + j\omega L_s = Z'(\omega) - j \cdot Z''(\omega) = |Z| \cdot e^{-j\theta}$$

L'impédance complexe est mesurée à l'aide d'un voltmètre vectoriel permettant d'obtenir le module et la phase θ et ainsi de calculer les parties réelles $\mu'(\omega)$ et imaginaires $\mu''(\omega)$ de la perméabilité initiale complexe, qui sont données par les relations suivantes :

$$\mu'(\omega) = \frac{2\pi}{\mu_0 \cdot h} \cdot \text{Re}(L_s) \cdot \left[\ln\left(\frac{D_{ext}}{D_{int}}\right) \right]^{-1} \quad \text{et} \quad \mu''(\omega) = \tan(\delta) \cdot \mu' = \frac{R_s}{L_s \cdot \omega} \cdot \mu'(\omega)$$

3.3. Mesure de la perméabilité en fonction de la température

Pour cette analyse, nous utilisons des tores bobinés dont nous mesurons l'inductance série à basse fréquence (100 kHz) à l'aide d'un impédancemètre HP 4194A. Cette valeur à basse fréquence est bien représentative de la perméabilité initiale statique. On peut calculer μ_s grâce à la formule :

$$\mu_s = \frac{2\pi \cdot L_s}{\mu_0 \cdot h \cdot N^2 \log\left(\frac{\phi_{ext}}{\phi_{int}}\right)}$$

Avec μ_0 la perméabilité du vide.

L_s l'inductance à 100 kHz en H.

N le nombre de spires.

h la hauteur du tore en m.

ϕ_{ext} et ϕ_{int} les diamètres extérieur et intérieur du tore en m.

Le tore bobiné est soudé au bout de la canne d'un cryostat. Le schéma de ce cryostat est présenté ci-dessous :

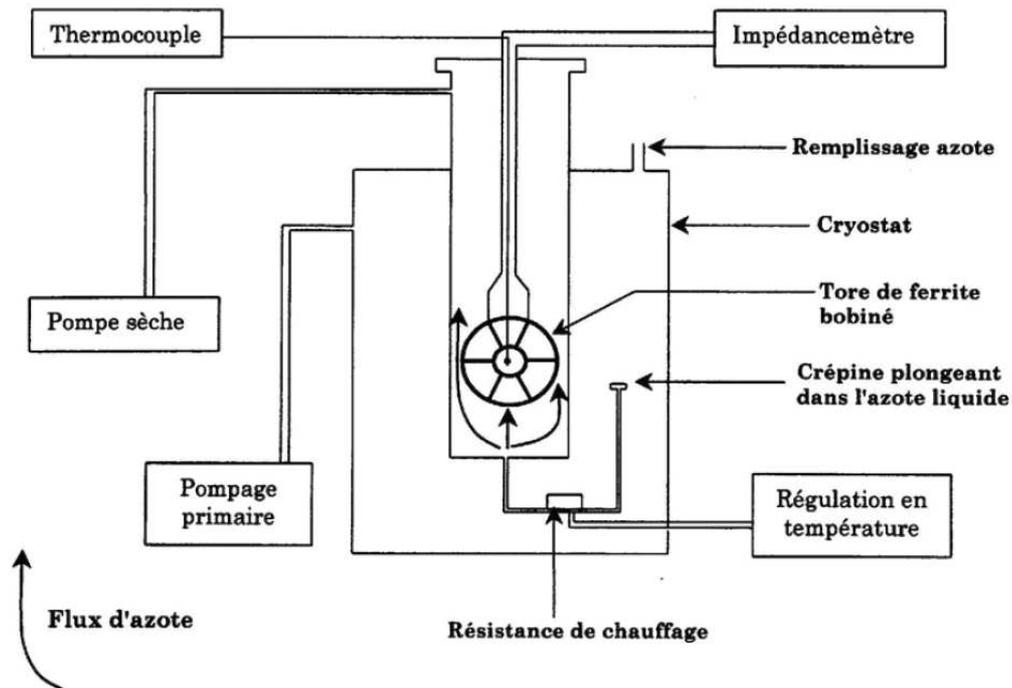


Figure 164 : Schéma de principe de la mesure de μ_s en fonction de la température.

Le cryostat est relié à un contrôleur de température permettant ainsi de réaliser des mesures entre -100°C et $+150^\circ\text{C}$. Le thermocouple est placé au centre du tore afin de mesurer la température de la manière la plus précise possible. Un programme en HP Basic permet enfin d'automatiser la manipulation en effectuant des mesures d'inductance tous les degrés.

3.4. Mesure de pertes totales en fonction de la puissance

Le but de cette mesure est de connaître les pertes dissipées par un matériau magnétique. Pour cela l'échantillon on utilise un tore bobiné de N spires auquel on applique une tension sinusoïdale $U(\omega) = U_0 \cdot \cos(\omega t)$ de forte amplitude. Les pertes du matériau et du bobinage induisent un déphasage Φ entre le courant et la tension, la puissance dissipée est alors donnée par la formule :

$$P = U_{eff} \cdot I_{eff} \cdot \cos \phi$$

$$\text{Avec } U_{eff} = \frac{U_0}{\sqrt{2}} \text{ et } I_{eff} = \frac{I_0}{\sqrt{2}}$$

La valeur du courant efficace est donnée par le théorème d'Ampère :

$$I_{eff} = \frac{H_{eff} \cdot l_e}{N}$$

Avec H_{eff} le champ magnétique créé par les N spires
 l_e la longueur effective du circuit magnétique

La loi de Faraday nous permet quant à elle de décrire U_{eff} par l'équation :

$$U_{eff} = N.S_{eff}.\omega.B_{eff}$$

De ces deux équations, on en déduit l'expression des pertes volumiques :

$$P_v = \frac{\pi.f.B_0^2.\cos\phi}{\mu_a} \quad (W / m^3)$$

Avec P_v le puissance dissipée par unité de volume.

B_0 l'induction crête dans le matériau.

μ_a la perméabilité d'amplitude.

La précision de la mesure est liée à la précision avec laquelle il est possible de déterminer le déphasage Φ . Pour les matériaux possédant des faibles valeurs de pertes et de faibles valeurs de perméabilité magnétique, ce déphasage devient très petit. La solution est d'introduire une capacité en parallèle afin de créer un circuit résonnant. En ajustant la fréquence de résonance et la fréquence de travail, il est alors possible de s'affranchir du déphasage et ainsi de gagner en précision. La valeur de la capacité est donnée par la relation :

$$C = \frac{1}{\omega^2.L} = \frac{1}{4.L.\pi^2.f^2}$$

Le schéma du montage utilisé pour cette mesure est présenté Figure 165:

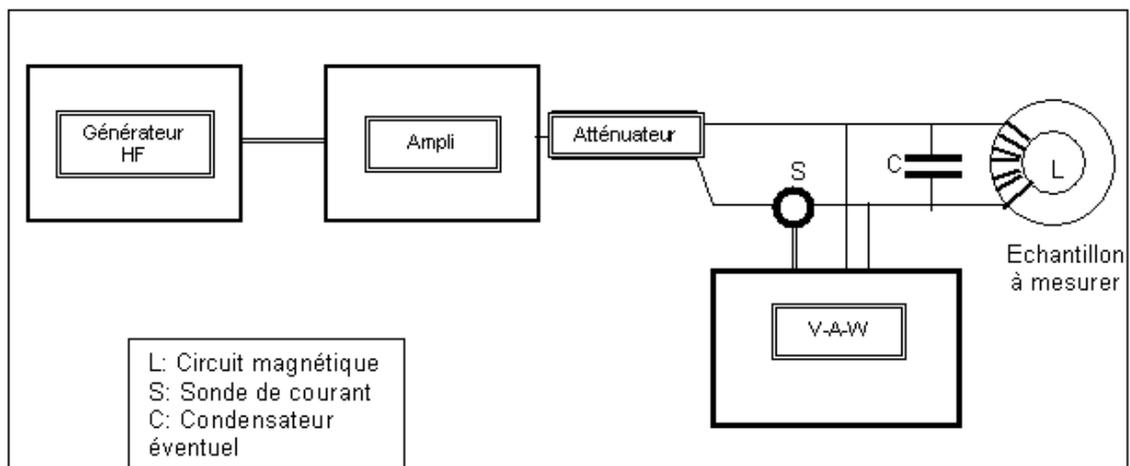


Figure 165 : Schéma de la mesure de pertes totales en puissance.

Le banc de mesure est constitué des éléments suivants :

- Un générateur de fréquence : HP 3314A, fonctionnant jusqu'à 20 MHz.
- Un amplificateur de puissance KALMUS 155LCR, à large bande de 5 kHz à 10 MHz, délivrant une puissance max. de 100 W et une tension efficace max. de 70 V.
- Un atténuateur RF 3dB, permettant de limiter la puissance réfléchie et servant également d'adaptateur d'impédance.

- Un volt-ampère-watt-mètre (V-A-W) analogique : Clark-Hess 258, fonctionnant jusqu'à 2 MHz.
- Une sonde de courant S de type tore : TC 411 placée en série et permettant de mesurer le courant traversant l'échantillon.

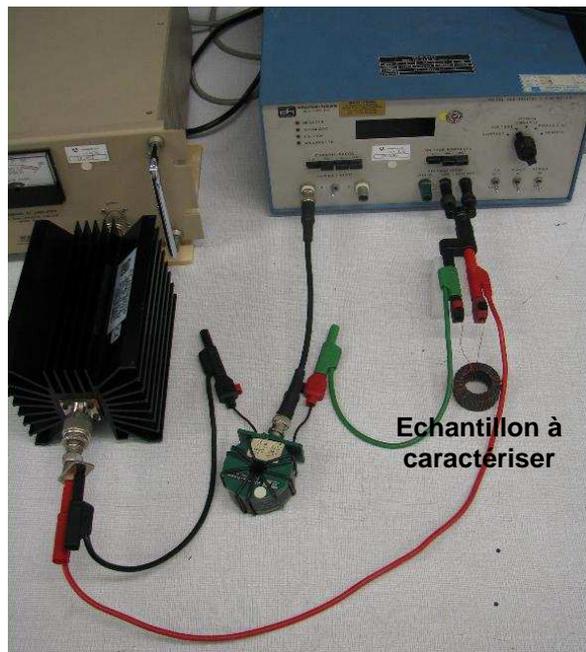


Figure 166 : Banc de mesure utilisé pour la caractérisation des pertes totales.

Annexe D : Comparaison avec les ferrites de l'état de l'art

Nous comparons dans cette annexe les ferrites développés au cours de cette étude avec trois matériaux de l'état de l'art. Le but est à chaque fois de comparer la tenue en puissance à 1,5 MHz de deux matériaux de perméabilité proches.

1. Comparaison avec le ferrite CN 20 $\mu_s = 700$

Le ferrite Ni-Zn Cn 20 est commercialisé par Ceramics Magnetic pour des applications autour de quelques MHz. Les comparaisons sont réalisées avec un ferrite de formulation $\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à 950°C pendant 2 heures sous air.

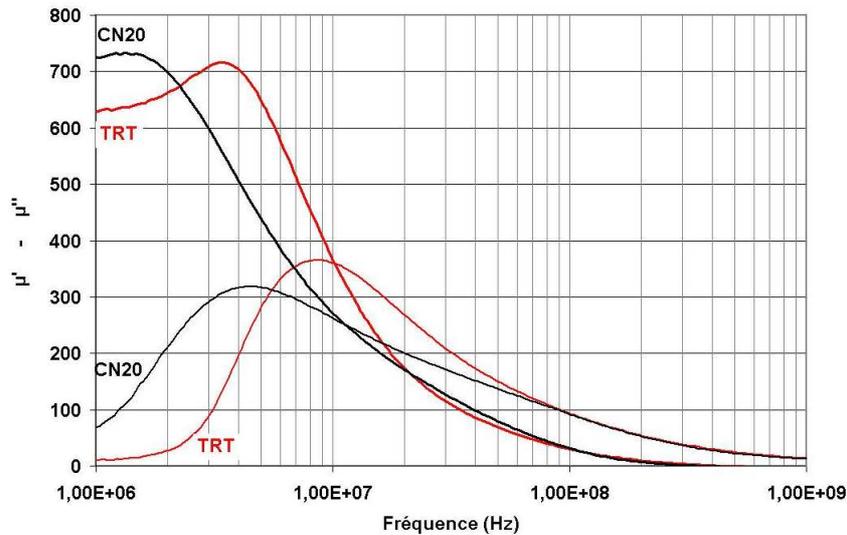


Figure 167 : Perméabilité complexe en fonction de la fréquence des ferrites CN20 et TRT ($\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$).

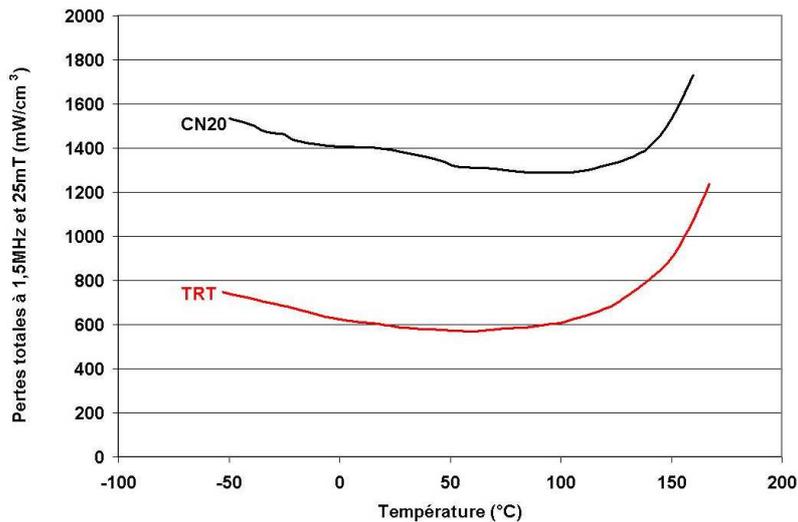


Figure 168 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la température des ferrites CN20 et TRT ($\text{Ni}_{0.34}\text{Zn}_{0.56}\text{Cu}_{0.10}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$).

2. Comparaison avec le ferrite F10b $\mu_s = 120$

Ce ferrite est commercialisé par la société Neosid et présente une perméabilité initiale statique de 120. Nous le comparons avec un ferrite de composition $(\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma}$ fritté à 935°C pendant 2 heures sous air.

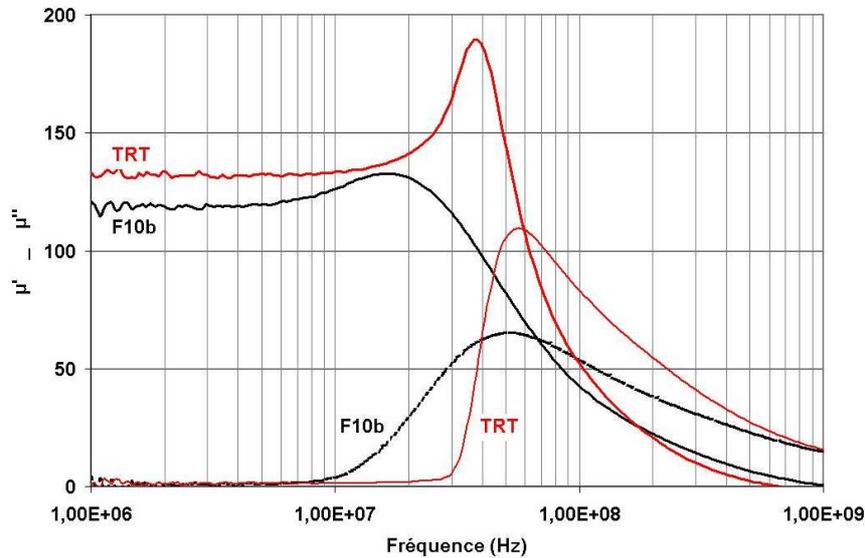


Figure 169 : Perméabilité complexe en fonction de la fréquence des ferrites F10b et TRT $((\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma})$.

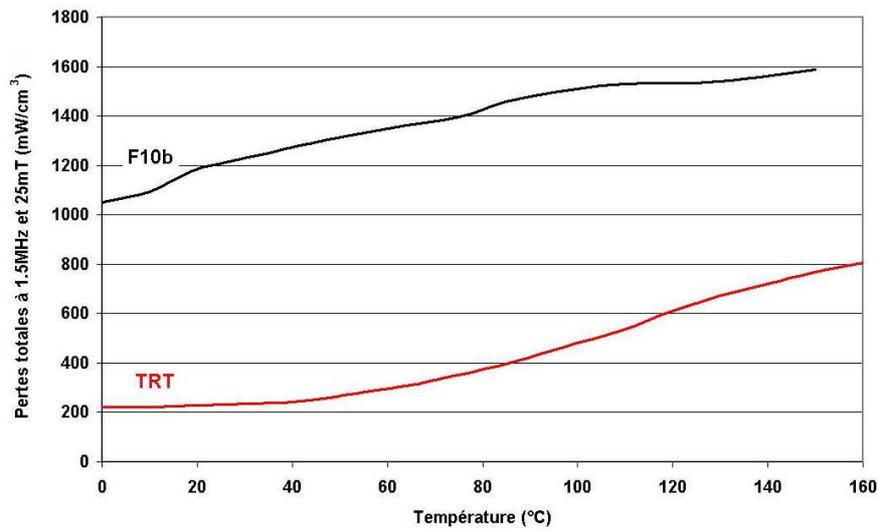


Figure 170 : Pertes totales à 1,5 MHz et 25 mT en fonction de la température des ferrites F10b et TRT $((\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.40}\text{Cu}_{0.20})_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{Fe}_{1.96\pm\delta}\text{O}_{4\pm\gamma})$.

Résumé :

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique de l'intégration des composants inductifs utilisés en radiofréquence (1 à 600 MHz). La diminution de la taille de ces composants passe principalement par une réduction des pertes en puissance du matériau. Nous avons donc été amenés à étudier les différents paramètres régissant l'évolution des pertes totales des ferrites Ni-Zn-Cu-Co en fonction de la température.

La réduction des pertes totales a pu être obtenue grâce à l'introduction de faibles quantités de cobalt. Ces substitutions engendrent une compensation de l'anisotropie magnéto-cristalline et bloquent les parois de domaines. L'optimisation du comportement en température a été réalisée en ajustant le rapport Ni/Zn ainsi qu'en diminuant la concentration en cuivre. Les matériaux développés lors de cette étude présentent alors des pertes totales 4 à 5 fois inférieures aux ferrites commerciaux, à l'ambiante comme à haute température (> 80°C).

Des études ont également été menées afin de rendre ces ferrites compatibles avec la technologie de cofrittage à basse température. L'abaissement de la température de frittage, dû à l'ajout de Bi_2O_3 , a permis de densifier ces matériaux vers 880°C tout en conservant de bonnes propriétés en puissance. Des cofrittages avec des pistes conductrices et des matériaux diélectriques ont pu être réalisés. L'utilisation des ferrites Ni-Zn-Cu-Co en technologie multicouche a enfin pu être validée grâce à la réalisation de transformateurs cofrittés présentant des coefficients de couplage électromagnétique de 97%.

Mots clés : Ferrites Ni-Zn-Cu, dopage par le cobalt, pertes totales à haute température, pertes totales à haute fréquence, perméabilité complexe, composants inductifs cofrittés.

Abstract :

This work concern the integration of inductive components used in radiofrequency range (1 to 600 MHz). The decrease of the component size can be achieved thanks to a reduction of the core loss. It was therefore decided to study the various parameters controlling the temperature dependence of core loss of the Ni-Zn-Cu-Co ferrites.

The decrease of the core loss was obtained thanks to cobalt substitution. These substitutions lead to a magneto-crystalline compensation and also to a pinning of the domain walls. The stability versus temperature could be improved by adjusting the Ni/Zn ratio and by reducing the copper concentration. The ferrites developed in this study exhibit 4 to 5 times less loss compared to conventional ferrites, in a wide range of temperature (-50 to 100°C).

Studies were also carried out in order to make Ni-Zn-Cu ferrites compatible with the multilayer technology. The addition of Bi_2O_3 enabled to densify Ni-Zn-Cu-Co ferrites after firing at 880°C, while keeping their good magnetic properties. Co-sintering with conductive and dielectric materials was achieved. The use of Ni-Zn-Cu-Co ferrites in multilayer technology had finally been validated through the realisation of co-fired transformers with electromagnetic coupling coefficient of 97%.

Keywords : Ni-Zn-Cu ferrites, cobalt substitution, high temperature core loss, high frequency core loss, complex permeability, co-fired inductive components.