



HAL
open science

Etude et mise au point de ferrites à basse température de frittage pour la réalisation de composants hyperfréquences intégrés.

Ludovic Pinier

► **To cite this version:**

Ludovic Pinier. Etude et mise au point de ferrites à basse température de frittage pour la réalisation de composants hyperfréquences intégrés.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT : . pastel-00002288

HAL Id: pastel-00002288

<https://pastel.hal.science/pastel-00002288>

Submitted on 28 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.

THESE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité
Physique

Présentée par
Ludovic Pinier

Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Sujet de la thèse :

Nouveaux grenats ferrimagnétiques à basse température de frittage pour applications micro-ondes

Soutenue le 14 Décembre 2006 devant le jury de thèse composé de :

Mr. D. Autissier	Ingénieur de recherche, HDR, CEA Le Ripault	Rapporteur
Mr. J-P. Boilot	Professeur, Ecole Polytechnique	Président
Mr. P. Filhol	Ingénieur de recherche, TEMEX	Examineur
Mr. M. Guyot	Professeur, université de Versailles	Examineur
Mme. M. Labeyrie	Ingénieur de recherche, Thales Airborne Systems	Examineur
Mr. R. Lebourgeois	Ingénieur de recherche, Thales R&T	Examineur
Mr. M. Le Floc'h	Professeur, université de Bretagne Occidentale	Rapporteur
Mr. H. Pascard	Professeur, Ecole Polytechnique	Examineur

Sommaire

Sommaire	1
Introduction	4
Chapitre I : Ferrites polycristallins de structure grenat.....	7
I.1 : Les différentes familles de ferrites.....	7
I.2 : Utilisation des ferrites dans le domaine des hyperfréquences	7
I.3 : Les grenats ferrimagnétiques	8
I.3.1 : Le grenat d'yttrium-fer (YIG).....	8
I.3.2 : Le grenat de bismuth-fer	8
I.3.3 : Substitutions par le cuivre	9
I.4 : Situation de ce travail	9
I.5 : Composition chimique et structure cristallographique du YIG	10
I.5.1 : Géométrie de la maille	10
I.5.2 : Distribution des ions dans les sites cationiques	11
I.6 : Propriétés magnétiques des ferrites grenat	13
I.6.1 : Aimantation à saturation et température de Curie.....	13
I.6.2 : Interactions magnétiques dans les grenats – structure en sous-réseaux.....	14
I.6.3 : Anisotropie magnétocristalline et axes de facile aimantation.....	17
I.6.4 : Magnétostriction	18
I.6.5 : Propriétés dynamiques des ferrites.....	18
I.6.5.1 : Principe général de fonctionnement des ferrites pour hyperfréquences	19
I.6.5.2 : Pertes dans les ferrites.....	20
Chapitre II : Etude des grenats d'yttrium - fer substitués par le cuivre	26
II.1 : Etude préliminaire	26
II.2 : Préparation des poudres.....	27
II.2.1 : Formation de la phase cristallographique grenat	29
II.2.2 : Granulométrie des poudres	33
II.2.3 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles	34
II.2.4 : Paramètre de maille et densité cristallographique	36
II.3 : Densification.....	37
II.3.1 : Analyse thermomécanique.....	40

II.3.2 : Aimantation à saturation à température ambiante	42
II.3.3 : Mesures d'aimantation à basse température	43
II.4 : Modèle d'insertion du cuivre dans la structure grenat	44
II.5 : Etude microstructurale des échantillons frittés.....	45
II.6 : Analyses élémentaires – Répartition des ions	48
II.7 : Conclusions sur les mécanismes d'action du cuivre	52
II.8 : Mesures électromagnétiques.....	53
II.8.1 : Mesures de la permittivité et de la tangente de pertes associée.....	53
II.8.2 : Mesures magnétiques hyperfréquences	56
II.9 : Conclusion.....	62
Chapitre III : Optimisation du procédé d'élaboration.....	64
III.1 : Introduction d'inhibiteurs et contrôle de la taille des grains.....	64
III.2 : Influence de la stœchiométrie	66
III.2.1 : Comparaison des formulations électroneutres avec des compositions stœchiométriques	66
III.2.2 : Importance de la reprise en fer	69
III.3 : Influence de l'oxydoréduction de CuO	72
III.4 : Atmosphère de chamottage	74
III.5 : Influence de l'atmosphère de frittage.....	77
III.5.1 : Conséquences sur l'aimantation à saturation	77
III.5.2 : Conséquences sur la densification.....	77
III.6 : Conclusion.....	80
Chapitre IV : Généralisation de la substitution par le cuivre dans les grenats ferrimagnétiques.....	81
IV.1 : Substitution du fer par l'aluminium.....	82
IV.1.1 : Intérêt de cette famille de grenats	82
IV.1.2 : Conditions de synthèse.....	83
IV.2 : Substitution de l'yttrium par le gadolinium	86
IV.2.1 : Intérêt de cette famille de matériaux	86
IV.2.2 : Conditions de synthèse.....	87
IV.3 : Substitution de l'yttrium par le dysprosium.....	90
IV.3.1 : Intérêt de cette famille de compositions.....	90
IV.3.2 : Conditions de synthèse.....	90
IV.4 : Autres substitutions.....	93
IV.5 : Substitutions par le bismuth.....	94
IV.5.1 : Diffraction X et densité	95
IV.5.2 : Aimantation à saturation	97
IV.5.3 : Mesures électromagnétiques	99
IV.5.4 : Substitution mixte Bi / Cu et cofrittage.....	101
IV.6 : Conclusion	102
Conclusion générale	104

Bibliographie..... 107**Annexe A : Procédés céramiques..... 113**

A.1 : Description générale.....	113
A.2 : Les différentes étapes du procédé de fabrication des céramiques.....	113
A.2.1 : Préparation de la poudre	113
A.2.2 : Mise en forme de la pièce crue	115
A.2.3 : Frittage (ou densification)	116

Annexe B : Techniques expérimentales..... 118

B.1 : Caractérisations physico-chimiques	118
B.1.1 : La diffraction des rayons X	118
B.1.2 : Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à sélection d'énergie.....	120
B.2 : Caractérisation magnétique : le magnétomètre SQUID	122
B.3 : Montages de caractérisations hyperfréquences	124
B.3.1 : Détermination des propriétés diélectriques.....	124
B.3.2 : Détermination de la largeur de raie de résonance gyromagnétique ΔH	125
B.3.3 : Détermination de la largeur de raie de résonance gyromagnétique effective ΔH_{eff}	126
B.3.4 : Détermination du seuil de non-linéarité ΔH_K	128

Annexe C : Le circulateur à ferrite 130

Introduction

Le but du travail entrepris ici est d'étudier et d'élaborer des matériaux magnétiques pour applications micro-ondes, notamment pour la réalisation de dispositifs de type circulateur. Mais parmi les applications nécessitant de tels matériaux, on peut également citer les déphaseurs. Si l'essentiel du travail ne porte pas sur l'amélioration des performances des composants en termes de pertes d'insertion et d'isolation, d'autres points apparaissent comme pouvant donner lieu à des évolutions notables. C'est pourquoi nous nous proposons ici d'orienter le travail plus sur les aspects de mise en oeuvre du matériau. L'objectif poursuivi tout au long de cette thèse est double : à la fois scientifique et technologique. En effet, l'amélioration que nous nous proposons d'apporter par nos matériaux n'est pas anodine et si cela a des intérêts du point de vue des procédés technologiques, c'est aussi l'occasion d'une réflexion sur le matériau en lui-même, et les mécanismes chimiques qui lui confèrent ses propriétés particulières. D'autre part, la fabrication d'un composant comme le circulateur est un processus complexe. Ce dispositif est un assemblage délicat de différents matériaux qui, à l'heure actuelle, est difficilement automatisable. L'intervention humaine nécessaire à l'assemblage limite par conséquent la miniaturisation de ce composant.

La conséquence à plus longue échéance de cette étude est de pousser encore plus loin l'intégration dans des systèmes plus complexes. Ceci nécessite des procédés de fabrication différents de ceux utilisés jusqu'à présent. Pour y parvenir, il apparaît nécessaire de travailler sur les matériaux présents dans les dispositifs. Parmi les combinaisons multiples métal/oxyde, on peut citer l'empilement aimant/ferrite/ligne du circulateur. On y trouve 4 types de matériaux :

- le matériau ferrimagnétique, au sein duquel se produit le phénomène de circulation;
- l'aimant permanent, grâce auquel on polarise le ferrite pour que se manifeste l'effet non-réciproque;
- les pistes métalliques, grâce auxquelles se propage le signal hyperfréquence;
- le substrat diélectrique.

Ces éléments sont empilés dans une carcasse en fer doux qui ferme le circuit magnétique.

Aimant permanent, diélectrique et matériau ferrimagnétique sont issus de la famille des céramiques. A ce titre, ils sont fabriqués par les procédés usuels : la fabrication des céramiques est basée sur des traitements thermiques à haute température. L'hypothèse à la base de l'étude entreprise ici est que, si on travaille sur des matériaux dont les températures de synthèse sont voisines, comprendre « compatibles » entre elles, alors il est possible de réaliser un dispositif compact. Le montage, réalisé d'un seul tenant et intégrant à la fois aimant, ferrite, diélectrique et métal, ne nécessiterait alors plus d'assemblage, supprimant l'ajustement délicat des différentes pièces fabriquées et usinées séparément.

La tendance dans la voie vers la compatibilité entre ces matériaux est aussi orientée dans le sens d'une diminution des températures de traitement thermique. En effet, travailler sur la diminution des températures du cycle de fabrication implique la limitation de l'agitation thermique des différentes espèces lors de la synthèse. Dans une structure où différents produits réactifs sont juxtaposés, cela se traduit par une minimisation des phénomènes d'interdiffusion. Cela garantit l'intégrité de la structure, de sorte que le composant soit conforme à ce qu'il est actuellement. L'abaissement des températures permet, en outre, l'utilisation de technologies de production moins lourdes que celles requises pour les matériaux conventionnels.

Pour le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire les circulateurs fonctionnant dans la gamme de fréquence au voisinage de 10 GHz, il apparaît que c'est le ferrite utilisé, le grenat d'yttrium-fer (YIG), qui est le facteur limitant dans la structure. Avec une température de fabrication de l'ordre de 1500°C, c'est une céramique à haute température de frittage. L'objectif, dans un premier temps, est d'abaisser la température de fabrication de ce matériau afin de pouvoir le cofritter avec de l'or. Ce critère est choisi car l'or est un très bon conducteur (résistivité: $2,2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ à 20°C), demeurant inerte jusqu'à sa fusion, à 1065°C.

Pour parvenir à un abaissement de température de l'ampleur souhaitée, plus de 400°C, une optimisation de la réactivité des poudres initiales nécessaires à la synthèse du matériau n'est pas suffisante. Cela ne permet de gagner que quelques dizaines de degrés (si on reste dans le domaine usuel des poudres microniques), alors que nous visons plusieurs centaines de degrés. On se propose donc de suivre la même voie que celle explorée pour les ferrites spinelles de Nickel-Zinc, à savoir introduire du cuivre dans la formulation. Ce travail se situe donc dans la continuité des activités du laboratoire, et du travail de Ageron [Age99].

Première partie

Synthèse bibliographique

Chapitre I :

FERRITES POLYCRISTALLINS DE STRUCTURE GRENAT

I.1 : Les différentes familles de ferrites

Les matériaux ferrites sont subdivisés en trois familles principales selon leur structure cristallographique.

La catégorie des ferrites hexagonaux, encore appelés hexaferrites, est construite autour du ferrite de baryum, de formule $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. On y distingue les hexaferrites de types M, Z, W et Y. Les premiers sont des ferrites durs. C'est ce qui constitue le grand intérêt de cette classe de ferrites. Leur forte anisotropie magnétique axiale en fait l'aimant de choix dans la plupart des cas. Les trois types Z, W et Y présentent une anisotropie planaire, permettant de bénéficier d'une perméabilité élevée dans la gamme des UHF.

La deuxième famille de ferrites est relative à la structure spinelle. A l'image du composé MgAl_2O_4 , les ferrites spinelles cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées. Ce sont des ferrites doux utilisés dans les inductances et les transformateurs. La gamme des fréquences d'utilisation de cette famille de ferrites se situe entre 10 kHz et 500 MHz.

La dernière famille de ferrites, celle qui nous intéresse ici est celle des grenats. A l'instar des spinelles, ce sont des ferrites doux, mais dont l'usage se situe dans des fréquences au delà du gigahertz. La structure grenat est cubique, isomorphe du modèle $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Les ferrites grenats sont donc de la forme $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, où R désigne une terre rare ou l'yttrium. Le plus courant est le grenat d'yttrium fer, plus connu sous le nom de YIG (pour Yttrium Iron Garnet), que nous détaillons ici.

I.2 : Utilisation des ferrites dans le domaine des hyperfréquences

Le caractère isolant des matériaux ferrimagnétiques permet la transmission d'une onde haute fréquence (centimétrique ou millimétrique) dans le matériau. La possibilité de contrôler la propagation de l'onde dans un tel milieu par l'application d'un champ magnétique (statique ou alternatif) a permis la réalisation de plusieurs dispositifs hyperfréquences indispensables à la réalisation de fonctions de traitement du signal (radar, télécommunications par satellites, compatibilité électromagnétique, etc.). Selon la fonction visée, les dispositifs sont réciproques (filtres, déphaseurs pour antennes à balayage, etc.) ou non réciproques (circulateur, isolateur, etc.). Ces derniers constituent la catégorie principale des dispositifs hyperfréquences à ferrites. Ils exploitent le fait que l'onde électromagnétique se propage différemment selon sa

polarisation, sa direction et son sens de propagation dans la matière aimantée (anisotropie, non-réciprocité). Ces composants fonctionnent actuellement grâce à des ferrites massifs soumis à un champ magnétique statique qui polarise le matériau.

I.3 : Les grenats ferrimagnétiques

I.3.1 : Le grenat d'yttrium-fer (YIG)

Le grenat d'yttrium-fer s'avère être un matériau de choix dans les domaines hautes fréquences. En effet, avec une résistivité de l'ordre de $10^{12} \Omega.m$, c'est un excellent milieu de propagation pour les ondes électromagnétiques. Pour cette raison, il est depuis longtemps employé dans les dispositifs hyperfréquences (radiocommunications, radars...) sous forme de matériau massif polycristallin. Outre ses propriétés dans la gamme de fréquences visées (bande X), le YIG présente l'avantage d'avoir une structure cristallographique très stable, à laquelle on associe d'excellentes performances en terme de pertes magnétiques et diélectriques. Cette stabilité, à la fois chimique et thermique provient du haut degré de symétrie de la maille, ainsi que de sa compacité, peu favorable à l'existence de défauts de type insertion ou lacune. Citons à cet égard une tangente de pertes diélectriques ($\tan\delta_\epsilon$) voisine de 10^{-4} à 10 GHz, et une largeur de raie de pertes magnétiques (ΔH) de quelques oersteds. Les performances du YIG aux hyperfréquences en font donc un bon candidat pour les applications radio-fréquences. L'usage de ce matériau s'est aussi imposé parce qu'il peut être fabriqué selon un processus industriel, utilisant les méthodes conventionnelles de fabrication des céramiques massives polycristallines. Néanmoins, cette stabilité chimique est aussi un inconvénient, puisque la synthèse du YIG nécessite des températures de traitement très élevées (voisines de $1500^\circ C$) pour sa fabrication. Cet apport d'énergie est nécessaire pour parvenir à former la phase, ainsi que pour densifier le matériau. Ces températures sont nécessaires pour obtenir la qualité cristallographique, la microstructure et la densité nécessaires à de bonnes performances.

D'autre part, le YIG doit sa popularité à sa large gamme d'utilisation. Cette polyvalence est due aux nombreuses substitutions que l'on peut effectuer pour adapter ses propriétés, comme l'aimantation à saturation, qui est le paramètre à accorder en fonction de la fréquence de fonctionnement visée ; ou encore la tenue en puissance, nécessitant l'introduction d'ions relaxants dans la structure.

Le principal point négatif de ce matériau est donc sa très haute température de synthèse. Pour contourner ce problème, l'utilisation d'un autre matériau de structure grenat a été envisagée, un grenat toujours à base fer, mais contenant du bismuth à la place de l'yttrium.

I.3.2 : Le grenat de bismuth-fer

Le principal handicap du YIG étant les $1500^\circ C$ nécessaires à son élaboration, il est apparu nécessaire d'abaisser de façon drastique les températures nécessaires à l'obtention d'un matériau présentant les caractéristiques visées. Le but recherché étant déjà la compatibilité à des fins d'intégration dans des structures multi-matériaux, ou l'utilisation de méthodes de fabrication moins lourdes. L'oxyde de bismuth est connu pour son utilisation comme fondant, et l'ion bismuth présente la même structure de valence que l'yttrium, conduisant à des structures cristallographiques semblables. Du fait de la température de fusion de Bi_2O_3 , dans la gamme $820-860^\circ C$, l'idée est venue de synthétiser un grenat de bismuth-fer afin de mettre à profit cette relative facilité de synthèse.

La famille de grenats issue de la combinaison entre bismuth et fer se forme chimiquement dès 800°C, et densifie dès 1050°C. Les possibilités technologiques offertes sont conformes à ce qui est recherché, néanmoins, cette famille de matériaux a été rapidement abandonnée du fait de ses performances médiocres dans le domaine électromagnétique. En effet, l'intérêt du YIG provient de la grande stabilité chimique de sa structure cristallographique. La maille est extrêmement compacte, ne laissant aucun site vacant et peu de place dans les sites d'insertion. La compacité rend également les substitutions limitées aux ions de rayons proches de ceux des ions fer et yttrium. Or, le rayon ionique du bismuth vient perturber cette structure. La présence de cet ion à la place de l'ion Yttrium conduit à une déformation par dilatation de la maille, et donc des contraintes favorables à l'apparition de défauts, entraînant une mobilité des porteurs de charge et des perturbations des interactions magnétiques. Par conséquent les performances des grenats contenant du bismuth sont dégradées par rapport à celles du YIG.

Ion	Coordinance	R _c	R _i
Bi ³⁺	VIII	1,31	1,17
Y ³⁺	VIII	1,159	1,019

Tableau I: Rayons cristallins et rayons ioniques effectifs de Bi³⁺ et Y³⁺ de coordinance VIII [Sha76]

La comparaison des rayons ioniques du Bismuth et de l'Yttrium est indiquée dans le Tableau I. Les répercussions sur le paramètre de maille du cristal grenat sont représentées en Figure 1.

1.3.3 : Substitutions par le cuivre

L'idée à la base de cette nouvelle génération de matériaux grenats est toujours l'abaissement des températures nécessaires à la synthèse, mais tout en conservant des propriétés électromagnétiques hyperfréquences suffisantes pour que ces matériaux soient exploitables. On connaît l'effet du cuivre dans les ferrites spinelles NiZnCu [Age99]. Cette étude avait abouti à des concentrations en cuivre de l'ordre de 0,2 à 0,3 atome par formule pour bénéficier d'un compromis entre température de traitement et propriétés magnétiques. Ce travail constituant le point de départ de cette thèse sur les grenats, nous partons du taux de substitution optimal établi pour les spinelles : $x = 0,28$ atome par motif. En relation avec les diverses mesures effectuées, les taux de substitution seront revus à la baisse.

I.4 : Situation de ce travail

La famille des céramiques de structure grenat a été mise en évidence par Bertaut et Forrat en 1956 [Ber56]. Puis Geller et al. [Gel60] ont mis en évidence les propriétés magnétiques de ces matériaux. Depuis, le grenat d'yttrium-fer a montré ses possibilités dans le domaine des hyperfréquences. Néanmoins, un problème majeur de ce matériau est la température de synthèse. C'est pour cela que différentes pistes ont été explorées pour parvenir à abaisser la température de frittage de ces céramiques. Notamment, celle de la substitution par le vanadium (couple calcium – vanadium) retenue par Matsunaga [Mat00], et celle de la substitution par le bismuth, brevetée par Matsushita [Mat96]. Les équipes de Murata ont ainsi réalisé des films de YIG densifiés à 95% de la densité théorique à 1100°C. Cependant, il s'est avéré que ces substitutions menaient à des matériaux aux propriétés dégradées, pour ceux contenant du bismuth, ou ayant des problèmes de densification aux basses températures pour

ceux utilisant le calcium – vanadium (ces derniers étant par ailleurs connus pour leurs faibles largeurs de raies). Nous envisageons ici une nouvelle voie permettant l'obtention de matériaux ayant une température de frittage abaissée, mais conservant de bonnes propriétés électromagnétiques. Dans un premier temps, nous étudions les possibilités qu'offre la substitution par le cuivre, reprenant les travaux effectués au laboratoire sur les ferrites spinelles par Ageron [Age99]. Cette piste semble peu exploitée et rares sont les références qui ont pu nous guider [Kri69, Gel60, Fuj01]. Nous nous proposons d'aller encore plus loin dans cette voie, en envisageant la substitution mixte cuivre / bismuth, ces matériaux présentant une dégradation limitée de leurs propriétés.

Il faut noter que contrairement aux techniques concurrentes, nous travaillons ici sur des substitutions, et non sur des ajouts d'oxydes. Nous considérons donc que les ions cuivre et bismuth s'insèrent dans la structure grenat et ne sont pas des fondants, qui restent localisés aux joints de grains.

Au cours de cette étude, nous avons donc vérifié que l'effet d'abaissement des températures de synthèse lié à l'apport de cuivre et observé dans les ferrites de structure spinelle était transposable à la structure grenat. Ce travail vise à répondre à plusieurs questions sur le comportement de l'ion cuivre dans la structure cristallographique grenat. Après avoir présenté en détails la structure grenat, il est fait un rappel sur les techniques de fabrication des matériaux céramiques et plus particulièrement celles employées pour le YIG traditionnel et les échantillons propres à cette étude. La discussion liée à la localisation du cuivre dans le matériau sera abordée lors de l'étude de l'influence du taux de substitution. Le mode d'action conduisant à l'abaissement des températures de traitement, ainsi que les propriétés de ces matériaux seront abordés également dans cette partie. Les possibilités de travail sur les conditions d'atmosphère seront traitées séparément. Enfin, la compatibilité de ces nouveaux YIG avec les substitutions classiques sera examinée.

I.5 : Composition chimique et structure cristallographique du YIG

I.5.1 : Géométrie de la maille

La structure grenat peut être décrite à la manière d'un réseau cubique centré d'ions oxygène. La structure grenat est une structure complexe, puisqu'elle regroupe 8 motifs élémentaires du matériau. La particularité de ce cristal de contenir 8 fois le motif lui confère une grande symétrie (groupe d'espace O_h^{10} , Ia3d), qui se traduit par une excellente stabilité chimique. De ce fait, cette structure est peu sujette à des défauts d'ordre cristallin, ce qui en fait un matériau de choix pour les applications à hautes performances. Le fait d'inclure 8 motifs moléculaires, soit 160 atomes, implique également que la maille cubique du grenat est grande. Le cristal $Y_3Fe_5O_{12}$ a donc un paramètre de maille de 12,375 Å. Dans le cas des substitutions par des terres rares, ce paramètre varie linéairement avec le rayon ionique de l'ion venant remplacer l'ion yttrium dans la structure, comme on peut le voir sur la Figure 1.

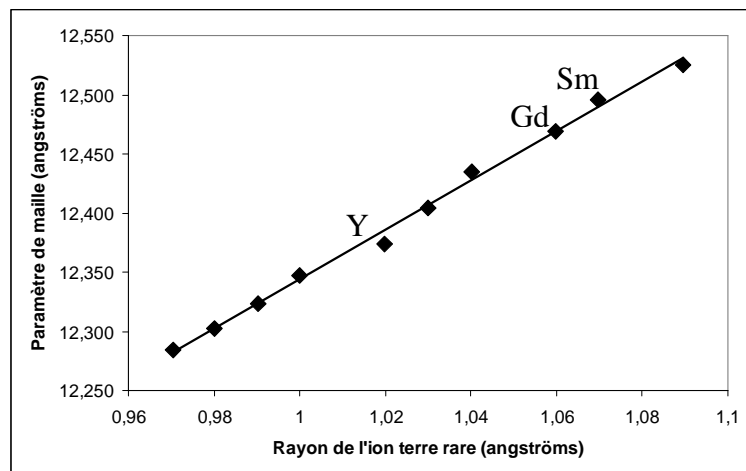


Figure 1: Variation du paramètre de la maille grenat en fonction du rayon de l'ion terre rare [Sha69]

Lors de notre étude, nous avons également travaillé sur des matériaux de la famille des grenats de bismuth-fer. Le grenat n'a pu être caractérisé pur. Néanmoins, le paramètre de maille de formulations approchantes est connu, et les formulations $\text{Bi}_{2,46}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_{2,88}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ont des paramètres de maille respectifs de 12,648 et 12,647 angströms [Tor95]. Ces informations sont accessibles dans les fiches JCPDS-ASTM n° 01-086-0367 et 01-086-0368. Ces données correspondent avec ce qui peut être extrapolé à partir de la courbe de Shannon (Figure 1).

1.5.2 : Distribution des ions dans les sites cationiques

Le motif élémentaire des grenats, notamment du YIG est de formule $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$. Il indique qu'il y a trois types de sites possibles pour les cations métalliques au milieu des 96 ions oxygène. Ces sites sont différenciés par le nombre d'oxygènes voisins entourant les ions et sont représentés Figure 2.

- Les sites tétraédriques, référencés sites (d) sont au nombre de 24. Ils sont tous occupés par des ions Fe^{3+} .
- Les sites octaédriques, ou sites (a). Ces 16 sites sont également occupés par des ions Fe^{3+} .
- Les sites dodécaédriques (c). C'est dans ces derniers que viennent se loger les ions terre rare. Dans le cas du grenat d'yttrium-fer, ce sont les ions yttrium qui occupent ces sites.

Pour récapituler de manière plus synthétique la répartition des ions, une écriture symbolique est également utilisée. Les ions des sites (c) sont mis entre accolades, ceux des sites (a) entre crochets, et ceux des sites (d) entre parenthèses. Ce qui donne lieu à une notation



Tous les ions terre rare ne peuvent pas occuper la totalité des sites (c). Ceux ayant un rayon ionique supérieur à 1,09Å (ce qui correspond au samarium), sont trop gros pour occuper l'ensemble des dodécaèdres. Ils ne peuvent occuper que partiellement ces sites.

Chaque ion oxygène est commun à quatre sites cationiques, comme le montre la Figure 2. Il est commun à un tétraèdre (d), un octaèdre (a) et deux dodécaèdres (c) – le second partage les arêtes OA, OC et OD avec les autres polyèdres. L’environnement atomique de chacun des atomes est récapitulé dans le Tableau II, regroupant le nombres de proches voisins de chaque type et les distances inter atomiques correspondantes.

Dans une maille de grenat, tous les sites cationiques étant occupés, les migrations sont donc rendues difficiles. Ce matériau est donc peu sensible aux traitements thermiques. Néanmoins et contrairement aux ferrites spinelles, sa faible compacité (densité voisine de 5,17 pour le YIG) le rend plus sensible que d’autres ferrites à la compression.

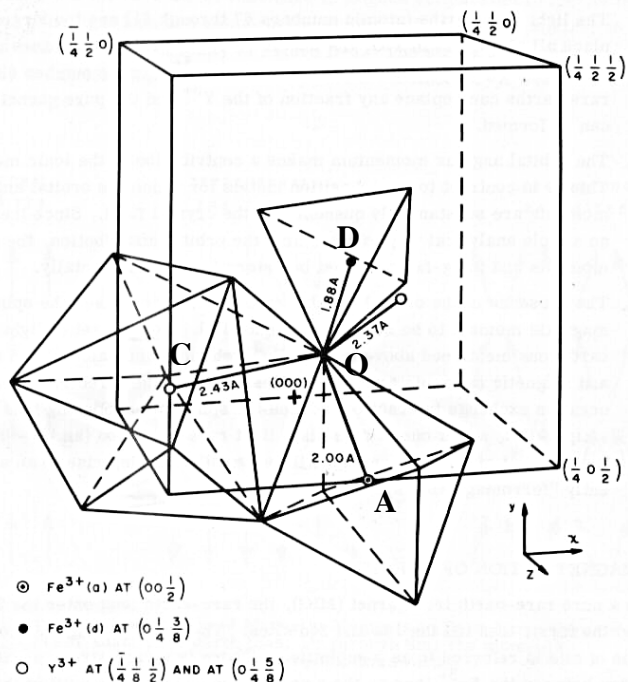


Figure 2: Sites cristallographiques de la structure grenat [Mor73]

Ions	Environnement ionique			
	Y^{3+} -- site (c)	Fe^{3+} -- site (a)	Fe^{3+} -- site (d)	O^{2-}
Y^{3+} --site (c)	(4) 3,79			
Fe^{3+} -- site (a)	(6) 3,46	(8) 5,35		
Fe^{3+} -- site (d)	(2) 3,09 (4) 3,79	(4) 3,46	(4) 3,79	
O^{2-}	(1) 2,37 (1) 2,43	(1) 2,00	(1) 1,88	(2) 2,68 (1) 2,81 (1) 2,87 (1) 2,96 (2) 2,99 (2) 3,16

Tableau II: Distances interatomiques des différents sites de la structure grenat. Le nombre de premiers voisins est indiqué entre parenthèses; les distances sont indiquées en angströms

Si historiquement la structure cristallographique grenat est celle de $\text{Ca}_3^{2+}\text{Al}_2^{3+}\text{Si}_3^{4+}\text{O}_{12}^{2-}$, beaucoup de substitutions peuvent être opérées pour chaque site. Les facteurs limitant le choix des ions sont le rayon ionique, ainsi que l'équilibre des charges. Si le remplacement des ions se conçoit facilement avec d'autres ions de même valence, il est également possible de remplacer les ions par couples. Ainsi, Yoder et Keith [Yod51] sont à l'origine du YAG, ou grenat d'aluminium-fer ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), où deux ions Al^{3+} viennent en remplacement d'un couple $\text{Si}^{4+} / \text{Ca}^{2+}$. Par la suite, Bertaud et Forrat [Ber56] ont préparé le grenat d'yttrium-fer (YIG), en introduisant des ions Fe^{3+} dans le cristal. C'est à partir de ce YIG, aux propriétés magnétiques particulières, que Pauthenet a entrepris l'étude du magnétisme des grenats de fer et de terres rares, et leur a appliqué la théorie de Néel des sous-réseaux.

I.6 : Propriétés magnétiques des ferrites grenat

I.6.1 : Aimantation à saturation et température de Curie

En dessous de la température de Curie, tous les grenats de fer sont ferrimagnétiques. Afin d'illustrer ceci, nous retenons les cas des grenats $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, qui montrent des comportements différents. La différence entre ces deux matériaux provient du comportement magnétique des ions Y^{3+} et Gd^{3+} . Le premier n'est porteur d'aucun moment magnétique, tandis que le second possède un moment magnétique de $7 \mu_B$. Comme on le verra plus loin, l'aimantation à saturation totale est la somme des aimantations de chaque sous-réseau. Les comportements différents de chaque sous-réseau en fonction de la température expliquent les différentes variations de σ_s en fonction de la température sur la Figure 3. On retient qu'aux basses températures, se sont les interactions avec les terres rares qui prédominent, alors que les sous-réseaux du fer sont à considérer à température ambiante.

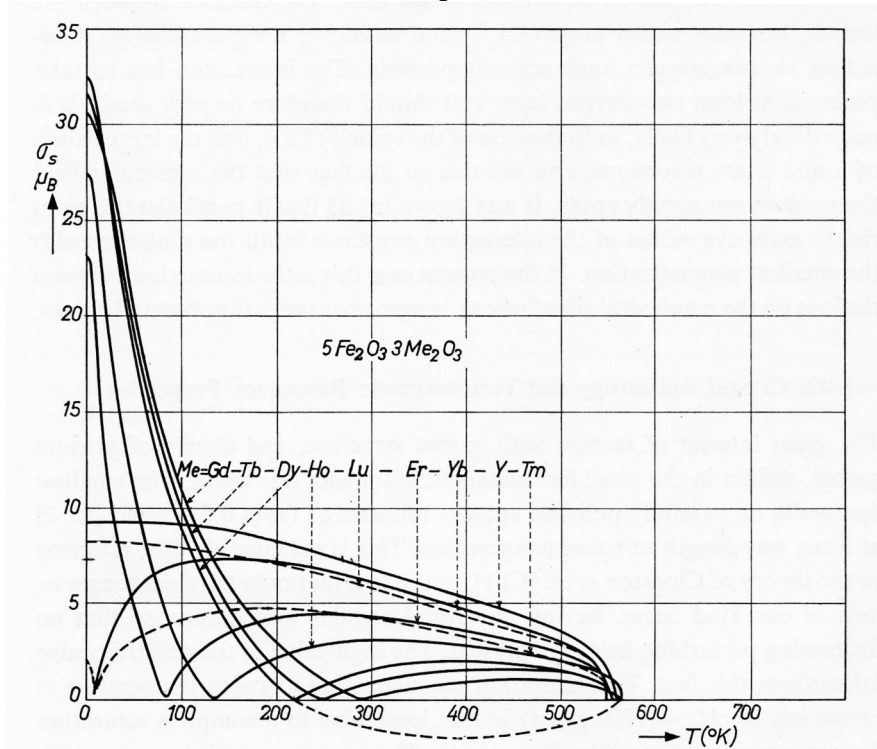


Figure 3: Aimantation à saturation (σ_s) de différents grenats de fer et de terre rare ainsi que du YIG, exprimé en nombre de magnétons de Bohr en fonction de la température. [Smi59]

Comme on peut le voir sur la Figure 3, pour le YIG, l'aimantation à saturation diminue de manière monotone à mesure que la température augmente. Il en va autrement dans le cas du GdIG : l'aimantation spontanée diminue rapidement dans le domaine des basses températures, jusqu'à s'annuler aux environs de 300 K. Au-delà, l'aimantation croît, donnant lieu à un point singulier, appelé point de compensation. Dans la gamme de températures allant de ce point de compensation à 550 K (température de Curie) au-delà duquel σ_s devient nulle, la variation d'aimantation est limitée. Ces comportements s'expliquent par les interactions magnétiques décrites par les sous-réseaux de Néel.

1.6.2 : Interactions magnétiques dans les grenats – structure en sous-réseaux

Il existe différents types de magnétismes :

- ferromagnétisme,
- antiferromagnétisme,
- ferrimagnétisme.

Ces différents comportements sont dus aux interactions existant (énergie d'échange) entre les moments magnétiques portés par chacun des atomes de la maille cristalline. Dans le YIG, ce sont les ions Fe^{3+} qui sont porteurs de ces moments.

Dans le cas des substances ferromagnétiques, les moments magnétiques portés par chaque atome s'alignent spontanément dans des régions localisées appelées domaines de Weiss et qui sont délimités par des parois dites de Bloch comme le montre la Figure 4, et cela même en l'absence de champ magnétique externe. En général, le moment magnétique total est nul car les différents domaines magnétiques ont des orientations différentes qui font que leurs effets s'annulent. A noter que le ferromagnétisme dépend de la température, puisque ce comportement disparaît au delà d'une certaine température, appelée point de Curie, visible sur la Figure 3.

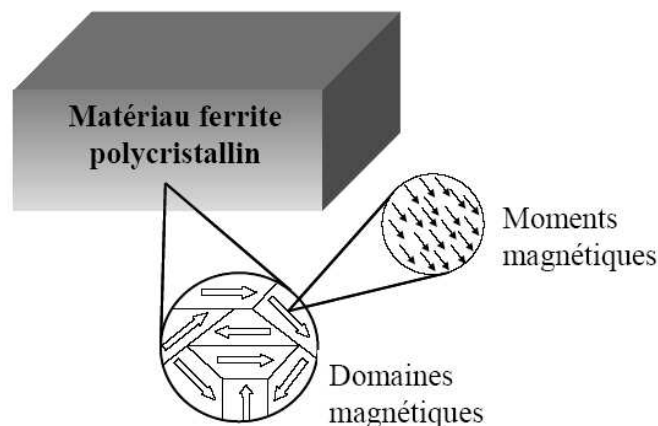


Figure 4 : Subdivision en domaines d'un grain magnétique constitutif d'un matériau ferrimagnétique polycristallin

Si les moments magnétiques voisins (ou des sous-réseaux) sont anti-parallèles au sein d'un même domaine, et que leurs intensités sont différentes (le moment magnétique total d'un domaine magnétique de Weiss est différent de zéro), on ne parle plus de ferro, mais de ferrimagnétisme. C'est le cas de la structure grenat

Le cas particulier où la somme des moments parallèles et anti-parallèles est nulle est appelé antiferromagnétisme.

Les différents cas de ferro, antiferro et ferrimagnétisme sont illustrés par la Figure 5.

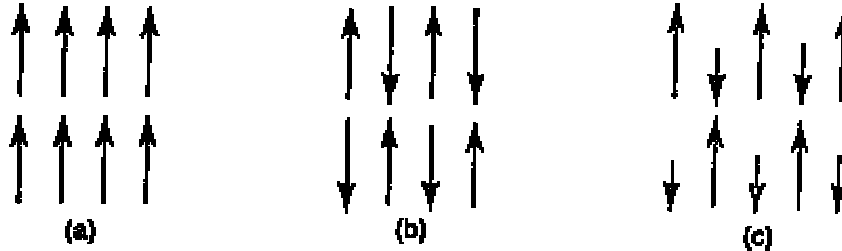
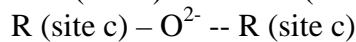
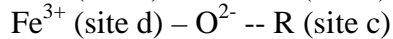
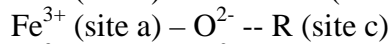
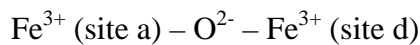


Figure 5 : Répartition des moments magnétiques élémentaires dans des matériaux (a) ferromagnétiques, (b) antiferromagnétiques, (c) ferrimagnétiques

Cette théorie des sous-réseaux magnétiques de Néel explique les propriétés magnétiques des grenats. Dans cette structure, les interactions entre les différents porteurs de moments magnétiques s'exercent par l'intermédiaire des ions oxygènes communs aux deux sites considérés. Les interactions possibles sont donc les suivantes :



où R désigne la terre rare, ou Y, de $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$;

R peut posséder un moment magnétique

ou non (lorsque $\text{R}=\text{Y}^{3+}$ par exemple)

Cependant, toutes ces interactions ne sont pas à prendre en compte de la même manière. D'une part, Y^{3+} n'est porteur d'aucun moment, donc les interactions Fe-Y ne sont pas significatives. D'autre part, l'intensité des interactions dépend de plusieurs paramètres, en particulier la distance entre les ions, et l'angle cation - anion - cation. L'interaction diminue quand la distance augmente ; elle est minimale en général si l'angle est égal à 90° et maximale pour un angle de 180° . La description magnétique de la structure grenat est donc réduite aux interactions entre ions Fe^{3+} .

Les interactions entre les ions Fe^{3+} des sites (a) et (d), sont caractérisées par une courte distance (distances $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ inférieures à $2,00 \text{ \AA}$). D'autre part, l'angle formé par les deux cations et O^{2-} est voisin de 127° .

Les autres interactions ne sont pas à prendre en compte, du fait que Y^{3+} n'est porteur d'aucun moment magnétique. Il faut toutefois noter que, dans le cas où le grenat de fer considéré fait intervenir un cation porteur d'un moment magnétique, il faudrait tenir compte de l'interaction entre les sites (d) et (c).

Dans cet arrangement atomique particulier qu'est la structure grenat, chaque ion Fe^{3+} porte un moment magnétique de $5 \mu_b$ (à 0 K). Du fait que ces ions sont répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques, la résultante du moment, compte tenu de la nature antiferromagnétique de l'interaction existante entre les deux sous-réseaux, doit donc être de $5\mu_b$ par formule moléculaire $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, comme l'illustre la Figure 6.

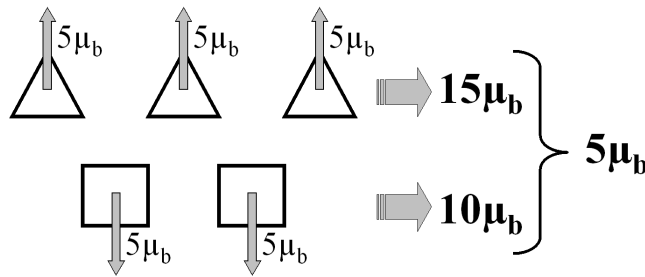


Figure 6: Description magnétique du réseau grenat. Les triangles représentent les sites tétraédriques ; les carrés les sites octaédriques

Parce que l'ion Y^{3+} ne possède pas de moment magnétique, l'aimantation du YIG est uniquement due à l'interaction entre les deux sous réseaux formés par les ions Fe^{3+} . Or, si les ions Fe^{3+} sont porteurs d'un moment de $5 \mu_b$, du fait de l'agitation thermique, cette grandeur est soumise à des fluctuations liées au désalignement des moments magnétiques, qui fait que la résultante du moment d'un ion est inférieure à $5 \mu_b$. La variation de l'aimantation observée pour un motif $Y_3Fe_5O_{12}$ est comparable à ce que décrit la Figure 7.

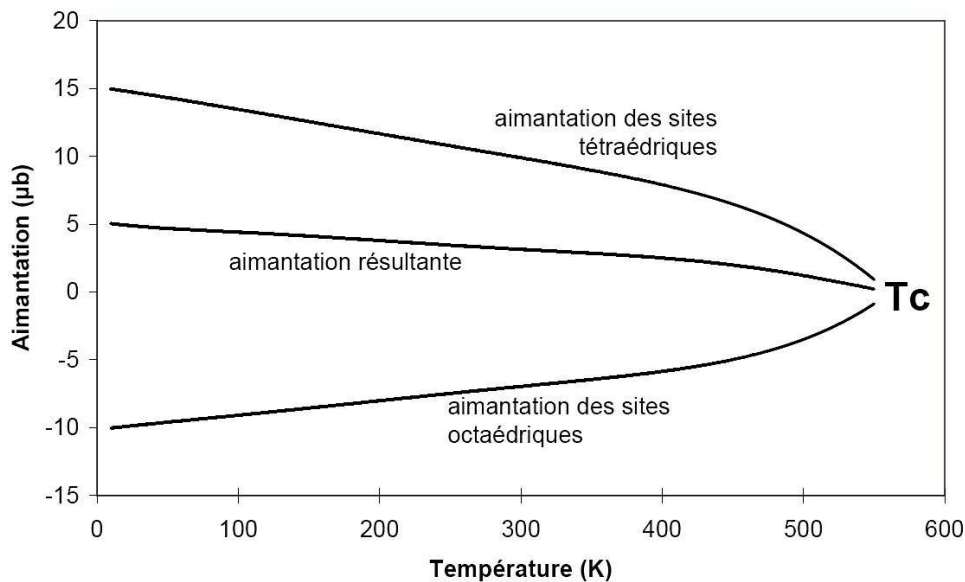


Figure 7: Evolution de l'aimantation du YIG en fonction de la température

Plus l'agitation thermique est importante, plus l'aimantation globale du matériau diminue, jusqu'à aboutir à un état où elle est nulle. Cette température de seuil pour laquelle le matériau perd ses propriétés magnétiques et appelée température de Curie. Dans le cas des grenats YIG non substitués, la température de Curie est voisine de 550 K, soit 280°C. Au delà de cette température, le matériau se comporte comme un paramagnétique. C'est donc une indication précieuse sur les conditions de températures auxquelles pourra fonctionner un dispositif à base de YIG.

Néanmoins, dans un matériau ferrimagnétique comme le YIG, deux moments inégaux et interagissant de manière antiferromagnétique, peuvent donner lieu à une aimantation nulle en dessous de la température de Curie. Cela survient en raison des dépendances différentes des sous-réseaux magnétiques vis-à-vis de la température. Ainsi, un point particulier apparaît où

les aimantations des deux sous-réseaux s'annulent exactement. Un tel point est appelé point de compensation. Un tel cas est observé avec le $Gd_3Fe_5O_{12}$. Il est justifié par le fait que, dans ce grenat, deux interactions différentes sont mises en jeu: entre les sites (a) et (d), mais aussi entre les sites(d) et (c). Or, les interactions impliquant des terres rares dominant à faible température, mais sont rapidement perturbées par l'agitation thermique. A contrario, l'interaction entre les ions Fe^{3+} des sites (a) et (d) étant forte, elle est beaucoup moins perturbée. Si les ions des sites (a) et (d) conservent leur alignement, les cations des sites (c) sont mal ordonnés. L'aimantation du sous-réseau (c) diminue beaucoup plus rapidement que celle des autres sous-réseaux.

A la température de compensation, l'aimantation de (c) est égale et de sens opposé à la résultante des réseaux (a) et (d). σ_s est donc nulle. De part et d'autre de ce point particulier, il y a « inversion » de l'aimantation.

Au voisinage de la température de Curie, la seule interaction existante est celle entre les ions Fe^{3+} des sites (a) et (d). En conséquence, la température de Curie est commune à tous les grenats de fer. Néanmoins, elle peut être modifiée par les changements géométriques dans la maille. On peut citer l'exemple des YIG substitués avec du Bismuth : leur température de Curie augmente avec l'introduction de l'ion, de façon quasi linéaire au rythme de 34K par ion dans la formule [Kah04, Han83].

1.6.3 : Anisotropie magnétocristalline et axes de facile aimantation

Si l'ordre magnétique a pour origine l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins voisins, il existe une autre énergie beaucoup plus faible qui tend à orienter la direction des spins avec des directions cristallines particulières, nommées directions de facile aimantation. Si un moment atomique est orienté dans une direction différente des directions de facile aimantation, il possède une certaine énergie potentielle d'anisotropie dépendant de l'angle du moment avec les directions de facile aimantation. Cette énergie est minimale lorsque le moment est orienté suivant l'axe de facile aimantation. Une origine possible de cette énergie est le recouvrement des distributions électroniques autour d'ions voisins : le couplage spin-orbite rompt la sphéricité des orbitales, et l'énergie du système varie lors d'une rotation des spins par rapport aux axes cristallins.

L'anisotropie magnétique est la dépendance de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de la direction de son aimantation, et relativement à ses axes de facile aimantation. Généralement l'énergie d'anisotropie magnétique a la même symétrie que le cristal, et nous l'appelons énergie magnétocristalline. Les origines de l'anisotropie magnétique peuvent être multiples ; elles peuvent être d'origine cristalline, de forme, ou de contrainte [Pas98, Phy78, Smi59].

Pour un corps ferromagnétique, l'orientation des domaines peut être modifiée par l'application d'un champ externe. Cette orientation des domaines va provoquer une aimantation résultante de l'ensemble du cristal et la courbe fournissant M en fonction de H pourra être tracée. L'énergie nécessaire pour amener l'ensemble des moments dans la direction du champ est donnée par :

$$E_{\text{magnétocristalline}} = \int_0^{M_s} H dM$$

Cette énergie est différente selon l'orientation de H, c'est à dire de M à saturation, par rapport aux axes du cristal. Par exemple, l'expression générale de E, pour un système cubique, est de la forme :

$$E_{\text{magnétocristalline}} = K_1 (a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2) + K_2 a_1^2 a_2^2 a_3^2 + \dots$$

où les deux premiers termes suffisent et font apparaître deux constantes K_1 et K_2 . De plus, a_1 , a_2 et a_3 sont les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux trois axes du cristal. Le nickel et la plupart des ferrites correspondent à un K_1 négatif. Pour les applications hautes fréquences, il faut réduire au maximum K_1 de façon à réduire les pertes.

1.6.4 : Magnétostriction

La magnétostriction est la faculté pour un matériau de s'étirer ou de se contracter lorsqu'il change d'aimantation. En d'autres termes, un matériau magnétostrictif change de forme lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Nous n'insistons pas ici sur ce phénomène puisque nous ne l'exploitons pas. Néanmoins, il nous semblait important de le signaler car ce type de comportement sera à envisager dans le cas de matériaux cofrittés.

L'idée principale de la magnétostriction est illustrée sur la Figure 8.

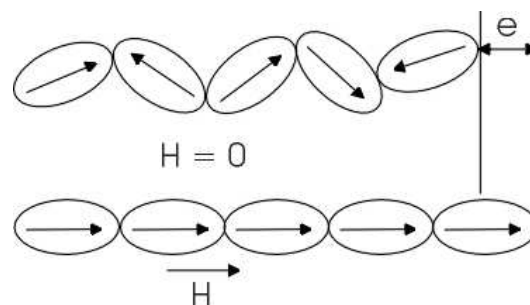


Figure 8: Illustration de la magnétostriction – orientation des domaines magnétiques

1.6.5 : Propriétés dynamiques des ferrites

Les ferrites présentent une forte résistivité électrique ($> 10^3 \Omega.m$), le YIG étant particulièrement isolant avec une résistivité de $10^8 \Omega.m$. Le facteur de pertes diélectriques correspondant est ainsi situé entre 10^{-3} et 10^{-4} , pour une constante diélectrique de l'ordre de 15. Une forte pénétration du champ électromagnétique dans le matériau est associée à de faibles pertes, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications micro-ondes.

Un certain nombre de paramètres intrinsèques au matériau permettent de quantifier l'évolution dynamique des pertes magnétiques en fonction de paramètres externes comme le champ magnétique appliqué, la puissance injectée, la température, etc.

Aux hyperfréquences, on exploite le fait que la perméabilité dynamique du matériau ferrite est gouvernée par le phénomène gyromagnétique. Cette perméabilité dépend du champ magnétique statique interne, et de l'orientation de la composante variable de l'onde électromagnétique par rapport à ce champ statique. Les caractéristiques à considérer sont diélectriques et magnétiques. Ces dernières sont très liées au phénomène de résonance gyromagnétique par rapport auquel on peut définir un champ magnétique statique de résonance, et une largeur de raie. On introduit également une largeur de raie effective, caractérisant le matériau loin de la résonance, et une largeur de raie d'onde de spins, liée à l'apparition d'effets non linéaires au delà d'un champ hyperfréquence seuil. Ces deux grandeurs gouvernent l'amortissement du mouvement de l'aimantation.

I.6.5.1 : Principe général de fonctionnement des ferrites pour hyperfréquences

[Nic74, Lax62]

Le matériau est polarisé par un champ statique externe, mais le gyromagnétisme est gouverné par le champ interne y régnant. Ce champ qui règne dans le matériau est lui-même affecté par le champ démagnétisant. Considérons un ellipsoïde d'axes a , b , c (respectivement orientés suivant Ox , Oy et Oz) constitué d'un matériau magnétique. Cet ellipsoïde est plongé dans un champ magnétique statique H_a uniforme avant l'introduction du matériau et ayant la direction Oz . On sait qu'il en résulte un champ à l'intérieur du matériau H_{int} uniforme dirigé selon Oz . H_{int} est la somme de H_a et du champ démagnétisant, uniforme à l'intérieur de l'échantillon.

$$H_{int} = H_a - N_z M \quad (1)$$

Où N_z est le facteur démagnétisant dans la direction Oz .

On suppose que ce champ statique est suffisant pour saturer le matériau dont l'aimantation est dirigée suivant Oz . De plus, on applique au matériau un champ hyperfréquence h perpendiculaire à Oz , donc situé dans le plan (Ox, Oy) et tournant dans ce plan avec la pulsation $\omega=2\pi f$. Le champ correspondant à l'intérieur du matériau est noté h_{int} et il est supposé d'intensité suffisamment petite devant H_{int} . Le vecteur aimantation M est tel que :

$$M = \chi_{int} (H_{int} + h_{int}) \quad (2)$$

χ_{int} est la susceptibilité magnétique du matériau. Cette susceptibilité peut être explicitée en analysant le mouvement de l'extrémité du vecteur M . Ceci peut se faire en appliquant aux porteurs de moment magnétique, par exemple les électrons, le théorème du moment cinétique :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{dM}{dt} = M \wedge (H_{int} + h_{int}) + \text{terme d'amortissement} \quad (3)$$

γ est le rapport gyromagnétique, c'est à dire le rapport entre le moment cinétique et le moment magnétique. On a pratiquement $\gamma = 1,105 \times 10^5$ g (m/A.s). g est le facteur de Landé. Le champ h_{int} , résultant du champ hyperfréquence h appliqué, est un champ tournant dans le plan (Ox, Oy) .

La résolution des équations (2) et (3) dans laquelle on choisit un terme d'amortissement convenable s'effectue en ne s'intéressant qu'aux composantes dépendant du temps. En fait, on considère, parce qu'intervenant le plus directement dans les problèmes réels, une susceptibilité χ définie par rapport au champ appliqué h (et reliée à χ_{int} en tenant compte de l'effet du champ démagnétisant). On trouve que la valeur de χ dépend de la polarisation de h . On notera les susceptibilités χ_+ et χ_- suivant qu'elles correspondent aux sens de rotation positif ou négatif dans le plan (Ox, Oy) . Si M et h tournent en coïncidence, alors on parle susceptibilité χ_+ ; dans le cas de l'anticoïncidence, on parle de χ_- . Pour tenir compte du déphasage entre l'induction et le champ, χ_+ et χ_- sont des quantités complexes :

$$\begin{aligned} \chi_+ &= \chi'_+ - j \chi''_+ \\ \chi_- &= \chi'_- - j \chi''_- \end{aligned} \quad (4)$$

On définit aussi les perméabilités correspondantes:

$$\mu_{\pm} = 1 + \chi_{\pm} \quad (5)$$

La Figure 9 donne l'allure des variations observées de μ'_+ , μ'_- , μ''_+ et μ''_- en fonction du champ appliqué H_a à la fréquence f fixée.

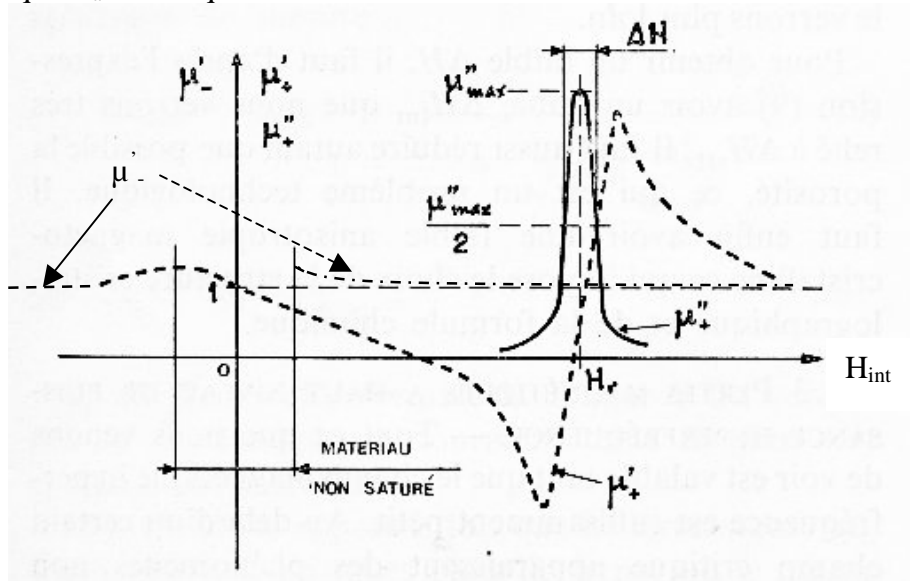


Figure 9: Variation de μ'_+ et μ'_- en fonction de H_{int} . μ'_+ est porté suivant les abscisses positives et μ'_- suivant les abscisses négatives [Nic77].

Sur cette figure, μ'_- est défini pour $H_{int} < 0$. Pour comparer aisément la perméabilité pour les deux polarisations, μ'_- (voisin de 1) est également reporté pour $H_{int} > 0$. La polarisation à considérer est néanmoins négative.

Dans cette figure, les valeurs positives de H_{int} correspondent à la polarisation positive de h , et les valeurs négatives de H_{int} à la polarisation négative de h . Les formes des courbes de μ'_+ et μ''_+ sont typiques d'un phénomène de résonance. La fréquence de résonance est donnée par :

$$\omega = \gamma H_{int} \quad (6)$$

On définit la largeur de raie de résonance ΔH comme la largeur à mi hauteur de la courbe de μ''_+ en fonction de H_{int} . On voit sur la Figure 9 qu'il est possible de trouver des valeurs de H_{int} telles que les perméabilités μ'_+ et μ'_- sont assez différentes (car μ'_- est voisin de 1 autour de la résonance), tandis que μ''_+ et μ''_- sont très faibles. C'est cette propriété qui est le plus souvent exploitée dans les dispositifs non réciproques. Le champ H_{int} appliqué peut être soit inférieur, soit supérieur au champ de résonance H_r .

I.6.5.2 : Pertes dans les ferrites

Les pertes dans les ferrites ont deux origines, diélectriques ou magnétiques.

Pertes diélectriques

Les pertes diélectriques existent dans les ferrites pour hyperfréquences principalement à cause de l'existence de petites quantités de fer divalent à la place du fer trivalent. Ce défaut se traduit par un excès d'électrons qui, pouvant sauter d'un ion à l'autre, sont responsables d'une certaine conduction et de pertes diélectriques. Aussi, l'absence de pertes diélectriques est-elle essentiellement une question de perfection. Cela signifie généralement un matériau pur, homogène, possédant une seule phase ayant exactement la proportion des ions de la formule chimique.

La préparation des ferrites de structure grenat ayant de très faibles pertes diélectriques demande un ajustement particulièrement précis des différents ions métalliques. Ceci nécessite de prendre soigneusement en compte la quantité de fer introduite par les broyages. Les proportions finales des différents ions métalliques doivent être ajustées à environ 10^{-3} . En plus, compte tenu des problèmes de reproductibilité, sous-jacents à toute fabrication, le traitement thermique de synthèse doit être précis. La température maximum doit être définie et reproductible à environ 5°C . Dans ces conditions, il est possible de produire des grenats avec une tangente d'angle de perte inférieure à 10^{-4} à 10 GHz. Ceci est généralement suffisamment faible pour ne donner lieu qu'à des pertes assez négligeables devant les autres causes de pertes dans les dispositifs.

Le dispositif de mesure doit être suffisamment précis pour accéder à des niveaux de pertes de 10^{-4} . La méthode utilisée au laboratoire pour effectuer ces mesures a été mis au point par A. Hermosin Bono [Her70]. Il est particulièrement optimisé pour les ferrites en général, ayant une constante diélectrique voisine de 15 et une tangente d'angle de pertes de quelques 10^{-4} . Cette méthode est exposée en annexe.

Pertes magnétiques à bas niveau de puissance hyperfréquence

Les courbes de la Figure 9 sont d'allure lorentzienne et doivent donc répondre à l'expression :

$$\mu_{\pm} = 1 + \frac{M_s}{H_{\text{int}} \pm H_r + j \frac{1}{2} \Delta H} \quad (7)$$

avec H_{int} et H_r les champs interne et de résonance.

C'est bien à une expression de cette forme qu'aboutit la résolution des relations (2) et (3). Expérimentalement, les choses sont cependant un peu plus compliquées [Gue80]. Pour des champs appliqués assez éloignés de la résonance, ce qui correspond à la plupart des applications, l'expression (7) est valable, mais à condition de remplacer la largeur de raie ΔH par une largeur de raie plus faible dite largeur de raie effective ΔH_{eff} . En pratique, la valeur de ΔH_{eff} permet de calculer les pertes magnétiques. Inversement, la mesure de μ'_{\pm} et de μ''_{\pm} à champ H_a donné, donne la valeur de ΔH_{eff} par l'expression :

$$\Delta H_{\text{eff}} = M_s \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\chi_{\pm}} \right) \quad (8)$$

où $\operatorname{Im}(1/\chi_{\pm})$ signifie la partie imaginaire de $(1/\chi_{\pm})$. On constate que ΔH_{eff} ainsi mesuré est constant loin de la résonance.

Au contraire, au voisinage de la résonance, il existe des causes d'élargissement de la raie qui ne sont pas à proprement parler liées à l'amortissement du mouvement des porteurs de moment magnétique. Il s'agit surtout de l'influence des champs démagnétisants locaux (dus à l'existence des pores dans le matériau) et à l'influence de l'anisotropie magnétocristalline (traduisant le fait que le champ de résonance dans un monocristal dépend de la direction du champ appliqué par rapport aux axes cristallographiques). Une expression de ΔH couramment admise met en évidence cet élargissement étudié par Schlömann [Sch56, Sch59], et qui correspond assez bien à la réalité :

$$\Delta H \approx \Delta H_{\text{eff}} + 1,47 p \cdot M_s + \frac{2,7}{M_s} \left(\frac{K_1}{\mu_0 \cdot M_s} \right) \quad (9)$$

où ΔH_{eff} est une largeur de raie intrinsèque (effective) ; p est la porosité (fraction des inclusions non magnétiques par rapport au volume total) ; K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre.

Ainsi, tandis que ΔH_{eff} détermine les pertes magnétiques, la valeur de ΔH n'intervient que dans la détermination de la « faisabilité » du dispositif hyperfréquence. Un faible ΔH permet de réaliser un dispositif donné plus facilement et dans une plus large bande de fréquence. Il y a intérêt à réaliser, bien que pour des raisons différentes, des matériaux ayant un faible ΔH_{eff} et un faible ΔH .

Pour obtenir un faible ΔH_{eff} il faut réduire autant que possible l'amortissement du mouvement des porteurs de moment magnétique. Il faut pour cela éliminer de la composition les ions magnétiques relaxants. Dans la pratique il suffit de n'avoir par exemple comme ions magnétiques uniquement des ions fer trivalents qui ne relaxent que très peu à cause de leur configuration électronique : couche extérieure 3d à moitié pleine, donc 5 spins électroniques et pas de moment orbital, donc pas de couplage spin-orbite. Effectivement, les ferrites ne possédant que des ions fer trivalent en tant qu'ions magnétiques comme le grenat d'yttrium ont de très faibles ΔH_{eff} (1 à 3 Oe). Malheureusement, cette propriété n'est pas toujours compatible avec d'autres caractéristiques recherchées, particulièrement une bonne stabilité en température ou un seuil de non-linéarité élevé, et des compromis sont à rechercher.

Pour obtenir un faible ΔH , il faut d'après l'expression (9) avoir un faible ΔH_{eff} . Il faut aussi réduire autant que possible la porosité, ce qui est un problème technologique. Il faut enfin avoir une faible anisotropie magnétocristalline, ce qui impose le choix de la structure cristallographique et de la formule chimique.

Pertes magnétiques à haut niveau de puissance hyperfréquence

Tout ce qui est indiqué précédemment est valable tant que le champ magnétique hyperfréquence est suffisamment petit. Au delà d'un certain champ critique apparaissent des phénomènes non-linéaires [Spa64] se traduisant par des pertes magnétiques supplémentaires rapidement prohibitives dans les dispositifs. On peut distinguer parmi ces effets non linéaires ceux du premier ordre qui apparaissent généralement à des champs H_a inférieurs au champ de résonance H_r , et ceux du deuxième ordre qui affectent la résonance elle-même. Les effets du premier ordre ont un seuil plus bas que ceux du deuxième ordre, et ils se produisent dans une zone de champs magnétiques statiques très souvent utilisée dans les applications. Ce sont donc les plus gênants en pratique.

Les effets non linéaires sont dus, d'après Suhl [Suh54, Suh57], au fait que les spins électroniques, porteurs de moments magnétiques, ne restent pas parallèles entre eux dans leurs mouvements et que se produisent des ondes de spins [Pas68, Hoe03]. Le champ critique hyperfréquence h_c à partir duquel de tels effets apparaissent est fonction du champ statique appliqué. Le champ hyperfréquence appliqué h_c passe par un minimum pour le champ subsidiaire H_{sub} , et tend vers une valeur très grande pour le champ limite H_{lim} . La théorie de Suhl est en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'existence des ondes de spins est liée à l'amortissement du mouvement des spins. Ces ondes se produisent d'autant plus facilement que le mouvement est moins amorti. Pour caractériser cet amortissement, on introduit une largeur de raie d'onde de spins ΔH_k et l'on a, dans le cas d'un échantillon sphérique de mesure :

$$(h_c)_{\min} = \Delta H_k \frac{1 - \omega_0/\omega}{1 - \frac{\omega_M}{2\omega} + \sqrt{1 + \frac{\omega_M^2}{4\omega^2}}} \frac{2\omega}{\omega_M} \quad (10)$$

avec $\omega_0 = \mu_0 \gamma H_a$ et $\omega_M = \mu_0 \gamma M_s$

h_c est dans cette formule la longueur du vecteur champ hyperfréquence tournant dans le plan xOy (polarisation circulaire).

Par contre, les appareils tels que les circulateurs utilisent plutôt des disques plats de ferrite où le champ $(h_c)_{\min}$ est donné approximativement, dans les cas courants, par :

$$(h_c)_{\min} \approx 0,5\Delta H_K \frac{\omega}{\omega_M} \quad (11)$$

Le champ limite étant donné par :

$$H_{\lim} = \frac{\omega}{2\gamma} + N_Z M_S \quad (12)$$

Ainsi, dans les dispositifs où circule une certaine puissance hyperfréquence, il existe des risques d'apparition d'effets non linéaires entraînant des pertes magnétiques supplémentaires. Pour éviter cet inconvénient, on peut utiliser les moyens suivants :

- On peut accroître h_c et donc ΔH_K . Ceci peut se faire en introduisant dans le matériau des ions magnétiques relaxants, provoquant l'amortissement des ondes de spins. Mais il en résulte un accroissement de ΔH_{eff} et donc des pertes magnétiques et d'insertion dans le dispositif. Ceci est d'autant plus gênant dans les dispositifs de puissance que ces pertes d'insertion correspondent à une énergie perdue sous forme de chaleur, ce qui accroît la température du matériau et complique encore le problème. Avec cette technique, si on reste dans la zone de ΔH_{eff} , les phénomènes de chauffe sont limités.
- Il existe une possibilité d'accroître ΔH_K tout en ayant une augmentation de ΔH_{eff} plus modérée en jouant sur la structure granulaire du matériau. En effet, si l'on réduit suffisamment la taille des cristallites, par exemple jusque vers un micron, les conditions de propagation des ondes de spins sont perturbées et l'on constate une forte augmentation de ΔH_K . Malheureusement, cette voie nécessite jusqu'à présent une technologie très particulière, celle du pressage à chaud qui est difficile à mettre en œuvre et coûteuse.
- On applique au matériau un champ statique H_a plus grand que H_{\lim} pour éviter les effets non linéaires du premier ordre.

La technique de mesure mise au point par U. Hoeppe [Hoe02] permet d'accéder de manière relativement aisée à cette grandeur. Une description du dispositif est faite en annexe.

Rôle de l'aimantation à saturation

Le rôle de l'aimantation à saturation est fondamental d'abord parce qu'elle intervient dans le calcul de tous les termes de susceptibilité magnétique comme le montre l'expression (7). L'aimantation conditionne directement l'efficacité du matériau. On peut donc penser qu'il faut toujours choisir un ferrite ayant la plus grande aimantation possible. Cependant, il existe en chaque point du matériau des interactions de champs locaux, qui se superposent au champ statique appliqué. Ces perturbations nécessitent de bien choisir le champ statique appliqué, quand celui-ci est inférieur au champ de résonance, ce qui est le cas le plus fréquent dans les dispositifs. Ce champ interne a deux origines différentes : d'une part l'anisotropie magnétocristalline, d'autre part les interactions dipolaires magnétiques. Un phénomène de résonance magnétique, naturelle, est possible dans ces champs internes, entraînant des pertes magnétiques dans le matériau. Il existe donc toute une gamme de fréquences dans laquelle ces pertes peuvent se produire. Ce domaine de fréquences est majoré par une fréquence limite f_1 , donné par :

$$\omega_1 = 2\pi f_1 = \gamma M_S \quad (13)$$

dans le cas des ferrites pour lesquels le champ d'anisotropie est inférieur à l'aimantation à saturation.

Le domaine pratique d'utilisation du matériau dans un dispositif est donc restreint entre les champs statiques H_1 et H_2 , respectivement pour lesquels les pertes à champ faible deviennent nulles, et au voisinage de la résonance. En pratique, l'aimantation ne doit pas être trop supérieure à celle définie dans la relation (13), afin d'avoir un intervalle H_1 — H_2 suffisamment grand.

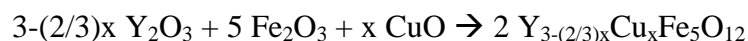
Seconde partie

Travail expérimental

Chapitre II :

ETUDE DES GRENATS D'YTTRIUM - FER SUBSTITUES PAR LE CUIVRE

Ce chapitre décrit l'ensemble des expériences réalisées sur les grenats d'yttrium et de fer, substitués uniquement par le cuivre, dans des quantités différentes, que l'on notera x . Ce travail fait suite aux études déjà entreprises au sein du laboratoire sur les substitutions par le cuivre dans les ferrites. Une étude similaire sur les ferrites spinelles NiZnCu avait montré l'influence du cuivre dans cette famille de matériaux [Age99]. D'autre part, des études préliminaires au présent travail [Gal01, Mig02] et partant sur la base des conclusions obtenues pour les ferrites spinelles ont orienté nos hypothèses de départ. En effet, nous considérons par hypothèse que l'ion cuivre est substitué en site yttrium dans le YIG. D'autre part, les formulations de matériaux considérées dans un premier temps sont substituées à hauteur de 0,28 atome par molécule, ce qui s'avèrera par la suite une quantité loin d'être optimale et pouvant être nettement abaissée. Une autre hypothèse de travail posée initialement est que les formulations visées sont électriquement neutres, de façon à préserver le caractère isolant du YIG. Considérant que l'ion yttrium est porteur d'une charge $3+$, et que l'ion cuivre est présent sous forme Cu^{2+} , les matériaux étudiés ici sont donc de la forme :



Considérant nos hypothèses de départ, volontairement fortes et restrictives afin de limiter les paramètres à étudier, nous avons fait évoluer nos matériaux en fonction des mesures. Cela se traduit surtout par la diminution du taux de substitution, mais également par la remise en cause du site de substitution de l'ion cuivre. Ce dernier point nous a conduit à repenser toute notre démarche à mesure de la découverte progressive des phénomènes.

Les matériaux discutés dans ce chapitre balayent donc différentes valeurs du paramètre x , partant de 0,28 atome par motif élémentaire de YIG, et diminuant progressivement pour atteindre 0,02 atome par molécule. Les valeurs visées pour x dans nos différents matériaux sont de 0,28 ; 0,25 ; 0,20 ; 0,15 ; 0,10 ; 0,05 ; 0,04 ; 0,03 ; 0,02.

II.1 : Etude préliminaire

Les hypothèses de travail au départ de cette étude sont issues des conclusions tirées pour les ferrites spinelles NiZnCu [Gal01]. Les mesures avaient alors montré que, si les performances magnétiques de ces matériaux étaient dégradées par rapport aux matériaux non

substitués, cela était dû à une réduction partielle du cuivre. En outre, un lien avait également été mis en évidence entre cet équilibre d'oxydo-réduction, et les possibilités de diffusion des atomes. Les conséquences en avaient été tirées pour la densification, la perméabilité et d'autres propriétés. La possibilité d'obtention de matériaux denses à granulométrie faible a été supposée en faisant varier l'atmosphère. L'atmosphère permet d'obtenir un compromis entre une bonne densification, obtenue par une atmosphère oxydante, et une taille de grains limitée, réalisable en contrôlant la vitesse de cette densification (croissance des grains) en limitant l'apport d'oxygène.

De manière plus approfondie, le cuivre dans les spinelles avait dans un premier temps été supposé comme jouant le rôle de flux, dû à la réduction de CuO et favorisant ainsi la mobilité des espèces. Toutefois, Ageron [Age99] remet ceci en cause en comparant des images MEB de ferrites NiZnCu et NiZn fritté avec le fondant Bi₂O₃. Il observe également que le ferrite NiZn se forme à plus basse température que le ferrite mixte NiZnCu. Ce dernier tire profit de la présence de ferrite de cuivre, dans lequel diffusera le nickel. Néanmoins, il n'avait pu mettre en évidence la substitution du cuivre dans un site préférentiel de la structure spinelle.

Mignot [Mig02], dans le cas de grenats, avait mis en évidence une meilleure formation de la phase lorsque l'ion Cu est considéré en substitution de l'yttrium. Il avait également considéré des taux de substitution comparables à ceux déterminés pour les ferrites NiZnCu. Au moment de débiter la présente étude, ce type de formulation nous a semblé la plus adéquate, d'autant plus que Geller [Gel60] avait déjà indiqué la même localisation de l'ion cuivre dans le grenat.

II.2 : Préparation des poudres

Le mode de préparation est le même pour tous les matériaux, mettant à profit le savoir-faire du laboratoire dans le domaine de la préparation des poudres céramiques. Le travail est effectué sur des lots de 200g. Les matériaux sont préparés à partir d'oxydes de fer, d'yttrium et de cuivre, mélangés et broyés par un attriteur vertical. Les paramètres de broyage sont une vitesse de rotation du bras de 500 trs.min⁻¹, pour une durée de 30 minutes. Le milieu dans lequel est effectuée cette opération contient 1kg de billes en zircone yttrée, ainsi que 200 mL d'eau désionisée. Les poudres sont incorporées petit à petit, en même temps que l'eau, de manière à obtenir un mélange homogène de viscosité constante. Sauf indication contraire, les oxydes de départ utilisés sont de grade industriel. A ce titre, les informations chimiques sont limitées, puisque les lots de poudres utilisés proviennent de partenaires industriels. Seuls les fournisseurs et numéros de lots sont indiqués. Ce ne sont pas des oxydes de haute pureté (4N), ni de granulométrie particulièrement fine. Une analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) sur un fritté montre cependant que les impuretés sont limitées, et ne sont présentes qu'à l'état de traces. D'autre part, la reprise en fer estimée au cours de cette manipulation avec notre appareillage a été préalablement établie à 2g. On en tient compte dans les quantités de poudre mélangées.

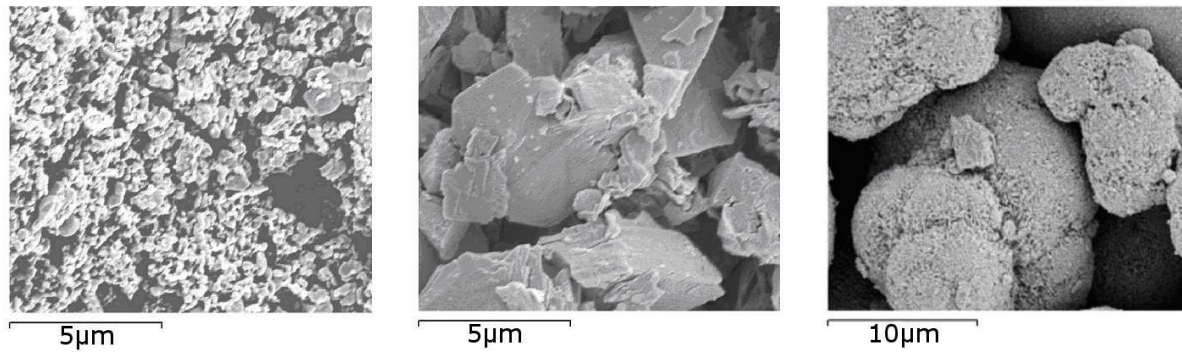
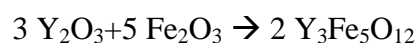


Figure 10: Photographies MEB des poudres d'oxydes industrielles initiales (a) oxyde de fer (TCR) ; b) oxyde d'yttrium (Treibacher) ; c) oxyde de cuivre II (SEDEMA)

Le mélange des poudres, après broyage, se présente sous la forme d'une barbotine qui, après passage au tamis pour en extraire les billes de broyage, est séchée à l'étuve pendant une nuit. Le séchage se fait à une température de 90°C, dans des plateaux en inox. Cette température est suffisante pour évaporer l'eau, mais permet d'éviter son ébullition. Ceci est délibérément choisi dans un souci de réactivité. Seule la décantation naturelle intervient dans la répartition des agrégats d'oxydes non broyés au cours du séchage. Le produit du séchage, qui a alors l'aspect d'une croûte dans le fond du plateau, est enfin tamisé pour que le matériau reprenne la consistance d'une poudre. Cette opération est effectuée avec un tamis en inox, d'ouverture de maille 400 μm.

La poudre ainsi obtenue est considérée homogène, sans agglomérats d'oxydes (de taille supérieure à 400 μm). Différents essais ont été menés sur les procédures de broyage et de séchage afin d'améliorer l'homogénéité, et la réactivité de ce mélange de poudres, notamment par un broyage plus rapide (1000tr.min⁻¹), et un séchage de la barbotine sous épiradiateur pour maintenir son agitation et éviter les phénomènes de décantation.

Le mélange de poudres homogénéisé est prêt pour la réaction chimique qui conduit à la formation de la phase grenat. Cette réaction, qui à la base s'écrit



est réalisée par voie solide. C'est à dire que la poudre au sein de laquelle sont présents tous les constituants est chauffée, et que seule l'agitation thermique est responsable de la réaction de formation cristallographique du matériau. Plus la poudre est fine, plus les molécules des différents oxydes sont proches, et plus cette synthèse thermiquement activée est efficace.

Dans le cas de la formation du YIG, l'étude du diagramme de phases des oxydes d'yttrium et de fer représenté Figure 11 met en évidence la compétition entre plusieurs cristallisations possibles selon le rapport fer / yttrium en présence. Les inhomogénéités locales dans la poudre peuvent donc conduire à la formation, non seulement du grenat d'yttrium-fer, mais aussi à celle d'orthoferrite d'yttrium YFeO_3 .

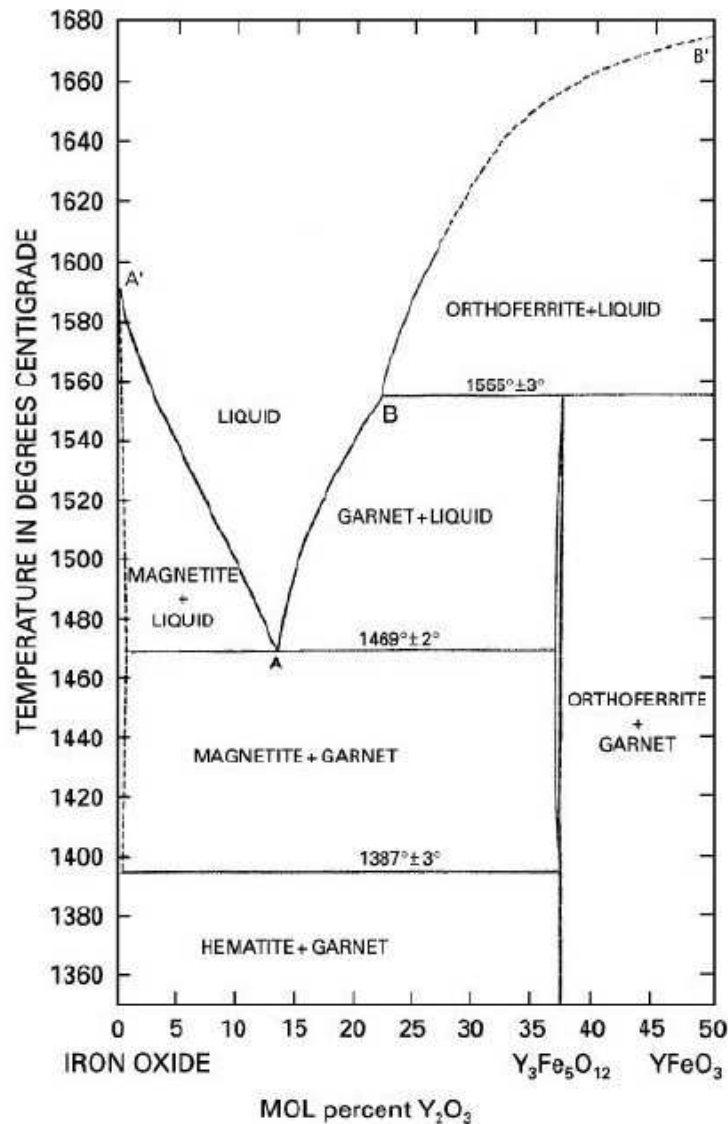


Figure 11: Diagramme de phase Fe₂O₃-Y₂O₃ [Van61]

II.2.1 : Formation de la phase cristallographique grenat

L'étude entreprise pour déterminer les conditions de la synthèse activée thermiquement a été menée sur un matériau pour lequel la grandeur x souhaitée était 0,28 ; soit une formulation $Y_{2,813}Cu_{0,28}Fe_5O_{12\pm\delta}$, que nous considérerons comme riche en cuivre. Sur la base des manipulations effectuées sur cette poudre, la méthode est validée et au besoin adaptée pour les autres compositions.

Dans le cas de nos compositions originales par leur incorporation de cuivre, cette étape de synthèse, couramment appelée chamottage par les céramistes, est menée à des températures plus basses que celles requises pour un grenat de l'état de l'art. Cette température a été déterminée à la suite de différents essais au cours desquels la pureté cristallographique du matériau a été évaluée par diffraction des rayons X. Seule la température a été investiguée pour l'optimisation du cycle thermique ; la durée de palier ayant été normalisée dès le départ à 2 heures, et les rampes de chauffage et de refroidissement ayant d'autre part été fixées à 200°C.h⁻¹.

La détermination de la température de palier tient compte des aspects empiriques de rebroyage. Le contrôle de l'état d'agglomération est important pour ce rebroyage de la poudre dans la suite du process. Dans un premier temps, nous avons appliqué des températures identiques au procédé traditionnel de fabrication du YIG, à savoir 1250°C. La poudre obtenue était partiellement solidifiée et malaisée à retravailler. L'optimal de température pour le chamottage tient compte de deux observations :

- Contrôle de l'état d'agglomération,
- Obtention de la phase la plus pure possible.

Compte tenu de ces deux paramètres, l'un pratique et l'autre vérifié par diffraction des rayons X, un palier à 1050°C est un compromis satisfaisant. Précisons enfin que l'atmosphère de chamottage n'est pas contrôlé (air).

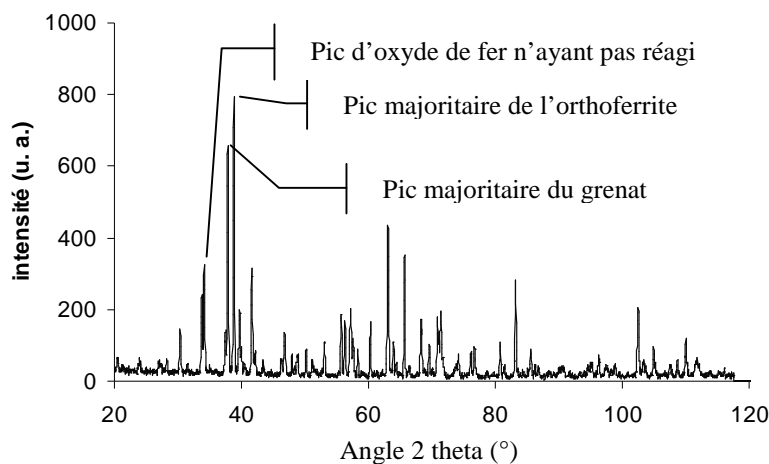


Figure 12: Diffractogramme X d'une composition $x=0,28$ chamottée à 950°C (temps de pause : 1h ; $\lambda=1,78897$)

La Figure 12 représente le diffractogramme d'une poudre chamottée à 950°C. On y observe les pics les plus intenses des deux phases grenat et orthoferrite, ainsi que celui de l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Les quantités (volumiques) relatives de chacune de ces phases peuvent être décrites par les aires de ces pics. Nous nous contentons ici de comparer les intensités des pics de diffraction référencés comme majoritaires.

Température	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
% grenat	16	23	37	47	58
% orthoferrite	46	46	45	39	25
% Fe_2O_3	37	30	18	14	17

Tableau III: Volumes relatifs des phases grenat et orthoferrites présents dans la poudre en fonction de la température de chamottage

On remarque qu'en dessous de 950°C, la poudre est composée d'orthoferrite d'yttrium et d'oxyde de fer n'ayant pas réagi. Il convient également de se rendre compte que la formation de la phase grenat progresse de façon significative à 950°C, et que ceci se fait au détriment de l'oxyde de fer. La consommation de l'orthoferrite pour former le grenat n'intervient au delà de 950°C.

Une étude plus fine de l'évolution des phases dans la poudre a été effectuée au laboratoire SPMS de l'Ecole Centrale de Paris, que nous remercions. La possibilité d'effectuer des acquisitions de diffraction X *in situ* au cours du cycle de chauffe est mise à profit. Le four du diffractomètre est soumis à un profil de chauffe de 200°C.h⁻¹. La poudre contenue dans le four, dont le taux de substitution est $x = 0,28$ est maintenue sous air. Pour restituer au mieux

les conditions de chamottage, elle n'est pas compactée (pressage isostatique ou hydraulique), mais juste mise en place dans la cellule de mesure par un léger pressage à la main. La formation de la phase grenat est mise en évidence sur la Figure 13 suivante.

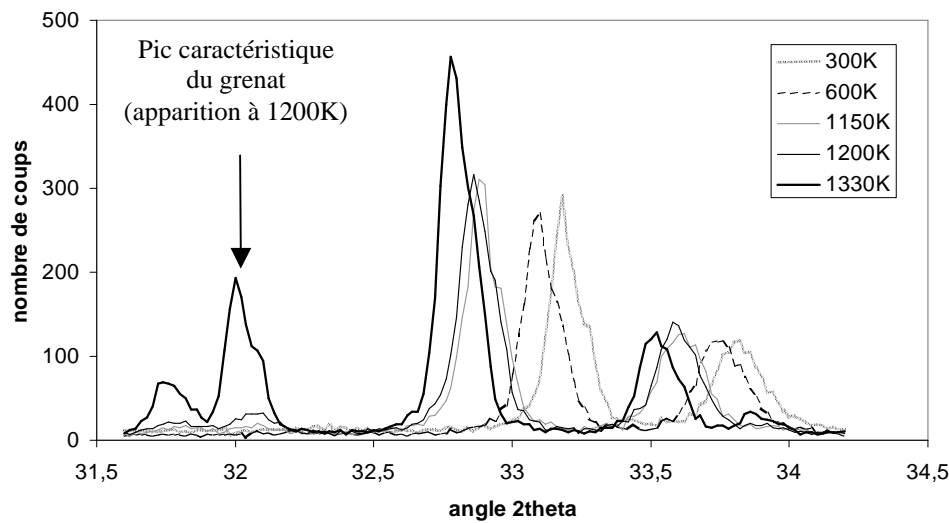


Figure 13: Diffractogrammes X d'un mélange d'oxydes $x=0,28$ (non compacté). Etude en fonction de la température

Cette étude confirme le début de l'apparition du matériau grenat à 927°C (entre 900 et 950°C) et, parallèlement à la formation de cette phase, la consommation incomplète de l'orthoferrite qui s'était formée à plus basse température.

Cependant, dans aucun cas il n'est apparu, comme on peut le constater sur les diffractogrammes de la Figure 13, que la phase grenat était seule présente en fin de chamottage. Pour parvenir à améliorer la pureté de phase de la chamotte, deux voies ont été explorées :

- Effectuer un second traitement thermique (chamottage),
- Faire varier l'atmosphère dans l'enceinte du four.

La seconde alternative sera traitée dans le chapitre III.

Le prolongation du palier thermique de chamottage est d'une efficacité limitée, et un second cycle, dissocié du précédent, semble nécessaire pour parvenir à éliminer les phases parasites. Ce choix s'appuie sur le fait qu'un broyage supplémentaire permet de ré-homogénéiser la chamotte et, à l'échelle microscopique, de remettre en présence les grains de poudre qui n'ont pas réagi entre eux. Comme on l'a indiqué précédemment, il y a concurrence entre les phases grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ et orthoferrite $YFeO_3$ lors du cycle de synthèse thermique. La présence de l'orthoferrite est liée à un déséquilibre local du rapport Fe/Y, en faveur de l'yttrium au sein de la poudre. Dans la pratique, notre système de diffraction X à détecteur courbe ne permet plus la détection de cette phase parasite après une seconde calcination. Une vérification sur un appareillage équipé d'une source d'émission X plus puissante (anticathode tournante du laboratoire SPMS de l'école Centrale Paris) montre néanmoins des traces de pollution.

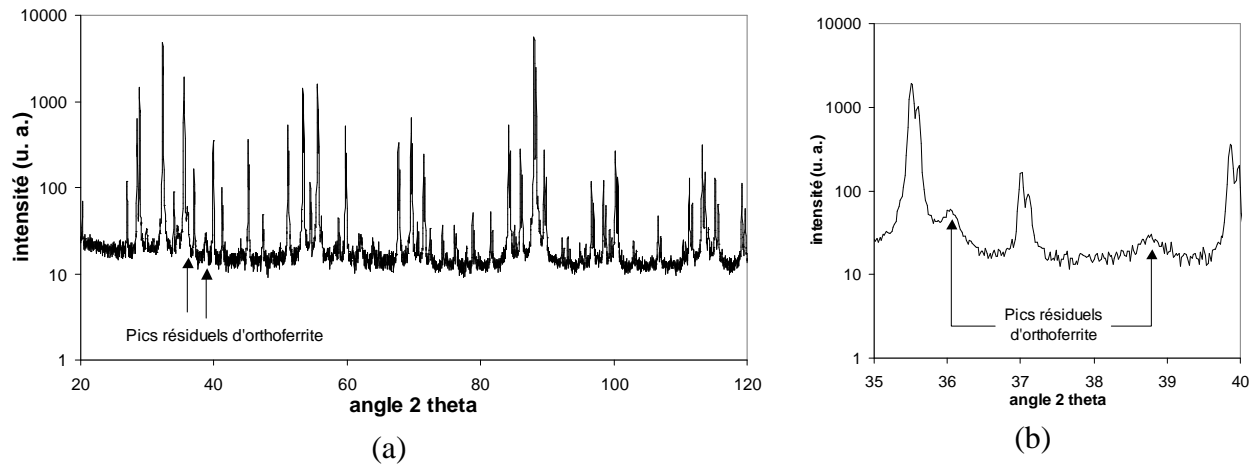


Figure 14: Diffractogramme X d'une poudre de formulation $x = 0,28$ chamottée 1050 - 1000°C, obtenu à haute émission X avec une anticathode Cu tournante.
(a) figure de diffraction complète
(b) mise en évidence des pics de l'orthoferrite

Sur les diffractogrammes représentés Figure 14, le dédoublement des pics est dû à la présence des deux raies d'émission $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cobalt. On y décèle la présence de quelques uns des pics les plus intenses de la phase cristallographique orthoferrite. Néanmoins, pour que celles-ci soient visibles, l'échelle de représentation est logarithmique.

De la même manière que pour la première calcination, le paramètre température a été ajusté d'après les observations de pureté cristallographique et de début de solidification. La température minimale à partir de laquelle la phase cristallographique grenat semble pure est 1000°C.

Ainsi, les deux cycles thermiques auxquels sont soumis les poudres sont deux cycles paramétrés comme suit :

- 1^{ère} calcination
 - Montée en température à 200°C.h⁻¹ jusqu'à 1050°C
 - Palier de 2 h (à 1050°C)
 - Refroidissement à 200°C.h⁻¹ jusqu'à l'ambiante
- Broyage intermédiaire
- 2^{nde} calcination
 - Montée en température à 200°C.h⁻¹ jusqu'à 1000°C
 - Palier de 2 h (à 1000°C)
 - Refroidissement à 200°C.h⁻¹ jusqu'à l'ambiante

Il est à noter que le refroidissement ne suit pas la consigne de diminution de la température à un rythme de 200°C.h⁻¹, mais que la décroissance se fait en fonction de l'inertie thermique du four. L'écart par rapport à la consigne de notre four apparaît aux alentours de 450°C.

Ce protocole a ensuite été testé sur les autres formulations moins riches en cuivre. Pour toutes nos compositions, y compris celle pour laquelle $x = 0,02$, l'enchaînement des deux cycles de chamottage reste inchangé. On remarque néanmoins que le produit de première calcination comporte plus de phase parasite à mesure que x diminue. Ceci est cependant rattrapé par la seconde calcination à 1000°C. Dans tous les cas de figure, les poudres semblent

monophasées. Il subsiste malgré tout un résidu d'orthoferrite pour les compositions les plus pauvres. D'autre part, le problème de la solidification partielle est moins marqué.

II.2.2 : Granulométrie des poudres

L'efficacité des différents traitements thermiques dépend en grande partie de la granulométrie des poudres utilisées. La réactivité des matériaux se trouve améliorée lorsque la poudre est fine. A l'inverse, une poudre trop fine est malaisée à mettre en forme pour densifier le matériau massif. Le broyage a donc une grande importance dans le processus d'élaboration des matériaux céramiques. Pour cette raison, la vérification de la taille des grains, de leur géométrie et de leur état d'agglomération est un passage qui donne une indication riche sur les étapes préliminaires aux différents traitements thermiques. Seules ces observations, effectuées par des mesures de surface spécifique (méthode BET) et microscopie électronique à balayage, sont à même de renseigner sur l'efficacité du procédé, et de savoir si celui-ci peut donner lieu à optimisation.

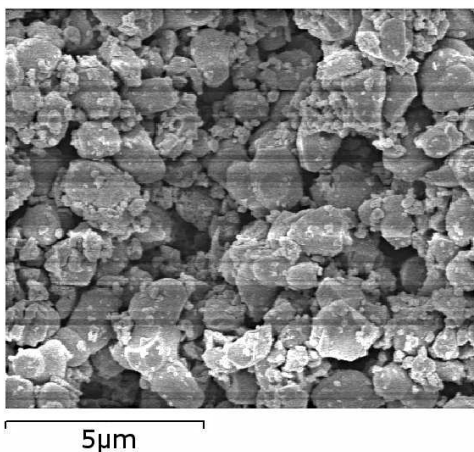


Figure 15: Photographie MEB de la première chamotte d'une composition $x = 0,28$, broyée 30 minutes à 500 trs.min^{-1}

Obtenu à partir des poudres présentées Figure 10, la première chamotte, photographiée après re-broyage, se présente sous la forme d'une poudre qui, si on l'observe sur la micrographie MEB de la Figure 15, est caractérisée par une taille de grains relativement homogène. La morphologie des grains montre qu'ils n'ont pas d'anisotropie de forme. Leur taille est de l'ordre de $2 \mu\text{m}$. Ils sont néanmoins entourés de particules plus fines ayant le même aspect que l'oxyde de fer initial.

Des mesures de surface spécifique par adsorption donnent une surface spécifique d'environ $2,1 \pm 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces mesures sont effectuées sur un appareil Micromeritics Flowsorb II.

Avec l'objectif de diminuer la taille des grains pour améliorer la réactivité et ainsi éviter une seconde calcination, des essais ont été menés, en faisant varier les conditions de broyage. Malgré un broyage plus agressif, à $1000 \text{ trs.min}^{-1}$, il apparaît que l'augmentation de la vitesse de rotation du dispositif ne conduit pas à une amélioration notable de la granulométrie de la poudre, comme le montre la Figure 16.

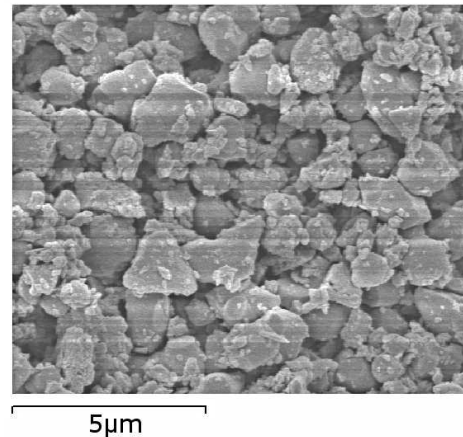


Figure 16: Photographie MEB de la première chamotte d'une composition $x = 0,28$, broyée 30 minutes à $1000 \text{ trs.min}^{-1}$

Il a également été envisagé que l'homogénéité de la granulométrie intervient dans la réactivité de la poudre. Pour le vérifier, un lot de matière a été séché tout en maintenant le mélange en agitation avec un agitateur magnétique. Il n'a pas été obtenu d'amélioration notable au niveau des traitements thermiques.

Ces différents essais ont confirmé que nos paramètres de travail vitesse de broyage, et mode de séchage sont satisfaisants et ne donne pas lieu à une amélioration qui puisse être facilement mise en œuvre.

II.2.3 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles

En parallèle de l'étude de la formation de la phase par diffraction des rayons X, l'observation des changements chimiques au sein de la poudre sont investigués par ATD/ATG. L'appareil utilisé est un analyseur couplé DSC/TGA TA Instruments. Par le biais des variations de masse, nous mettons en évidence les pertes organiques (déshydratation, décarbonatation, ...) qui se produisent à des températures inférieures à 200°C , et cela nous permet de suivre l'état d'oxydation des poudres dans le domaine de température allant jusqu'au palier de frittage. Ainsi, l'oxyde de cuivre qui fait la spécificité de nos compositions a un comportement caractérisé par la variation de masse présentée ci-dessous.

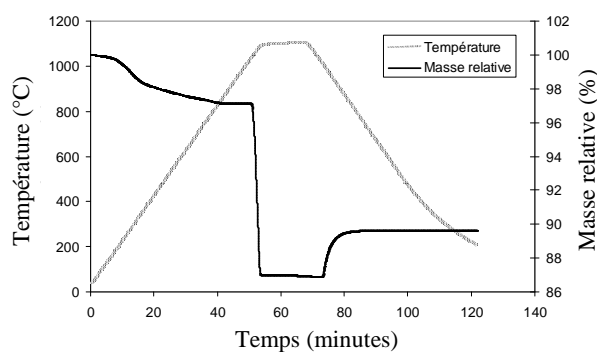


Figure 17: Analyse thermogravimétrique de l'oxyde de cuivre (SEDEMA) sous air

La courbe ATG Figure 17 est celle de l'oxyde de cuivre utilisé initialement dans nos formulations. On constate une déshydratation représentant environ 2% de la masse initiale. Suit une perte brutale de 10% de masse à l'approche de 1035°C . Cela correspond à la réduction de l'oxyde, passant de l'état CuO à Cu_2O . Lors de la descente en température, une oxydation partielle se produit, traduite par la reprise de masse. Le mélange, suite au cycle thermique, est alors constitué de 30% de CuO et 70% de Cu_2O environ.

Les observations effectuées en ATG sont confirmées par l'étude thermodifférentielle de la Figure 18. On observe bien un accident au voisinage de 1035°C. Le décalage des plateaux indique que le matériau a changé de capacité calorifique (passage $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$). Un second décrochement sur la courbe, d'amplitude moins importante, indique une deuxième transformation. Le fait que les deux segments de courbe de part et d'autre du pic peuvent, par prolongement, concorder, indique que le matériau après cette seconde transformation (l'oxydation partielle de Cu_2O) est proche de ce qu'il était avant celle-ci. Ce second changement est donc partiel (70% Cu_2O).

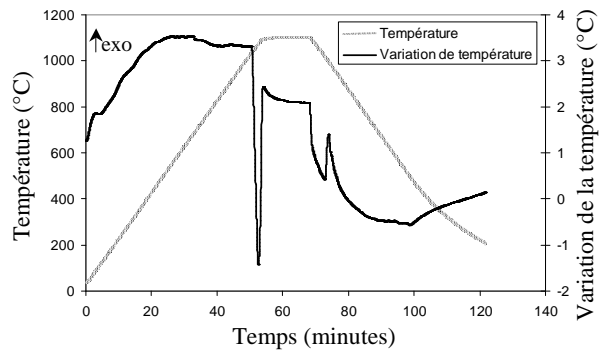


Figure 18: Analyse thermodifférentielle de l'oxyde de cuivre (SEDEMA) sous air

Ces diagrammes sont à corrélés à ceux obtenus pour nos compositions. Les observations visualisées Figure 19 et Figure 20 ont été faites sur un mélange de poudre $x = 0,28$ traité sous air.

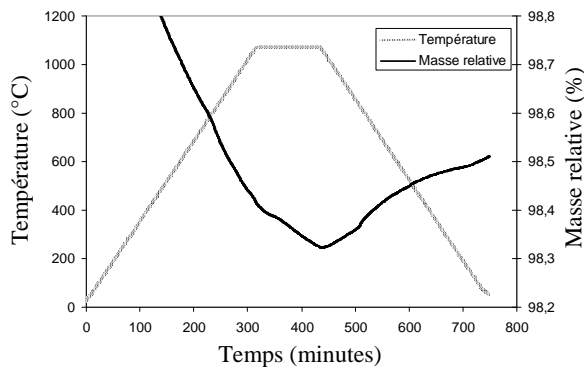


Figure 19: Analyse thermogravimétrique sous air du mélange d'oxydes initial pour la formulation $x=0,28$

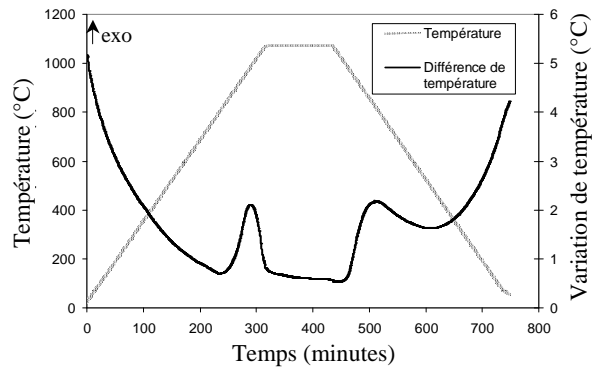


Figure 20: Analyse thermodifférentielle sous air du mélange d'oxydes initial pour la formulation $x=0,28$

Une première remarque est que l'on n'observe pas de changement brutal sur ces courbes. Les transformations chimiques et structurales au sein de la poudre se font de façon lente et progressive. L'analyse thermogravimétrique est peu riche de renseignement à première vue. Le taux de décroissance de la masse est constant de 400°C jusqu'au palier de température. Le ralentissement de ce rythme peut être lié à l'arrêt de l'échauffement. Une légère reprise de masse accompagne la descente en température. Le profil de l'analyse thermodifférentielle montre cependant que deux changements s'opèrent dans l'échantillon de poudre. Entre 800°C et 1000°C, un pic accompagne la formation de la phase grenat, déjà mise en évidence par diffraction X à haute température. La réaction est stoppée à l'arrivée en palier. La largeur du pic indique que cette formation est lente ; d'autre part, elle masque la réduction de l'oxyde de cuivre, présent en quantité minimale dans le mélange. Une seconde transition, en fin de palier, accompagne la reprise de masse.

Des observations similaires ont été faites sur les poudres déjà calcinées une et deux fois, comme en attestent les courbes d'analyses suivantes, représentées en Figure 21, Figure 22, Figure 23 et Figure 24.

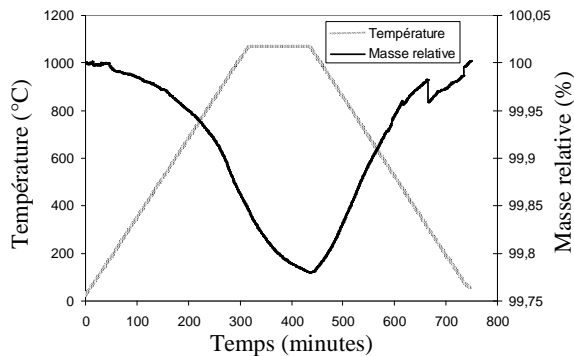


Figure 21: Analyse thermogravimétrique sous air de la formulation $x = 0,28$ calcinée une fois

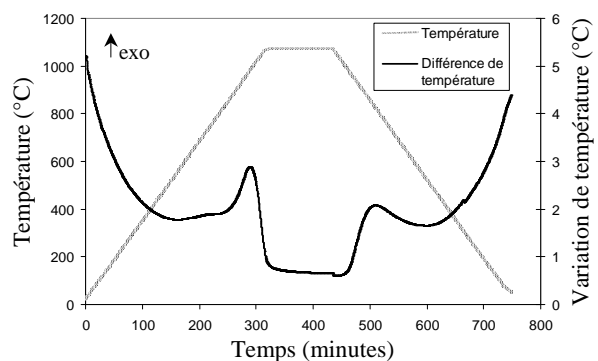


Figure 22: Analyse thermodifférentielle sous air de la formulation $x = 0,28$ calcinée une fois

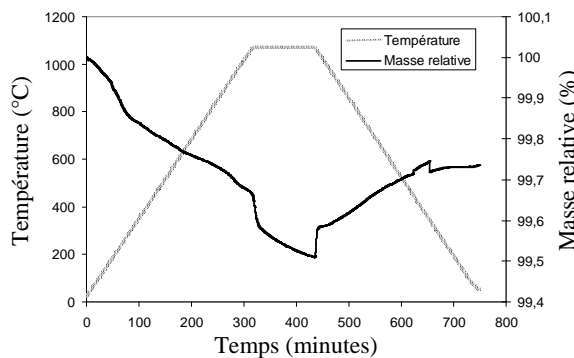


Figure 23: Analyse thermogravimétrique sous air de la formulation $x = 0,28$ calcinée deux fois

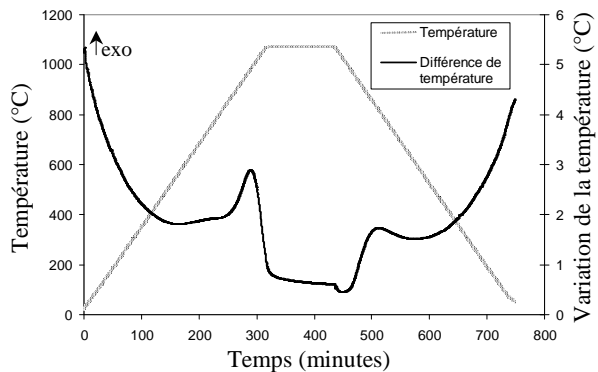


Figure 24: Analyse thermodifférentielle sous air de la formulation $x = 0,28$ calcinée deux fois

Les comportements similaires constatés sur les différents états de la poudre semblent toutefois indiquer que le large pic exothermique n'est pas seulement du à la formation de la phase. La variation de la capacité calorifique de part et d'autre de celui-ci laisse supposer un changement d'état. Cet état n'existant qu'à haute température.

II.2.4 : Paramètre de maille et densité cristallographique

Le paramètre de maille est déterminé par diffraction des rayons X, selon la méthode de Nelson et Riley [Nel44]. La diffraction est effectuée sur des poudres, de façon comparative. Pour bénéficier de la meilleure résolution possible, un seul diffractogramme sur un mélange de deux poudres de teneur en cuivre $x = 0,28$ et $x = 0,05$ est effectué. Ce mélange est réalisé dans des proportions 2/3 - 1/3 pour pouvoir séparer les raies en fonction de leurs intensités. Le but n'est pas autant de déterminer le paramètre de maille absolu de nos matériaux, mais plutôt de voir la variation relative de celui-ci. L'extraction des pics du diffractogramme est effectuée à l'aide du logiciel DiffracPlus EVA.

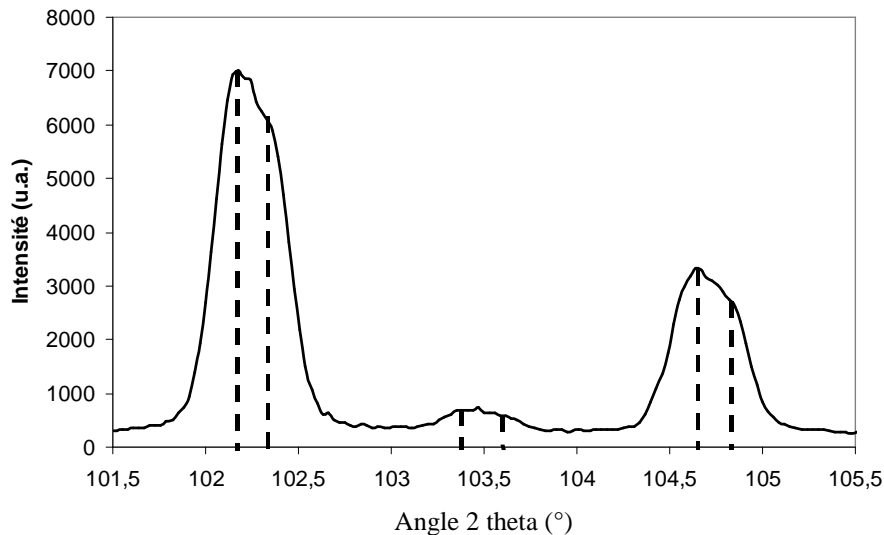


Figure 25: Extrait aux grands angles du diffractogramme X du mélange de poudres $x = 0,05$ et $x = 0,28$

Sur cet extrait de diffractogramme Figure 25, on observe un dédoublement des pics de diffraction. Ce dédoublement ne provient pas de la source d'illumination, monochromatique, $K_{\alpha 1Co}$. Ce dédoublement est maximisé aux grands angles (au voisinage de $2\theta = 90^\circ$), en accord avec la loi de Bragg selon laquelle $2d \sin\theta = n\lambda$. La variation du paramètre d , distance entre les plans réticulaires correspondant au pic concerné, est si petite qu'elle n'est observable que dans ces conditions. Sachant que le mélange de poudre est composé de $2/3$ de la poudre $x = 0,28$, on sait dissocier par leurs intensités les pics caractéristiques de chacune des poudres, et déterminer le paramètre de maille de celle-ci. Ainsi, en appliquant la méthode de Nelson et Riley, valable dans le cas de mailles cubiques, comme celle du grenat, on aboutit à des paramètres de maille de $12,373 \text{ \AA}$ pour $x = 0,28$ et $12,376 \text{ \AA}$ pour $x = 0,05$. Les barres d'erreurs dans l'évaluation du paramètre de maille sont de quelques 10^{-4} \AA , toujours inférieures à 10^{-3} \AA . Cela représente une variation de $0,024\%$ de la longueur de l'arête de la maille. A titre de rappel, le paramètre de maille du YIG pur est donné à $12,375 \text{ \AA}$ [Ros92] (fiche JCPDS-ASTM n°00-043-0507). Le paramètre de maille de la formulation $x = 0,28$ est d'autre part vérifiée à l'aide d'un étalon interne de silicium mono-cristallin. L'insertion du cuivre dans la maille est vérifiée, et ce n'est pas qu'une aide extérieure, de type fondant, à la synthèse et à la densification.

II.3 : Densification

La principale caractéristique de ces nouveaux matériaux est, outre le fait que le matériau soit synthétisé à relativement basse température, leur température de densification [Leb04]. L'état de l'art montre que la densification des ferrites grenats est favorisée dans une atmosphère riche en oxygène [Lev64]. De ce fait, les opérations de frittage (autre nom donné à la densification) sont conduites dans un four tubulaire, sous un balayage d'oxygène. Le four utilisé étant maintenu en surpression, le contrôle de l'environnement gazeux est effectué par un balayage de gaz (débitmètre massique, avec 3 bar en amont).

Il est aussi utile de rappeler ici que nous cherchons la température minimale de densification pour deux raisons :

- Du point de vue du procédé, cela permet la compatibilité avec d'autres matériaux (cofrittage), et de limiter les inter-diffusions dans une structure multi-matériaux ;
- Du point de vue propriétés, l'apport minimal d'énergie conduit à une microstructure à petits grains, favorable à de bonnes performances en puissance [Ing73].

Préliminairement au traitement thermique de densification, les poudres doivent être pressées pour rapprocher les grains de poudre qui vont coalescer sous l'effet de la température. Le choix a été fixé sur un pressage isostatique, sans introduction de liant organique dans la poudre de ferrite. Les membranes utilisées sont cylindriques et sont maintenues en extension lors du remplissage. Le bain de compression est porté à 1500 bars. Cette pression est maintenue quelques secondes (sur des échantillons cylindriques de longueur 10 cm et diamètre 2 cm environ), avant d'être progressivement relâchée. Les bâtonnets de poudre pressés sont alors sciés aux dimensions requises pour les différentes mesures qui seront entreprises par la suite. La densité de l'échantillon avant le frittage est voisine de 3,15 ; comparativement à la densité théorique du cristal YIG (pur), qui est de l'ordre de 5,17 (soit un taux de compaction de 61%).

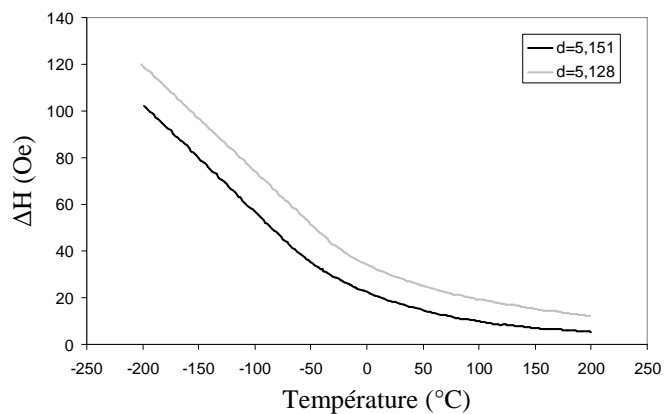


Figure 26: Largeur de raie ΔH en fonction de la température de deux YIG de densités différentes. La densité X est de 5,165 [Sim77]

La densité s'avère être un paramètre important pour nos matériaux (Figure 26). En effet, la largeur de raie de résonance est directement influencée par cette grandeur, comme l'a mis en évidence Simonet [Sim77], sur deux échantillons de grenat de densités 5,151 et 5,128. Les propriétés remarquables du YIG dans le domaine hyperfréquence dépendent donc étroitement de la capacité à produire un matériau dense. A température ambiante, la largeur de raie ΔH peut ainsi passer de 18 à 30 Oe pour les matériaux de l'état de l'art.

La composition utilisée pour déterminer la température de densification est celle pour laquelle le paramètre x visé est 0,28. Lors de l'optimisation du chamottage, nous avons pu observer un début de solidification à 1100°C. Nous partons donc de ce point. La densité est le premier critère indiquant si le frittage s'est bien passé. Compte tenu des géométries quelconques des échantillons solides obtenus, cette grandeur est mesurée de manière hydrostatique. Sur la Figure 27 sont reportés les résultats des mesures pour la composition de paramètre $x = 0,28$

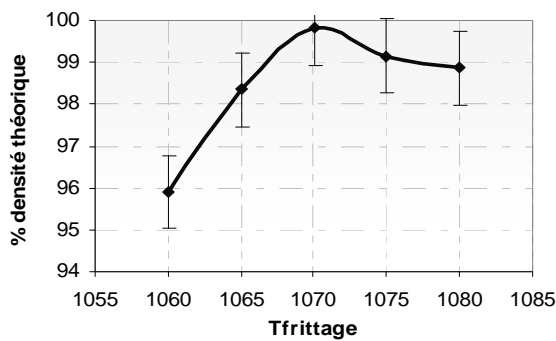


Figure 27: Densification sous O₂ de la formulation du matériau pour $x = 0,28$ pour différentes températures

La référence pour le tracé de la Figure 27 est la densité du YIG pur, soit 5,17.

Sur toute la plage de température explorée, la densification est satisfaisante. On note néanmoins un optimum au voisinage de 1070°C. En dessous de cette température, la décroissance est rapide et à 1060°C, la densité n'est déjà plus que de 96%, soit à peine 5,00. A l'opposé, la légère décroissance pour des températures plus élevées est révélatrice d'une possible dégradation du matériau, ou du développement de défauts.

En conséquence de ces mesures de densité, la température retenue pour conduire nos frittages est 1070°C. Ce paramètre est conservé tout au long de nos campagnes de densifications, puisque le même four est utilisé pour tous les cycles thermiques.

Si cette température est celle conduisant au matériau le plus dense dans le cas $x = 0,28$, la validité de ce fait doit être confirmé pour d'autres teneurs en cuivre. Ainsi, nous avons envisagé les compositions moins riches dont les résultats sont résumés sur la Figure 28.

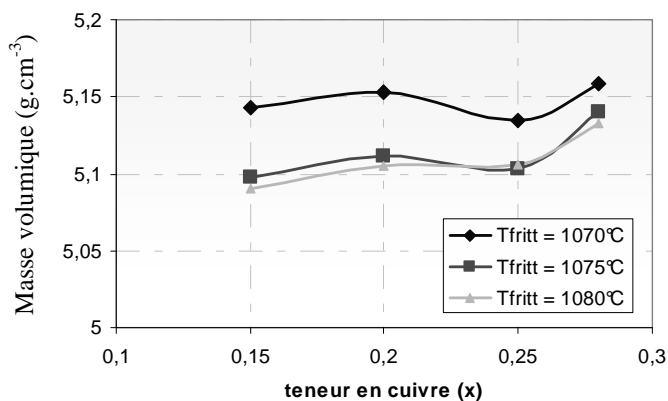


Figure 28: Masses volumiques de différentes compositions, obtenues pour les températures 1070, 1075 et 1080°C sous O₂

Pour plus de lisibilité, les barres d'erreur ($\pm 0,02$) ne sont pas représentées. Il apparaît néanmoins que c'est pour la série d'échantillons frittés à 1070°C que la densité est la plus élevée, et ceci pour n'importe laquelle des compositions. A 1060°C, le ferrite ne densifie pas suffisamment, et la porosité est ouverte.

Nous assimilerons par la suite masse volumique et densité.

Il apparaît ainsi que la température de densification optimale soit indépendante de la teneur en cuivre x dans l'échantillon. Le protocole complet de fabrication étant a priori transposable à toute la famille de nos compositions, nous traçons sur la Figure 29 l'évolution des densités obtenues à la suite d'une densification effectuée à 1070°C sous oxygène. Les densités indiquées sur cette figure sont issues d'un même frittage, ce qui explique la différence avec les relevés de la Figure 28.

La densité théorique est déterminée à partir de la masse molaire de la formulation, du nombre de motifs par maille, et du paramètre de maille déterminé par diffraction des rayons X. Cette dernière grandeur ne varie pas de manière suffisamment significative pour avoir une influence sur la densité. Seule la masse moléculaire est responsable de la décroissance de la densité avec l'introduction du cuivre.

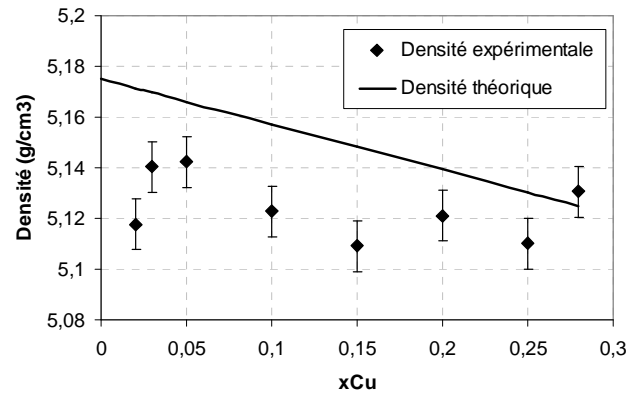


Figure 29: Evolution comparées de la densité des échantillons et de la densité théorique pour chaque formulation – frittages à 1070°C sous O₂

Le dernier point, selon lequel l'échantillon est plus dense que ce qui est prévisible amène à envisager la présence d'une phase parasite. Ceci sera étudié dans la suite. D'autre part, pour $x \leq 0,15$, on observe une évolution de la densité cohérente avec la prédiction. La saturation en cuivre semble intervenir aux alentours de cette teneur.

On retient que le procédé à 1070°C donne les résultats optimum sur la plage $0,05 < x < 0,28$. En revanche, pour les teneurs plus faibles en cuivre, la densification est moins aisée.

II.3.1 : Analyse thermomécanique

La densification est également suivie par la diminution de volume qui l'accompagne. Ainsi, le retrait est observé tout au long du cycle de frittage. Pour des besoins pratiques, la géométrie des échantillons doit être bien définie. Les échantillons utilisés pour effectuer ces mesures sont des pastilles cylindriques, de diamètre 9 mm et de hauteur 3 mm environ. La mise en forme est effectuée par un pressage uniaxial. Les conditions de pressage sont établies pour obtenir une densité voisine de 3,1 similaire à celle obtenue par le pressage isostatique utilisé dans les autres cas. La cohésion de la poudre est obtenue par adjonction de liant organique (PVA – alcool polyvinylique, ou Rhovinal) dans des proportions de 4,5 g de liant pour 30 g de poudre. Cet enrobage est effectué avant l'opération de frittage. La poudre est tamisée une dernière fois après cet enrobage.

Une fois les cotes de la pastille mesurées, elle est positionnée entre deux plaquettes d'alumine. Le tout est inséré dans un ensemble en alumine où le palpeur vient en position sur l'empilement contenant l'échantillon. L'ensemble de mesure est alors transféré dans un four où un balayage gazeux permet le contrôle de l'atmosphère. Le dispositif complet est un appareillage SETARAM TMA96, qui permet de travailler aux températures élevées de fabrication de céramiques. Les cycles thermiques effectués au cours de ces manipulations sont similaires à ceux pratiqués pour nos frittages courants :

- Montée en température à $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$,
- Palier de 2 h à 1070°C ,
- Descente en température contrôlée à $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

Néanmoins, il est tenu compte de la présence de liants organiques dans le matériau, et une phase préalable de déliantage (chauffage lent – $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) est opérée en début de cycle jusqu'à 500°C , où ces liants sont éliminés.

Les courbes d'analyse thermomécanique présentées Figure 30 et Figure 31 sont relatives à une formulation de matériau $x = 0,28$ frittée sous un balayage d'air comprimé. La température de palier est de 1100°C .

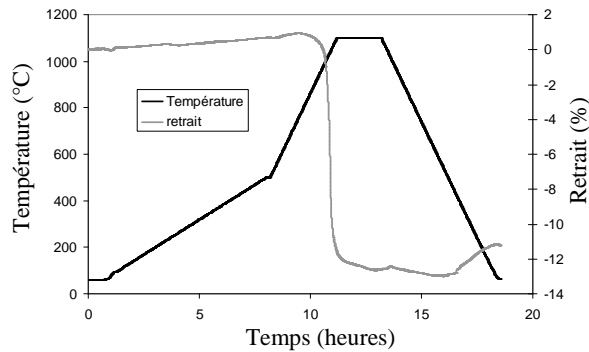


Figure 30: Cycle thermique et retrait au cours du frittage – frittage sous air d'une composition $x = 0,28$

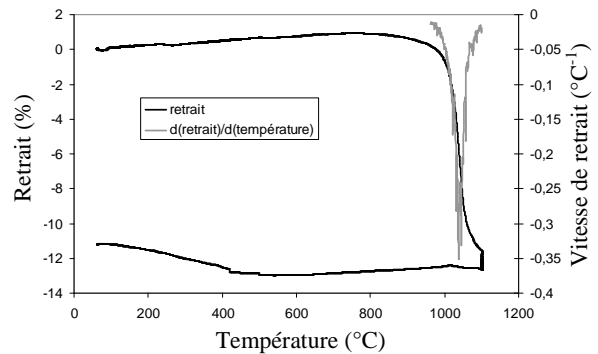


Figure 31: Retrait et vitesse de retrait en fonction de la température

On remarque que le retrait a lieu avant l'arrivée en palier. La densification débute à environ 1000°C , avec un maximum à 1035°C . Elle s'achève avec l'arrivée en palier thermique.

Nous avons également comparé deux modes de pressage de la poudre. En effet, selon que l'échantillon est pressé de manière isostatique ou par pressage axial, les densités obtenues sont différentes. Les meilleures densités sont systématiquement obtenues après pressage isostatique. Ce résultat est illustré sur les Figure 32 et Figure 33 suivantes, comparatives des retraits et vitesses de retrait selon la méthode de compactage. Les densités des échantillons crus sont comparables dans les deux cas : $3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ.

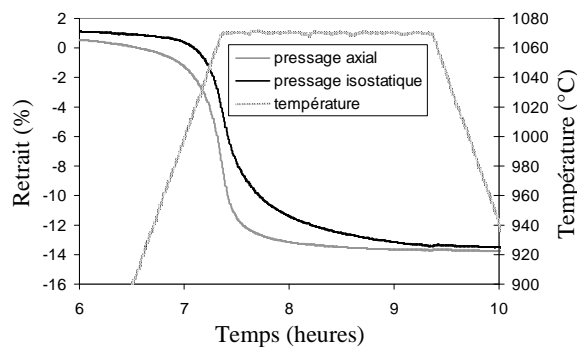


Figure 32: Comparaison des courbes de retrait pour des pressages axial et isostatique

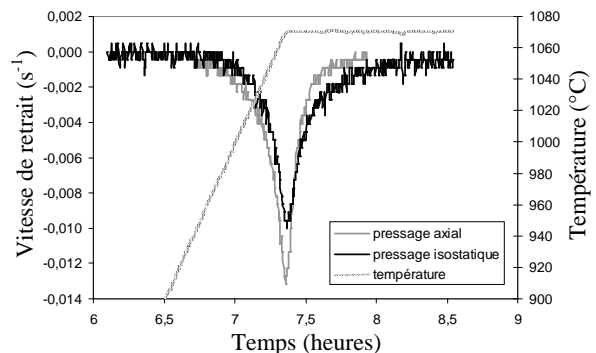


Figure 33: Comparaison des vitesses de retrait pour des pressages axial et isostatiques

On observe sur ces courbes que, si le phénomène de densification se produit en avance pour un pressage axial, il semble se bloquer rapidement, alors que le phénomène se poursuit

dans le cas d'un pressage isostatique. Une cause probable de cet arrêt brutal est la présence d'agglomérats sous contrainte dus au mode de mise en forme. D'autre part, le pic de vitesse enregistré pour l'échantillon pressé axial est dissymétrique, contrairement à ce qui est observé pour le pressage isostatique. L'évolution des contraintes mécaniques est donc plus lente dans le matériau pressé isostatique, conduisant vraisemblablement à une croissance des grains moins perturbée, et une densification présentant moins de défauts, donc meilleure.

Il est également intéressant de remarquer que les cales en alumine positionnées de part et d'autre de la pastille de matériau étudié sont colorées. Initialement blanches, elles présentent un halo orangé semblable au cuivre métallique à l'endroit où elles ont été en contact avec la pastille. Cela semble indiquer qu'au cours du cycle thermique, du cuivre non oxydé diffuse dans l'alumine, les oxydes de cuivre I et II étant respectivement rouge et noir.

II.3.2 : Aimantation à saturation à température ambiante

L'aimantation à saturation est une grandeur importante pour le YIG. Le choix de la fréquence de travail du matériau conduit à adapter cette grandeur. Outre cet intérêt, c'est également l'occasion de vérifier la pureté de la phase magnétique. Sur la Figure 34 sont récapitulées les valeurs de l'aimantation à saturation de différents échantillons à teneur variable en cuivre.

Les mesures d'aimantation tiennent compte de la densité théorique de chacune des compositions. La valeur de l'aimantation à saturation à température ambiante est stable et voisine de 1850 ± 20 Gauss. Cela est cohérent avec l'état de l'art des grenats d'yttrium, situant l'aimantation du YIG à 1800 Gauss. Ces mesures, en accord avec les observations de diffraction X confirment la nécessité d'un double chamottage.

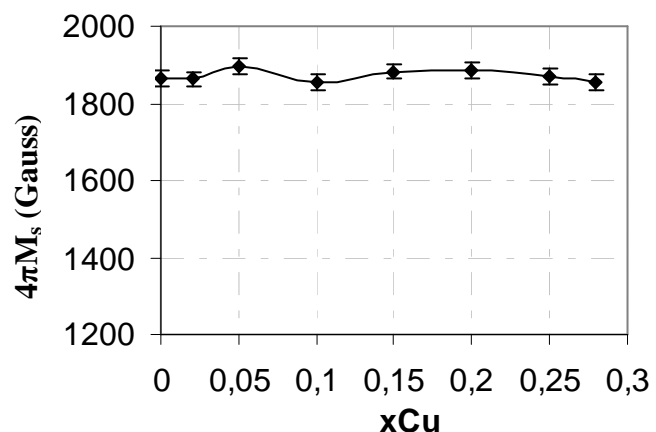


Figure 34: Aimantation à saturation à température ambiante en fonction de la teneur en cuivre

La constance des mesures, compte tenu de l'incertitude, semble indiquer que les sous-réseaux magnétiques du fer ne sont pas perturbés (ou alors de façon équivalente) par la présence des ions cuivre dans la structure. Mais ces observations peuvent être remises en cause par l'agitation thermique des porteurs de moments magnétiques. Les mesures à température ambiante ne permettent pas de dégager de tendance. Pour s'assurer de ce comportement, des manipulations SQUID, à basse température, ont été entreprises.

D'autre part, les mesures d'aimantation à saturation à température ambiante menées sur les poudres confirment que les matériaux avant frittage sont constitués en quasi totalité de grenat ; les possibles phases parasites étant non magnétiques pour Fe_2O_3 , Y_2O_3 et YFeO_3

décélée par diffraction X, et d'aimantation beaucoup plus élevée pour Fe_3O_4 , mais non mise en évidence par la diffraction.

II.3.3 : Mesures d'aimantation à basse température

Nous remercions ici l'unité mixte de physique CNRS / Thales (UMR 137) pour nous avoir permis d'utiliser leur magnétomètre.

Les mesures d'aimantation à température ambiante n'étant pas assez sensibles, la quantification de l'aimantation sous champ, à basse température, nous permet de nous affranchir de l'effet de l'agitation thermique. Ces observations sont menées sur des échantillons sphériques de petite taille ($\Phi < 500\mu\text{m}$) dans un magnétomètre SQUID Quantum Design. Ces sphères sont maintenues en position dans le magnétomètre entre les bobines SQUID, par une paille en plastique et un vernis non magnétique. L'appareil est utilisable sur la gamme de température allant de 2 K à 400 K avec une résolution de $5 \cdot 10^{-7}$ emu. Dans notre configuration, la sensibilité est de $1 \cdot 10^{-6}$ emu. Le signal collecté est supérieur à 10^{-1} emu.

Deux types de manipulations sont effectuées :

- Tracé des cycles d'hystérésis, à la température de 10K, jusqu'à un champ de 5500 Gauss ;
- Tracé de la courbe d'aimantation en fonction de la température entre 2 et 400 K, sous un champ de 1000 Gauss.

L'étude comparative des compositions $x = 0,02$; $x = 0,15$ et $x = 0,28$ conduit aux observations suivantes :

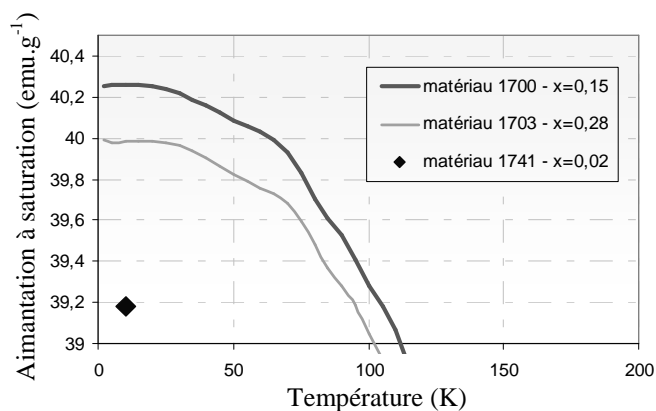


Figure 35: Aimantation sous champ (1000 Gauss) de grenats de différentes teneur en cuivre, frittés à 1070°C

La décroissance du moment magnétique global est la conséquence de l'augmentation de l'agitation thermique. Il semble ne pas y avoir de cohérence entre la variation de la teneur en cuivre, et la variation de l'aimantation. Néanmoins, s'il est fait abstraction de la composition $x = 0,28$ pour laquelle l'échantillon comporte des grains de phases parasites, on peut observer une augmentation du moment magnétique de 1 emu.g^{-1} . Cela tend à vérifier que l'ion cuivre s'insère effectivement dans la structure cristallographique grenat.

Le moment magnétique par unité de masse de la formulation $x = 0,28$ inférieur à celui de la formulation $x = 0,15$ va dans le sens de la présence d'une phase parasite non magnétique. Néanmoins, le fait que le moment magnétique, ramené à la masse de l'échantillon, de la composition $x = 0,15$ soit plus élevé que ce qui est mesuré pour $x = 0,02$ montre que la présence de cuivre dans le matériau perturbe les sous-réseaux magnétiques de la structure grenat, dans le sens de l'augmentation.

Si on considère les moments magnétiques respectifs des ions Fe, Cu et Y : $5 \mu_B$, $1 \mu_B$ et $0 \mu_B$, ainsi qu'une interaction totale des ions cuivre avec les sous-réseaux du fer ; alors, le YIG $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ a une aimantation de $5 \mu_B$, le YIG substitué à 0,28 atome / molécule en sites

dodécaédriques ($Y_{2,813}Cu_{0,28}Fe_5O_{12}$), une aimantation de $4,72 \mu_B$, et $6,12 \mu_B$ si on considère la substitution en site octaédrique. Si on évalue l'aimantation dans les mêmes conditions de substitution pour 0,15, 0,05 et 0,02 atome / molécule, on obtient les variations récapitulées dans le Tableau IV.

Taux	Site de substitution	Aimantation
0,28	Y (dodécaédrique)	- 5,6%
	Fe (octaédrique)	+ 22,4%
0,15	Y (dodécaédrique)	- 3%
	Fe (octaédrique)	+ 12%
0,05	Y (dodécaédrique)	- 1%
	Fe (octaédrique)	+ 4%
0,02	Y (dodécaédrique)	- 0,4%
	Fe (octaédrique)	+ 1%

Tableau IV: Variations théoriques de l'aimantation pour différentes conditions de substitution

Le calcul pour un taux de cuivre de 0,05 est donné à titre de référence, car il semble que ce soit la limite de solubilité du cuivre dans le YIG [Mat00].

Les mesures SQUID donnent 2,8% d'augmentation de l'aimantation pour la substitution 0,15 et 2% pour le matériau le plus fortement substitué (0,28). Cela tend à vérifier que la saturation en cuivre est déjà atteinte pour ces formulations. D'autre part, le sens de variation (augmentation) tend à montrer que les ions cuivre sont localisés dans les sites octaédriques du grenat. L'écart entre l'évaluation et les mesures SQUID est certainement dû à la présence de CuO, qui fait diminuer l'aimantation globale du matériau.

$$M_{s(x=0,28)mesuré} < M_{s(x=0,15)mesuré} < M_{s(x=0,05)calculé}$$

II.4 : Modèle d'insertion du cuivre dans la structure grenat

Compte tenu des mesures faites sur le paramètre de maille et sur l'aimantation de nos matériaux, nous pouvons tirer des conclusions sur la localisation et la forme sous laquelle l'ion cuivre est présent dans la maille de YIG.

D'après les mesures d'aimantation, l'ion cuivre est localisé dans les sites octaédriques de la maille, habituellement occupés par des ions Fe^{3+} . Hormis le sens de la variation de l'aimantation, l'accord entre les mesures et le modèle (Tableau IV) confirme cette idée.

Considérons maintenant la variation du paramètre de maille mise en évidence Figure 25. Entre le matériau substitué à 0,28 atome / molécule (comportant probablement une phase parasite) et celui contenant 0,05 atome / molécule, la différence de paramètre de maille est de $0,003 \text{ \AA}$. D'après les rayons ioniques effectifs [Sha76], pour une coordinence VI, on a :

Espèce	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Cu^{3+}
Rayon ionique (Å)	0,55	0,73	0,54

Tableau V: Rayons ioniques des ions Fe^{3+} , Cu^{2+} et Cu^{3+} de coordinence VI.

La diminution du paramètre de maille avec l'introduction de cuivre suggère que cet ion est présent dans la maille YIG sous la forme Cu^{3+} , dont le rayon ionique est inférieur à celui de Fe^{3+} . Sa présence sous forme Cu^{2+} semble peu probable car elle serait synonyme d'une

augmentation du paramètre de la maille. D'autre part, si on confronte la variation Δa du paramètre de maille par rapport à celle du rayon ionique ΔR_i alors, pour 0,28 atomes on a :

$$\frac{\Delta a}{\Delta R_i} = \frac{0,03}{0,28 \times 0,01} \cong 1$$

Cependant, Pascard a étudié les variations du paramètre de maille du YIG en fonction des substitutions [Pas85]. La substitution en site tétraédrique par du Ge^{4+} , dont le rayon ionique est de 0,53 Å [Sha76], soit quasiment identique à celui de Cu^{3+} , ne donne pas lieu à une variation du paramètre de la maille jusqu'à un taux de 0,5 atomes par motif. La substitution par des ions Si^{4+} (de rayon ionique 0,400 Å) conduit à une contraction de la maille : 12,34 Å pour 0,5 atomes par molécule. La diminution du paramètre de maille semble donc indiquer que les ions cuivre sont substitués en sites dodécaédriques. Néanmoins, il a été observé une variation des dimensions de la maille de YIG lorsque les ions Fe^{3+} sont substitués par des ions Fe^{2+} [Pas84]. Pour une variation de rayon ionique de 0,06 Å, la maille se dilate de 0,111 Å avec 1 ion Fe^{2+} par molécule.

La variation de l'aimantation fait pencher en faveur d'une substitution en sites octaédriques sous la forme Cu^{3+} , mais la contraction de la maille provient vraisemblablement d'une substitution en site dodécaédrique. Les paramètres de maille pour différents taux de substitution en cuivre sont indiqués sur le graphe Figure 36. L'erreur commise sur l'évaluation de cette grandeur est inférieure à 7.10^{-4} Å. Pour $x < 0,05$, il semble que la substitution en site dodécaédrique soit dominante. Au delà de cette limite, d'autres mécanismes entre en jeu donnant lieu à des fluctuations de l'aimantation à saturation. L'augmentation nette du paramètre de maille pour $x = 0,05$ semble indiquer une substitution du cuivre sous forme Cu^{2+} à la place de Fe^{3+} en site octaédrique.

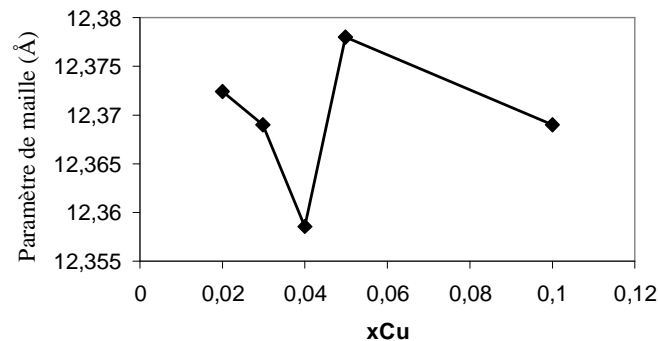


Figure 36: Paramètre de maille du YIG substitué Cu, de formulation $\text{Y}_{3-(2/3)x}\text{Cu}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ en fonction de la teneur en cuivre x

II.5 : Etude microstructurale des échantillons frittés

Un des objectifs poursuivis avec ces matériaux est l'obtention de céramiques grenats à microstructures fines. Si les grenats traditionnels sont constitués de grains de l'ordre de 25 à 30 μm [Ing77], les matériaux à hautes performances peuvent descendre à des grains de 20 μm . Les matériaux synthétisés au cours de cette étude ont un comportement particulier en ce qui concerne la croissance des grains. En effet, aux environs de l'optimum de température conduisant à la densité maximale, 1070°C, on met en évidence un changement brutal de la structure granulaire de nos matériaux.

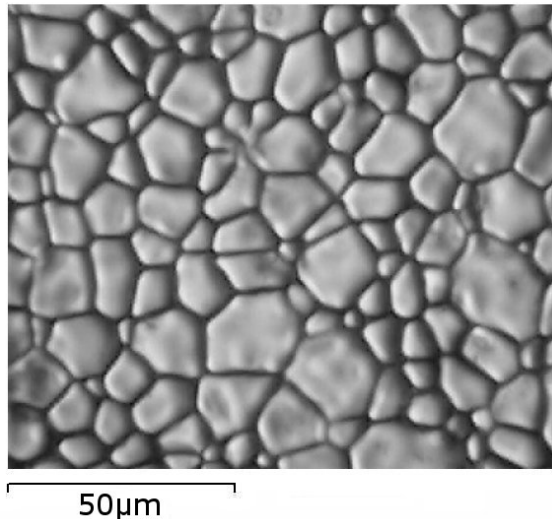


Figure 37: Microstructure d'un YIG traditionnel

Les grenats produits dans cette étude ont une microstructure fine (taille de grains inférieure à 5 µm), tout en étant synthétisés par des méthodes traditionnelles, sans faire appel à la technique lourde du pressage à chaud.

Par rapport à un grenat de l'état de l'art comme celui présenté Figure 37, la taille des grains est divisée par un facteur 4 au moins.

La microstructure représentée Figure 37 est celle d'un grenat d'yttrium-fer pur, classique, non dopé, à hautes performances. La taille des grains est voisine de 20 µm. On note cependant que celle-ci n'est pas uniforme, et qu'il existe également des grains plus petits, d'une dizaine de microns.

En comparaison, la Figure 38 montre une microstructure typique de nos matériaux substitués Cu, fabriqués selon un procédé traditionnel.

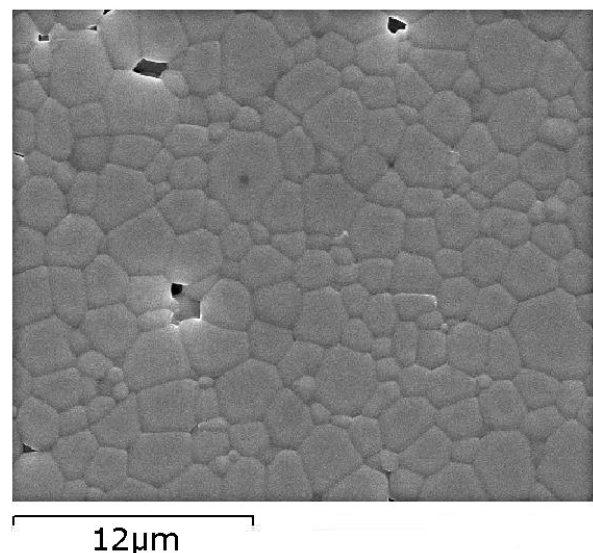


Figure 38: Microstructure typique des grenats substitués Cu frittés sous oxygène

Afin de pouvoir observer la microstructure, nos échantillons sont usinés et polis, puis subissent une attaque thermique par trempe pour révéler les joints de grains. Cette trempe est menée de la manière suivante : l'échantillon, de petite taille, est placé dans le four déjà chaud, à une température de 1075°C (légèrement supérieure à l'optimale de densification). Il y est maintenu 2 minutes avant d'être retiré et plongé immédiatement dans l'eau froide pour obtenir l'effet de trempe souhaité. Des révélations chimiques ont montré que ce protocole thermique ne fige pas une structure modifiée. Ensuite, l'observation est effectuée par microscopie optique, ou par microscopie électronique à balayage. Dans ce second cas, une métallisation or/palladium de quelques nanomètres est nécessaire.

On voit sur les images MEB suivantes (Figure 39, Figure 40, Figure 41 et Figure 42) que, pour des températures de densification inférieures à 1070°C, la taille des grains est voisine de

5 μm . Dans le cas des frittages à 1060°C, il subsiste des petits grains ainsi que des porosités. Pour les frittages à 1070°C, la taille des grains demeure proche de 5 μm . Les grains les plus petits ont disparus, de même que les porosités observables sur les échantillons frittés à 1060°C. Mais dès que l'on dépasse le seuil de 1070°C, les observations changent totalement. Les grains ne sont quasiment plus observables, et l'échelle d'observation qui était micronique devient millimétrique. En effet, tout ce que révèlent les différentes attaques pratiquées sur ces matériaux, qu'elles soient chimiques ou thermiques, ne permettent de mettre en évidence que des structures supérieures à 500 μm . Ces fissurations sont visibles à l'œil nu. Il semble donc que sur une plage de température de 10°C, la taille des grains augmente de façon très rapide, pour être multipliée par un facteur 100. Cela peut être expliqué par l'apparition d'une phase liquide, qui favoriserait le mécanisme de coalescence des grains. Ce phénomène de croissance rapide est un problème pour les applications de puissance, et il faut l'empêcher, ou du moins le réguler. Nous montrons que cela est possible dans le chapitre III, par l'introduction d'inhibiteurs de croissance, qui sont des oxydes réfractaires se plaçant aux joints de grains pour gêner leur augmentation de taille.

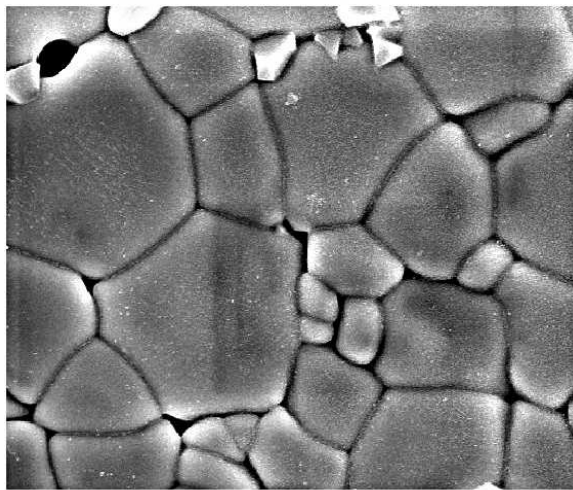
5 μm

Figure 39: Microstructure d'un échantillon fritté à 1060°C. Substitution en cuivre $x = 0,28$; frittage sous O_2

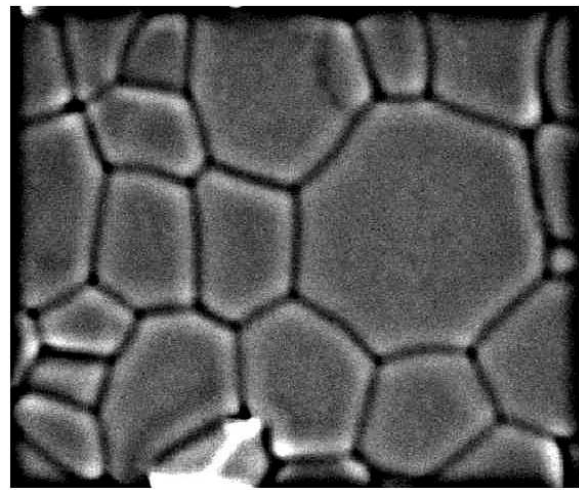
5 μm

Figure 40: Microstructure d'un échantillon fritté à 1070°C. Substitution en cuivre $x = 0,28$; frittage sous O_2

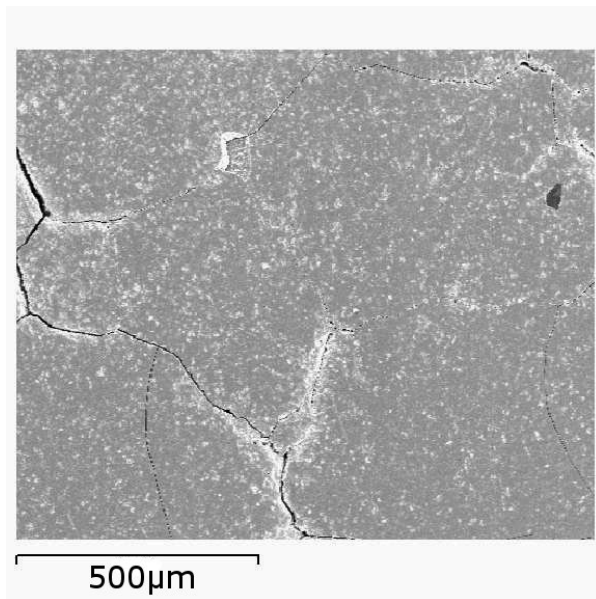


Figure 41: Microstructure d'un échantillon fritté à 1080°C. Substitution en cuivre $x = 0,28$; frittage sous O_2

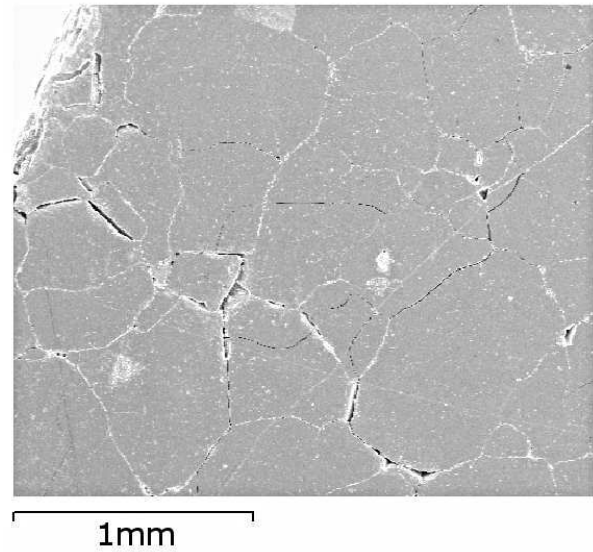


Figure 42: Microstructure d'un échantillon fritté à 1100°C. Substitution en cuivre $x = 0,28$; frittage sous O_2

II.6 : Analyses élémentaires – Répartition des ions

Comme on l'a mis en évidence avec l'évolution de la densité avec la teneur en cuivre, il semble que l'on atteigne une limite de solubilité des ions cuivre dans la structure grenat. Pour le vérifier, et déterminer si les ions cuivre en excès sont localisés aux joints de grains ou s'accumulent en grains de phases riches en cuivre, des investigations par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) ont été entreprises. Le microscope électronique et la chaîne de détection qui lui est associée sont décrits en annexe B. Les limites de détection de cette technique ne permettent pas de donner la stœchiométrie de façon suffisamment précise, compte tenue de la quantité d'ions cuivre présents dans nos matériaux. Le comptage des ions, intégré sur des zones de plus de $200 \mu m^2$ permet néanmoins de vérifier avec un excellent accord les hypothèses initiales de formulation, la stœchiométrie des différents échantillons. On s'intéresse donc plus ici à l'homogénéité dans la répartition des ions. Des cartographies élémentaires des éléments d'intérêt Fe, Y, Cu, O sont présentées sur la figure Figure 43.

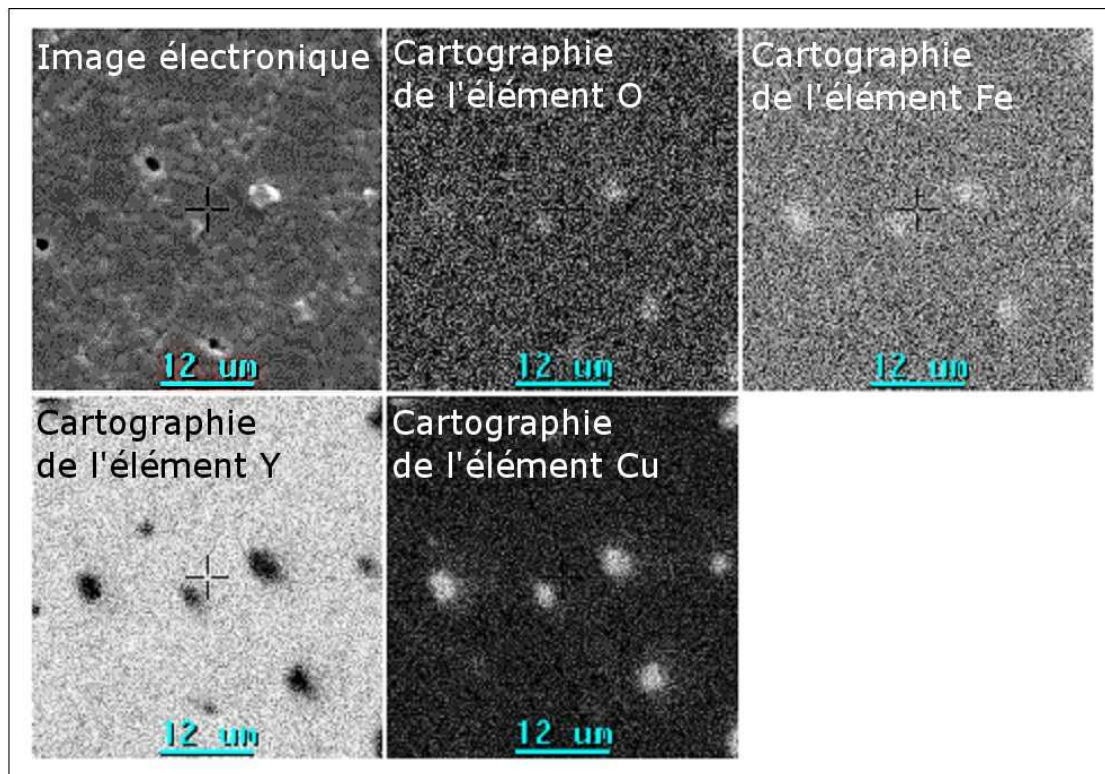


Figure 43: Image électronique et cartographies élémentaires associées d'un matériau $x = 0,10$ fritté à 1070°C ; poli et attaqué thermiquement à $1075^{\circ}\text{C} / 5\text{min}$

Pour ces analyses, il s'avère que la préparation des échantillons est critique. En effet, il est nécessaire de révéler la structure de grains. Cette révélation est effectuée par attaque thermique. Comme on l'a indiqué, cette attaque thermique est menée à 1075°C , soit légèrement au dessus de la température optimale de densification. Or, il est mis en évidence une exodiffusion des ions cuivre comme en atteste la Figure 44.

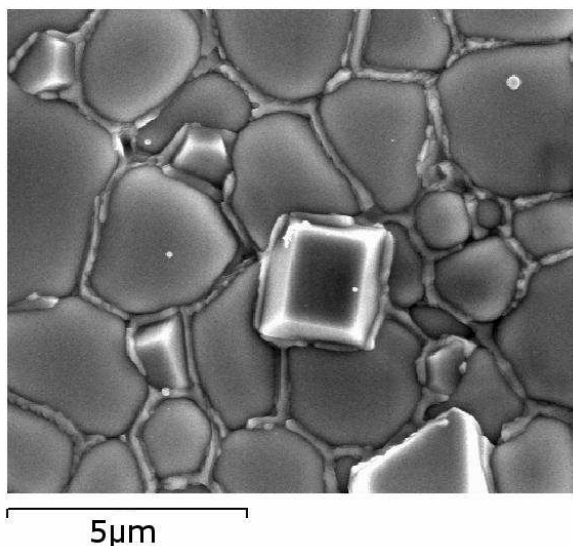


Figure 44: Mise en évidence de la ségrégation du cuivre. Micrographie d'une composition $x = 0,28$, frittée à 1070°C et attaquée à 1075°C pendant 2 minutes

On distingue nettement sur ce cliché la présence de bourrelets aux joints de grains, ainsi que des recristallisations aux intersections de ces joints. Des analyses par spectroscopie d'électrons Auger, bénéficiant d'une résolution latérale inférieure à 100nm , compatible avec la taille de ces motifs ont permis d'identifier les compositions locales des éléments visibles.

Les joints de grains sont composés de cuivre et d'oxygène, tandis que les cristaux émergeant à la surface comportent du cuivre, du fer et de l'oxygène (Figure 45, Figure 46 et Figure 47). La stœchiométrie estimée permet de dire que l'on est en présence de spinelle de cuivre, CuFe_2O_4 .

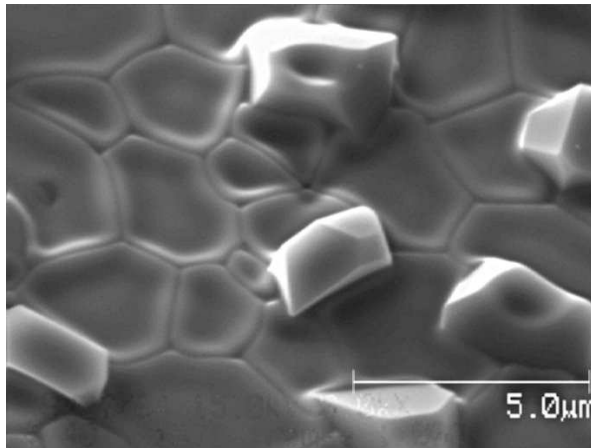


Figure 45: Analyse Auger sur un échantillon $x = 0,28$ fritté à 1070°C et attaqué à $1080^{\circ}\text{C} / 2\text{min}$ - Image électronique

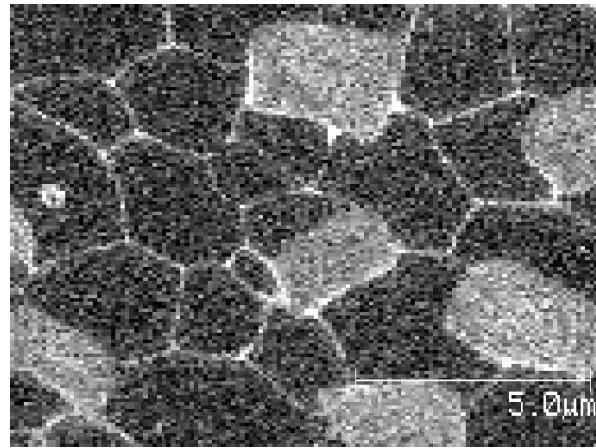


Figure 46: Analyse Auger sur un échantillon $x = 0,28$ fritté à 1070°C et attaqué à $1080^{\circ}\text{C} / 2\text{min}$ - Cartographie de l'élément Cu

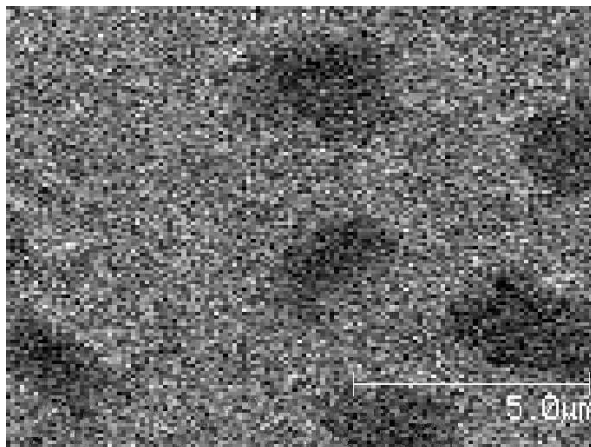


Figure 47: Analyse Auger sur un échantillon $x = 0,28$ fritté à 1070°C et attaqué à $1080^{\circ}\text{C} / 2\text{min}$ - Cartographie de l'élément Y

Cette analyse par spectroscopie Auger montre qu'à la surface des échantillons, le cuivre se concentre en structures cristallisées émergeant du plan de la surface. D'autre part, si on ne voit pas de joints de grains épais, il existe néanmoins une concentration de cuivre importante sur le pourtour de chaque grain.

On observe également que les cristaux de surface riches en cuivre sont pauvres en yttrium.

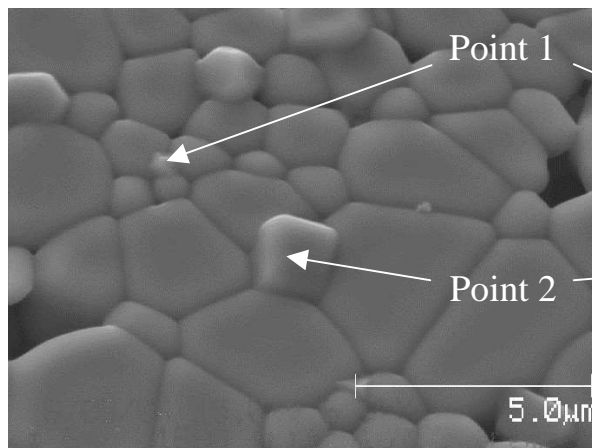


Figure 48: Analyse Auger sur un échantillon $x = 0,28$ fritté à 1075°C et attaqué à $1080^{\circ}\text{C} / 2\text{min}$ – Image électronique

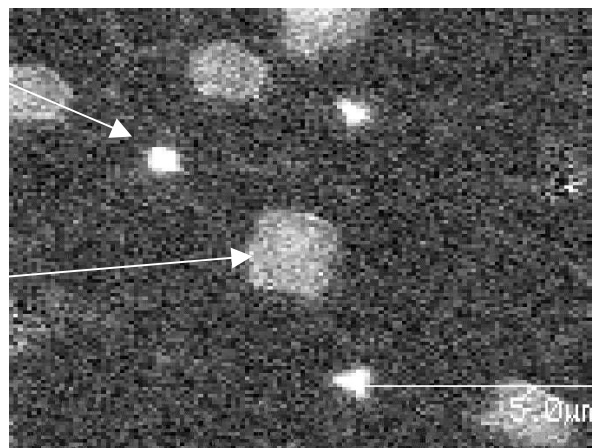


Figure 49: Analyse Auger sur un échantillon $x = 0,28$ fritté à 1075°C et attaqué à $1080^{\circ}\text{C} / 2\text{min}$ – Cartographie de l'élément Cu

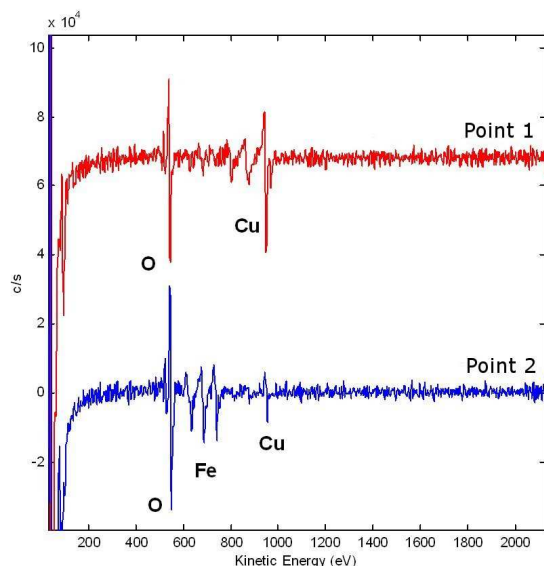


Figure 50: Signatures Auger des points caractéristiques

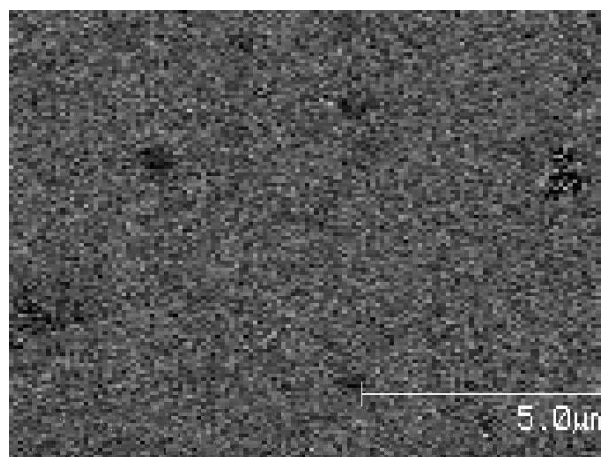


Figure 51: Analyse Auger sur un échantillon $x = 0,28$ fritté à 1080°C et attaqué à $1075^{\circ}\text{C} / 2\text{min}$ – Cartographie de l'élément Fe

Cette seconde analyse Auger (Figure 48, Figure 49, Figure 50 et Figure 51) indique qu'il existe deux types de grains riches en cuivre. La signature Auger (Figure 51) des zones très riches (point 1), de petite taille, indique qu'elles ne sont constituées que d'oxyde de cuivre (la signature Auger permet également d'établir le degré d'oxydation du cuivre : on observe que l'oxyde de cuivre est présent sous ses formes CuO et Cu_2O – majoritairement Cu_2O). Concernant les gros grains moins riches en cuivre (point 2), le signal Auger indique qu'ils comportent à la fois du cuivre, du fer et de l'oxygène. L'approximation de stœchiométrie, conjuguée à une recherche des phases possibles conduit à du spinelle de cuivre CuFe_2O_4 .

Il apparaît que le procédé d'attaque thermique est de prime importance dans l'observation de la répartition des espèces. Si la taille des grains reste inchangée, une attaque thermique plus agressive ou plus longue conduit à des observations erronées.

D'autre part, l'aspect des joints de grains, semblable à un ciment amorphe, laisse penser que l'on est en présence d'une phase liquide lors de la trempe qui n'a pas complètement le temps de migrer pour former du spinelle de cuivre avant d'avoir été figée. Cela est en accord avec le diagramme de phase du cuivre et de ses oxydes, sur lequel on trouve vers 1070-1080°C ($\approx 1350\text{K}$), température à laquelle on pratique l'attaque, la limite de présence de liquide dans $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$.

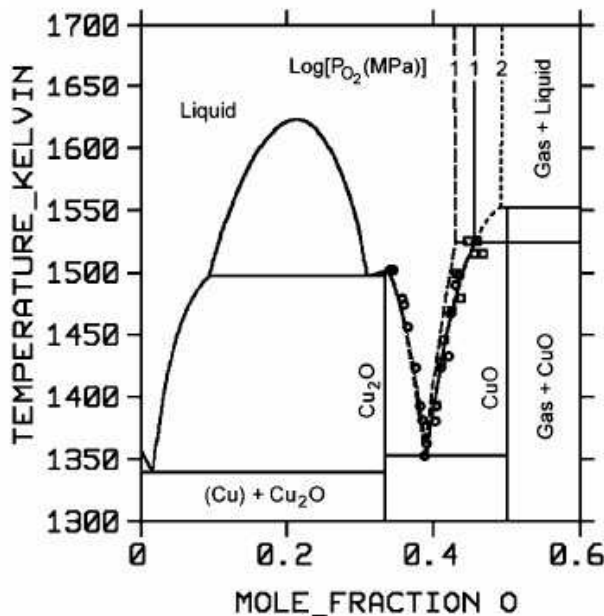


Figure 52: Diagramme de phase Cu – O [Beh05]

Sur le diagramme de phase Cu-O Figure 52 figurent :

- en pointillés longs, les équilibres expérimentaux à $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ MPa}$,
- en traits continus, les équilibres de phase calculés pour $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ MPa}$,
- en pointillés courts, les équilibres de phases calculés pour $P_{\text{O}_2} = 100 \text{ MPa}$.

Les données expérimentales du liquidus $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ sont indiquées de façon discrète (cercles et carrés).

Pour notre cas, on retiendra qu'aux environs de 1070 - 1080°C, l'eutectique $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ ne varie pas de façon significative avec la pression d'oxygène.

II.7 : Conclusions sur les mécanismes d'action du cuivre

A ce stade d'étude de ces nouveaux grenats YIG, certaines conclusions peuvent être tirées. La diffraction X a indiqué, par le biais de la variation du paramètre de la maille cristalline, que les ions cuivre entrent dans la structure grenat au cours de la synthèse thermique, qui est pratiquée en deçà de la température de présence d'une phase liquide. Dans un deuxième temps, la densification, conduite exactement à la température d'apparition d'un liquide (d'après le diagramme de phases Cu – O) semble liée à l'apparition de cette phase liquide, qui vient se condenser aux joints de grains. Cela semble d'autant plus plausible que la microstructure évolue de façon radicale si la présence de liquide est augmentée. En témoigne la taille des grains multipliée par un facteur 100 pour une élévation de température de l'ordre de 10°C. La mise au point du procédé d'attaque thermique pour l'observation des microstructures a également permis de tirer des renseignements sur la température d'existence et la durée de vie de la phase ; la phase apparemment amorphe présente aux joints de grains n'étant visible que dans les conditions d'attaque précises de 1075°C pendant 3 minutes. Si cette attaque est plus brutale ou prolongée, les grains ne présentent plus de bourrelets amorphes, et si elle est effectuée à plus basse température, la microstructure n'est plus révélée.

Toutefois, la limite de solubilité des ions cuivre n'a pu être déterminée de façon plus précise que ce qui est observé au travers de l'évolution des densités. Les mesures d'aimantation SQUID (Figure 35) situent cette limite de solubilité au delà d'un taux de substitution voisin de 0,05 atome par molécule.

Compte tenu de ce savoir faire et de la maîtrise de l'ensemble des procédés de fabrication de ces nouveaux YIG, leurs caractéristiques physiques laissent espérer de bonnes propriétés électromagnétiques en fréquence. Ceux-ci étant faiblement substitués et monophasés, et bénéficiant surtout d'une structure à petits grains.

II.8 : Mesures électromagnétiques

(cf. annexes B-2)

II.8.1 : Mesures de la permittivité et de la tangente de pertes associée

La permittivité complexe est un premier indice des performances que l'on peut attendre de ces matériaux. Dans un premier temps, pour la commodité de la mesure, la partie réelle et la tangente de pertes de la permittivité sont évaluées à l'aide d'un impédancemètre. Cette mesure est effectuée sur la gamme de fréquences allant de 1 MHz à 1,8 GHz. Les échantillons ont une géométrie de type condensateur, c'est à dire une pastille d'épaisseur 3mm et de diamètre 10mm au moins. L'étalonnage du banc de test, ainsi que celui de la cellule de mesure est effectué avant chaque série de mesures. Compte tenu de la résonance dimensionnelle liée à la cellule de mesure, nous ne nous intéressons avec ce type d'appareillage, qu'à la gamme 1 – 100 MHz. Les valeurs de permittivité et de pertes retenues sont celles mesurées à 10 MHz.

Les diverses séries de mesures entreprises ont permis de mettre en évidence deux facteurs importants dans l'évolution des pertes diélectriques de nos matériaux. Dans un premier temps, la température de densification apparaît comme primordiale pour la qualité du matériau. Comme en témoigne le graphe suivant, pour une composition donnée, on observe une évolution brutale des pertes diélectriques entre 1 et 100 MHz.

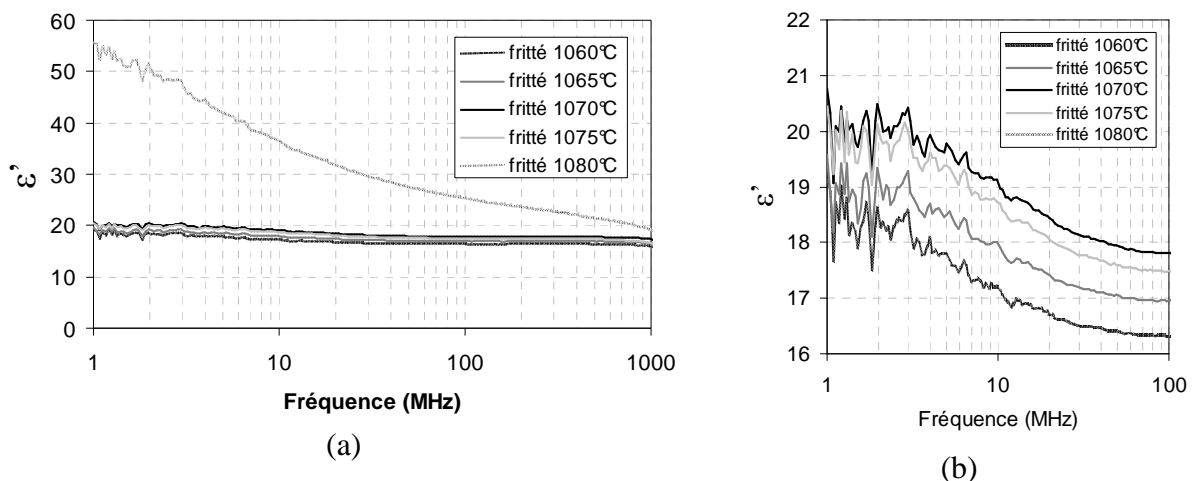


Figure 53: Permittivités "basses fréquences" d'un matériau pour lequel $x = 0,28$, densifié à différentes températures (frittages 2 heures sous O_2). (a) Spectre global sur la gamme 1 MHz – 1 GHz ; (b) Vue agrandie de la gamme 1 - 100MHz

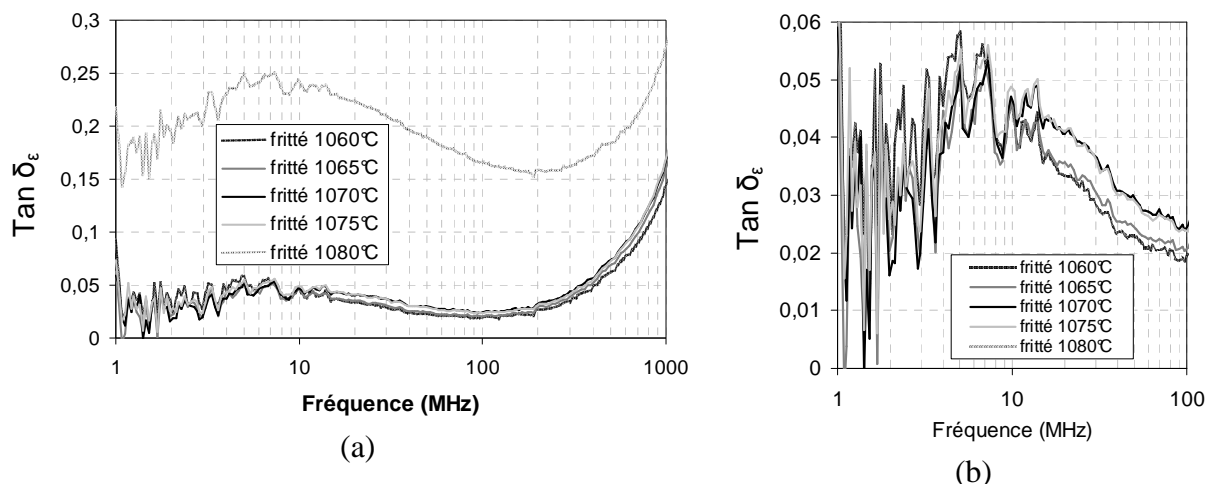


Figure 54: Pertes diélectriques "basses fréquences" d'un matériau pour lequel $x = 0,28$, densifié à différentes températures (frittages 2 heures sous O_2). (a) Spectre global sur la gamme 1 MHz – 1 GHz ; (b) Vue agrandie de la gamme 1 - 100MHz

Cet accident confirme les observations selon lesquelles, pour une densification menée au delà de 1070°C , le matériau est dégradé. Les pertes diélectriques, atteignant $2,5 \cdot 10^{-1}$.

Concernant l'évolution des pertes dans cette même gamme de fréquences, la présence des ions cuivre dans le matériau est également détectable. Les courbes de permittivité et de tangente de pertes pour des compositions différentes et traitées dans les mêmes conditions, montrent une diminution régulière des pertes. Si les matériaux les plus riches ont des pertes dans la gamme 10^{-2} , à mesure que x diminue celles-ci deviennent comparables à celle d'un matériau YIG de référence. D'autre part, on note une augmentation de la partie réelle de la permittivité, caractéristique d'un matériau présentant des pertes, avec cependant une asymptote à 18, au lieu de 15,5 pour le YIG traditionnel.

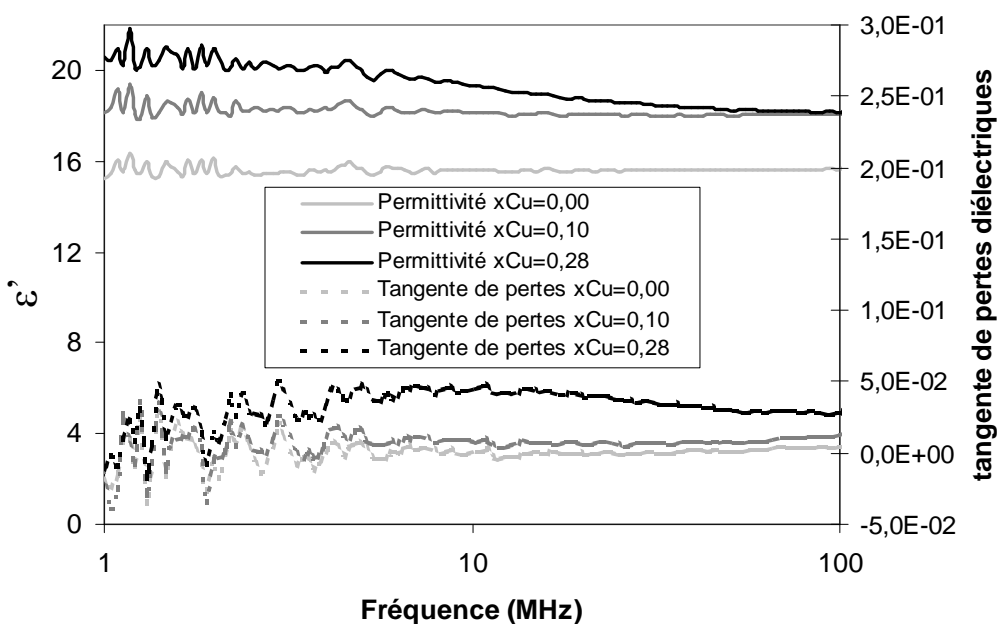


Figure 55: Spectres de la permittivité et de la tangente de pertes associée de plusieurs matériaux à teneur en cuivre variable et frittés à 1070°C , dans la gamme 1 - 100MHz.

Nos matériaux étant destinés à fonctionner au voisinage de 10 GHz, les caractéristiques diélectriques sont mesurées à cette fréquence. La méthodologie utilisée est de type perturbation, appliquée à une cavité rectangulaire bande X [Her70]. Cette méthode est adaptée aux caractéristiques attendues, à savoir une constante diélectrique voisine de 15, et une tangente de pertes de 10^{-3} à 10^{-4} . De la mesure des caractéristiques de la cavité, à vide et en présence de l'échantillon, les caractéristiques intrinsèques de l'échantillon sont déduites. Expérimentalement, cela se traduit par un dispositif constitué d'une source de signal micro-onde, de la cavité de mesure (guide d'onde) percée en son centre afin d'y insérer l'échantillon, où le champ électrique est maximum et le champ magnétique minimum, d'un oscilloscope et d'un wattmètre pour mesurer le signal en sortie de cavité. Le détail du montage, ainsi que la méthodologie de détermination des caractéristiques diélectriques sont abordés plus longuement en annexe B.

Les résultats de ces mesures sont récapitulés dans le tableau suivant, où ils sont comparés aux valeurs à 10 et 100MHz [Pin04].

Teneur en cuivre	Densité	Mesures à 10 MHz		Mesures à 100 MHz		Mesures à 10 GHz	
		ϵ'	$\tan\delta_\epsilon$ ($\times 10^{-3}$)	ϵ'	$\tan\delta_\epsilon$ ($\times 10^{-3}$)	ϵ'	$\tan\delta_\epsilon$ ($\times 10^{-3}$)
0,28	5,13	19,3	44	18,2	28	15,1	3,8
0,25	5,11	19,2	41	18,2	26	14,9	3,7
0,15	5,10	17,7	17	17,4	16	14,7	1,8
0,10	5,05	18,2	7	18,1	13	15,3	1,4
0,05	5,11	17,9	2	18,0	8	15,3	0,4
0,04	5,12	17,2	0,3	17,3	10	15,3	0,4
0,03	5,10	17,1	0,7	17,3	10	15,2	0,3
0 (YIG)	5,17	15,6	<2	15,6	4	15,5	0,1

Tableau VI: Récapitulatif des permittivités et tangentes de pertes diélectriques pour différents taux de substitution en cuivre. Frittages à 1070°C sous O₂

Concernant ϵ' , tous les matériaux montrent la même permittivité à 10 GHz, ce qui n'est pas le cas aux fréquences plus basses, pour lesquelles ϵ' est plus élevé. Il est également à remarquer que ϵ' montre un plateau stable entre 10 et 100 MHz pour $x < 0,15$; quantité en dessous de laquelle la densité laisse penser qu'il n'y a pas de phase intergranulaire.

D'autre part, la tangente de l'angle de pertes à 10 GHz évolue régulièrement sur une décade pour atteindre le même niveau que les matériaux non substitués. Il en va différemment entre 10 et 100 MHz: si, pour les matériaux $x = 0,28$ et $x = 0,25$, les pertes sont plus importantes à 10 MHz, elles sont semblables à 10 et 100 MHz pour $x = 0,15$. Cette comparaison est inversée pour les matériaux faiblement substitués (Figure 56).

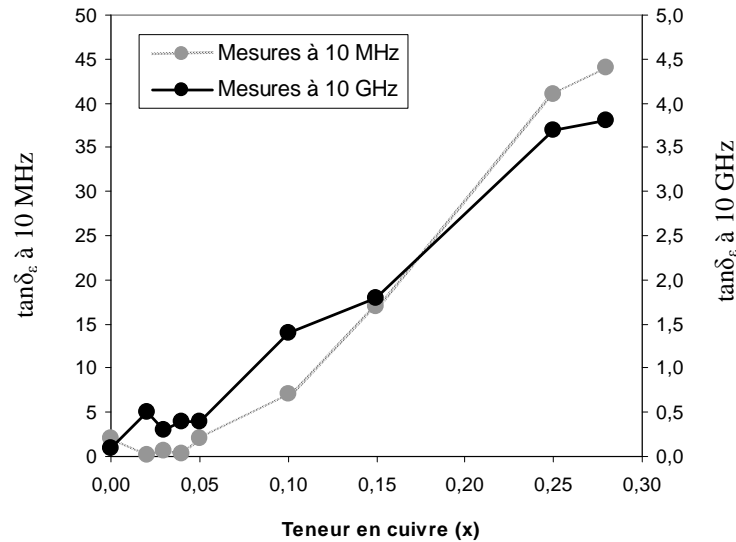


Figure 56: Corrélation entre les tangentes de pertes diélectriques à 10 MHz et à 10 GHz ($\times 10^{-3}$)

II.8.2 : Mesures magnétiques hyperfréquences

La largeur du pic de résonance (ΔH), mesurée à mi hauteur, doit être en général la plus petite possible. Cela permet de minimiser les pertes d'insertion.

La valeur de ΔH est d'une importance fondamentale pour décrire les pertes magnétiques, et est un paramètre important pour le contrôle qualité de la production de ferrites pour applications micro-ondes.

Les principales contributions à la largeur de cette raie, décrites au chapitre I, paragraphe I.6.5.2 : , sont :

- La largeur de raie intrinsèque du cristal (ΔH_{eff}),
- Les effets additionnels inhérents à la structure polycristalline du matériau : anisotropie magnétocristalline, microstructure, porosité... qui conduisent à un élargissement de la raie intrinsèque (cas du monocristal).

Ainsi, ΔH peut être décomposé de la manière suivante :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eff}} + \Delta H_p + \Delta H_a, \quad \text{où } \Delta H_{\text{eff}} \text{ est une approximation de } \Delta H_{\text{int}}$$

Où ΔH_a est la contribution de l'anisotropie, et ΔH_p celle de la porosité. L'effet de la porosité sur la largeur de raie de résonance peut être exprimé par la relation suivante :

$$\Delta H_p = 1,47.p.Ms$$

où p désigne la fraction volumique de porosité.

Par conséquent, si on considère $p \approx 10^{-2}$ (densité relative de 99%), ΔH_p est estimé à 27 Oe.

Pour une densité de 97%, ΔH_p est environ 81 Oe.

ΔH_a est estimé à 10 Oe à 20°C [War84].

Dans un premier temps, nos matériaux sont caractérisés en terme de largeur de raie de résonance globale ΔH . Puis, des mesures de ΔH_{eff} nous permettent de séparer les contributions des joints de grains, porosités et inclusions mises en évidence par les analyses physiques.

La raie de résonance ΔH est mesurée sur des échantillons sphériques de diamètre 500 μm . La préparation de ces échantillons inclut un polissage à la pâte diamantée, de façon à ce que leur aspect de surface soit le plus lisse possible pour limiter l'effet de la porosité [Dio72]. Les échantillons ainsi préparés sont insérés dans une ligne coaxiale court-circuitée, excitée à 10 GHz. Le signal est réfléchi, à l'exception de l'absorption par la bille. Les mesures sont effectuées sous champ magnétique statique, dont on fait varier l'intensité. Ce dispositif permet de tracer la dépendance de la fréquence de résonance, pour laquelle l'absorption due à la bille de ferrite est maximale, en fonction du champ appliqué.

Le suivi de l'absorption de l'énergie électromagnétique par la bille permet de visualiser le pic sur un oscilloscope, et de mesurer la largeur à mi-hauteur ΔH .

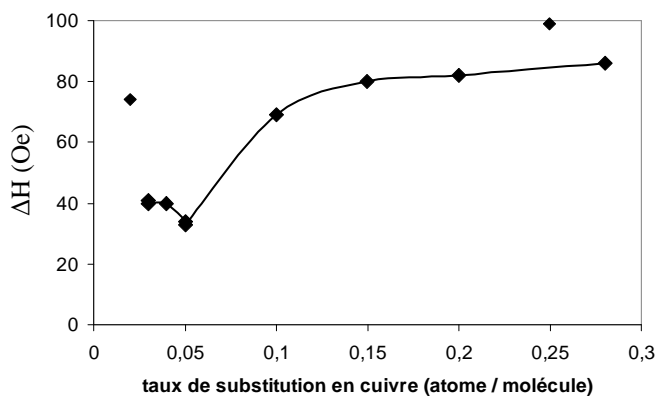


Figure 57: Mesures de ΔH pour différents YIG substitués Cu frittés à 1070°C

Sur la Figure 57 sont reportées les valeurs de ΔH mesurées sur des échantillons frittés à 1070°C et ayant tous une densité de 5,14 ou 5,15 (sauf l'échantillon pour lequel $x = 0,02$). A titre indicatif, le YIG optimisé a une largeur de raie inférieure à 20 Oe. Il apparaît que la largeur de raie croît avec la teneur en cuivre de façon asymptotique pour atteindre 80 Oe à $x = 0,15$ et n'évolue que jusqu'à 86 Oe pour $x = 0,28$. Un minimum est obtenu pour les compositions substituées à 0,05 atome/molécule.

La largeur de raie pour le matériau le moins substitué ($x = 0,02$) est à attribuer à la mauvaise densification de l'échantillon (à 1070°C) : 5,05. Dans ce cas, l'élargissement de la raie de résonance due à la porosité est $\Delta H_p = 67$ Oe

Nous remercions ici la société TEMEX Ceramics, qui nous a permis de réaliser les mesures présentées ici avec des performances de reproductibilité et de répétabilité voisines de l'ørsted pour ces deux critères.

La Figure 58 montre que nos grenats substitués sont dégradés dès qu'ils sont frittés à 1080°C. Leur largeur de raie augmente, et n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre. Ceci confirme les effets d'hétérogénéité de la microstructure pour les matériaux frittés au delà de 1070°C. Les densités de ces échantillons sont comprises entre 5,10 et 5,14.

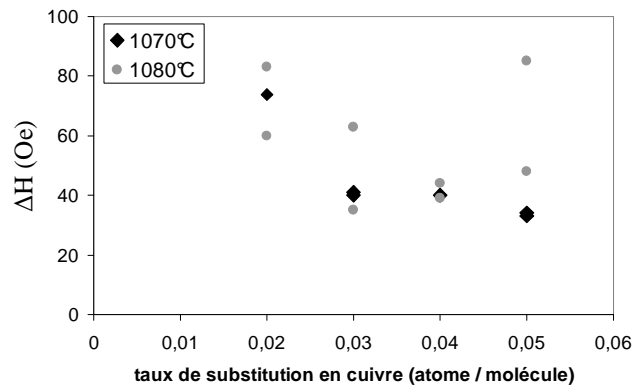


Figure 58: Largeur de la raie de résonance des matériaux frittés à 1070 et 1080°C

L'évaluation de la largeur de raie de résonance est dépendante de la structure polycristalline de l'échantillon, comme le laisse supposer la Figure 58. Or, on a mis en évidence en microscopie et par les analyses élémentaires un certain nombre d'hétérogénéités. Pour s'en affranchir, et vérifier la qualité de la phase grenat synthétisée et densifiée à basse température, nous mesurons également la largeur de raie intrinsèque « effective » ΔH_{eff} de ces matériaux. Cette largeur de raie peut être interprétée comme représentative des pertes en dehors de la résonance, car liée au matériau seul. Les effets de la structure, comme la taille des grains ou les joints de grains, ne sont pas pris en compte. Les échantillons considérés pour cette mesure sont des cylindres de ferrite, métallisés à l'encre d'argent frittée. Seules deux ouvertures dans la couche conductrice sont ménagées aux centres des deux extrémités pour permettre le couplage du signal hyperfréquence.

Cette mesure est délicate, car fortement liée à la qualité de la métallisation, et au centrage des ouvertures. D'autre part, chaque échantillon ne donne accès aux résonances que de deux modes d'excitation liés aux dimensions. Deux échantillons sont donc nécessaires pour l'extrapolation de ΔH_{eff} à 10 GHz. En effet, cette largeur de raie effective est une extrapolation à 10 GHz des mesures effectuées sur les premiers modes de résonance à champ faible.

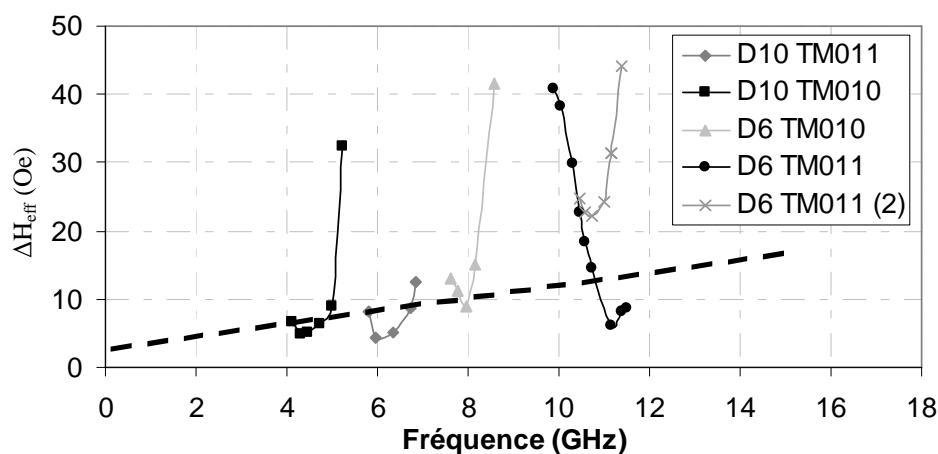


Figure 59: Exemple de l'extrapolation de la largeur de raie effective d'un matériau $x = 0,03$, fritté à 1070°C sous O_2

La Figure 59 illustre la nécessité d'effectuer les mesures sur plusieurs échantillons pour déterminer ΔH_{eff} à 10 GHz. Sur cette figure, D10 et D6 font référence aux diamètres des échantillons, et TM011 et TM010 aux deux modes transverses magnétiques observés. Les deux mesures D6 TM011 mettent en évidence l'erreur sur l'évaluation de ΔH_{eff} . Sur la Figure 59, la valeur de ΔH_{eff} estimée pour le matériau est 12 oersteds.

Sur le graphe Figure 60 sont présentées les mesures de largeur de raie effective des matériaux substitués en différentes quantités. On remarque que la largeur de raie effective diminue avec la substitution en cuivre. Compte tenu des incertitudes liées à la mesure, la dépendance semble linéaire.

Comparativement aux matériaux non substitués de l'état de l'art, ayant des largeurs de raie inférieures à 20 Oe, les matériaux au cuivre jusqu'à une substitution x inférieure à 0,15 sont comparables. Pour des taux supérieurs, les résultats de mesure sont dispersés, ce qui semble indiquer que ces matériaux présentent plus d'imperfections [Leb05, Leb06].

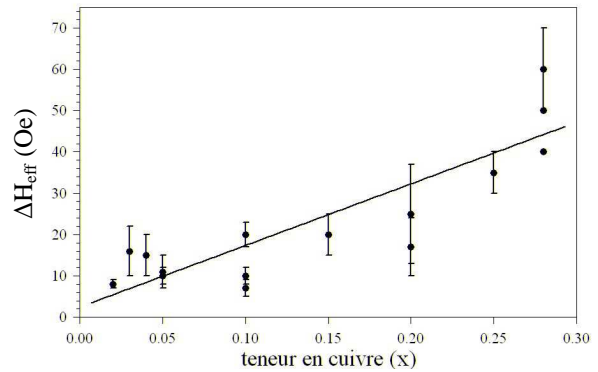


Figure 60: Evolution du ΔH_{eff} en fonction de la teneur en cuivre, pour des matériaux frittés à 1070°C

Si l'évaluation de cette largeur de raie effective est malaisée, certaines sources d'erreur ont pu être mises en évidence. Ainsi, sur un même échantillon, la qualité de la métallisation, et surtout le positionnement des iris de couplage donne lieu à plus de fluctuations, le dispositif donnant par ailleurs une bonne reproductibilité de la mesure. La dispersion provient donc principalement du matériau mesuré. Or, on sait que le matériau est fritté dans des conditions de température particulières, où il évolue très rapidement. D'autre part, la mesure consiste en une intégration des caractéristiques de celui-ci sur des volumes de l'ordre du cm^3 . Par conséquent, la dispersion d'un mode à l'autre sur l'évaluation du ΔH_{eff} d'un même échantillon va dans le sens d'un effet de la microstructure (joints de grains et phases parasites).

L'hypothèse de l'effet de la structure sur la largeur de raie effective est confirmée par les mesures sur des matériaux à plus gros grains. Ceux-ci sont plus reproductibles dans leur synthèse. Les matériaux densifiés à plus haute température (1080°C) présentent des largeurs de raies effectives moins éparpillées. Dans ce cas précis, une microstructure grossière favorise un ΔH_{eff} moins élevé et plus reproductible. Cependant, parallèlement à cette évolution, le matériau, lorsqu'il est fritté à trop haute température, est dégradé et cette amélioration due à la microstructure est masquée par l'effet des défauts qui font augmenter les pertes magnétiques. La différence entre les mesures faites sur les matériaux frittés à 1070 (Figure 60) et 1080°C (Tableau VII) ne permet pas de tirer avantage de la taille des grains.

Teneur en cuivre (x)	0,02	0,03	0,04	0,05
ΔH_{eff} (Oe)	9 ± 2	10	7	11 ± 4

Tableau VII: Largeurs de raie effective des matériaux frittés sou O_2 à 1080°C

Les faibles taux de substitution considérés pour ces matériaux frittés à 1080°C sont à différencier de ce qui est observé sur la Figure 60, en ce sens où ils densifient moins bien que les matériaux plus fortement substitués. Le frittage à 1080°C est favorable à ces matériaux.

L'abaissement de l'incertitude sur les mesures conduites sur les échantillons frittés à 1080°C peut être interprété par une distribution plus resserrée de la taille des grains. Ceci pourra être vérifié par l'étude des microstructures des échantillons de matériaux faiblement substitués. En effet, la microstructure (Figure 41 et Figure 42), si elle est beaucoup plus grossière, est homogène, mais les photographies Figure 61 et Figure 62 mettent en évidence les défauts liés à une trop forte croissance des grains. Par conséquent, il est plus facile de relier les mesures faites sur les différents échantillons, en ce sens que la qualité granulométrique du matériau est plus reproductible que lorsqu'il est fritté à 1070°C. La taille des grains est moins dispersée, et est deux ordres de grandeur plus élevée.



Figure 61: Micrographie optique d'un échantillon de YIG substitué au cuivre ($x = 0,28$), fritté à 1070°C sous O_2 grandissement : x 500

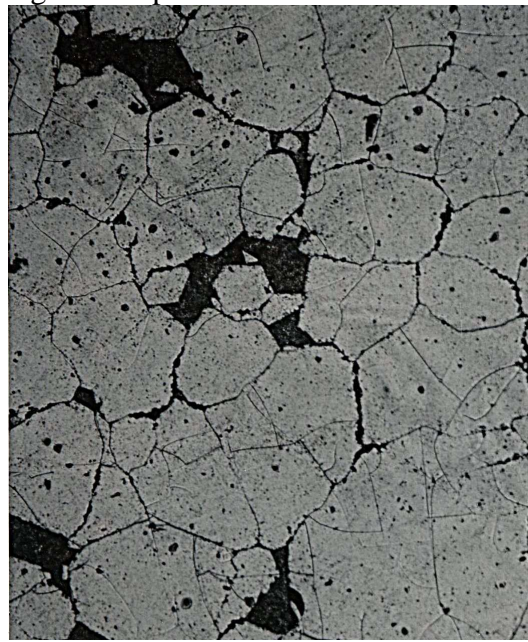


Figure 62: Micrographie optique d'un échantillon de YIG substitué au cuivre ($x = 0,28$), fritté à 1080°C sous O_2 grandissement : x 25

Une dernière grandeur d'intérêt concernant ces ferrites grenat est leur seuil de non linéarité [Nic80-2]. En effet, ces ferrites sont destinés à être soumis à de la puissance. Dans le cas du circulateur, par exemple, le composant fait partie du module d'émission/réception et doit pouvoir traiter des signaux de faible puissance (réception), mais aussi des signaux de forte puissance (émission). Or, au-delà d'un certain niveau de puissance, des phénomènes non-linéaires apparaissent, donnant lieu à des pertes magnétiques supplémentaires. Ces perturbations sont associées à l'excitation des ondes de spin, dont l'atténuation est décrite par ΔH_k . Plus la valeur de ΔH_k est élevée, meilleur sera le comportement du matériau sous forte puissance.

La mesure de la largeur de raie ΔH_k est effectuée sur des billes de ferrite dont le diamètre est 2,5 mm. Le protocole complet de la mesure, mis au point par U. Hoeppe [Hoe03] est repris en annexe B.

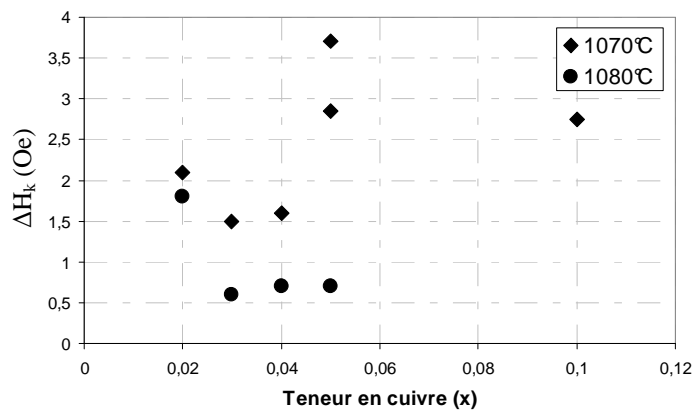


Figure 63: ΔH_k des matériaux frittés à 1070 et 1080°C en fonction de la substitution en cuivre

Les largeurs de raie d'onde de spin ne sont mesurées que pour les faibles taux de substitution [Gan06]. Si les mesures sont parfaitement répétables dans la plupart des cas, il apparaît que certains matériaux ne sont pas homogènes, au niveau microstructural, parmi ceux densifiés à 1070°C. Le paramètre incriminé est la microstructure, connu pour son influence sur ce paramètre ΔH_k . La forte variation de la taille des grains avec la température nous amène à vérifier ce lien.

En effet, sur trois billes issues du même bloc de matériau, de teneur en cuivre $x=0,10$ et densifié à 1070°C, on note une assez grande disparité des valeurs de ΔH_k mesurées [Pin06].

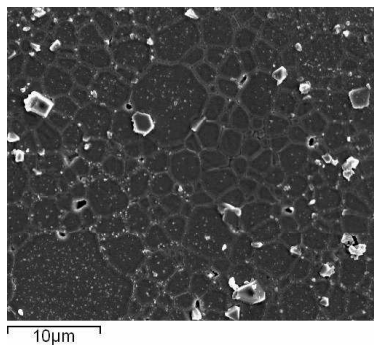


Figure 64: $\Delta H_k = 1,1$

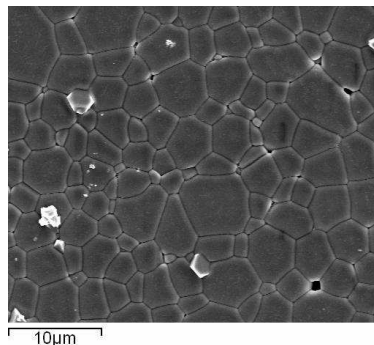


Figure 65 $\Delta H_k = 2,2$

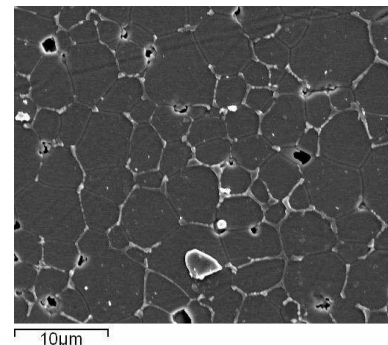


Figure 66: $\Delta H_k = 4,4$

Dans le cas du premier échantillon, on observe la présence de grains dont les dimensions sont supérieures à 15 μm. Ceux-ci sont en nombre non négligeable. Sur la deuxième micrographie, certains grains ont une taille légèrement plus grande que les autres et avoisinent les 10 μm. La taille des grains est relativement peu homogène. Sur le troisième échantillon de mesure, la taille des grains est homogène et inférieure à 10 μm. Nous insistons ici sur le fait que ces observations sont statistiques, et que les micrographies présentées illustrent de façon imparfaite la dépendance entre ΔH_k et la taille des grains ; les grains de taille plus importante étant assez peu nombreux. Toutefois, il faut également considérer que la mesure est moyennée sur un échantillon de rayon 2,5 mm.

Il est à remarquer qu'une faible variation de la microstructure entraîne une évolution non négligeable du ΔH_k . Ces observations confirment ce qui a déjà été observé dans différentes études [Ing73], à savoir que la diminution de la taille des grains conduit à de meilleures performances à fort niveau de puissance.

Ces nouveaux matériaux grenat, substitués au cuivre, permettent ainsi de combiner de faibles pertes magnétiques (ΔH_{eff}), mais surtout de bénéficier également d'un seuil de non linéarité (ΔH_k) relevé comme le résume le Tableau VIII.

Taux de substitution	ΔH_{eff}	ΔH_k
0,28	60	-
0,10	20	2,8
0,05	10	3,7
0,04	15	1,6
0,03	16	1,5
0,02	8	2,1

Tableau VIII: Largeurs de raie effectives et seuil de non linéarité des matériaux substitués au cuivre et frittés à 1070°C sous O₂

II.9 : Conclusion

A l'issue de ce cette étude sur les propriétés des grenats en fonction de la teneur en cuivre, nous avons pu mettre en évidence un seuil minimal de cuivre pour bénéficier d'un abaissement de température notable. L'abaissement de la température de densification n'est pas linéaire avec le taux de substitution, mais présente un plateau constant pour une teneur en cuivre $x > 0,05$ atome/molécule. L'obtention de matériaux denses est atteinte dès 1070°C. En contrepartie, ces matériaux présentent une extrême sensibilité à la température de densification ; problème susceptible d'être corrigé par l'introduction d'inhibiteurs tels l'oxyde de niobium ou l'oxyde de zirconium. On observe des tailles de grains 100 fois plus importantes pour un écart de température de 10°C. Cette forte dépendance vis à vis de la température est à mettre en relation avec le diagramme de phase du cuivre et de ses oxydes. L'explication retenue pour justifier l'effet spectaculaire du cuivre est l'apparition d'une phase liquide, concentrant les ions cuivre présents dans le matériau grenat. La croissance des grains dépend alors étroitement de la proportion de phase liquide. Ce liquide est consommé, ainsi qu'une partie du fer du matériau, au profit d'une phase spinelle CuFe_2O_4 lors du refroidissement. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que les formulations envisagées, visant une charge électrique nulle, contiennent un excès d'ions cuivre par rapport au nombre de sites disponibles dans la maille. En ce sens, l'exodiffusion du cuivre révélée par la trempe est en partie artificielle. Elle est d'ailleurs visible même sur des matériaux faiblement substitués comme le montre la Figure 67. De plus, les grains de phase spinelle n'ont pu être mis en évidence au cœur du matériau, et leur existence peut être due à l'attaque thermique de révélation de la microstructure. Ils n'ont d'ailleurs pas été observés sur les matériau faiblement substitués.

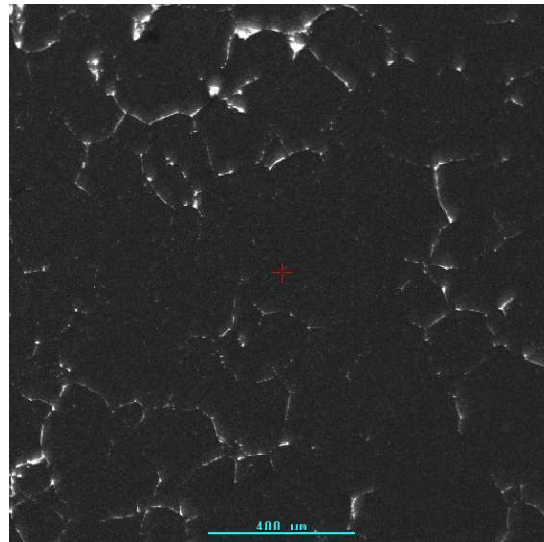


Figure 67: Microstructure d'un matériau faiblement substitué ($x = 0,10$), fritté à 1072°C sous O_2

Un modèle d'insertion des ions cuivre dans la structure grenat a également été proposé. Pour des faibles taux de substitution ($< 0,05$ atome par molécule), on suppose une substitution en site dodécaédrique d'après la variation du paramètre de maille. Pour des quantités plus élevées, les variations de l'aimantation laissent supposer une substitution partielle en site octaédrique.

D'autre part, les propriétés dans le domaine hyperfréquence montrent que, pour des taux de substitution suffisamment faibles, la tangente de pertes diélectriques, ainsi que les largeurs de raies ΔH et ΔH_{eff} peuvent atteindre des niveaux semblables aux matériaux de l'état de l'art déjà optimisés. Les caractéristiques atteintes pour les matériaux contenant $x=0,05$ atomes de cuivre par molécule et frittés à basse température (1070°C) sont récapitulées dans le tableau suivant :

Densité :	5,14
M_s :	1890 Gauss
ϵ' :	15,3 à 10GHz
$\tan\delta_{\epsilon}$:	$4 \cdot 10^{-4}$ à 10GHz
ΔH :	$33 \text{ Oe} \pm 1 \text{ Oe}$
ΔH_{eff} :	$10 \text{ Oe} \pm 2 \text{ Oe}$
ΔH_k :	$3,7 \text{ Oe} \pm 0,1 \text{ Oe}$

Tableau IX: Caractéristiques typiques des échantillons faiblement substitués ($x=0,05$ atome / molécule) et frittés à 1070°C

Une propriété remarquable de nos matériaux est l'observation de microstructures fines, avec des tailles de grains voisines de $5 \mu\text{m}$ (soit 4 fois plus petits que ce qui est observé dans les matériaux traditionnels), qui permettent d'avoir un seuil de non-linéarité relevé par rapport aux matériaux de l'état de l'art. Ceci n'avait jusqu'alors été obtenu que par la technique de pressage à chaud, technique lourde et difficilement transposable dans le milieu industriel.

Dans la suite, nous vérifions également que le gain obtenu sur le procédé de synthèse est généralisable à toute la famille des grenats. En effet, une grande variété de matériaux existe, aux performances ajustées aux besoins (fréquence de fonctionnement, tenue en puissance).

Chapitre III :

OPTIMISATION DU PROCEDE

D'ELABORATION

Dans ce chapitre, nous nous attachons aux autres paramètres de préparation pouvant amener à une amélioration des propriétés de nos matériaux. Dans un premier temps, nous étudions les effets d'oxydes inhibiteurs, afin de contrôler la taille des grains. Nous comparons également deux types de formulations, représentatives de l'équilibre d'occupation des sites et des charges électriques, mais aussi sur les conditions atmosphériques auxquelles sont soumis les matériaux au cours de leur préparation. S'il a déjà été mis en évidence une forte dépendance vis à vis de la température de frittage, l'atmosphère est également un facteur important qu'il est nécessaire de maîtriser pour parvenir à des matériaux optimisés. Que ce soit lors de l'étape de formation du grenat à partir des oxydes, ou au cours de la densification du matériau, la maîtrise des conditions de traitement peut influencer sur les caractéristiques finales de la céramique. En dehors du cycle de température, l'environnement gazeux qui baigne le matériau n'est pas anodin. Ceci est accentué par le fait que le grenat d'yttrium fer $Y_3Fe_5O_{12}$ est un empilement compact d'ions oxygène. La pression partielle d'oxygène est donc un paramètre influençant la synthèse et la densification de ces céramiques.

Le but poursuivi dans cette partie est d'apporter une diminution complémentaire de la température lors du process d'élaboration des matériaux. En effet, il a été mis en évidence dans le chapitre précédant un lien entre les températures de fabrication de nos grenats substitués au cuivre, avec le diagramme de phases du cuivre Cu et de ses oxydes CuO et Cu_2O . L'objectif que nous nous proposons d'atteindre en étudiant l'influence de la proportion d'oxygène dans le mélange gazeux présent dans l'enceinte des fours, est de faire coïncider au mieux la température de l'eutectique CuO / Cu_2O visible sur la Figure 52 avec l'équilibre d'oxydoréduction. Un abaissement de $10^\circ C$ serait satisfaisant pour rendre nos matériaux compatibles, du point de vue process, avec l'or, métal dont la température de fusion est voisine de $1064^\circ C$.

III.1 : Introduction d'inhibiteurs et contrôle de la taille des grains

Nous avons vu au chapitre II.5 : que les YIG substitués au cuivre ont une structure granulaire fortement dépendante de la température de frittage. Les observations microstructurales (Figure 39, Figure 40, Figure 41 et Figure 42) montrent que la taille des grains passe de quelques microns (environ $5 \mu m$) à plus de $500 \mu m$ pour une variation de $10^\circ C$ sur la température de frittage. D'autre part, on note que la température de formation de

la phase grenat, à partir des oxydes de fer, d'yttrium et de cuivre (1050°C) est très voisine de la température de densification (1070°C). Pour palier ce problème, il a été décidé d'introduire des inhibiteurs de croissance de grains dans nos formulations. Ces essais sont conduits sur la base de matériaux de formule $x = 0,28$. En tant qu'inhibiteurs, les adjuvants sont mélangés à la poudre après les étapes de formation de la phase. Notre choix s'est porté sur les oxydes de zirconium ZrO_2 (Merck, rebroyé pour obtenir une poudre fine), de niobium Nb_2O_5 (fourni par TEMEX) et de tantale Ta_2O_5 (Alfa Aesar), dans les proportions de 0,3% en masse. Ces oxydes sont connus pour leur rôle sur la taille des grains dans les spinelles. Au niveau de la préparation, cela se traduit par un mélangeage de 0,15 g d'oxyde inhibiteur à 50 g de poudre de YIG. Les procédés de mise en forme et de cuisson restent inchangés par rapport à notre procédé classique. Seule la température de palier du four lors du cycle de densification est amenée à varier.

Les microstructures obtenues pour ces matériaux comportant des inhibiteurs sont présentées Figure 68, Figure 69, Figure 70 et Figure 71.

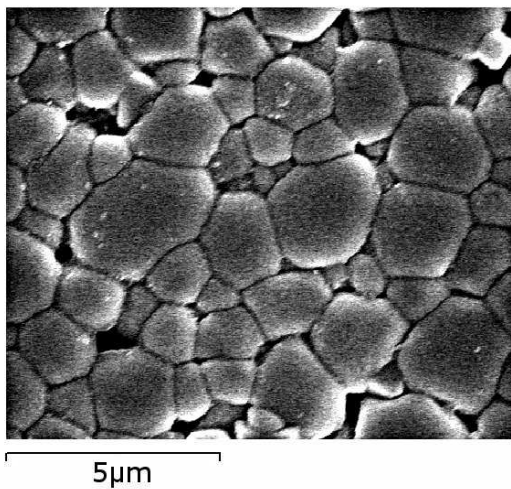


Figure 68: Microstructure d'un YIG-Cu ($x = 0,28$) + inhibiteur Nb_2O_5 fritté à 1100°C sous O_2

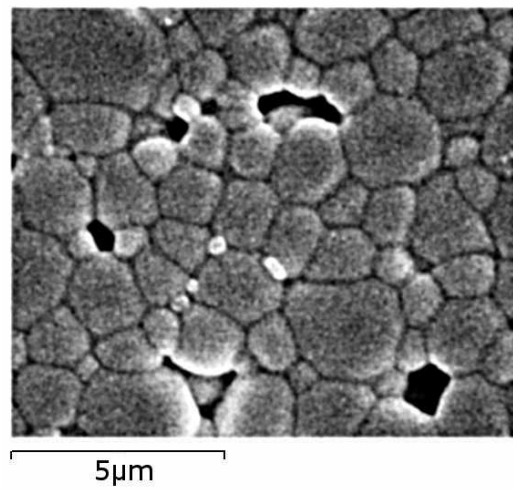


Figure 69: Microstructure d'un YIG-Cu ($x = 0,28$) + inhibiteur ZrO_2 fritté à 1100°C sous O_2

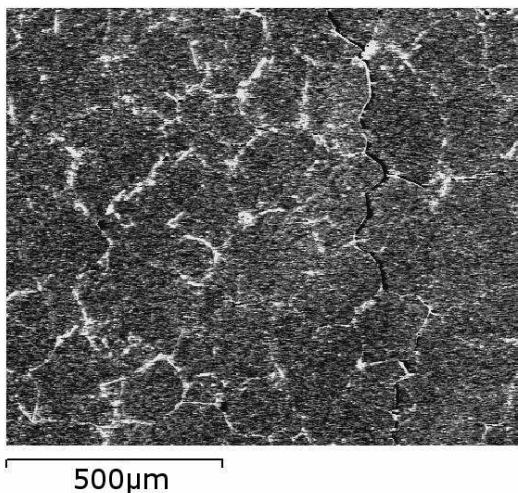


Figure 70: Microstructure d'un YIG-Cu ($x = 0,28$) + inhibiteur Ta_2O_5 fritté à 1100°C sous O_2

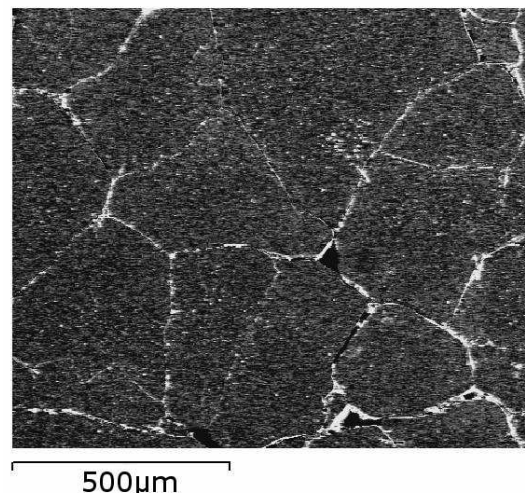


Figure 71: Microstructure d'un YIG-Cu ($x = 0,28$) témoin fritté à 1100°C sous O_2

L'efficacité de Ta_2O_5 comme inhibiteur de croissance dans nos compositions est limitée. Cependant, l'introduction de ZrO_2 et Nb_2O_5 conduit à des tailles de grains stables de $1070^\circ C$ à $1100^\circ C$. On parvient donc à réduire la sensibilité de nos matériaux vis à vis de la température. En contrepartie, les échantillons à croissance de grains contrôlée présentent une porosité intergranulaire importante comme on peut le mettre en évidence sur les micrographies des matériaux Nb_2O_5 et ZrO_2 . En effet, les densités obtenues lors de la synthèse de ces échantillons est proche de 5,0. Par exemple, pour la série frittée à $1080^\circ C$, pour une densité de l'échantillon témoin de 5,11, on obtient respectivement 5,12 ; 5,01 et 5,00 pour les matériaux associés aux oxydes ZrO_2 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 . On remarque également que les grains du matériau comportant du ZrO_2 sont plus petits que ceux obtenus par l'inhibiteur Nb_2O_5 . Dans le premier cas, les grains ont une taille inférieure à $2 \mu m$, et relativement homogène. Dans le second cas, la taille moyenne des grains se situe entre 2 et $3 \mu m$, et présente une disparité plus importante. Avec des grains plus petits, une microstructure plus homogène et des densités qui ne sont pas trop dégradées, il apparaît que ZrO_2 soit l'inhibiteur le plus efficace pour nos matériaux. Il convient toutefois ici de nuancer cette observation, puisque des analyses SIMS ont montré que ZrO_2 était présent en quantité plus élevée que les autres inhibiteurs. Cet apport supplémentaire provient des billes de broyage utilisées lors de l'élaboration des poudres [Jyoti].

III.2 : Influence de la stœchiométrie

Nous avons jusqu'à présent fait des hypothèses fortes sur nos matériaux, et avons considéré des compositions élaborées sur le modèle $Y_{3-(2/3)x}Cu_xFe_5O_{12}$. Toutefois, la stœchiométrie est très importante dans les ferrites [Sei60]. Ainsi, nous revenons ici sur ce critère, en le considérant de deux façons différentes :

- A travers le rapport nombre d'ions cuivre / nombre de site Y^{3+} (soit le rapport Cu / Y) ;
- A travers la stœchiométrie en ions Fe^{3+} , contrôlée par la reprise en fer lors du process (soit le rapport Cu / Fe).

Ces deux aspects traitent de la nature de la formulation. Les mesures physico-chimiques et électromagnétiques peuvent permettre d'éclaircir la localisation de l'ion cuivre, ainsi que la proportion entrante dans la structure.

Dans un premier temps, nous confrontons les matériaux formulés jusqu'à présent de manière électroneutres, avec des matériaux auxquels on incorpore autant d'ions Cu^{2+} que l'on enlève d'ions Y^{3+} pour former le YIG traditionnel. Dans un second temps, nous remettons en cause la stœchiométrie en fer de nos compositions. En effet, dans toutes ces compositions, la reprise en fer lors des différentes étapes de broyage est estimée à 2 grammes pour 200 grammes de poudre. Nous vérifions donc que cette hypothèse était justifiée.

III.2.1 : Comparaison des formulations électroneutres avec des compositions stœchiométriques

Les matériaux considérés jusqu'à présent sont tous formulés selon l'hypothèse de départ que, pour conserver les caractéristiques diélectriques des YIG traditionnels, la substitution en cuivre doit se faire en conservant l'équilibre des charges ioniques. Suivant cette hypothèse,

cela implique un excès d'ions cuivre par rapport aux sites ioniques à occuper. Comme on a mis en évidence un excès de cuivre dans nos matériaux, il convient d'explorer la possibilité que des formulations respectant la stœchiométrie des sites exhibent des performances meilleures. Ces comparaisons sont effectuées sur des matériaux ayant un taux de substitution $x = 0,05$, conduisant à des formules visées $Y_{2,966}Cu_{0,05}Fe_5O_{12}$ et $Y_{2,95}Cu_{0,05}Fe_5O_{12}$, respectivement pour les matériaux électroneutre et stœchiométrique. Sur le plan pratique, les formulations diffèrent par la pesée initiale des poudres d'oxydes utilisées (Tableau X), cette pesée étant effectuée avec une incertitude de ± 1 mg, pour un total de 200 g de poudre.

Masse pesée (g)	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CuO
Formulation électroneutre ($x = 0,05$)	106,29	90,60	1,10
Formulation stœchiométrique ($x = 0,05$)	106,57	90,31	1,11
Formulation électroneutre ($x = 0,04$)	106,30	90,81	0,88

Tableau X: Masses d'oxydes pesées (en grammes) pour les formulations électroneutres et stœchiométriques

Pour mieux considérer cette formulation équilibrée en nombre ions cuivre par rapport aux sites disponibles, on considère également la composition électroneutre $x = 0,04$, de manière à l'encadrer par deux matériaux de substitution voisine, et encadrant cette teneur en cuivre.

Dans un premier temps, les densités des échantillons densifiés à 1070 et 1080°C sont comparées sur la Figure 72.

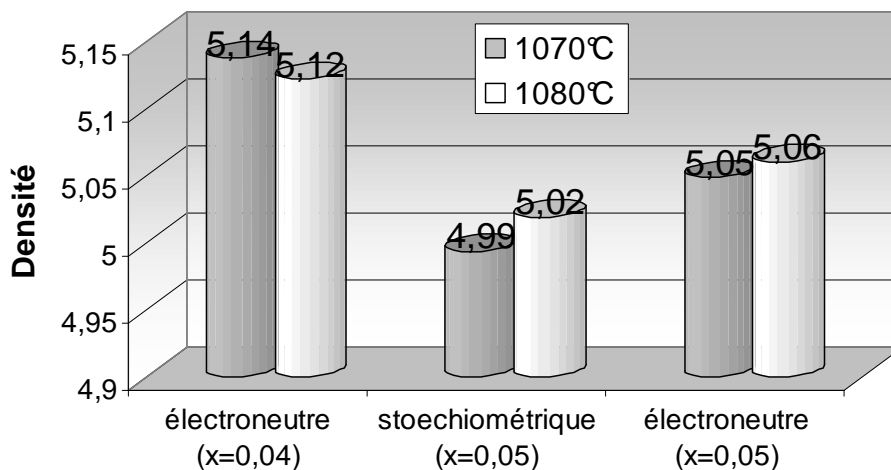


Figure 72: Densités comparées des formulations électroneutre et stœchiométrique

La formulation stœchiométrique, traitée dans les mêmes conditions que décrites précédemment, densifie moins bien que les deux matériaux électroneutres. Cela peut s'expliquer par la différence du rapport Y/Fe qui, dans les deux cas électroneutres est de 0,852 et 0,854 ($x = 0,05$ et $x = 0,04$), tandis qu'il est de 0,847 dans le cas stœchiométrique. Cette dernière formulation est donc en excès de fer par rapport aux deux autres, et cet excès de fer conduit rapidement à des matériaux aux qualités médiocres, comme on le met en évidence par le paramètre reprise en fer.

Les pertes magnétiques intrinsèques confirment cet état de fait, puisque les mesures de ΔH_{eff} effectuées sur ces trois compositions révèlent Figure 74 que l'échantillon stœchiométrique possède une largeur de raie plus importante que les autres matériaux. Ceci est surtout notable pour les matériaux densifiés à 1080°C, pour lesquels les barres d'erreur de la mesure sont étroites. Ceci est également visible sur la largeur de raie ΔH (Figure 73).

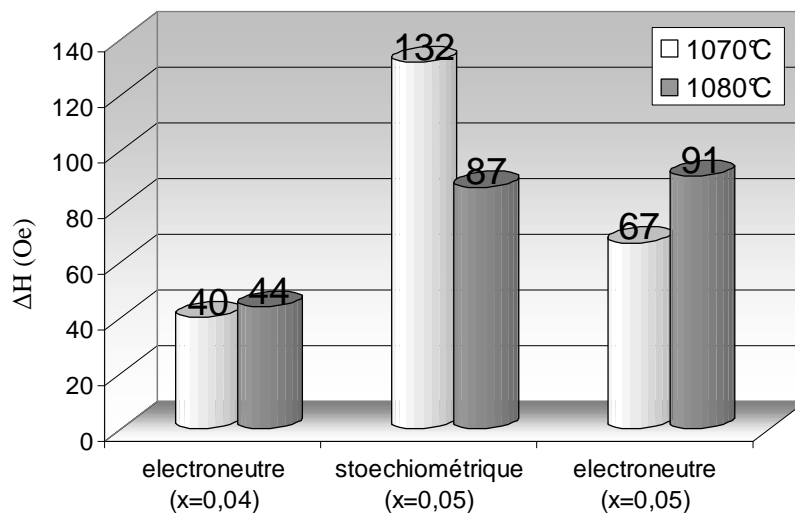


Figure 73: Comparaison des largeurs de raie ΔH des compositions électroneutres et stœchiométriques

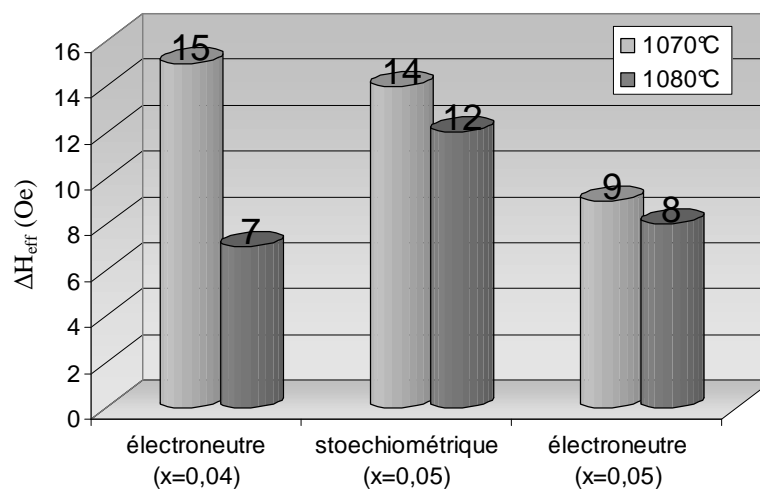


Figure 74: Comparaison des largeurs de raie effective des compositions électroneutre et stœchiométrique

Cependant, il est malaisé de tirer des conclusions sur le seuil de non-linéarité (Figure 75). Les microstructures des échantillons frittés à 1070°C ne montrent pas de différences notables, mais on a mis en évidence une forte disparité de cette grandeur sur plusieurs sphères de mesure d'un même matériau. Si on considère les matériaux frittés à 1080°C, ΔH_k augmente lorsque la quantité de cuivre présente dans le matériau est importante.

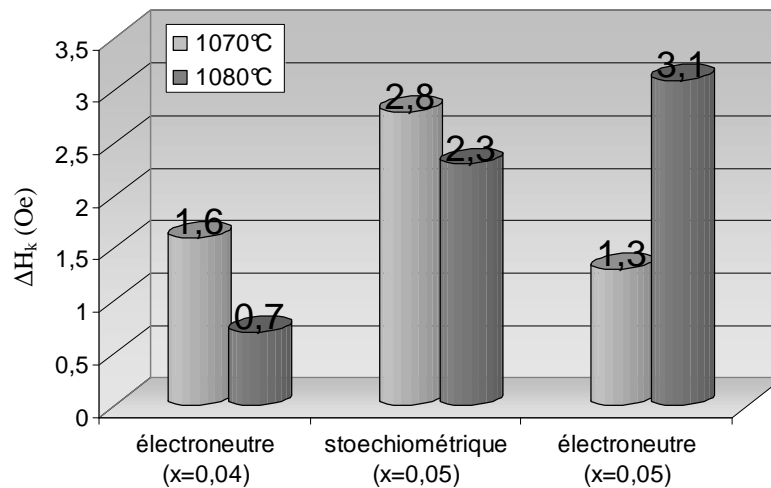


Figure 75: Comparaison des largeurs de raie d'onde de spin des compositions électronéutre et stoechiométrique

En conséquence, l'hypothèse de stœchiométrie ne conduit pas à des matériaux aux performances améliorées. On peut par contre supposer que la structure granulaire est moins sensible à la température de frittage, les ΔH_k mesurés à 1070 et 1080°C étant peu différents. Ce résultat serait à confirmer sur d'autres matériaux.

III.2.2 : Importance de la reprise en fer

Une autre donnée pouvant conduire à l'amélioration de la qualité des grenats ferrimagnétiques est le contrôle de la quantité de fer reprise au cours des broyages. Si celle-ci n'est pas maîtrisée, la stœchiométrie du matériau n'est plus respectée et celui-ci comportera toujours une proportion de phase parasite. Dans le cas des YIG, la conséquence d'un écart à la stœchiométrie entraîne également une augmentation des pertes diélectriques et magnétiques comme l'a montré Lalau [Lal78] (Figure 76). Enfin, si la température de formation de la phase grenat n'est pas affectée, la densification peut être limitée, voire empêchée par une mauvaise stœchiométrie. Ce dernier point a été mis en évidence lors d'essais de coulage de nos matériaux. Pour les besoins de la mise en œuvre, un broyage / mélangeage supplémentaire, avec des liants et plastifiants est nécessaire à l'obtention d'une barbotine. Le procédé habituel fait intervenir un mélangeur de type jarre. Tout le matériel, jarre et billes de broyage est en acier. Les premiers essais de frittage de matériaux mis en forme par cette technique se sont avérés infructueux. A l'inverse, lorsque la préparation de la barbotine est effectuée dans une jarre plastique, avec des billes en alumine, la densification des empilements de coupons est observée. Pour cette raison, nous avons vérifié l'effet de la reprise en fer de nos matériaux, liée à notre process.

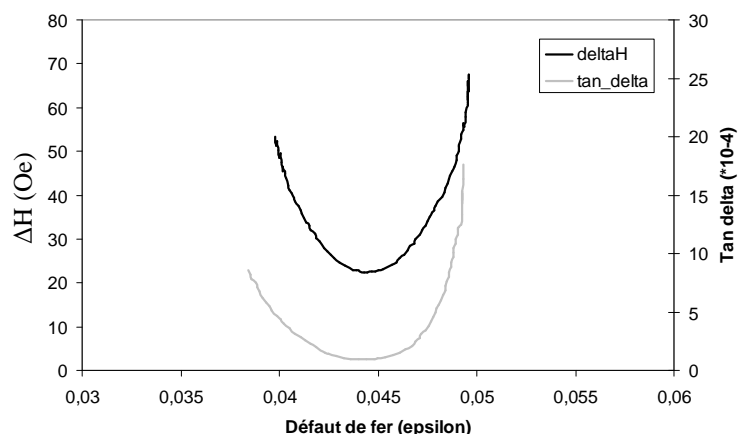


Figure 76: Largeur de raie ΔH et tangente de pertes diélectriques $\tan \delta_\epsilon$ mesurées à 10 GHz en fonction du défaut de fer initial ϵ (considéré ici avant broyage) pour un matériau de formule $Y_3Fe_{5(1-\epsilon)}O_{12}$ [Lal78]

La définition du défaut de fer utilisée par Lalau tient compte de son process. Il convient de considérer la stœchiométrie réelle ($Y_3Fe_5O_{12}$) au voisinage de $\epsilon = 0,045$.

Afin de confirmer l'importance de l'écart à la stœchiométrie en fer, une série de matériaux a été spécifiquement préparée, sur la base de la composition électroneutre $x = 0,05$ qui donne des résultats satisfaisants. Ces matériaux sont préparés en faisant varier la quantité d'oxyde de fer. La stœchiométrie étant supposée pour 2g de reprise, on élabore quatre compositions :

- Une en excès de fer (-2g),
- Une « stœchiométrique » en fer
- Deux en défaut de fer (+2 et +4g)

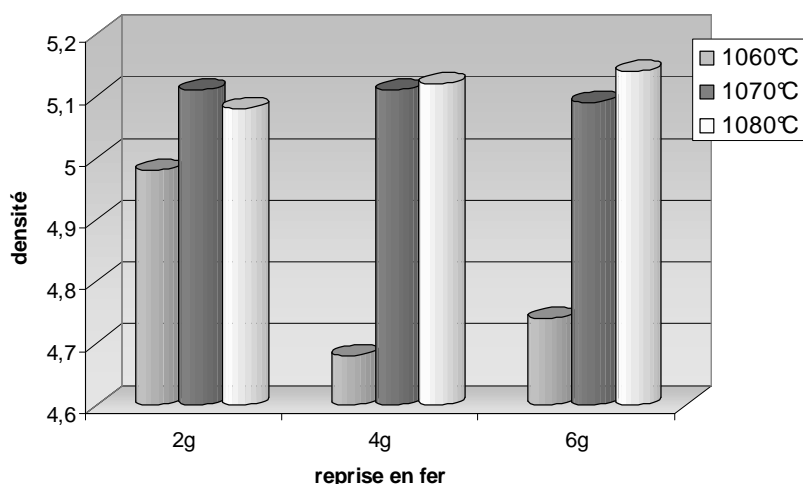


Figure 77: Densités des matériaux $x = 0,05$ avec différents paramètres de reprise en fer – frittages à 1060, 1070 et 1080°C.

La composition en excès de fer (reprise 0g) ne densifie pas pour ces températures. L'obtention d'un matériau dense est obtenue à 1200°C, et la densité n'est alors que de 4,77.

Il semble que l'effet du cuivre soit très sensible à la stœchiométrie en fer et que, pour bénéficier de l'abaissement des températures, un excès de fer soit néfaste. Ce qui est observé,

c'est à dire l'exodiffusion du cuivre sous forme d'oxyde, puis la formation de spinelle CuFe_2O_4 , est empêché par une trop forte quantité de fer disponible. Il est possible que, lorsqu'il y ait un excès de fer, non intégré à la structure grenat, celui-ci s'associe très rapidement au cuivre pour former le spinelle, sans que la phase liquide de l'eutectique des oxydes de cuivre puisse être mise à profit pour la densification du grenat.

On remarque également que, à mesure que le défaut de fer augmente (reprise croissante), la température optimale de densification augmente également. La formulation dite stœchiométrique, consistant en une reprise en fer de 2g, semble le meilleur compromis. Elle permet d'obtenir des densités les plus reproductibles sur la plage 1060 – 1080°C, et même jusqu'à 1100°C, où les densités mesurées sont respectivement 5,03 ; 4,86 et 4,82 pour 2, 4 et 6 g de reprise en fer considérée lors du broyage, soit environ 0, 2 et 4 g d'excès réel.

Le suivi du paramètre de maille par diffraction des rayons X confirme les observations effectuées sur les densités. Les mesures présentées Figure 78 sont effectuées sur les deux faces d'une même pastille. L'erreur sur la détermination du paramètre de maille est donnée dans le Tableau XI. On constate une cohérence entre les résultats collectés sur les deux faces, sauf pour le matériau formulé pour 2 g de reprise en fer. Il apparaît que la reprise en fer optimale de notre process soit voisine de 4 g (pour 200 g de poudre). Ceci est cohérent avec la double calcination de notre process, qui implique un broyage supplémentaire.

On confirme également pour ces matériaux faiblement substitués en cuivre ($x = 0,05$) la diminution du paramètre de maille par rapport au YIG traditionnel (cf. II.4 : p.44). Dans les cas éloignés de la stœchiométrie, le paramètre de maille des échantillons tend vers celui du YIG classique. L'écart entre les évaluations relatives à l'échantillon 2 g peuvent être reliées au fait que la formulation considérée est un cas limite pour lequel on observe deux types de cristallisations, contenant ou non du cuivre.

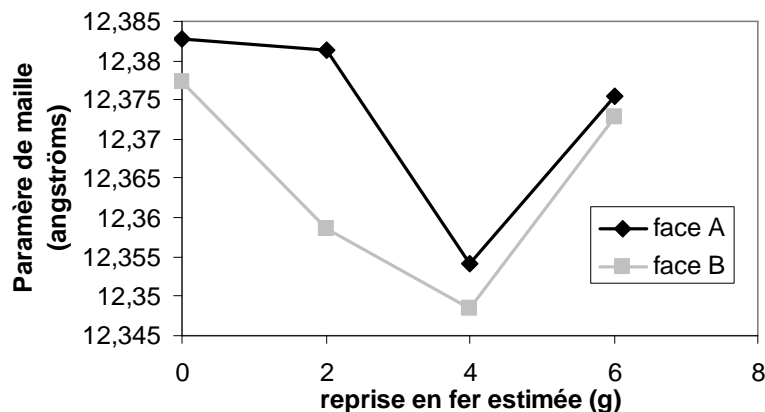


Figure 78: Paramètre de maille des matériaux ayant différentes reprises en fer estimées. Les échantillons sont frittés sous O_2 à 1070°C, sauf le cas 0g, qui a nécessité une densification à 1150°C.

Reprise en fer estimée	Face A		Face B	
	Paramètre de maille (Å)	Erreur (Å)	Paramètre de maille (Å)	Erreur (Å)
0 g	12,3827	0,00053	12,3772	0,00049
2 g	12,3814	0,00056	12,3587	0,00078
4 g	12,3541	0,00077	12,34845	0,00092
6 g	12,37555	0,00070	12,1729	0,00058

Tableau XI: Paramètre de maille et erreur de détermination des matériaux de différentes reprises en fer estimées. Les échantillons sont frittés sous O₂ à 1070°C, sauf le cas 0g, qui a nécessité une densification à 1150°C.

A titre de comparaison avec les matériaux de l'état de l'art non substitués, nos grenats substitués préparés selon l'hypothèse d'un enrichissement en fer de 2 g lors des étapes de préparation, atteignent des performances de pertes diélectriques et magnétiques remarquables, puisque le niveau atteint est de 4.10^{-4} pour la tangente de l'angle de pertes diélectriques. Dans le même temps, la largeur de raie de résonance ΔH est minimisée.

III.3 : Influence de l'oxydoréduction de CuO

La température de l'équilibre d'oxydoréduction entre CuO et Cu₂O semble être le point critique permettant la formation à basse température de la phase grenat Y₃Fe₅O₁₂ en présence d'oxyde de cuivre. La spécificité de l'utilisation de l'oxyde de cuivre provient de son comportement à haute température. Deux phénomènes sont à prendre en compte :

- La réduction partielle de l'oxyde de cuivre CuO → Cu₂O
- L'eutectique CuO – Cu₂O, rendu possible par la transformation précédente (Figure 52)

Le but est de faire coïncider les plages de températures sur lesquelles ces phénomènes se produisent, avec la température à laquelle des mécanismes de frittage du YIG sont activés.

Le suivi de ce point particulier du diagramme de phases Cu - O est réalisé par analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD).

La poudre observée pour ces analyses est de l'oxyde de cuivre Cu₂O du fournisseur Prolabo (VWR). Le cycle thermique considéré pour ces analyses est accéléré par rapport aux cycles conventionnels de préparation. Cela se traduit par une rampe en température de 1000°C.h⁻¹ pour la chauffe et le refroidissement, et un palier de 20 minutes au lieu de 2 heures. Précisons également que la température de palier est 1100°C afin d'être sur de pouvoir mettre en évidence le point eutectique CuO – Cu₂O.

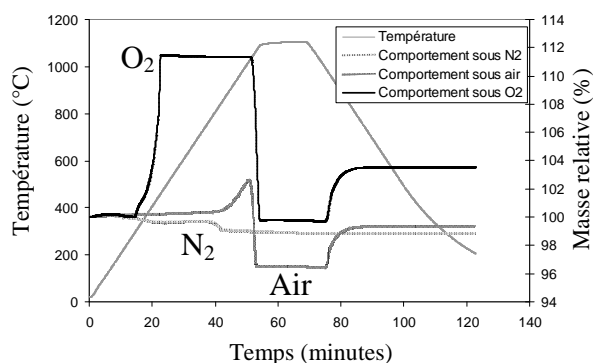


Figure 79: Analyses thermogravimétriques comparées de l'oxyde de cuivre Cu_2O sous différentes atmosphères au cours du cycle thermique.

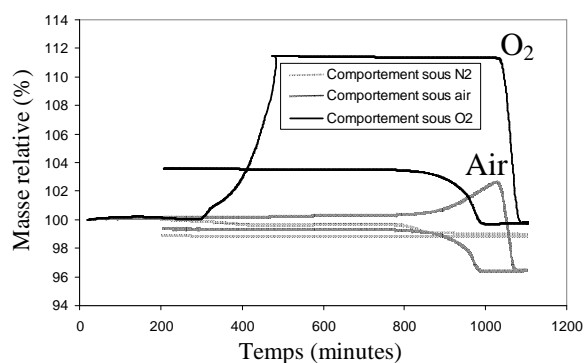


Figure 80: Analyses thermogravimétriques comparées de l'oxyde de cuivre Cu_2O sous différentes atmosphères. Evolution en fonction de la température.

On observe sur la Figure 79 et la Figure 80 que l'oxyde de cuivre a des comportements différents en fonction de l'atmosphère.

Sous oxygène, la prise de masse (12%) dès 300°C correspond à l'oxydation totale de Cu_2O en CuO , signifiant que sous ce type d'atmosphère, l'oxyde de cuivre n'existe que sous la forme CuO jusqu'à 1040°C, température pour laquelle se produit une chute brutale de la masse, la ramenant au niveau de la masse initiale. L'état du creuset à la fin de l'analyse montre qu'il y a eu apparition d'une phase liquide. Le palier de masse observé au moment du palier thermique peut être lié à la présence simultanée CuO , Cu_2O et Cu liquide. Une reprise de masse partielle de 4% est observée au cours du refroidissement. Celle-ci est entamée de façon très rapide mais progresse lentement. Le produit obtenu est une solution solide $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$

Le comportement sous azote est différent. Il est moins marqué. Seule une légère diminution de la masse ($\approx 1\%$) vers 800°C est observée. Elle peut être justifiée par la présence d'un résiduel de CuO dans la poudre initiale, celui-ci étant réduit en Cu_2O .

Le signal collecté avec un balayage d'air est un compromis entre les comportements décrits précédemment. Aucune variation de la masse n'est observée jusqu'à 900°C. A cette température, une augmentation progressive de la masse de 3%, étalée sur 100°C, est observée jusqu'à atteindre environ 1030°C. A cette température se produit une chute de la masse (réduction) comme ce qui est observé sous O_2 . La masse atteinte est voisine de 96% de la masse initiale. La variation de la masse de 6% est à comparer aux 12% mesurés sous oxygène. Tout le Cu_2O n'a pas été oxydé en CuO . Cependant, le fait d'atteindre une masse plus faible que sous atmosphère N_2 ou O_2 indique une perte gazeuse supplémentaire. Une proportion de cuivre est donc présente sous forme métallique Cu . Un gain de masse de 3% est observé lors du refroidissement. Cela confirme que, par rapport à ce qui est observé sous oxygène (reprise de masse de 4%), une partie de l'échantillon reste sous forme de cuivre métallique.

Un autre indicateur de l'apparition de la phase liquide est l'état des creusets lors de leur sortie de l'enceinte de l'appareil. La poudre d'oxyde initiale est agglomérée à la suite d'un traitement sous air et sous oxygène. La réduction sous azote a lieu trop tôt pour que les deux oxydes, nécessaires à l'eutectique, soit présents à la température de celui-ci.

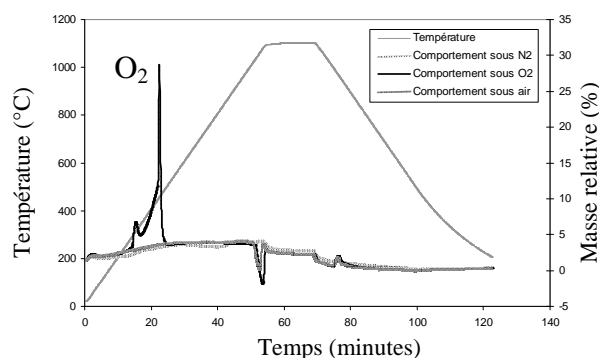


Figure 81: Analyses thermogravimétriques comparées de l'oxyde de cuivre sous différentes atmosphères.

Le suivi des analyses ATG en fonction de la température demeure relativement plat en dehors des pics exo et endothermiques liés aux changements d'état. Cela confirme la pureté de l'oxyde, mais aussi la cinétique rapide des changements d'état. Les rampes en température pratiquées lors des cycles thermiques de l'élaboration de nos grenats ne sont donc pas un facteur limitant à l'action spécifique du cuivre.

Complémentaires des analyses thermogravimétriques précédentes, ces analyses thermodifférentielles Figure 81 et Figure 82 montrent bien deux changements d'état du cuivre. L'oxydation à 300°C s'accompagne d'un dégagement d'énergie, visible également lors du refroidissement. La consommation de chaleur qui a lieu vers 1040-1030°C est plus importante (7°C) que ce qui est restitué au refroidissement (2°C), ce qui indique bien une transformation plus profonde lors de la chauffe.

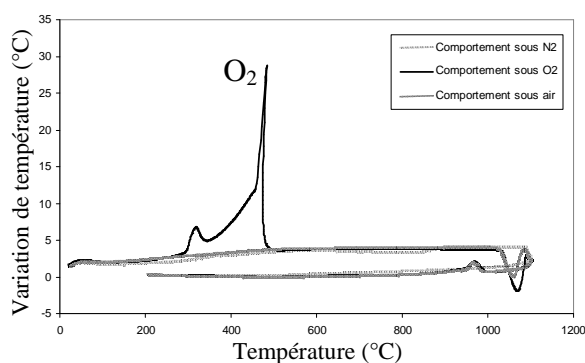


Figure 82: Analyses thermodifférentielles comparées de l'oxyde de cuivre sous différentes atmosphères. Evolution en fonction de la température

A la suite de ces analyses préliminaires, il semble possible de déplacer légèrement l'eutectique vers des températures plus basses en jouant sur l'atmosphère, un décalage d'une dizaine de degrés étant mis en évidence entre un balayage d'oxygène et un balayage d'air.

III.4 : Atmosphère de chamottage

Un point délicat du procédé établi pour nos matériaux est la nécessité d'une double calcination, afin de s'assurer de la pureté de la phase grenat. Nous en profitons ici pour vérifier l'influence de l'atmosphère sur la synthèse thermique du grenat d'yttrium-fer substitué par le cuivre, sachant par avance que $Y_3Fe_5O_{12}$ se forme à plus basse température sous N_2 que sous O_2 à partir du mélange d'oxydes Fe_2O_3 et Y_2O_3 . [Lev64].

L'objectif de cette étude de l'influence de l'atmosphère est de déplacer l'équilibre d'oxydoréduction $CuO - Cu_2O$ pour avoir un contrôle sur l'eutectique et l'apparition de la phase liquide. Nous cherchons donc à faire coïncider au mieux le phénomène d'oxydoréduction de l'oxyde de cuivre, l'eutectique, et la densification du grenat.

Dans un premier temps, les matériaux référencés 1915, 1916, 1917 et 1918 sont comparés. Ce sont des formulations de matériaux contenant $x=0,05$ et $x=0,10$ atome de cuivre par motif substitués soit en site yttrium, soit en site fer. Les formules visées sont décrites ci-dessous :

- $Y_{2,933}Cu_{0,10}Fe_5O_{12}$ (1915)
- $Y_3Cu_{0,10}Fe_{4,933}O_{12}$ (1916)
- $Y_{2,933}Cu_{0,05}Fe_5O_{12}$ (1917)
- $Y_3Cu_{0,05}Fe_{4,933}O_{12}$ (1918)

Le témoin de l'efficacité du traitement thermique pris en compte est l'aimantation à saturation à température ambiante. Les oxydes initiaux, ainsi que la phase parasite mise en évidence (orthoferrite d'yttrium -- $YFeO_3$) étant non magnétiques, l'aimantation mesurée est due à la seule phase grenat.

Les conditions de chamottage utilisées lors de cette comparaison sont similaires avec le procédé établi, à savoir un cycle thermique jusqu'à $1000^\circ C$, maintenus pendant 2 heures, et des rampes de montée et descente en température de $200^\circ C.h^{-1}$.

Référence matériau	Chamottage $1000^\circ C$ sous air	Chamottage $1000^\circ C$ sous azote
1915	17,40	22,33
1916	16,73	22,26
1917	16,92	22,83
1918	17,67	23,72

Tableau XII: Aimantations à saturation (emu/g) comparées de matériaux chamottés à $1000^\circ C$ sous air et sous azote

Il apparaît dès la sortie des poudres du four une différence notable. En effet, à l'issue d'un chamottage sous air, la poudre, initialement rouge (Fe_2O_3), est devenue brune ; tandis que la teinte verte, caractéristique du grenat d'yttrium-fer est beaucoup plus prononcée à la suite d'un cycle pratiqué sous azote. Cela est illustré par les mesures d'aimantation à saturation à température ambiante ci-contre.

On constate sur le Tableau XII un meilleur rendement de la formation de la phase grenat sous azote, avec des aimantations comprises entre 22 et 24 emu/g, comparées aux valeurs voisines de 16-17emu/g atteintes sous air.

A titre de récapitulatif sont représentées sur le graphe Figure 83 les aimantations à saturation, d'un même matériau traité dans différentes conditions. Une aimantation à saturation de 29 emu/g correspond à la phase pure $Y_3Fe_5O_{12}$ révélée par diffraction X.

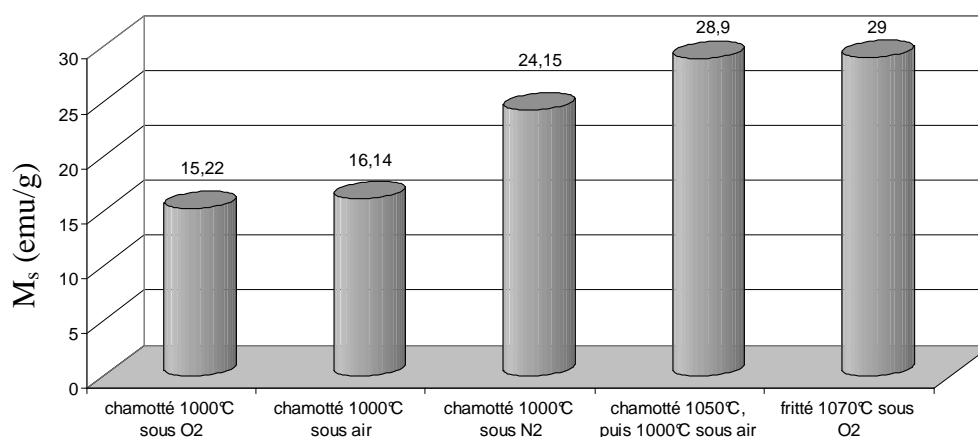


Figure 83: Comparaison des aimantations à saturation d'une formulation $x = 0,10$ (substitution du cuivre considérée en sites dodécaédriques – référence matériau 1915) traitée de différentes façons.

Ce comparatif met en évidence un gain en efficacité lorsque l'on pratique la synthèse du grenat sous azote par rapport à d'autres environnements gazeux contenant de l'oxygène. Néanmoins, la formation de la phase magnétique grenat n'est toujours pas complète, même dans ces conditions, et la pratique d'une double calcination demeure incontournable pour l'obtention de la phase pure avant frittage.

Une deuxième campagne de chamottages pratiqués à la fois sous air et sous azote est réalisée sur des compositions substitués cuivre et bismuth dont les formulations ciblées et référencées respectivement 1920, 1921, 1922 et 1923 sont indiquées ci-dessous :

- $Y_{2,5}Fe_5Bi_{0,5}O_{12}$ (1920)
- $Y_{2,867}Fe_5Bi_{0,1}Cu_{0,05}O_{12}$ (1921)
- $Y_{2,667}Fe_5Bi_{0,3}Cu_{0,05}O_{12}$ (1922)
- $Y_{2,567}Fe_5Bi_{0,4}Cu_{0,05}O_{12}$ (1923)

Des essais préalables sur des matériaux de ce type avaient indiqué des températures de traitement (sous air) moins élevées, dues à la présence du bismuth. Les traitements étaient alors réalisés à 900°C. Une comparaison de l'efficacité du chamottage à des températures plus basses est donc réalisée sur ces compositions.

Référence matériau	Chamottage 900°C sous air	Chamottage 900°C sous azote	2 chamottages 900°C sous air	2 chamottage 900°C sous azote
1920	16,66	16,22	24,13	23,65
1921	11,49	18,13	22,98	25,31
1922	16,97	17,71	25,11	24,79
1923	21,24	21,29	25,23	25,14

Tableau XIII: Comparaison des atmosphères N₂ et air lors de la formation de la phase grenat à 900°C. Aimantation à saturation des poudres (emu/g)

L'aimantation attendue pour ce type de matériaux substitués Bi est inférieure à celle du YIG traditionnel. En effet, si on considère une maille de grenat, il y a autant de porteurs de moment magnétique quelle que soit la quantité de bismuth substituée à l'yttrium. Seuls changent le paramètre de maille et sa masse, entraînant une dilution du moment magnétique par unité de volume et de masse. Si on considère que l'aimantation à saturation du YIG substitué avec 0,05 atome de cuivre par molécule est 29 emu/g, alors celle attendue pour le matériau 1920 serait 26,7 emu/g, et celle du matériau 1923 : 27,3 emu/g. On remarque que la composition 1923, contenant du cuivre, est mieux formée que le matériau 1920 n'en contenant pas, avec respectivement 92 et 90% de l'aimantation à saturation que l'on peut attendre.

Il apparaît sur le Tableau XIII que les compositions 1920, 1922 et 1923 ont un comportement similaire sous les deux atmosphères au cours du premier chamottage. Seule la composition 1921, la moins substituée en élément Cu et Bi, favorisant la synthèse à des températures réduites, se démarque. La différence observée sur l'aimantation à saturation est de 4,8 emu/g, soit un défaut de 30% sur la poudre traitée sous air par rapport à celle traitée sous azote. Cette différence est néanmoins rattrapée par un second chamottage, et il ne subsiste qu'un écart de 2,3 emu/g, soit 9% sur l'aimantation. Ce tableau confirme la nécessité de la double calcination, que ce soit sous air ou sous azote.

Au niveau de la transformation du mélange d'oxydes en grenat d'yttrium-fer, le traitement sous atmosphère azotée est favorable à l'efficacité. D'autre part, un environnement riche en

azote semble autoriser l'emploi de températures plus faibles pour des compositions faiblement substituées comme la composition 1921.

III.5 : Influence de l'atmosphère de frittage

III.5.1 : Conséquences sur l'aimantation à saturation

Le Tableau XIV permet de s'assurer que l'atmosphère de chamottage n'influe pas sur l'aimantation finale du ferrite formé après frittage. Les compositions comparées ne sont substituées qu'au cuivre, avec des paramètres $x = 0,10$ pour les références 1915 et 1916 et $x = 0,05$ pour le matériau 1918. La dispersion de l'aimantation sur le matériau fritté reste inférieure à 1 emu/g.

Référence matériau	chamottage sous air puis frittage 1070°C sous oxygène	chamottage sous azote puis frittage 1070°C sous oxygène
1915	27,26	27,11
1916	26,61	27,05
1917	27,38	27,37

Tableau XIV: Aimantation à saturation de matériaux frittés à 1070°C sous oxygène, et chamottés sous air et sous azote

La pureté du ferrite fritté ne dépend que peu des conditions de chamottage.

III.5.2 : Conséquences sur la densification

Le suivi du processus de densification est réalisé par analyse thermomécanique.

Les premières vérifications de l'effet de l'atmosphère sur la densification sont effectuées sur la référence de matériau 1671, dont la substitution en cuivre est $x = 0,28$. Dans le cadre de cette campagne, seules des atmosphères prédéterminées sont comparées. Dans un second temps, un montage est réalisé permettant le mélange gazeux azote/oxygène dans des proportions désirées. Les comparaisons sont alors effectuées sur un matériau de composition optimisée ($x = 0,05$).

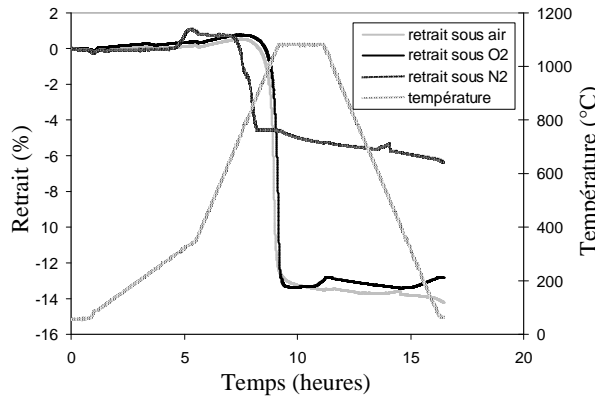


Figure 84: Analyses thermomécaniques au cours de la densification, d'un matériau $x=0,28$ (référence 1671) sous différentes atmosphères.

La Figure 84 montre que l'emploi d'une atmosphère azote conduit à un retrait, donc une densification, moindre de ce qui peut être obtenu sous air ou sous oxygène.

Les Figure 85 et Figure 86 permettent d'affiner la comparaison entre les deux types d'environnement. On montre en effet que la réduction du volume de l'échantillon survient plus tôt lorsque l'on travaille sous air, par rapport au travail sous oxygène habituel. L'étude de la cinétique du retrait en fonction de la température représentée Figure 86 met en évidence que la densification a lieu dès 1040°C lors du traitement sous air, tandis qu'il se produit vers 1080°C pour un travail sous oxygène.

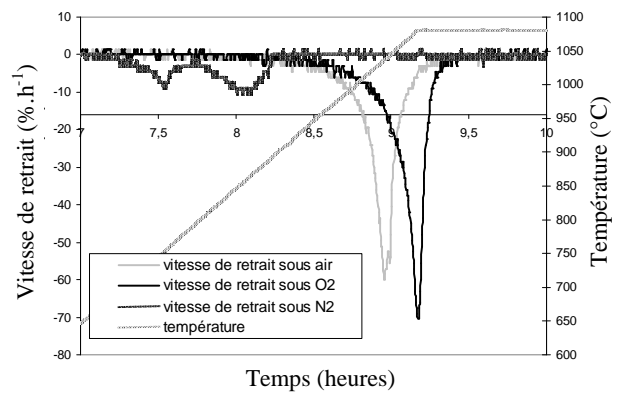


Figure 85: Vitesses de retrait au cours du frittage du matériau 1671 sous différentes atmosphères.

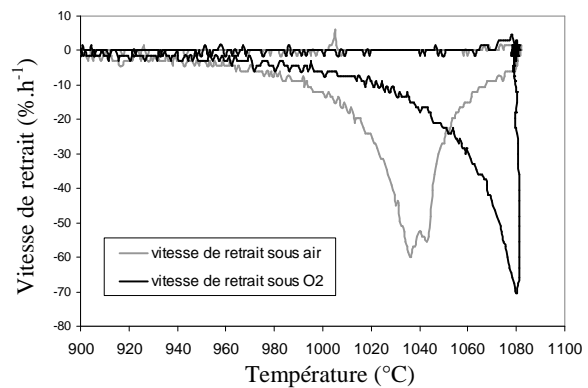


Figure 86: Comparaison des vitesses de retrait sous air et sous oxygène du matériau 1671

La Figure 87 montre des conditions de gazeuses intermédiaires entre l'air, au sein duquel la proportion d'oxygène est approximativement 21%, et un balayage d'oxygène (pour lequel on peut supposer que la teneur en O_2 est supérieure à 95%). La régulation du mélange gazeux oxygène / azote est réalisée par la biais d'une sonde à oxygène à l'entrée de laquelle sont reliées deux vannes-pointeau commandant les arrivées N_2 et O_2 . Le débit du mélange est commandé par une troisième vanne, toujours située en amont de la sonde. Ce débit est contrôlé pour que le flux gazeux auquel est soumis l'échantillon soit constant, quel que soit l'atmosphère.

Il apparaît peu de différence entre l'atmosphère riche en oxygène (80% O_2) et celle dont les pressions partielles N_2 et O_2 sont égales. Par contre, on observe un net décalage avec la composition semblable à l'air, pour laquelle le retrait a lieu en deux étapes, au cours de la montée et de la descente en température. Cela confirme l'hypothèse que la température de l'eutectique $CuO-Cu_2O$ est dépassée sous cette pression partielle d'oxygène.

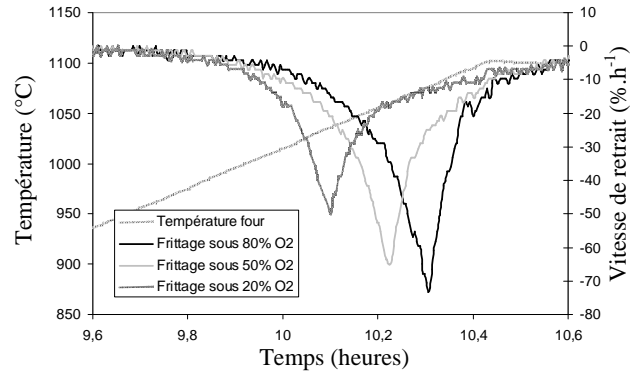
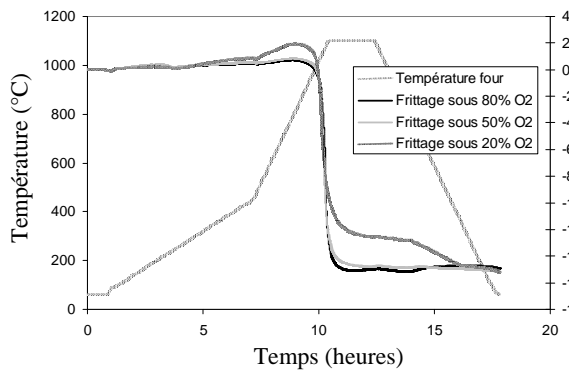
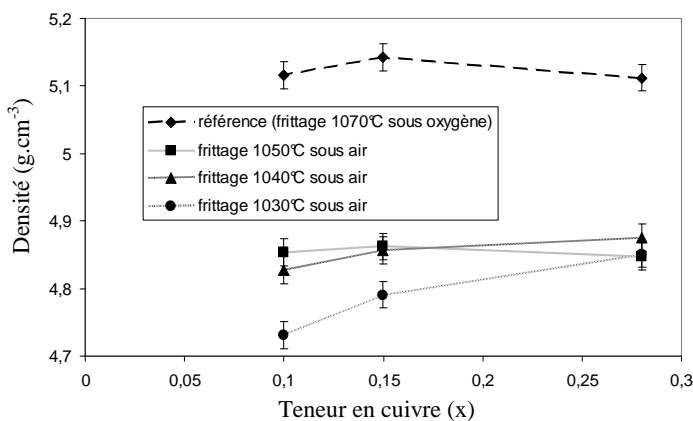


Figure 87: Analyses thermomécaniques au cours de la densification d'un matériau cycle de frittage en fonction de la teneur en $x=0,05$ (référence 1747) sous différentes oxygène de l'atmosphère.

La Figure 88 permet de préciser la comparaison entre les différentes atmosphères. En effet, on y met en évidence le décalage temporel (et en température) des retraits, mais on y visualise également la différence d'efficacité, qui peut être considérée comme l'aire du pic de retrait. Le comportement sous 20% O₂ se démarque par une densification à vitesse plus élevée aux basses températures (jusqu'à 1045°C) et un maximum de vitesse vers 1035°C. On observe également dans ces trois conditions que les pics de densification sont toujours présents, avec l'élargissement dissymétrique du pic principal, à 1035, 1070 ou 1077°C.

Ces expériences montrent donc un effet de l'atmosphère sur les conditions de température du cycle de frittage. L'effet escompté de l'appauvrissement en oxygène de l'environnement se produit et se traduit par un abaissement de 40°C de la température de densification. Néanmoins, les mesures de densité sur les échantillons frittés sous air dans des conditions standard, c'est à dire après pressage isostatique, indiquent que l'efficacité du frittage sous air est moins bonne que sous oxygène. Les densités relevées sont alors celles indiquées sur la Figure 89.



Le comparatif des densités effectué sur la Figure 89 montre que, si les matériaux sont poreux à l'issue d'un frittage à 1050°C sous oxygène, un certain degré de densification est atteint sous air dès 1030°C. Néanmoins, dans ces conditions d'atmosphère, la densification est limitée et semble être maximale à 1050°C, où elle n'est que de 4,85, alors qu'elle est supérieure à 5,10 sous oxygène à 1070°C.

Figure 89: Densités des échantillons frittés sous air et sous oxygène pour différentes teneurs en cuivre (références de matériaux 1670, 1700 et 1748).

III.6 : Conclusion

De ces différents essais sous des atmosphères variées, on peut retenir quelques règles qui les distinguent les uns des autres.

L'efficacité du chamottage est améliorée dans le cas des matériaux substitués Cu (chamottage à 1000°C). Ceci n'a pu être mis en évidence sur les matériaux contenant également du bismuth et traités à 900°C.

Sous N₂, le frittage démarre plus tôt que dans les autres cas (vers 900°C), mais il est stoppé rapidement, avant 1000°C. Cette tendance est confirmée par les vitesses de retrait : celui-ci a lieu de plus en plus tard à mesure que la concentration en oxygène dans l'atmosphère est augmentée. A l'inverse, l'efficacité du frittage est améliorée par l'apport d'oxygène, comme le révèlent les densités des échantillons.

Ces expériences laissent supposer que le frittage est initié par la présence de la phase liquide issue de CuO – Cu₂O à 1070°C. Sous azote, l'équilibre d'oxydoréduction entre CuO et Cu₂O est atteint trop tôt pour alimenter la formation de la phase liquide et permettre la densification. Sous air, la température plus élevée de cet équilibre d'oxydoréduction permet de bénéficier en partie de la phase liquide de l'eutectique. La meilleure densification est obtenue sous oxygène, lorsque les plages de températures de l'oxydoréduction et des mécanismes de frittage du YIG sont compatibles.

Chapitre IV :

GENERALISATION DE LA SUBSTITUTION

PAR LE CUIVRE DANS LES GRENATS

FERRIMAGNETIQUES

Nous avons pu mettre en évidence la densification dès 1070°C du grenat d'yttrium-fer $Y_3Fe_5O_{12}$, suite à l'introduction d'ions cuivre dans la formulation. Ce caractère semble indépendant de la quantité de cuivre, contrairement aux performances électromagnétiques, qui s'améliorent lorsque la quantité de cuivre diminue. Cette température de frittage abaissée rend envisageable l'utilisation de procédés nouveaux pour la production, ainsi qu'une compatibilité avec d'autres matériaux céramiques ou métalliques dans le but d'aller plus loin dans l'intégration de composants. Néanmoins, le grenat d'yttrium n'est pas seulement utilisé pur, non substitué. On lui associe souvent des ions particuliers pour ajuster les propriétés en fonction des besoins. Les modulations de propriétés sont principalement de deux sortes :

- modification de l'aimantation à saturation. Cela permet de repousser les pertes sous champ magnétique statique faible vers des fréquences plus basses (cf. I.6.5.2 :). Cela a pour conséquence la possibilité d'ajustement de la fréquence limite d'utilisation en fonction de l'application visée ;
- amélioration de la tenue en puissance. Cette caractéristique est obtenue par l'introduction d'ions relaxants dans la structure, comme les ions terre rare ou le cobalt.

Les possibilités de substitutions ont été beaucoup étudiées dans les YIG, mais elles ont toutes été effectuées à de hautes températures de synthèse. Le Tableau XV [Pas98] présente un certain nombre d'ions utilisés dans le YIG, avec leur valence et le type de site qu'ils occupent dans le cristal. Nous confrontons ici ce qui est connu des matériaux « classiques » avec le comportement de nos matériaux substitués au cuivre et combinés à l'action de ces ions. Nous discutons ainsi le gain de l'introduction de l'aluminium, du gadolinium, du dysprosium, dans une base $Y_{2,813}Cu_{0,28}Fe_5O_{12}$. Nous illustrons également les limites des substitutions à basse température et la possibilité d'obtenir des matériaux à température de frittage encore abaissée.

Ion	Valence	Sites		
		Sites dodécaédriques	Sites octaédriques	Sites tétraédriques
Al	3+		++	<u>++</u>
Ca	2+	++		
Co	2+	+	++	+
Cr	3+		+	
Ga	3+		++	<u>++</u>
Ge	3+		+	<u>±</u>
Hf	4+		++	
In	3+		+	
Mg	2+		+	
Mn	2+	+	++	
Sb	5+		+	
Sc	3+		+	
Si	4+			++
Sn	4+		<u>±</u>	+
Sr	2+	+		
Ru	4+		+	
Ti	4+		<u>±</u>	+
V	5+			+
Zr	4+		++	
Cu	2+	+ [Gel60]		

Tableau XV: Sites préférentiels pour les ions pouvant se substituer à Fe ou Ln dans les grenats de formule $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [Boc73]

+ indique une substitution partielle,

++ indique une substitution totale,

± ou ++ marque la préférence pour ce site lorsque la substitution peut avoir lieu dans plusieurs sites.

IV.1 : Substitution du fer par l'aluminium

IV.1.1 : Intérêt de cette famille de grenats

L'aluminium est connu dans les grenats pour son effet sur l'aimantation. En diminuant cette grandeur, cela permet de mettre au point des matériaux fonctionnant à des fréquences abaissées par rapport aux fréquences usuelles pour le YIG (en raison de la limite $f_1 = \gamma M_s$, exposée dans le chapitre I) Ainsi, cela permet d'offrir un large éventail de matériaux pour couvrir les besoins des applications micro-ondes. Les compositions considérées traditionnellement sont de la forme $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-5y}\text{Al}_{5y}\text{O}_{12}$.

L'ion Al^{3+} occupe de façon préférentielle les sites tétraédriques de la maille grenat, bien qu'une fraction puisse également occuper les sites octaédriques. Il en découle que la substitution par cet ion conduit à une diminution de l'aimantation, conformément à la description magnétique faite de la structure grenat Figure 6. Les matériaux de l'état de l'art s'étalent sur une plage d'aimantation allant de 1800 Gauss pour le YIG pur, à 240 Gauss pour les matériaux les plus substitués ($y = 0,27$). Les fréquences de fonctionnement des dispositifs utilisant ces grenats peuvent donc être abaissées jusqu'à moins de 2GHz, voire quelques centaines de MHz pour les dispositifs fonctionnant hors de la résonance.

L'intérêt de l'ion aluminium est double. Il permet également de conserver d'excellentes propriétés magnétiques pour de faibles puissances d'utilisation. En effet, il est observé que la largeur de raie de gyrorésonance ΔH est peu affectée par la teneur en aluminium (Figure 90). En effet, les ions magnétiques au sein de la structure étant uniquement Fe^{3+} , les largeurs de raie effective et d'onde de spin demeurent très faibles pour ces matériaux. Avec des performances typiques de $22 \text{ Oe} < \Delta H < 40 \text{ Oe}$; $\Delta H_{\text{eff}} \approx 4 \text{ Oe}$, ces matériaux sont qualifiés de grenats à largeur de raie étroite. Toutefois, leur tenue en puissance est limitée, avec un ΔH_k voisin de 2 Oe.

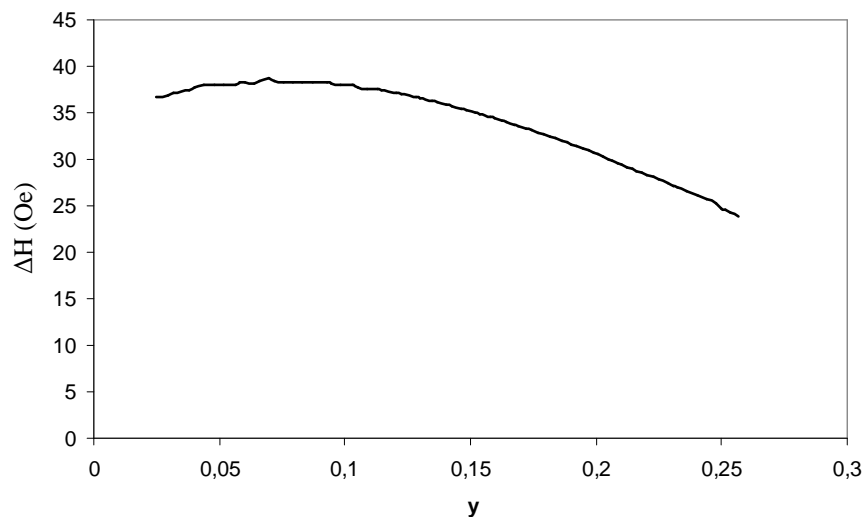


Figure 90: Largeur de raie mesurée à 9,3 GHz et à température ambiante de grenats de composition $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ [Nic80]

IV.1.2 : Conditions de synthèse

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la base d'une composition substituée au cuivre de façon électroneutre, avec $x = 0,28$. Trois lots de matière ont été produits. Ainsi, les traitements et mesures ont été effectués pour des teneurs en aluminium de 0,1 ; 0,2 et 0,3 atome par motif élémentaire. Les formulations réalisées sont donc les suivantes :

- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_5\text{Cu}_{0,28}\text{O}_{12}$
- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_{4,9}\text{Al}_{0,1}\text{Cu}_{0,28}\text{O}_{12}$
- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_{4,8}\text{Al}_{0,2}\text{Cu}_{0,28}\text{O}_{12}$
- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{Cu}_{0,28}\text{O}_{12}$

Les matières premières utilisées pour ces lots sont celles utilisées jusqu'à présent pour les oxydes de fer, d'yttrium et de cuivre, et de l'alumine BaikaloX. La granulométrie de cette alumine est comparable à celle des autres oxydes.

Le process d'élaboration de la poudre de grenat est strictement le même que celui suivi pour les matériaux type YIG- Cu_x , c'est à dire double calcination sous air à 1050°C puis 1000°C . La pureté de la phase est vérifiée par diffraction X. La mise en forme est toujours effectuée par pressage isostatique. Il est intéressant de remarquer que la meilleure densification est obtenue pour la même température de 1070°C (Figure 91) que les matériaux substitués uniquement au cuivre. Cela semble indiquer qu'il n'y a pas d'interaction entre Al^{3+}

et Cu^{2+} , et que ces ions ne se font pas mutuellement concurrence pour s'insérer dans la structure. Cela va dans le sens que, l'ion Al^{3+} occupant les sites tétraédriques (et dans un moindre mesure les sites octaédriques), les ions cuivre se substituent en sites dodécaédriques. Plus spécifiquement à l'étape de densification, cela indique aussi que l'ion Al^{3+} ne perturbe pas l'eutectique du cuivre.

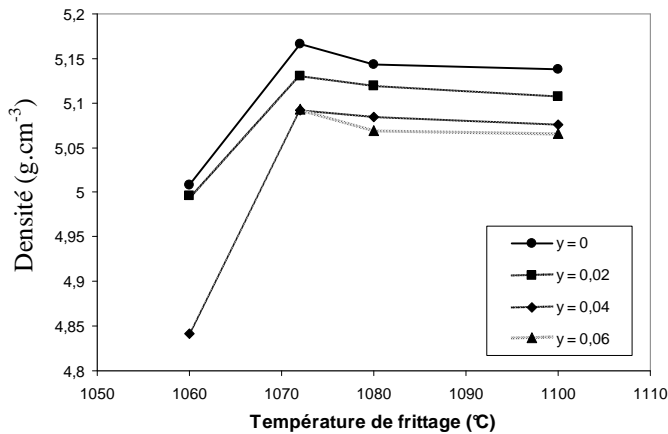


Figure 91: Densité des différentes formulations Al-Cu-YIG en fonction de la température de frittage (frittage sous O_2)

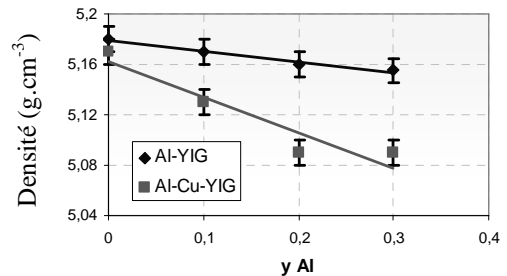


Figure 92: Densités comparées des grenats substitués Al traditionnels et substitués Cu et Al (frittés à 1070°C)

Les densités des YIG substitués Al sont calculées à partir des masses moléculaires, et d'une loi de Vegard entre le YIG et le YAG, approximant le paramètre de maille.

Sur la Figure 92, on observe un décalage croissant avec la teneur en aluminium des densités des matériaux contenant du cuivre par rapport aux formulations n'en contenant pas. Cela indique que, si la densification est bonne, elle se dégrade néanmoins à mesure que la substitution augmente. Cette observation est confirmée par l'évolution de l'aimantation à saturation à température ambiante représentée Figure 93. Par rapport aux matériaux substitués classiques, l'aimantation des échantillons substitués cuivre / aluminium suit une diminution quasi semblable sur la plage $0 < y < 0,06$ étudiée.

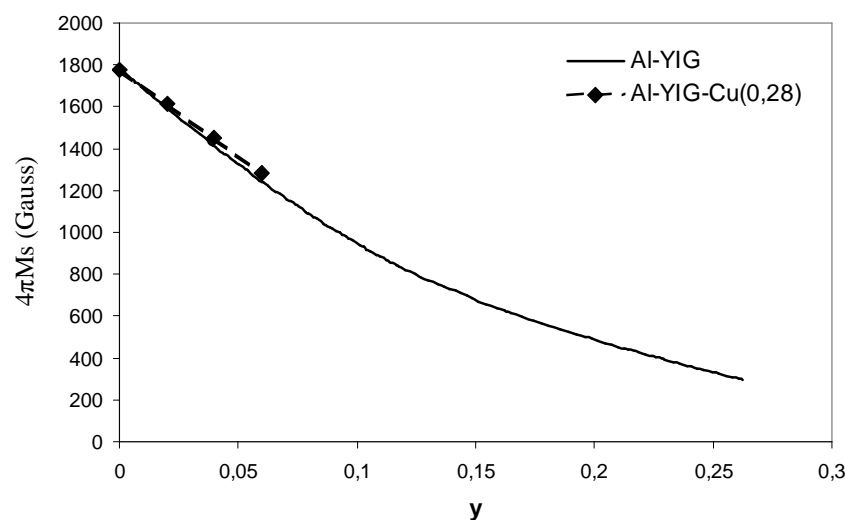


Figure 93: Aimantation à saturation à température ambiante de grenats de composition $\text{Y}_3\text{Fe}_{5.5y}\text{Al}_{5y}\text{O}_{12}$ [Nic80]

La courbe d'aimantation des Al-YIG est issue de la littérature. Il n'est pas précisé si ces aimantations sont définies en prenant en compte la densité théorique ou la densité mesurée des matériaux. La comparaison avec nos valeurs expérimentales est donc difficile. On retient un comportement similaire des deux familles de matériaux.

D'autre part, il apparaît que, comme pour les grenats substitués uniquement par de l'aluminium, la largeur de raie de résonance des matériaux ayant une base YIG-Cu soit peu sensible à cette substitution par l'ion Al^{3+} comme l'indique la Figure 94.

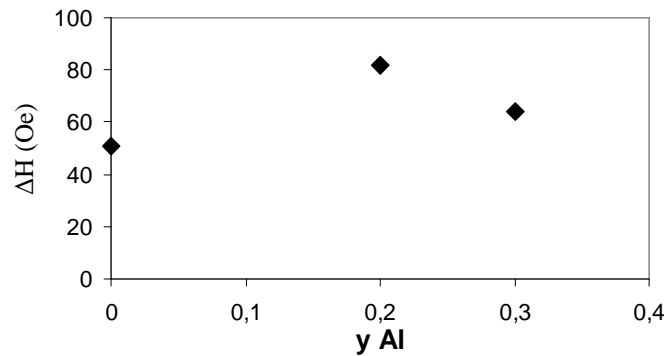


Figure 94: Largeurs de raie de résonance (ΔH) de matériaux substitués Cu ($x = 0,28$) et Al, frittés à $1070^{\circ}C$

Une évaluation complémentaire de la largeur de raie de résonance effective située ΔH_{eff} entre 20 et 80 Oe pour $y_{Al} = 0,2$. La part de la porosité dans la largeur de raie est estimée à 25 Oe. ΔH_{eff} est donc limité à 55 Oe.

Enfin, les propriétés diélectriques des échantillons synthétisés permettent de conclure que ces matériaux substitués à la fois cuivre et aluminium ne voient pas leurs caractéristiques dégradées à cause de l'aluminium, comme le montre le Tableau XVI.

y_{Al}	ϵ'	$\tan\delta_{\epsilon}$
0	15,1	$3,8 \cdot 10^{-3}$
0,1	15,0	$4,3 \cdot 10^{-3}$
0,2	14,8	$4,0 \cdot 10^{-3}$
0,3	14,7	$4,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau XVI: Caractéristiques diélectriques mesurées à 10 GHz des matériaux substitués cuivre ($x = 0,28$) et aluminium, frittés à $1070^{\circ}C$

Ainsi, il apparaît que les substitutions par le cuivre et par l'aluminium sont compatibles, permettant ainsi de densifier des matériaux à faible aimantation à basse température. Toutefois, les échantillons synthétisés contiennent une quantité de cuivre élevée, et il reste à montrer qu'avec une quantité de cuivre optimisée ($x = 0,05$), ces compositions bénéficient toujours de l'abaissement de température de frittage. Si tel est le cas, les propriétés hyperfréquences pourraient être semblables à celles des YIG substitués Al traditionnels.

IV.2 : Substitution de l'yttrium par le gadolinium

IV.2.1 : Intérêt de cette famille de matériaux

Ces matériaux sont utilisés lorsque le besoin de stabilité en température devient un facteur déterminant pour les applications, et pour son action sur ΔH_k . En effet, les grenats substitués au gadolinium montrent une variation de leur aimantation à saturation en fonction de la température réduite par rapport au grenat d'yttrium-fer, comme le décrit le graphe Figure 95, reprenant cette caractéristique pour différents matériaux. Les matériaux, notés Y11, 12, 13, 14 et 15 sur les Figure 95 et Figure 96, sont substitués respectivement à des taux de 0,3 ; 0,6 ; 0,9 ; 1,2 et 1,5 atome / molécule.

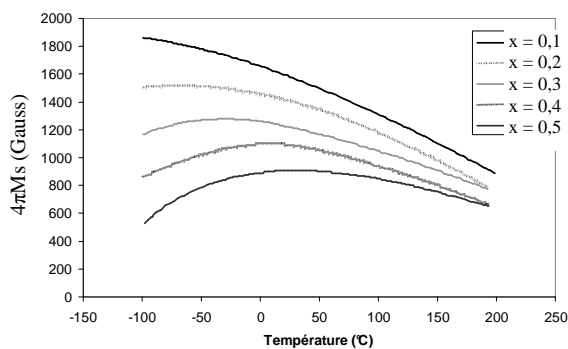


Figure 95: Aimantation à saturation en fonction de la température de grenats de composition $Y_{3-3x}Gd_{3x}Fe_5O_{12}$ pour $0,1 < x < 0,5$ [Nic80]

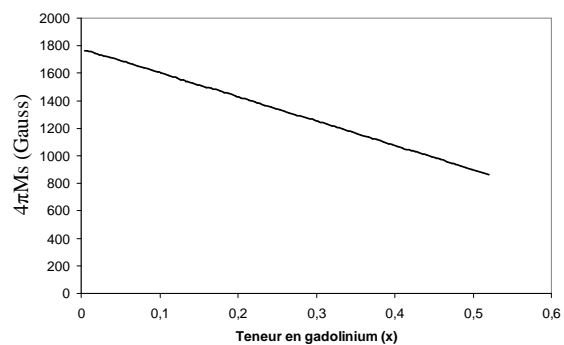


Figure 96: Aimantation à saturation à température ambiante de grenats de composition $Y_{3-3x}Gd_{3x}Fe_5O_{12}$ [Nic80]

L'ion Gd^{3+} s'insère dans la structure grenat dans les sites occupés par l'yttrium. Cet ion magnétique permet d'abaisser l'aimantation, mais sans influence sur la température de Curie ; d'où une stabilisation de M_s vis à vis de la température.

Les propriétés de l'ion Gd^{3+} découlent de l'interaction existant avec le sous-réseau c (dodécaédrique) occupé par les terres rares ou l'yttrium. Dans un premier temps, remarquons que l'ion Gd^{3+} a une configuration électronique $4f^7$ sphérique. D'autre part, on remarque également que les températures de Curie des grenats de terre rare sont toutes très proches, avec des écarts allant jusqu'à 20 K. Cela signifie que les ions terre rare ne participent que très peu aux interactions, desquelles la température de Curie est représentative. D'autre part, la température de Curie dépend du nombre d'interactions magnétiques mais, si ces interactions sont faibles, l'augmentation du nombre de celles-ci n'aura qu'un faible impact sur la T_C . C'est le cas des terres rares : le champ interne créé par l'interaction de superéchange entre les sous-réseaux d'ions Fe^{3+} polarise magnétiquement des ions terre rare paramagnétiques.

L'interaction entre les sites dodécaédriques des terres rares et les sites tétraédriques du fer est censée être plus forte qu'avec les ions des sites octaédriques. Cette interaction implique toutefois que le superéchange n'agisse que sur les spins, et de manière antiferromagnétique.

La courbe d'aimantation du GdIG montre un point de compensation à 286 K. Ceci est le résultat de l'évolution, en fonction de la température, de l'interaction magnétique entre les sous-réseaux Gd^{3+} et Fe^{3+} .

D'une manière plus générale, l'addition d'ions terre rare peut mener à des changements significatifs de l'aimantation. Pour les ions Gd^{3+} et la moitié droite de la série, il y a une

interaction d'échange antiferromagnétique entre le sous-réseau tétraédrique et les ions terre rare. Les moments magnétiques des ions terre rare sont orientés de façon antiparallèle au moment moyen des ions ferriques. Dans certaines conditions, cela peut mener à un équilibre et une aimantation nette nulle. La température associée à cet équilibre est appelée point de compensation.

D'autre part, cette famille de substitutions conduit à un élargissement des largeurs de raie de résonance. La substitution par le gadolinium est utilisée dans ce but car ; comme le montre la Figure 97 ces matériaux permettent d'obtenir des tenues en puissance améliorées, sans pour autant que les pertes magnétiques soient très dégradées. En conséquence, ces matériaux sont utilisés essentiellement pour la gamme de substitution entre 0,3 et 0,4 atome / molécule.

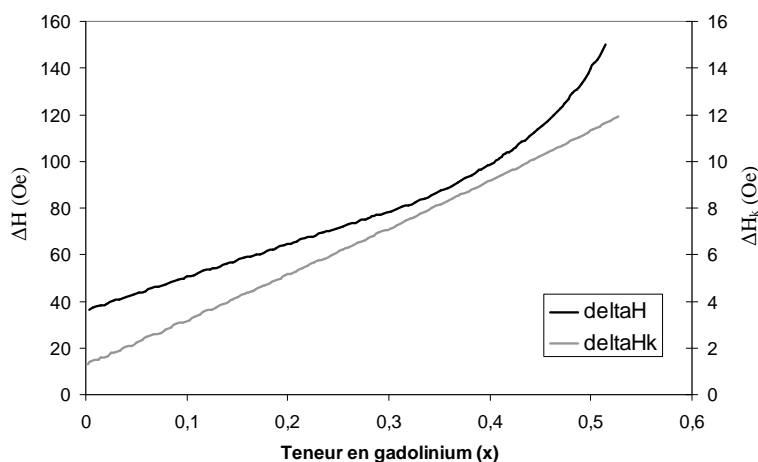


Figure 97: Largeur de raie ΔH et largeur de raie d'onde de spin ΔH_k mesurées à 10 GHz à température ambiante de grenats de composition $Y_{3-3x}Gd_{3x}Fe_5O_{12}$ [Nic80]

L'ion gadolinium est la seule terre rare magnétique utilisable de la sorte ; les autres ions causant de fortes augmentations des largeurs de raies lié au couplage spin-orbite de ceux-ci.

IV.2.2 : Conditions de synthèse

Tout comme pour les substitutions par l'aluminium, la formulation cuivrée $x = 0,28$ électroneutre sert de base aux matériaux considérés ici. Trois taux de substitution en gadolinium sont produits, respectivement 0,3 ; 0,6 et 0,9 atome / formule, correspondant aux formulations suivantes :

- $Y_{2,513}Gd_{0,3}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$
- $Y_{2,213}Gd_{0,6}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$
- $Y_{1,913}Gd_{0,9}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$

qui sont comparées à une référence $Y_{2,813}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$.

Les matières premières utilisées sont les oxydes de fer, d'yttrium et de cuivre utilisés pour les autres compositions. L'oxyde de gadolinium utilisé pour ces matériaux est une référence Rhone Poulenc.

L'élaboration des poudres substituées cuivre et gadolinium est la même que pour les matériaux substitués cuivre et cuivre / aluminium. La double calcination 1050 / 1000°C aboutit à un matériau grenat monophasé (dans la limite de détection de la diffraction X). Le compactage est toujours effectué dans un fluide, de manière isostatique.

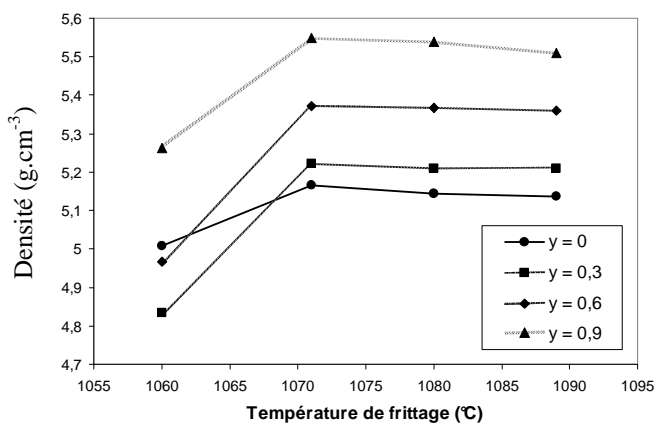


Figure 98: Densité des différentes formulations Gd-Cu-YIG en fonction de la température de frittage

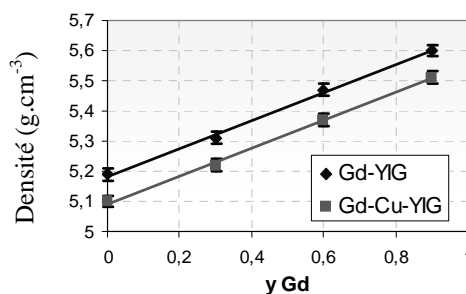


Figure 99: Densités comparées des grenats substitués Gd traditionnels et cuivrés (frittés à 1070°C)

Les densités des YIG substitués Gd sont calculées à partir des masses moléculaires, et d'une loi de Vegard entre le YIG et le GdIG, approximant le paramètre de maille, comme le montre la Figure 100.

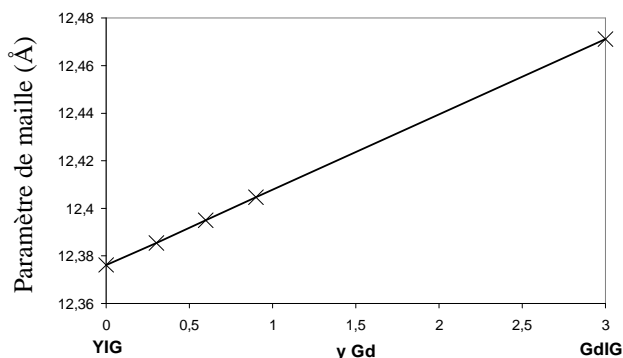


Figure 100: Loi de Vegard servant à déterminer le paramètre de maille des compositions substituées Gd

Les densités obtenues sont maximales à 1070°C, tout comme pour les matériaux sans gadolinium (Figure 101). On observe également un décalage constant entre la densité des matériaux traditionnels et contenant du cuivre, contrairement au comportement des matériaux Al qui divergent.

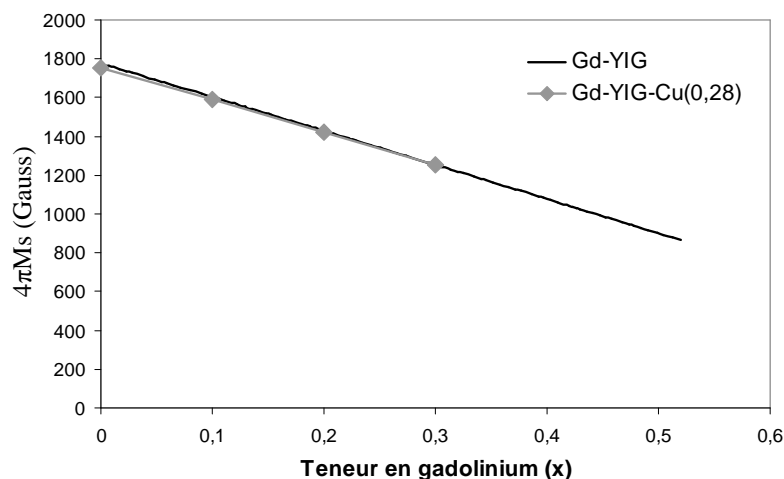


Figure 101: Aimantation à saturation à température ambiante de grenats de composition $Y_{3-3x}Gd_{3x}Fe_5O_{12}$ et $Y_{2,813-3x}Gd_{3x}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$ [Nic80]

Sur les mesures effectuées à température ambiante, il apparaît un bon accord du comportement des matériaux cuivrés avec les matériaux de l'état de l'art. Si cela reste à vérifier sur une plage de température plus large (notamment s'il y a un décalage du point de compensation), il semble que l'ion cuivre ne perturbe pas la substitution de l'état de l'art.

Outre la densité et l'aimantation de ces matériaux, nous avons également mesuré leurs caractéristiques diélectriques et magnétiques. Celles-ci sont récapitulées dans le

Y_{Gd}	ϵ'	$\tan\delta_\epsilon$	ΔH (Oe)	ΔH_{eff} (Oe)	ΔH_p (Oe)
0	15,1	$3,8 \cdot 10^{-3}$	80 ± 1	50 ± 10	27
0,3	14,82	$4,0 \cdot 10^{-3}$	116 ± 10	30 ± 10	44
0,6	14,9	$4,8 \cdot 10^{-3}$	130 ± 10	-	38
0,9	15,41	$4,0 \cdot 10^{-3}$	121 ± 10	4-50	34

Tableau XVII: Caractéristiques diélectriques mesurées à 10 GHz, et magnétiques des échantillons substitués à la fois Cu ($x = 0,28$) et Gd, frittés à $1070^\circ C$

Compte tenu des incertitudes sur ΔH_{eff} , les résultats ne sont pas significatifs. Cependant, la variation de ΔH montre un accroissement des pertes magnétiques, comme on l'observe dans les matériaux classiques. Il semble néanmoins qu'il y ait un saut dès le plus faible taux de gadolinium. Cela traduit un changement de comportement du matériau lié à la concurrence des ions Cu^{2+} et Gd^{3+} pour l'occupation des sites dodécaédriques. Les pertes diélectriques, quant à elles, ne mettent en évidence aucun changement.

Les nouveaux grenats au cuivre considérés dans cette étude sont donc compatibles avec les substitutions par l'aluminium et le gadolinium. Tout comme les échantillons contenant de l'aluminium, nous avons envisagé ici un fort taux de cuivre dans nos formulations de base. Si ce taux de 0,28 atomes /molécule permet de bénéficier de l'abaissement de température lors de la synthèse, il reste à déterminer si des taux plus faibles permettent de conserver cet avantage.

IV.3 : Substitution de l'yttrium par le dysprosium

IV.3.1 : Intérêt de cette famille de compositions

Comme les différentes terres rares, le dysprosium est un ion utilisé pour son effet sur le comportement en température des grenats, permettant ainsi une stabilisation de M_s sur une large gamme de température (Figure 102), mais aussi pour son action sur ΔH_k . Il offre des possibilités de modulation du point de compensation.

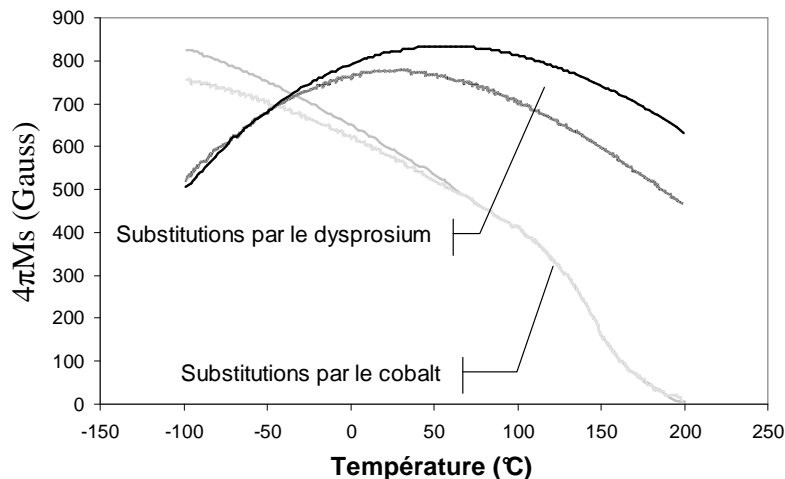


Figure 102: Aimantation à saturation en fonction de la température de YIG substitués Dy et Co [Nic80]

IV.3.2 : Conditions de synthèse

Trois matériaux contenant du dysprosium sont préparés sur la base d'un matériau contenant du cuivre semblable à celui utilisé pour les substitutions aluminium et gadolinium, de formulations :

- $Y_{2,783}Dy_{0,03}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$
- $Y_{2,753}Dy_{0,06}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$
- $Y_{2,723}Dy_{0,09}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$

Comme précédemment, on utilise les oxydes de fer, d'yttrium et de cuivre communs à toutes les autres compositions. L'oxyde de dysprosium Dy_2O_3 utilisé est une poudre d'origine Rhone Poulenc.

Le protocole de formation de la phase grenat demeure inchangé par rapport aux matériaux précédents, l'étude par diffraction X montrant que la poudre obtenue est exempte de phases parasites.

A 1070°C, on obtient des densifications quasiment parfaites, de plus de 98% de la densité théorique. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau XVIII.

Composition	Densité théorique	Température de densification			
		1060°C	1070°C (essai 1)	1070°C (essai 2)	1070°C (essai 3)
$Y_{2,813}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$	5,17	5,00	5,17	5,16	
$Y_{2,783}Dy_{0,03}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$	5,21	4,99	5,17	5,17	5,17
$Y_{2,753}Dy_{0,06}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$	5,26	4,96	5,16	5,17	5,18
$Y_{2,723}Dy_{0,09}Fe_5Cu_{0,28}O_{12}$	5,30	4,90	5,19	5,19	5,20

Tableau XVIII: Récapitulatif des densités (en $g.cm^{-3}$) des échantillons élaborés, substitués au dysprosium

Les quelques mesures entreprises sur ces compositions incluent l'évaluation de l'aimantation à saturation à température ambiante (Figure 103). Celle-ci est constante pour les trois matériaux contenant du dysprosium. Elle est néanmoins légèrement inférieure au matériau témoin. Ce comportement est à considérer en rapport avec la Figure 3, indiquant les aimantations spontanées de différents grenats de fer et de terre rare. Dans le cas du grenat de fer et de dysprosium, à température ambiante on se situe à proximité du point de compensation et l'aimantation à saturation est de $2 \mu_B$, tandis qu'elle est de $7 \mu_B$ pour le YIG. La substitution partielle de l'yttrium par du dysprosium conduit donc à une diminution de M_s . L'effet du dysprosium sur l'aimantation est limité, compte tenu de la quantité introduite, ce qui explique le faible écart avec le YIG. Le fait qu'à température ambiante on se situe après le point de compensation implique que l'aimantation des matériaux substitués soit inférieure à celle du YIG.

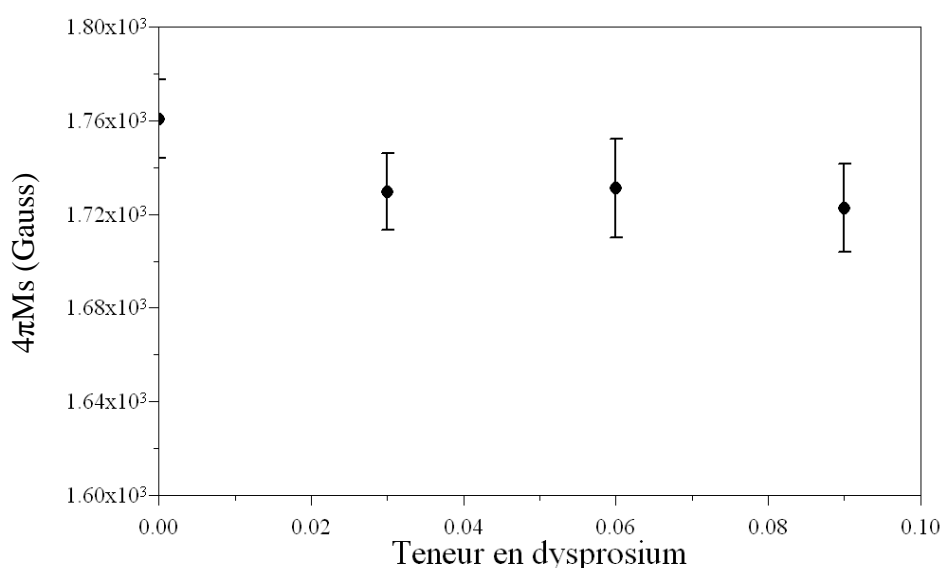


Figure 103: Aimantation à saturation des échantillons substitués cuivre / dysprosium frittés à 1070°C sous O_2

Les caractérisations diélectriques de ces matériaux, figurant dans le Tableau XIX, ont été effectuées à 10 MHz. Ces matériaux à forte teneur en cuivre ne permettent pas de constater un effet du dysprosium sur ces grenats.

Y_{Dy}	ϵ'	$\tan\delta_\epsilon$
0	19,6	39.10^{-3}
0,03	18,04	38.10^{-3}
0,06	18,5	39.10^{-3}
0,09	18,4	39.10^{-3}

Tableau XIX: Caractéristiques diélectriques mesurées à 10 MHz des échantillons substitués Cu ($x = 0,28$) et Dy, frittés à 1070°C

L'intérêt de tels matériaux est une tenue en puissance accrue par rapport au YIG, sans détérioration des performances à bas niveau. Les mesures de largeur de raie Figure 104 montrent que cet objectif est atteint, puisque la largeur de raie de pertes magnétiques ΔH est stable en fonction de la teneur en dysprosium. Les mesures du seuil de non linéarité n'ont pu être effectuées sur ces matériaux, mais l'évaluation de cette grandeur devrait révéler une tenue en puissance meilleure que pour le YIG classique. Néanmoins, il sera difficile de découpler les effets de l'ion Dy^{3+} et de la microstructure fine typique de nos matériaux.

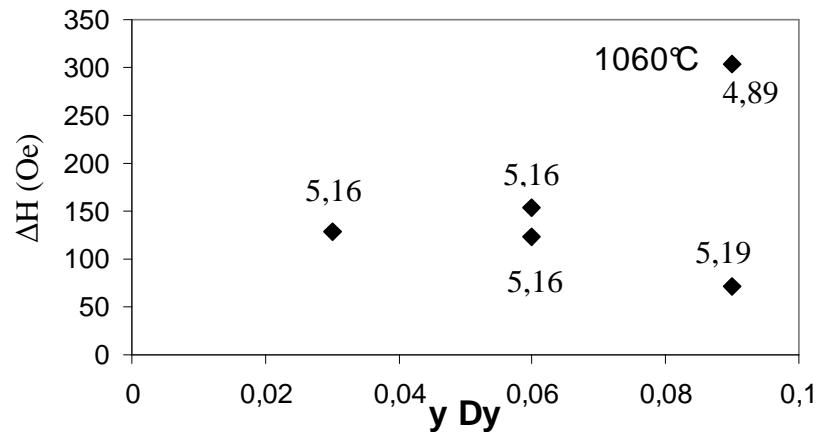


Figure 104: Largeurs de raie de résonance de YIG substitués Cu ($x = 0,28$) et Dy, mesurées à 10 GHz. Les densités des échantillons sont indiquées en $g.cm^{-3}$.

Les mesures de ΔH_{eff} confirment la stabilité des performances à bas niveau, comme l'indiquent les résultats du

y_{Dy}	ΔH_{eff} (Oe)
0	60
0,03	50 ± 20
0,06	80 ± 20
0,09	10 ± 20

Tableau XX: Largeurs de raie effective des matériaux substitués Cu ($x = 0,28$) et Dy, frittés à 1070°C

Cette famille de matériaux contenant à la fois du cuivre et du dysprosium semble satisfaire aux attentes et se comporter comme les YIG classiques au dysprosium. Pour les forts taux de cuivre envisagés, ces matériaux bénéficient de l'abaissement de température de synthèse lié au cuivre ; les caractéristiques diélectriques étant par ailleurs à considérer en relation avec le

fort taux de cuivre dans la base des formulations ($x = 0,28$). Néanmoins, la stabilité des pertes magnétiques à bas niveau semble effective, même si elles sont plus élevées que pour les matériaux substitués au cuivre, sans dysprosium. Les possibilités de ces matériaux, avec des teneurs en cuivre plus faibles restent à déterminer.

IV.4 : Autres substitutions

Nous avons également tenté de réaliser d'autres substitutions classiques sur nos matériaux. Notamment, l'insertion de cobalt dans nos grenats. L'ion Co^{2+} occupe les sites octaédriques de Fe^{3+} . Cette substitution nécessite d'être accompagnée d'une autre substitution par des ions 4+, souvent du Si^{4+} pour équilibrer les charges et récupérer la géométrie de la maille cristallographique. L'effet recherché en introduisant l'ion Co^{2+} à travers ces compositions de la forme $\text{Y}_{3-(2/3)x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{5-2u}\text{Co}_u\text{Si}_u\text{O}_{12}$ est l'amélioration de la tenue en puissance. Les matériaux réalisés dans ce but ont les compositions :

- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_{4,98}\text{Cu}_{0,28}\text{Co}_{0,01}\text{Si}_{0,01}\text{O}_{12}$
- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_{4,96}\text{Cu}_{0,28}\text{Co}_{0,02}\text{Si}_{0,02}\text{O}_{12}$
- $\text{Y}_{2,813}\text{Fe}_{4,94}\text{Cu}_{0,28}\text{Co}_{0,03}\text{Si}_{0,03}\text{O}_{12}$

La substitution par le couple calcium / zirconium a également été étudiée dans le cadre d'une substitution conjointe avec le cuivre. Ces substitutions permettent d'augmenter l'aimantation à saturation du grenat, tout en diminuant les largeurs de raies. Dans ce cas, l'ion Zr^{4+} se substitue à l'ion Fe^{3+} , en site octaédrique, et la valence est rattrapée par l'ion Ca^{2+} substitué en site dodécaédrique (yttrium). Six matériaux ont été synthétisés dans le but de vérifier la faisabilité de ces grenats à forte aimantation et basse température de densification, avec des teneurs en cuivre de 0,15 et 0,05 atome / molécule :

- | | |
|--|--|
| • $\text{Y}_{2,8}\text{Cu}_{0,15}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{4,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{12}$ | • $\text{Y}_{2,867}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{4,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{12}$ |
| • $\text{Y}_{2,7}\text{Cu}_{0,15}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{12}$ | • $\text{Y}_{2,767}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{4,8}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{12}$ |
| • $\text{Y}_{2,6}\text{Cu}_{0,15}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{4,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_{12}$ | • $\text{Y}_{2,667}\text{Cu}_{0,05}\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{4,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_{12}$ |

Un dernier type de substitution classique ayant pour objectif l'amélioration des grenats traditionnels a été envisagé. Il s'agit de la diminution des largeurs de raies de résonance par substitution vanadium / indium. Quatre lots de matière ont été préparés dans ce but :

- | | |
|--|--|
| • $\text{Y}_{2,933}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{4,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{12}$ | • $\text{Y}_{2,867}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{4,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{12}$ |
| • $\text{Y}_{2,933}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{4,8}\text{V}_{0,1}\text{In}_{0,1}\text{O}_{12}$ | • $\text{Y}_{2,867}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{4,7}\text{V}_{0,2}\text{In}_{0,1}\text{O}_{12}$ |

Dans tous les cas de figure, ces derniers matériaux font intervenir des ions de valence 4+ ou 5+, associés à des ions 2+. Toutes ces substitutions sont demeurées en suspend, car la synthèse d'échantillons denses, aux températures où nous les pratiquons, s'avère difficile. En effet, le bénéfice apporté par l'ion cuivre est perdu, même en augmentant les températures lors de l'étape de synthèse chimique de la phase grenat. Une quantité non négligeable de phases secondaires reste présente dans la poudre. De fait, la densification est également perturbée, et nécessite des températures plus élevées que les 1200°C jusqu'auxquels nous avons conduit nos essais.

A l'issue de cette campagne, il semble donc que les matériaux contenant du cuivre permettent l'insertion d'autres ions de valence 3+, mais que l'utilisation de couples d'ions 2+ et 4+ soit délicate, sous peine de perdre le bénéfice des températures de synthèse et de

densification abaissées par la présence du cuivre. Ces observations sont à rapprocher des résultats obtenus lors des ajouts d'oxydes inhibiteurs. La solubilité à basse température de ces espèces est donc limitée.

D'autre part, les matériaux substitués aluminium semblent indiquer une concurrence entre Al et Cu, du fait de la densification imparfaite (décalage croissant entre densité réelle et théorique avec le taux d'aluminium). Il semble donc raisonnable de penser que l'ion cuivre se place, du moins en partie, en site octaédrique, à la place du fer.

IV.5 : Substitutions par le bismuth

Le bismuth est un élément connu dans le domaine des grenats. Son introduction est liée à la volonté de diminuer les températures de frittage de ces matériaux [Gel63, Gel64, Mat96], notamment en remplaçant la terre rare (ou l'yttrium) présente dans la structure. Les grenats magnétiques sans terre rare « CALVANBIG » (Calcium Vanadium Bismuth Iron Garnet) [Hod66] contiennent du bismuth trivalent Bi^{3+} , et du vanadium V^{5+} . Ce dernier est associé à du calcium Ca^{2+} pour rattraper la neutralité électrique. L'avantage de l'introduction de l'oxyde de bismuth est son bas point de fusion ($T_{\text{fusion}} \text{Bi}_2\text{O}_3 = 830^\circ\text{C}$). Cet élément est connu pour être une aide au frittage efficace. Néanmoins, la famille des BIG, si elle densifie à des températures basses ($900 - 1100^\circ\text{C}$), montre des propriétés hyperfréquences médiocres [Son98, Zha04], et nécessite, pour bénéficier de l'abaissement de température, un minimum de $b_{\text{Bi}} = 0,5$ atomes par motif grenat $\text{Y}_{3-b}\text{Bi}_b\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [Mat96, Gel63]. C'est pourquoi nous nous proposons d'utiliser ici le bismuth en complément du cuivre, et dans des quantités moindres, afin de conserver des propriétés hyperfréquences acceptables et aller plus loin dans l'abaissement des températures de traitement thermique.

Cette étude est conséquente à l'optimisation des grenats contenant du cuivre. La base de nos matériaux est donc une formulation $\text{Y}_{3-(2/3)x}\text{Cu}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, avec $x = 0,05$. Les compositions réalisées sont les suivantes :

- $\text{Y}_{2,916}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ref. 1772)
- $\text{Y}_{2,766}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,2}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ref. 1773)
- $\text{Y}_{2,466}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ref. 1774)
- $\text{Y}_{1,966}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{1,0}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ref. 1775)

Une deuxième série de matériaux a été élaborée pour avoir une référence sans cuivre, et obtenir plus de points.

- $\text{Y}_{2,5}\text{Fe}_5\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{12}$ (ref. 1920)
- $\text{Y}_{2,667}\text{Fe}_5\text{Bi}_{0,05}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{12}$ (ref. 1922)
- $\text{Y}_{2,867}\text{Fe}_5\text{Bi}_{0,1}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{12}$ (ref. 1921)
- $\text{Y}_{2,567}\text{Fe}_5\text{Bi}_{0,4}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{12}$ (ref. 1923)

Les oxydes utilisés sont les oxydes habituels Fe_2O_3 , Y_2O_3 , CuO ; et l'oxyde Bi_2O_3 Merck pour l'introduction des ions bismuth.

Nous reprenons ici deux compositions comparables à l'état de l'art $b_{\text{Bi}} = 0,5$ et $b_{\text{Bi}} = 1,0$ [Mat96]. La formulation $b_{\text{Bi}} = 0,05$ vise à comparer les effets des deux ions cuivre et bismuth dans des quantités similaires.

IV.5.1 : Diffraction X et densité

Une première remarque sur l'obtention de ces matériaux est que la température nécessaire pour obtenir la phase grenat est abaissée. Alors que les matériaux sans bismuth requièrent un double traitement à 1000 et 1050°C, les poudres contenant du bismuth montrent un début de densification à ces températures, sans compactage préalable. Ce comportement s'explique par la fusion de Bi_2O_3 . Les températures de formation de la phase grenat sont donc ajustées pour préserver au mieux le caractère de poudre, profitable lors de la densification. Ainsi, chacune des formulations est testée et traitée indépendamment, à des températures allant de 900°C pour le plus fort taux de bismuth, à 1050°C pour le plus faible.

Les effets combinés du cuivre et du bismuth sont également sensibles sur la densification. En fonction de la teneur en ces deux éléments, le processus de frittage est, comme le chamottage, conduit à des températures différentes. Néanmoins, dans les formulations avec $b_{\text{Bi}} \leq 0,5$, la phase grenat est majoritairement présente dans le matériau, comme on peut le remarquer sur le diffractogramme X (Figure 105) d'un matériau $\text{Y}_{2,466}\text{Cu}_{0,05}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ fritté à 1000°C

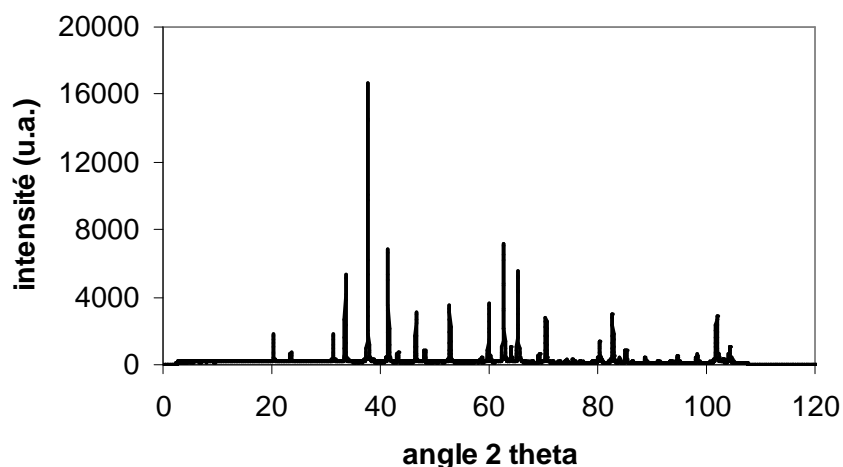


Figure 105: Diffractogramme X d'un matériau contenant $x = 0,05$ atomes de cuivre et $b = 0,5$ atomes de bismuth par molécule, fritté à 1000°C sous O_2

Le paramètre de maille de ces matériaux, fonction de la teneur en bismuth peut être déduit de ces diffractogrammes. Nous avons décidé ici d'effectuer l'évaluation du paramètre de maille à partir des figures de diffraction relevées sur 2 appareils d'architectures différentes : notre diffractomètre à détecteur courbe INEL habituel, et un diffractomètre theta-theta BRUKER, permettant un positionnement plus précis de l'échantillon. L'extraction du paramètre de maille est réalisée selon la méthode de Nelson et Riley. Les résultats sont représentés sur la Figure 106.

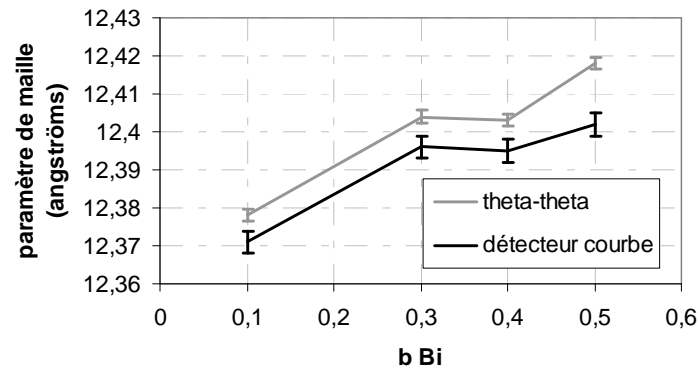


Figure 106: Paramètres de maille de YIG substitués cuivre et bismuth ($x_{Cu} = 0,05$; b_{Bi} variable) frittés sous O_2 , en fonction de la teneur en bismuth

On constate un assez bon accord entre les deux appareils, le décalage pouvant être attribué au positionnement de l'échantillon, et surtout une évolution montrant que l'ion bismuth s'insère dans le cristal YIG pour conduire à un gonflement de la maille. Néanmoins, la conséquence sur la densité est limitée, puisque le matériau contenant 0,5 atome de bismuth par molécule voit sa densité fluctuer entre 5,71 et 5,74 selon le paramètre de maille considéré (12,42 ou 12,40 angströms). De manière courante, nous utilisons le diffractomètre à détecteur courbe, plus aisé à mettre en œuvre et dont l'acquisition est plus rapide. Le diffractomètre theta – theta a servi à vérifier la validité des résultats obtenus.

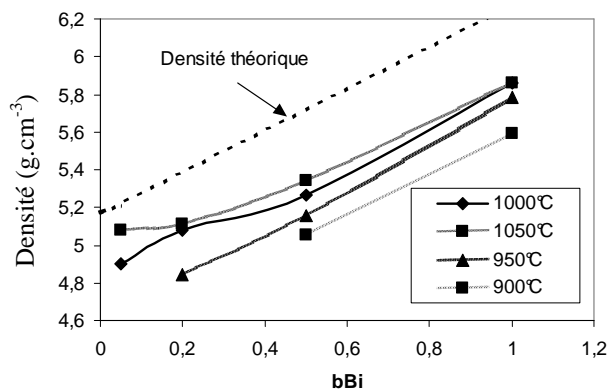


Figure 107: Densité des grenats $Bi_bCu_{0,05}$ YIG

Les densités théoriques de ces matériaux sont évaluées à partir de la détermination du paramètre de maille par diffraction des rayons X. La densification de ces matériaux est obtenue dès 900°C. Néanmoins, la température de frittage doit être ajustée en fonction de la quantité de bismuth incorporée dans la formulation. Cela se traduit par une densification moins bonne pour les faibles teneur en bismuth pour les températures les moins élevées.

La Figure 107 reprend les densités obtenues pour les échantillons frittés à différentes températures. Ces densités sont élevées, mais cela provient essentiellement de la masse de l'ion bismuth, plus élevée que celle de l'ion yttrium, tandis que le paramètre de maille varie assez peu, comme le montre la Figure 106. Ainsi, pour une densité cristallographique allant de 5,17 à 5,83 en fonction de la teneur en bismuth, ces matériaux densifient dès 900°C. Par ailleurs, leur frittage à des températures plus basses (850°C) conduit à l'existence d'une porosité ouverte, signifiant une densification nettement dégradée. La détermination de la densité étant effectuée par la méthode hydrostatique, les pièces sont plongées dans l'eau. Si la masse de la pièce plongée dans l'eau n'est pas stable, alors il existe des pores qui

communiquent entre eux (porosité ouverte). Leur remplissage progressif par de l'eau conduit à une augmentation de la masse de l'échantillon.

De plus, l'association du cuivre et du bismuth conduit à des matériaux plus denses, pour des températures de frittage identiques, comme le montre la Figure 108.

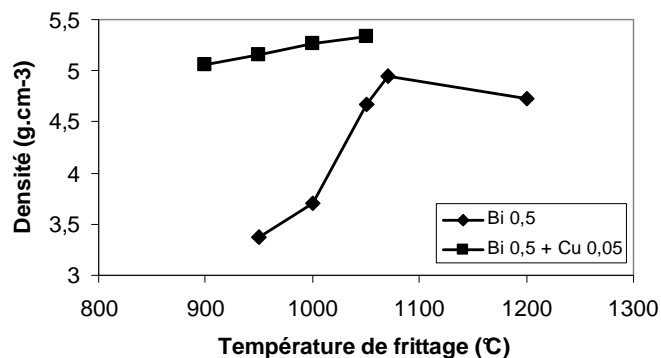


Figure 108: Densités comparées des matériaux substitués par le bismuth, et par du bismuth - cuivre

IV.5.2 : Aimantation à saturation

En complément de la diffraction de rayons X, l'aimantation à saturation des poudres chamottées est examinée.

On constate tout d'abord que l'utilisation combinée de bismuth et de cuivre est plus favorable à la formation du grenat dès les basses températures, que ce qui est obtenu pour les matériaux substitués uniquement au bismuth. Les mesures d'aimantation à saturation du Tableau XXI attestent de cela.

Substitution	Traitement thermique	M_s (emu.g ⁻¹)
Bi 0,5	Chamottage 950°C sous air	23,7
	Chamottage 1000°C sous air	25,5
Bi 0,5 + Cu 0,05	Chamottage 900°C sous air	16,6
	Chamottage 1000°C sous N ₂	18,5

Tableau XXI: Aimantations à saturation des matériaux substitués Bi et Cu+Bi

Sur la Figure 109 et la Figure 110, relatives aux matériaux contenant du cuivre et du bismuth, on constate que l'on atteint une valeur maximale de l'aimantation. Il apparaît d'une part qu'une double calcination est nécessaire, quelle que soit l'atmosphère de chamottage, mais que la phase grenat constitue l'essentiel de la poudre à l'issue de ces opérations. L'effet de l'atmosphère, remarqué sur les matériaux substitués uniquement au cuivre devient moins sensible avec l'ajout de l'ion bismuth.

D'autre part, on remarque également un optimum de l'aimantation de la poudre en fonction de sa composition (Figure 110). Ce comportement semble observable quelle que soit la température de chamottage. Il semble donc qu'au delà d'une teneur en bismuth de 0,5 atome / molécule, l'ion Bi³⁺ ne favorise plus la formation du grenat, et que son effet mène à l'existence d'une autre phase. Ceci est confirmé par les résultats de diffraction X, indiquant

que pour plus de 0,5 atome de bismuth par molécule, la phase grenat ne soit pas pure. L'ion Bi étant amagnétique, M_s devrait légèrement diminuer, puisque ramené à la densité. La diminution de l'aimantation pour $b_{Bi} = 0,5$ observée sur la Figure 109 et la Figure 110 semble donc liée à l'existence d'une phase parasite. En accord avec les mesures du Tableau XIII, ces matériaux devraient avoir une aimantation à saturation de l'ordre de 92% de celle du YIG, soit 1700 Gauss.

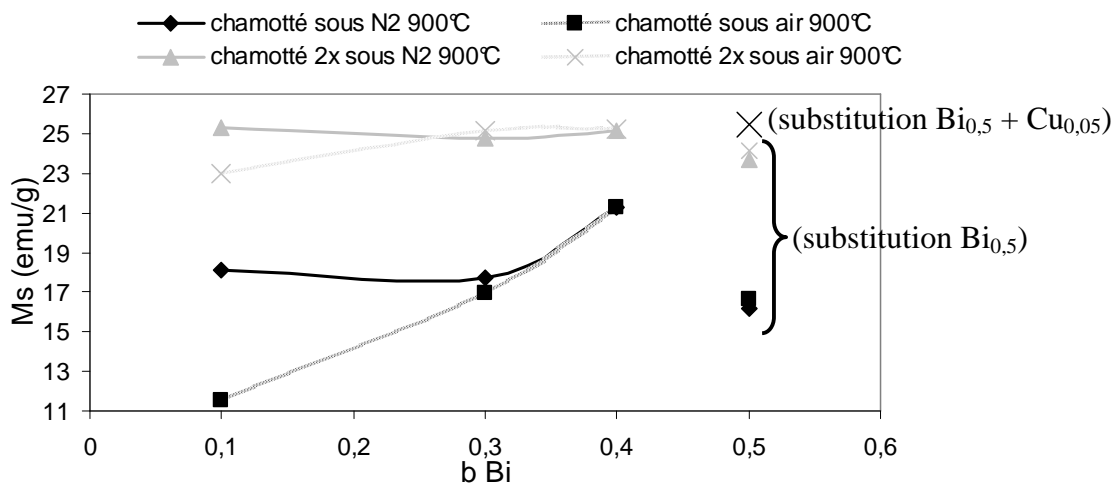


Figure 109: Aimantation à saturation des compositions contenant du bismuth et du cuivre ($x_{Cu} = 0,05$), selon les conditions de chamottage

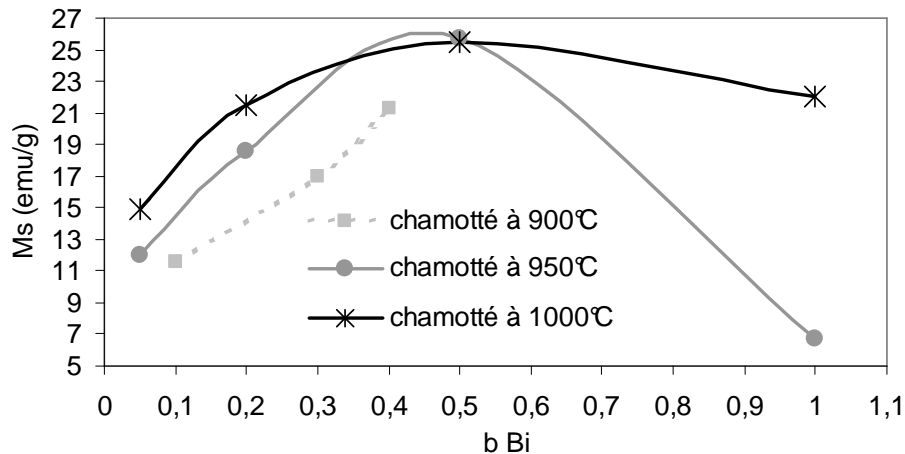


Figure 110: Aimantation du $Bi_b-Cu_{0,05}|YIG$ en fonction de la teneur en bismuth, après un chamottage

Il apparaît sur la Figure 110 un optimum de l'aimantation pour une formulation de matériau avec $b_{Bi} = 0,5$. Dans cette situation, un seul chamottage suffit à produire la phase grenat en quasi-totalité. Il est à supposer que pour des teneurs moins importantes en bismuth, il subsiste dans la poudre des oxydes n'ayant pas réagi. A l'inverse, pour des quantités de bismuth trop élevées ($b_{Bi} = 1$), la diffraction des rayons X met en évidence l'existence de phase parasites.

IV.5.3 : Mesures électromagnétiques

Contrairement aux autres formulations, cette famille de matériaux a été élaborée sur la base d'une substitution en cuivre de 0,05 atomes / molécule. Les mesures diélectriques à 10 GHz du Tableau XXII montrent les excellentes propriétés de ces matériaux (tangente de pertes de quelques 10^{-4}).

B_{Bi}	T_{frittage}	ϵ'	$\tan\delta_\epsilon$
0,05	1050	15,5	6.10^{-4}
0,2	1050	17,38	7.10^{-4}
0,5	1000	19,2	8.10^{-4}
1	955	27,12	$1,1.10^{-2}$

Tableau XXII: Propriétés diélectriques mesurées à 10 GHz de YIG substitués Cu ($x = 0,05$) et Bi et frittés sous oxygène, aux températures optimales de densification

Un autre aspect de la qualité de ces matériaux substitués à la fois au cuivre et au bismuth est leur largeur de raie de résonance. La Figure 111 montre l'évolution de celle-ci en fonction de la substitution en bismuth, pour une teneur en cuivre constante. On constate que si la température à laquelle est fritté le matériau décroît, les performances de celui-ci se détériorent, conformément à ce qui est déjà connu des YIG substitués au bismuth. Néanmoins, une observation plus détaillée (Tableau XXII) montre que si la largeur de raie de résonance globale ΔH augmente, la largeur de raie effective ΔH_{eff} semble stable. Cela laisse donc penser que l'augmentation du ΔH est due à la nature polycristalline du matériau. Pour rappel, on a :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eff}} + \Delta H_p + \Delta H_a \quad (\text{cf. II.8.2 : Mesures magnétiques})$$

On met donc en évidence un effet de la microstructure, et ceci est visible sur les micrographies de la Figure 112. En effet, si les grains sont plus petits, on observe une porosité beaucoup plus importante dans ces matériaux.

L'effet de la microstructure est également sensible sur la tenue en puissance ΔH_k , puisque celle-ci s'améliore. La taille des grains, connue pour son influence sur ce paramètre, et déjà réduite des matériaux substitués uniquement au cuivre ($< 10 \mu\text{m}$) est en effet de 2 à 3 μm (Figure 112) pour ces matériaux substitués conjointement cuivre / bismuth. Le fait d'avoir des grains très petits permet d'avoir des ΔH_k élevés, ce qui est confirmé sur les relevés du Tableau XXIII.

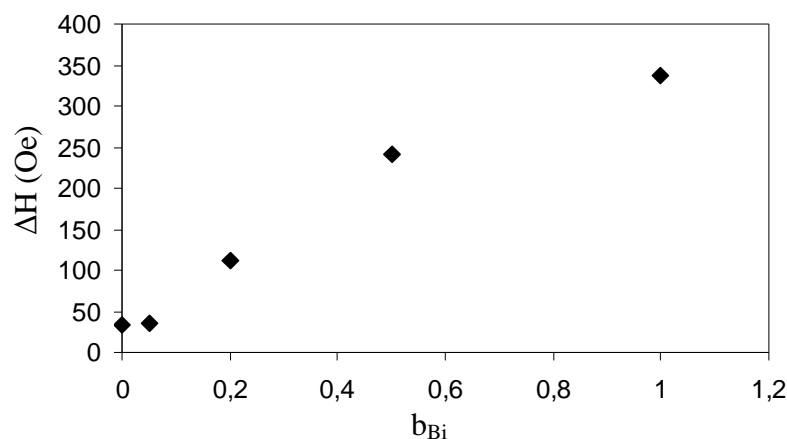


Figure 111: Largeurs de raie de résonance des différents YIG-Cu_{0,05} substitués Bi et frittés respectivement à 1050, 1050, 1000 et 955°C.

La référence sans bismuth est frittée à 1070°C.

b_{Bi}	$T_{frittage}$	ΔH	Porosité ($\pm 10^{-2}$)	ΔH_p (± 20)	ΔH_{eff}	ΔH_k
0	1070°C	33	10^{-2}	20	9	1,3
0,05	1050°C	32	2.10^{-2}	35	8,5	2,1
0,2	1050°C	111	5.10^{-2}	130	30	-
0,5	1000°C	242	8.10^{-2}	200	22,5	13,6
1	955°C	337	$> 8.10^{-2}$	> 210	15	14,2

Tableau XXIII: Largeurs de raies des grenats substitués Cu et Bi. Participation des différentes contributions à la largeur de raie de résonance gyromagnétique (Oe).

Dans le cas du matériau $b_{Bi} = 1$, la diffraction X met en évidence l'existence de phase parasite. Il faut en tenir compte dans l'évaluation de la contribution de la porosité. Si celle-ci n'est pas une porosité « physique », c'est une porosité magnétique. Pour une porosité totale de 11%, soit 3% de phase parasite (supposée non magnétique), alors $\Delta H_p = 300$ Oe. Pour 12% de porosité totale, soit 4% de phase parasite, alors $\Delta H_p = 320$ Oe.

On remarque d'après le Tableau XXIII que les problèmes de densification sont à l'origine de l'augmentation de la largeur de raie. La contribution de la porosité étant donnée par la relation

$$\Delta H_p = 1,47.p.M_s \quad [\text{Nic80}]$$

ΔH est donc très sensible à la densification du matériau.

Néanmoins, pour $b_{Bi} > 0,5$, il semble que la cause de l'élargissement de ΔH ne soit plus la porosité. Dans ce cas, le fait que le matériau ne soit plus monophasé est à prendre en compte.

La largeur de raie effective ΔH_{eff} , quant à elle, ne montre pas d'évolution significative.

L'amélioration du seuil de non-linéarité ΔH_k est cohérent avec l'augmentation de ΔH_p , puisque l'introduction de bismuth mène à des matériaux moins bien densifiés, donc à plus petits grains. C'est ce que l'on vérifie sur la Figure 112.

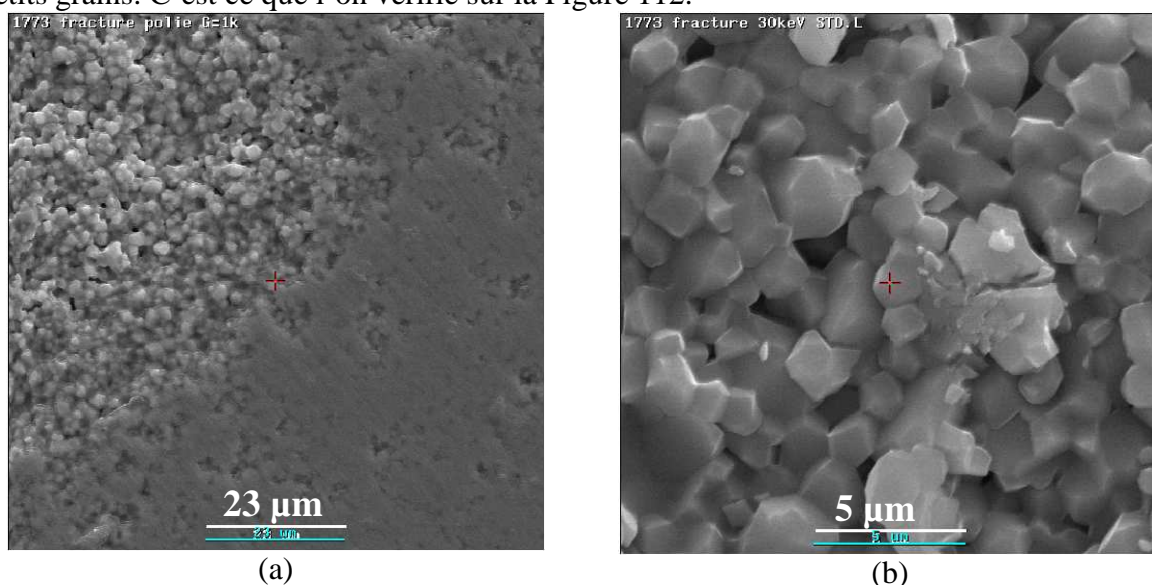


Figure 112: Micrographies MEB du matériau 1773 (substitution Bi = 0,2 atome/molécule), fritté à 1050°C.

- (a) Mise en évidence des grains et de la porosité
- (b) Mise en évidence de la faible taille de grains (2-3 μm)

IV.5.4 : Substitution mixte Bi / Cu et cofrittage

La conséquence de ce type de substitution conjointe cuivre / bismuth est la possibilité d'atteindre une température de frittage inférieure à 1060°C, en conservant des pertes magnétiques comparables aux matériaux uniquement substitués au cuivre. Cette performance est atteinte pour la formulation contenant 0,05 ions cuivre et autant de bismuth, qui densifie à 1050°C et a des largeurs de raies comparables au matériau ne contenant pas de bismuth. Cette faculté de mise en œuvre en deçà de 1060°C est nécessaire pour des applications de cofrittage avec un métal. En effet, le meilleur conducteur ayant la température de fusion la plus élevée est l'or, dont le point de fusion est de 1064°C. L'abaissement complémentaire de la température de frittage de ces grenats substitués au cuivre, obtenu à l'aide de la substitution complémentaire par Bi^{3+} permet dorénavant l'emploi de la technologie des couches épaisses (coulage) pour la réalisation d'empilements. Ces empilements, comprenant plusieurs matériaux, pourront donner lieu à des évolutions dans la réalisation de fonctions intégrées faisant appel aux grenats ferrimagnétiques.

L'augmentation de la teneur en bismuth de ces matériaux permet d'obtenir des températures de frittage de 1000°C, tout en maintenant des propriétés admissibles ($b_{\text{Bi}} < 0,2$). Pour des teneurs plus importantes en bismuth ($b_{\text{Bi}} = 1$), la pureté de phase du matériau reste à étudier. La recherche de phases parasites localisées aux joints de grains serait à vérifier à l'aide de la nanosonde Auger.

Il est également à signaler que les résultats obtenus dans le cas de ces substitutions mixtes sont meilleurs que dans le cas d'une substitution bismuth simple telle que réalisée par Matsushita [Mat96].

IV.6 : Conclusion

On a montré dans cette partie qu'il est possible d'effectuer des substitutions complémentaires à cette famille de grenats à basse température de frittage. Cela permet le contrôle de l'aimantation, par le biais de l'ion aluminium, ou encore la tenue en puissance, par l'introduction de gadolinium ou de dysprosium. Néanmoins, il apparaît une limitation. En effet, un certain nombre de tentatives de substitution par des couples d'ions ne permet pas d'atteindre de bonnes densifications dans les mêmes gammes de température. L'effet de l'apport de cuivre semble donc contrarié par le comportement des couples d'ions ions 2+/4+ pour lesquels les matériaux substitués ne densifient plus à 1070°C. Ce problème apparaît dans certains cas dès la formation de la phase (cas de la substitution Ca ;Zr), mais ne se révèle parfois que lors du frittage (cas des substitutions Co ;Si ou V ;In). D'après de Tableau XV, il ressort que les problèmes lors de la synthèse surviennent avec les éléments venant se positionner dans les sites octaédriques de la structure grenat.

D'autre part, les relevés de densité montrent que le frittage est efficace lorsque les ions substitués sont localisés dans les sites dodécaédriques, occupés normalement par l'yttrium. Outre le cas des substitutions par le bismuth qui nécessitent des traitements thermiques particuliers, l'écart entre les densités des matériaux substitués classiques et ceux doublement substitués avec le cuivre est constant dans les cas du gadolinium et du dysprosium. Cet écart entre matériau traditionnel et matériau à basse température de frittage est croissant dans le cas de l'aluminium, se substituant préférentiellement en site tétraédrique (et dans une moindre mesure en site octaédrique). La densification n'est pas atteinte dans les cas où il y a substitution en site octaédrique (Co, Zr, In – Si et V se substituant par ailleurs en sites tétraédriques). Il semble donc, à partir des matériaux étudiés ici, qu'il y ait une relation entre les ions cuivre et les sites octaédriques de la structure. Ceci confirme les mesures d'aimantation SQUID, lesquelles ont mis en évidence une augmentation de l'aimantation en présence de cuivre.

Nous avons également mis en évidence que les propriétés électromagnétiques de ces matériaux les rendent exploitables, malgré une dépréciation liée au fort taux de cuivre. Rappelons à ce titre les performances atteintes :

- $\epsilon' = 17,3$
- $\tan\delta_\epsilon = qq \cdot 10^{-4}$
- $\Delta H = 32 \text{ Oe}$
- $\Delta H_{\text{eff}} \approx 10 \text{ Oe}$
- $\Delta H_k = 2 \text{ à } 4 \text{ Oe}$

ceci dans le cas d'un matériau substitué au bismuth ($b_{\text{Bi}} = 0,2$), à 1050°C.

Enfin, la famille des matériaux substitués au cuivre et au bismuth ouvre la voie du cofrittage avec des grenats d'yttrium et de fer. En effet, ces matériaux densifient à une température inférieure à celle de la fusion de l'or, tout en conservant les caractéristiques très pointues des matériaux de l'état de l'art. Ils présentent de plus des permittivités plus élevées que celles du YIG traditionnel (19,2 pour $b_{\text{Bi}} = 0,5$), ce qui peut se traduire par une diminution des dimensions des dispositifs. Toutefois, il reste à comprendre pourquoi la densification de ces matériaux est limitée. Si l'emploi de cuivre et de bismuth permet de fritter à 1000°C et d'obtenir des matériaux plus denses qu'avec du bismuth seul, les densités obtenues sont moins bonnes que pour les matériaux contenant du cuivre et frittés à 1070°C. La conséquence de ceci est un ΔH dégradé à cause de la contribution de la porosité.

Conclusion

Conclusion générale

Nous avons démontré par ce travail qu'il était possible de fabriquer des grenats d'yttrium et de fer à des températures beaucoup plus basses que celles requises par les matériaux de l'état de l'art. Cette avancée est significative puisqu'elle ne se fait pas au détriment des caractéristiques physiques et électromagnétiques du matériau.

Au-delà de cet aspect de réduction des températures de synthèse, nous rendons également possible l'emploi de nouvelles technologies de fabrication pour les systèmes, les matériaux de type YIG étant jusqu'alors difficilement compatibles avec des structures intégrées, du fait de leur fabrication. Ce résultat d'un matériau densifiant à 1070°C (à comparer aux 1450°C requis pour les matériaux traditionnels), et ainsi cofrittage avec de l'or, est rendu possible par l'emploi combiné de cuivre et de bismuth.

Une autre réussite de ce travail est l'amélioration de la tenue à la puissance par rapport aux YIG de l'état de l'art. Ce point est lié à la microstructure très fine de nos matériaux. Le frittage à basse température donne lieu à une taille de grains voisine de 5 μm , alors que les matériaux frittés de manière conventionnelle sont constitués de grains de 20 μm . Tous ces critères, intéressants pour l'utilisation de ces matériaux peuvent être résumés par les caractéristiques suivantes :

		YIG substitué	YIG traditionnel
Température de frittage		1070°C	1500°C
Densité (g.cm^{-3})		5,10	5,15
Propriétés diélectriques	ϵ'	15,3 à 10 GHz	15,4 à 10 GHz
	$\tan\delta_\epsilon$	4.10^{-4} à 10 GHz	$<2.10^{-4}$ à 10 GHz
Propriétés magnétiques	ΔH	32 Oe	20 à 40 Oe
	ΔH_{eff}	8 Oe	6 Oe
	ΔH_k	2 à 4 Oe	< 1 Oe

Un autre point positif atteint par ces nouveaux matériaux est l'augmentation de leur permittivité à 10 GHz. En effet, ϵ' peut atteindre 19,2 pour les matériaux contenant du cuivre et du bismuth. Un gain sur la compacité des dispositifs est ainsi envisageable.

Par rapport à notre problématique initiale, qui était le rôle du cuivre dans la structure YIG, quelques éléments de réponse ont pu être mis en évidence. L'étude du diagramme de phase du cuivre et de ses oxydes fournit une première explication à la température caractéristique de densification de nos grenats, 1070°C étant également la température de l'eutectique CuO/Cu₂O. Il semble donc que le frittage soit lié à l'apparition d'une phase liquide.

Cependant, la localisation du cuivre dans la structure grenat demeure ambiguë. Si on s'en tient aux aspects pratiques de la synthèse et à l'état de l'art [Gel60], il apparaît que l'ion cuivre prend la place de l'yttrium, en site dodécaédrique ; les formulations prenant pour hypothèse une substitution dans les sites occupés par le fer étant plus difficiles à synthétiser. Or, les mesures d'aimantation à basse température et les différentes substitutions effectuées de façon complémentaire à la substitution par le cuivre tendent à montrer qu'une substitution en site octaédrique est plausible. Ce doute demeure, car la quantité de cuivre en jeu (0,05 atomes / molécule) est faible et nécessite des mesures très fines, ainsi qu'une parfaite maîtrise de la reprise en fer lors du traitement des poudres.

Ces nouveaux matériaux grenat ne sont pas exempts de défauts. Ils apportent de nouvelles possibilités, mais en contrepartie, leur synthèse est délicate. En effet, le cycle thermique de frittage doit être extrêmement bien contrôlé. Si sa durée peut être réduite (cycles avec classiquement un palier de 2 heures, mais des essais ont eu lieu sur des cycles rapides avec maintien en palier de 20 minutes), la température est un facteur critique. Tout écart peut donner lieu à un matériau, soit non densifié, soit dégradé avec de gros grains. Les caractéristiques électromagnétiques s'en retrouvent rapidement détériorées. Un début de réponse a été apporté à ce problème par l'emploi d'inhibiteurs (oxydes de zirconium et de niobium).

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur des matériaux dans l'idée initiale que leur formulation était du type $Y_{3-(2/3)x}Cu_xFe_5O_{12}$. Il est apparu au cours de l'étude que nos hypothèses initiales demandaient à être mieux définies et plus restreintes. Nous sommes arrivés à un point où un matériau avec des propriétés satisfaisantes existe. Néanmoins, son étude reste à poursuivre. La localisation du cuivre dans la structure, et donc la formulation, demandant à être confirmée. Le mode d'action du cuivre sur les mécanismes de frittage reste également à préciser, même si on suppose un frittage en phase liquide. Enfin, il conviendrait d'examiner en détail le rapport cuivre / fer dans ces compositions, et les possibilités qu'offrent les substitutions mixtes cuivre / bismuth. Des investigations par magnétométrie à basse température seraient donc à envisager sur des matériaux faiblement substitués et/ou formulés de manière différentes (compositions dites « stoechiométriques » et « électroneutres »), pour être recoupées avec l'évolution du paramètre de maille.

Bibliographie

Bibliographie

- [Age99] J. Ageron, Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés, thèse de l'institut polytechnique de Grenoble, 1999
- [Beh05] G. Behr et al., Floating zone growth of CuO under elevated oxygen pressure and its relevance for the crystal growth of cuprates, *Cryst. Res. Technol.* 40, n°1/2, 21-25, 2005
- [Ber56] F. Bertaut, F. Forrat, *C.R. Acad. Sc.*, 242, 382, 1956
- [Boc73] G. Bocquillon-Monrigal, thèse de l'université de Paris
- [Dio72] G. Dionne, Effect of surface roughness on ferrimagnetic resonance linewidth measurements, *J. Appl. Phys.*, Vol. 43, n°3, March 1972
- [For91] G. Forterre, Les matériaux ferrites et leurs applications en hyperfréquence, *L'onde électrique*, vol. 71, n°1, pp. 37-47, Janvier-Février 1991
- [Fuj01] Y. Fujita, T. Matsunaga, C. Kato, T. Konoide, K. Tomono, Low temperature sintering of Cu-substituted YIG, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol 49, n°2, October 2001
- [Gal01] C. Gallesco, rapport de stage, 2001
- [Gan06] J-P. Ganne, R. Lebourgeois, M. Paté, D. Dubreuil, L. Pinier, H. Pascard, The electromagnetic properties of Cu-substituted garnets with low sintering temperature, *Microwave Materials and their Applications 2006*, Oulu, Finland, June 2006, *Journal of the European Ceramic Society (JECS)*
- [Gel60] S. Geller, Garnets – Magnetic interactions and distribution of ions in the garnets, *J. of Appl. Phys.*, vol 31, n°5, may 1960
- [Gel63] S. Geller, H.J. Williams, G.P. Espinosa, R.C. Sherwood, M.A. Gilleo, Reduction of the preparation temperature of polycrystalline garnets by bismuth substitution, *Appl. Phys. Letters*, Vol 3, n°2, 1963
- [Gel64] S. Geller, J. Williams, R.C. Sherwood, G.P. Espinosa, Bismuth substitution in yttrium iron garnets, *J. of Appl. Phys.*, V 35, n°6, June 1964
- [Gue80] M. Guerout, W. Simonnet & J.C. Mage, Measurement of magnetic losses in resonant metallised ferrites, *IEEE Transactions on magnetics*, vol. Mag. 16, n°5, Sept 1980

-
- [Han83] P. Hansen, K. Witter & W. Tolksdorf, Magnetic and magneto-optic properties of lead- and bismuth-substituted yttrium iron garnet films, *Phys. Rev. B*, 27:6608, 1983
- [Her70] A. Hermosin Bono, Contribution à l'étude de la mesure des caractéristiques diélectriques à 9 GHz, thèse de l'université d'Orsay, 1970
- [Hod66] L.R. Hodges Jr, G.P. Rodrigue, G.R. Harrison, A.D. Sanders, Magnetic and microwave properties of calcium vanadium substituted garnets, *J. of Appl. Phys.*, V 37, n°3, March 1966
- [Hoe02] U. Hoeppe, Smart measurement setup for spin-wave linewidth ΔH_k , *IEEE transactions on magnetics*, vol 38, n°5, Sept 2002
- [Hoe03] U. Hoeppe, Relaxation und Spinwelleninstabilitäten in polykristallinen Ferromagneten, thèse de l'université de Darmstadt, 2003
- [Ing73] R.L. Inglebert, Etude de la relaxation d'ondes de spins dans les grenats polycristallins par résonance ferrimagnétique et par pompage parallèle et perpendiculaire, Thèse de l'université d'Orsay, 1973
- [Jyoti] Renseignements disponibles sur <http://www.jyoticeramic.com>
- [Kah04] S. Kahl, Bismuth iron garnet films for magneto-optical photonic crystals, thèse du Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004
- [Kit83] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 1983
- [Kri69] R. Krishnan, Ferrimagnetic Resonance in Cu^{2+} doped YIG, *J. of Appl. Phys.*, vol 40, n°3, march 1969
- [Lal78] M.C. Lalau, rapport interne, 1978
- [Lan70] Landolt – Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, new series, group III, volume 4: Magnetic and other properties of oxides and related compounds, Springer-Verlag, 1970
- [Lax62] B. Lax & K.J. Button, *Microwave ferrites & ferrimagnetics*, McGraw-Hill 1962, New York
- [Leb04] R. Lebourgeois, L. Pinier, M. Paté, Matériau ferrite à faibles pertes en hyperfréquence et procédé de fabrication, brevet français n°2879593, déposé le 20/12/2004
- [Leb05] R. Lebourgeois, L. Pinier, M. Paté, LTCC compatible garnets, Workshop « Ferrite, ferroelectric and other special materials for microwave control », International Microwave Symposium (IMS 2005), Long Beach, California, USA, June 2005
- [Leb06] R. Lebourgeois, L. Pinier, M. Paté, Ferrites grenats à basse température de frittage pour composants hyperfréquences intégrés, Journées scientifiques hypermag, Février 2006, Tours

- [Lev64] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, Phase diagrams for ceramists, published by the American Ceramics Society, 1964 -
- [Mat96] Matsushita Electric Industrial Co., Magnetic Material for microwave and high-frequency circuit component, brevet européen n°96105648.8, daté du 16.10.1996
- [Mat00] T. Matsunaga, C. Kato, T. Konoike, K. Tomono, Co-firing microwave ferrites with Au internal driving line conductors, Ferrites: Proceedings of the 8th International Conference on Ferrites (ICF 8), Kyoto and Tokyo, Japan 2000, by the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000
- [Mig02] G. Mignot, Etude des propriétés magnétiques et électriques des grenats d'yttrium à basse température de frittage substitués au calcium, au zirconium et au cuivre, rapport de stage, Thales, 2002
- [Mon86] Th. Monédière, Mesure des pertes magnétiques hors de la résonance ferromagnétique sur un échantillon cylindrique métallisé, rapport de stage, 1986
- [Mor73] A. Morell, Sur de nouveaux ferrites oxyfluorés à structure grenat: étude fondamentale et appliqué, thèse de l'université de Bordeaux I, 1973
- [Nel44] J.B. Nelson, D.P. Riley, An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit cell dimensions of crystals, Proc. Phys. Soc. London, V. 57, p 160, 1945
- [Nic74] J. Nicolas, Les ferrites pour hyperfréquences, Revue de Physique Appliquée, tome 9, pp 847-858, septembre 1974
- [Nic77] J. Nicolas, B. Desormière, Ferrites pour hyperfréquences, Techniques de l'ingénieur 6-1977
- [Nic80] J. Nicolas, Microwave ferrites, reprinted from Ferromagnetic Materials, vol 2, edited by E.P. Wohlfarth, North-Holland publishing company, 1980
- [Nic80-2] J. Nicolas, Ferrites pour hyperfréquences et phénomènes non linéaires, Revue Technique THOMSON-CSF, V 12, n°4, Décembre 1980
- [Pas68] H. Pascard, Propriétés électromagnétiques des couches minces métalliques, 1968
- [Pas84] H. Pascard, Fast-neutron-induced transformation of the $Y_3Fe_5O_{12}$ ionic structure, Phys. Rev. B, Vol. 40, n°4, August 1984
- [Pas85] H. Pascard, Equivalence of ion-size effect and hydrostatic pressure effect on exchange coupling in spinels and garnets, Phys. Rev. B, Vol. 31, n°5, March 1985
- [Pas98] H. Pascard, Matériaux ferrimagnétiques, cours de l'Ecole Polytechnique, 1998
- [Phy78] Proceedings of the international school of physics « Enrico Fermi », course LVXX, 1978
- [Pin04] L. Pinier, R. Lebourgeois, M. Paté, J-P. Ganne, H. Pascard, New ferrimagnetic garnets with low sintering temperature for microwave applications, 9th

- International Conference on Ferrites (ICF-9) : Proceedings of the International Conference on Ferrites (ICF-9), San Francisco, California, 2004, R.F. Soohoo (editor), Wiley, March 2006
- [Pin06] L. Pinier, R. Lebourgeois, M. Paté, J-P. Ganne, H. Pascard, Grenats à basse température de frittage pour applications microondes, 9èmes journées de caractérisation micro-onde et matériaux (JCMM 2006), Saint-Etienne, Mars 2006
- [Ros92] J. Rosentingl, E. Irran, C. Hoffmann, H. Auernhammer, E. Tillmanns, C. Lengauer, Universitat Wien, Vienna, Austria, ICDD grant-in-aid (1992)
- [Sei60] P.E. Seiden, C.F. Kooi, J.M. Katz, Microwave properties of nonstoichiometric polycrystalline yttrium iron garnet, J. of Appl. Phys., V 31, n°7, July 1960
- [Sha69] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst., B.25, 928, 1969
- [Sha76] R.D. Shannon, Acta Cryst. A32 751, 1976
- [Sch56] E. Schlömann, The microwave susceptibility of polycrystalline ferrites in strong DC fields and the influence of non magnetic inclusions on the microwave susceptibility, Proc. Conf. Magn. Mater., Boston 1956, 600-609
- [Sch59] E. Schlömann, Ferromagnetic resonance in polycrystals, J. De physique et le Radium 20, 1959, 327-332
- [Sim77] W. Simonet, Report n°77, 70081, Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Paris, 1977
- [Smi59] J. Smit and H. P. J. Wijn: *Ferrites*, ed. N. V. Philips (Philips Technical Library, Eindhoven, 1959)
- [Son98] Y.Y. Song, S.C. Yu, W.T. Kim, J.R. Park, T.H. Kim, The effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and magnetic properties of YIG, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 177-181 (1998), 257-258
- [Spa64] M. Sparks, Ferromagnetic relaxation theory, McGraw-Hill 1964, New York
- [Suh54] H. Suhl, The non linear behaviour of ferrites at high microwave signal levels, proc. Of the IRE, Oct 1956, 1270-1284
- [Suh57] H. Suhl, The theory of magnetic resonance at high signal powers, J. Phys. Chem. Solids 1, 1957, 209
- [Tor95] H. Toraya, T. Okuda, J. Phys. Chem. Solids, 56, 1317 (1995)
- [Van59] L.G. Van Uitert, F.W. Swanekamp, S.E. Haszko, Line width in polycrystalline yttrium iron garnet, J. Of Appl. Phys., V 30, n°3, March 1959
- [Van61] H.J. Van Hook, J. Amer. Soc. Vol. 44, p. 208, 1961
- [Vre68] Q.H.F. Vrethen, J. Appl. Phys., vol. 40, n°4, 1968, p. 1849

-
- [War84] D. Warin, J-C. Mage, W. Simonnet, IEEE Trans Mag, vol MAG-20, n°5, octobre 1984
- [Yod51] H.S. Yoder, M.L. Keith, Amer. Min., 36, 519, 1951
- [Zha04] H. Zhao, J. Zhou, Y. Bai, Z. Gui, L. Li, Effect of Bi-substitution on the dielectric properties of polycrystalline yttrium iron garnet, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n°280, pp 208-213

Annexes

Annexe A :

PROCEDES CERAMIQUES

Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode de synthèse des ferrites grenats utilisée au laboratoire, ainsi que les différentes techniques d'analyses qui nous sont accessibles et permettant de caractériser les matériaux obtenus. Le procédé de synthèse retenu, décrit dans le premier paragraphe, est celui des céramiques industrielles classiques. Le second paragraphe est consacré aux techniques d'analyse employées pour la caractérisation des matériaux élaborés. Elles sont classées selon trois catégories qui sont : les caractérisations physico-chimiques, magnétiques et électriques.

A.1 : Description générale

Ce procédé peut être divisé en trois étapes détaillées dans ce qui va suivre. La première étape consiste à synthétiser une poudre ferrimagnétique de composition $Y_3Fe_5O_{12}$ et de structure cristallographique grenat. Dans un second temps, une fois la phase formée, la poudre est compactée. Ce compactage peut être réalisé de façon à donner la forme de la pièce finale, soit en formant une géométrie qui servira de base à l'élaboration de la forme finale obtenue par usinage. Enfin, une troisième étape (certainement la plus critique au niveau technologique, car requérant les températures les plus élevées) dite de « frittage » permet d'obtenir un matériau céramique dense.

A.2 : Les différentes étapes du procédé de fabrication des céramiques

A.2.1 : Préparation de la poudre

L'intégralité du processus de synthèse des ferrites grenats se fait par voie sèche. Seuls les broyages intermédiaires des différentes étapes sont effectués en milieu aqueux.

A.2.1.1 : Pesée des matières premières

Les ferrites grenats sont préparés à partir de poudres d'oxydes sélectionnées selon des critères de pureté et de granulométrie. Ce choix est également le résultat d'un compromis entre « performance » et coût des matières premières. Les différents oxydes de départ sont donc pesés dans des proportions calculées pour obtenir la composition chimique souhaitée. C'est au cours de cette première étape que le matériau, au sens chimique, est synthétisé.

A.2.1.2 : Broyage en milieu aqueux

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité de la poudre. Les principales méthodes de broyage/mélangeage sont les broyages par attrition et en jarres.

Broyage par attrition

Les matières premières, ainsi que des billes en zircone (matériau dur) sont placées dans un bol en acier où plonge un bras vertical, également en acier, et possédant des bras horizontaux garnis de téflon. Ce bras, mis en rotation, entraîne à la fois les billes et la poudre. Les agrégats de poudre sont cisailés entre les billes. Ces billes de broyage ont un diamètre compris entre 2,4 et 2,8 mm.

Broyage en jarres

Des jarres contenant les matières premières sont remplies de billes en acier inoxydable. Elles sont mises en rotation à l'aide d'un dispositif à deux rouleaux parallèles motorisés dits « tourne-jarres » (Figure 113). Le mode de broyage est l'écrasement de la poudre entre les billes. Les billes utilisées dans les jarres ont des diamètres de l'ordre du centimètre. Contrairement au broyage par attrition où l'apport d'énergie est bref mais intense (rotation à plusieurs centaines de tours par minutes – 30 minutes), le broyage en jarre est un procédé plus lent (24 heures) ; il a cependant l'avantage, pour une même surface spécifique, d'aboutir à une poudre de granulométrie plus uniforme.

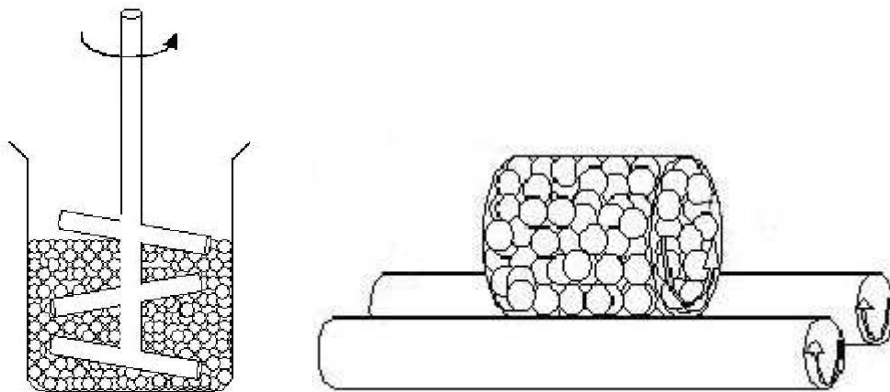


Figure 113: Dispositifs de broyage de poudres (attritor vertical et jarre)

Lors de ces opérations, les frottements et les chocs avec les parties en acier se traduisent par un apport en fer au niveau de la poudre. C'est un paramètre dont il faut tenir compte dans la pesée initiale de l'oxyde de fer Fe_2O_3 , principal constituant des ferrites.

Après broyage, la barbotine que constitue la poudre en suspension dans l'eau est séchée en étuve puis tamisée à l'aide d'un tamis d'ouverture $400\ \mu\text{m}$ pour briser les agrégats.

A.2.1.3 : Chamottage (ou calcination)

C'est le nom que l'on donne à ce qui peut également être considéré comme une « synthèse thermiquement activée ». La poudre subit donc un traitement thermique qui permet la formation de la phase grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ magnétique à partir des différents oxydes de départ Fe_2O_3 , Y_2O_3 (et CuO pour former $\text{Y}_{3-(2/3)x}\text{Cu}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). Cette étape peut être conduite sous différentes atmosphères. Le mélange de poudre ayant réagi est appelé « chamotte » et est constitué d'agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de densification.

Un cycle thermique de chamottage peut être classiquement décomposé en trois segments :

- Une première étape est l'augmentation progressive de la température, jusqu'à atteindre la température désirée pour le palier. La vitesse de chauffe est constante et de l'ordre de 200°C/h.
- Le second segment est un palier de maintien de la température. Durée, température et atmosphère de palier sont les paramètres descriptifs de la synthèse thermique de la phase. Le YIG conventionnel est chamotté à 1225°C pendant 3h.
- La troisième portion du cycle thermique consiste en un retour progressif à vitesse constante à la température ambiante. Cette dernière rampe de température s'effectue également à une vitesse de l'ordre de 200°C/h.

A.2.1.4 : Broyage avant densification

Le but est de séparer les agglomérats qui se sont formés au cours du chamottage, ainsi que de rendre la chamotte plus homogène. En effet, la poudre ne réagit généralement pas de façon uniforme au cours du cycle thermique ; et réduire la taille des particules est un moyen d'améliorer la réactivité de la chamotte. Le mode opératoire est similaire à celui du premier broyage. La barbotine est de nouveau séchée et tamisée.

Il peut s'avérer nécessaire de procéder à deux calcinations successives pour obtenir complètement la phase désirée, la réaction étant parfois incomplète.

A.2.2 : *Mise en forme de la pièce crue*

A.2.2.1 : Enrobage

Cette opération consiste à mélanger la poudre avec un liant organique. Le liant utilisé au laboratoire est le plus souvent de l'alcool polyvinylique, ou un mélange PVA / butyral. Cela est nécessaire lorsque l'on souhaite une certaine tenue mécanique de la pièce crue. En pratique, un enrobage est effectué si on veut une géométrie particulière dès le compactage.

A.2.2.2 : Compactage (ou pressage)

Le compactage est réalisé par une presse. Dans le cas du YIG, le type de presse utilisé est une presse isostatique, qui permet d'exercer une force homogène sur toute la pièce. Avec ce procédé, la pièce crue est un barreau constitué par de la poudre, maintenue dans une membrane souple en latex. Cette membrane est plongée dans un fluide qui, mis sous pression, applique la pression de compactage sur la pièce crue. La presse utilisée au laboratoire est réglée pour appliquer une pression de 1500 bar, qui est maintenue quelques secondes avant d'être progressivement relâchée. Cette technique, si elle ne permet pas de former des échantillons de formes régulières, offre l'avantage d'éviter le recours à des liants organiques et de ne pas engendrer de concentrations de contraintes dans l'échantillon, qui pourraient provoquer des fissurations lors du traitement thermique du frittage.

L'autre méthode de pressage disponible au laboratoire est le pressage axial qui, lui, nécessite l'adjonction de liants organiques à la poudre pour que la pièce crue ne se désagrège pas. Il faut alors tenir compte de la pression appliquée à la pièce et de sa durée d'application, ainsi que de la vitesse d'application de la force. Ceci pour limiter les phénomènes de concentration de contraintes qui pourraient conduire à des failles dans la pièce, ou à des croissances de grains inhomogènes au cours du frittage.

A.2.3 : Frittage (ou densification)

A.2.3.1 : Frittage à l'état solide

Ce traitement thermique a pour but de permettre la densification de la céramique. Dans une moindre mesure, cela sert aussi à terminer la formation de la phase cristalline.

L'opération de frittage est un cycle thermique à haute température, qui se situe entre la température de formation de la phase (chamottage) et la température de fusion du matériau. Il s'agit de faire croître les liaisons entre les grains, ce qui entraîne la consolidation, et une diminution de la porosité (donc du volume) de l'échantillon. Ceci est illustré Figure 114.

- Dans un premier temps, des ponts se forment à la jonction des grains de poudre. La pièce gagne une certaine tenue mécanique, mais il n'y a pas encore de retrait macroscopique. Le matériau peut être considéré comme un squelette poreux.
- Deuxièmement, ces ponts inter-granulaires croissent et les grains se soudent les uns aux autres. Il y a coalescence et la porosité ouverte est éliminée.
- Dans un troisième temps, les joints de grains se déplacent et le volume des grains précédemment formés augmente.

Les mécanismes mis en jeu au cours de ces transformations sont nombreux et complexes. Ils font intervenir des phénomènes de diffusion volumiques et surfaciques qui donnent lieu au déplacement de matière du cœur vers la surface des grains.

D'autre part, il faut noter qu'au cours des déplacements de matière, les porosités se retrouvent entraînées par le flux de matière. Ainsi, la vitesse de croissance des grains, et surtout la mobilité des joints de grains est un paramètre à contrôler pour aboutir à une densification correcte. Il s'agit d'éviter de piéger des porosités, ou tout autre défaut qui deviendrait alors intra-granulaire, impossible à éliminer, et qui s'avérerait néfaste pour les propriétés du matériau.

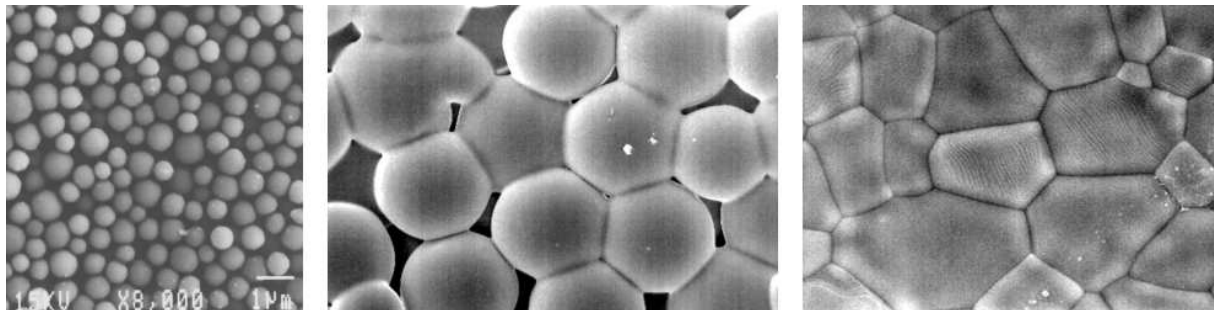


Figure 114: Illustration du processus de frittage. Exemple d'une poudre Ta_2O_5 de l'ICMCB. On observe la croissance et la coalescence des grains, puis l'élimination de la porosité.

A.2.3.2 : Frittage en présence d'une phase liquide

Afin de faciliter la croissance des grains, et donc accélérer le frittage, on peut faire réagir les grains de poudre dans une phase qui est liquide à la température de frittage. C'est le principe du fondant, où il y a dissolution et re-précipitation partielle des grains. Dans ce cas de figure, une certaine quantité de liquide est nécessaire ; il faut d'autre part que le solide présente une certaine solubilité dans ce liquide et qu'il y ait mouillage des grains. Le fait de faciliter les mouvements d'espèces permet également d'abaisser les températures de densification.

A.2.3.3 : Frittage sous pression

De façon marginale, il faut également signaler la technique de pressage à chaud, qui permet de former des céramiques de densité très élevée, et présentant des microstructures plus fines qu'avec les méthodes décrites plus haut.

Annexe B :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

B.1 : Caractérisations physico-chimiques

La quasi totalité des analyses effectuées sur nos matériaux ont été réalisées au sein même de TRT, certaines au laboratoire, d'autres au Laboratoire d'Analyses Physiques Avancées.

Ces différentes analyses sont à dissocier en deux groupes :

- Les analyses physico-chimiques ;
- Les analyses électriques et magnétiques.

Les premières sont constituées d'analyses en température ATD/ATG, de l'analyse thermomécanique et de la mesure de densité. La diffraction des rayons X, les microscopies et spectroscopies disponibles au laboratoire d'analyse de TRT viennent compléter les informations recueillies.

Les secondes sont exclusivement réalisées au laboratoire.

Les caractérisations physico-chimiques sont principalement effectuées sur des poudres chamottées. Des mesures de densité, des observations micro-structurales et des analyses élémentaires, pratiquées sur les matériaux frittés, viennent néanmoins compléter ces données.

Certaines de ces caractérisations sont effectuées de façon systématique sur tous les matériaux, au cours de leur synthèse. Notamment la mesure de l'aimantation à saturation à température ambiante, la vérification de la pureté de la phase grenat, la mesure de permittivité et des pertes associées dans une gamme de 10MHz à 1,8GHz.

B.1.1 : La diffraction des rayons X

L'analyse de poudres par diffraction des rayons X permet d'identifier la phase cristallographique du matériau, et de déterminer le paramètre de maille du matériau polycristallin.

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 (du cobalt) 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 RX secondaires diffusent dans toutes les directions et donc leurs ondes interfèrent, ce qui produit la diffraction.

On a une interférence constructive lorsque les rayons diffractés de plans atomiques parallèles sont en phase, c'est à dire que la loi de Bragg est vérifiée.

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad n \text{ ordre de la diffraction}$$

d distance inter-réticulaire

θ angle d'incidence sur le plan cristallin considéré

λ longueur d'onde du faisceau incident

Le diffractomètre utilisé (Figure 115) est constitué d'une source de RX au cobalt et d'un détecteur courbe INEL CPS 120. Le détecteur courbe décrit une plage angulaire de 120° , donc pour l'étude de poudres ou d'échantillons polycristallins, tous les plans vont diffracter, quel que soit l'angle d'incidence ω . Le détecteur permet d'obtenir les signaux en temps réel comme le montre la Figure 116. Le diffractomètre est également équipé d'une tête goniométrique qui est mise en rotation au cours de l'acquisition. Cela permet de faire les réglages de l'échantillon à étudier, ainsi que d'améliorer la statistique de comptage sur les différents plans diffractant.

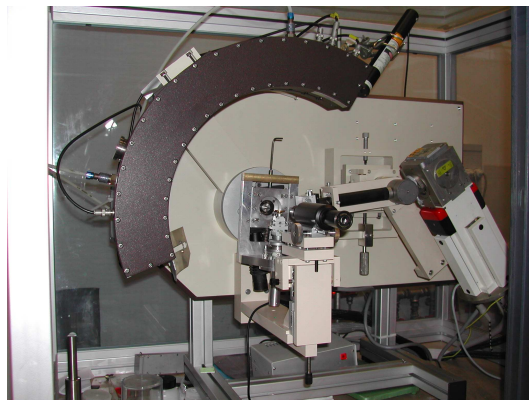


Figure 115: Diffractomètre INEL CPS120 utilisé pour la diffraction des rayons X sur poudres

Un monochromateur au germanium permet de disperser les longueurs d'onde à la sortie du tube, et un système de fentes de sortie permet de sélectionner la longueur d'onde $\lambda_{k\alpha 1}$ du cobalt qui vaut $1,78897 \text{ \AA}$. De plus, les fentes permettent de contrôler la surface de l'échantillon qui est illuminée.

L'acquisition des diffractogrammes est informatisée, et le dépouillement de ceux-ci permet de déterminer la présence des différentes phases et d'identifier les pics parasites ; ces derniers pouvant être liés à la présence d'oxydes n'ayant pas réagi, ou à une phase parasite.

Le paramètre de maille du matériau peut également être déterminé par cet outil. La poudre à caractériser est mélangée avec un étalon de silicium mono-cristallin dont le paramètre de maille est connu. Un traitement affine pour corriger le décalage des raies résultant d'une erreur de positionnement de l'échantillon au centre du détecteur est effectué à partir des raies du silicium, puis appliqué à l'ensemble du spectre.

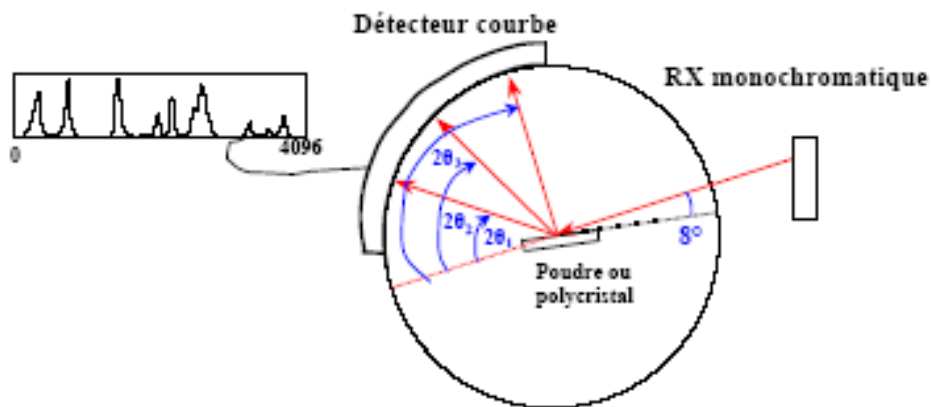


Figure 116: Schéma de principe de la diffraction de poudre

B.1.2 : Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à sélection d'énergie

La microscopie à balayage est le résultat du bombardement des atomes de la surface de l'échantillon à observer par des électrons d'énergie E_0 . Différentes particules sont 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.

Selon leur énergie, on peut distinguer les particules émises par la surface : les électrons rétro-diffusés ; les électrons secondaires ; les photons X ; et les électrons Auger. Les électrons rétro-diffusés sont les électrons du faisceau incident qui ne subissent que des chocs élastiques avec l'échantillon. Ils ressortent donc avec une énergie similaire à l'énergie du faisceau incident.

Les électrons secondaires, ceux qui servent à faire de l'imagerie, 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.

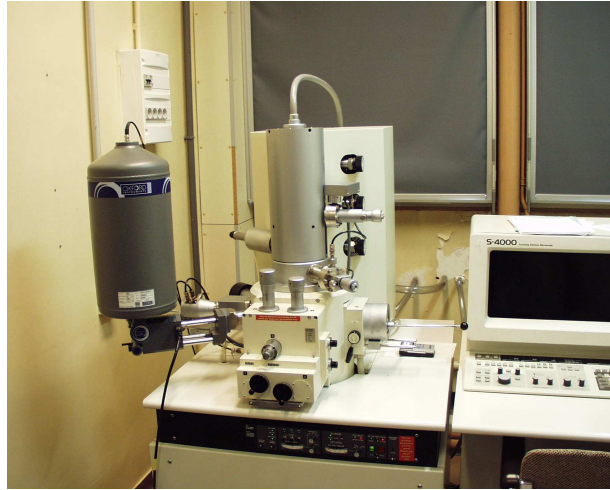


Figure 117: Microscope à balayage Hitachi S4000 utilisé pour l'imagerie

Suite à l'excitation des atomes de la surface par la perte d'un électron secondaire, ceux-ci se dés excitent 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.

Deux types de spectrométrie peuvent être réalisés à partir de ces émissions X : soit en longueur d'onde (on parle de WDS – Wavelength Dispersive Spectrometry) ; soit en énergie (EDS – Energy Dispersive Spectrometry). Le détecteur utilisé est un filtre en énergie (Figure 118).

Les électrons Auger proviennent également d'un processus de dés excitation des atomes de la surface, au cours duquel l'atome n'émet pas une radiation (photon X), mais un électron de très faible énergie (quelques dizaines d'eV). Ce phénomène ne concerne que les atomes d'extrême surface.

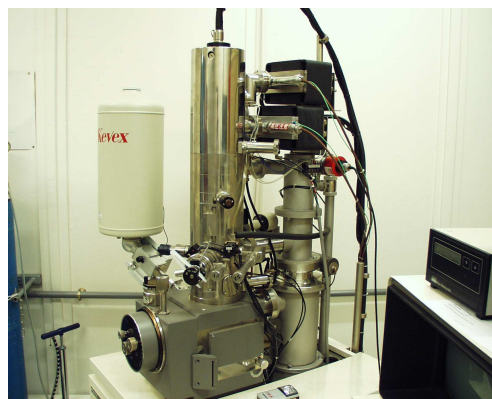


Figure 118: MEB Topcon ABT-150F équipé d'une chaîne de mesure EDS KeveX/Noran, utilisé pour les analyses élémentaires EDS

B.2 : Caractérisation magnétique : le magnétomètre SQUID

Le magnétomètre à SQUID est un détecteur de champ magnétique très sensible et il s'impose depuis sa découverte comme le magnétomètre le plus sensible actuellement disponible. Il est basé sur un détecteur supraconducteur qui est nommé "SQUID" (superconducting quantum interference device : détecteur supraconducteur à interférence quantique). Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones normales de faibles épaisseur. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (l'effet Josephson) soumis à un champ magnétique à travers ces zones normales (dites jonctions normales ou liaisons faibles). Cet anneau est un instrument très sensible pour la détection de très faibles changements de flux magnétiques. Il est possible de mesurer avec cet appareil des champs magnétiques d'une grandeur de 10^{-10} Oersted en utilisant des bobines de détection de taille macroscopique.

La grande sensibilité des détecteurs SQUID est associée à la mesure des variations du champ magnétique, associées à un quantum de flux. Une des découvertes associées aux jonctions Josephson était que le flux est quantifié en unités (fluxon).

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} \cong 2,0678.10^{-15} \text{ tesla.m}^2$$

Si un courant de polarisation est appliqué dans le détecteur SQUID, la tension mesurée oscille avec la variation de phase entre les deux jonctions, qui dépend du changement de flux magnétique. Le comptage des oscillations permet d'évaluer la variation de flux qui a eu lieu.

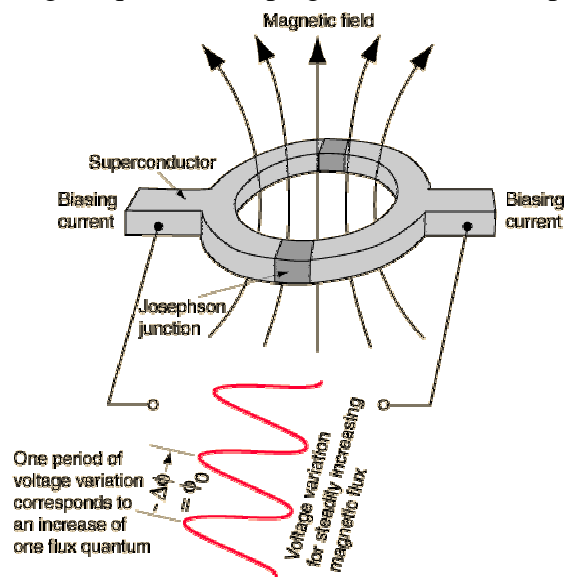


Figure 119: Illustration d'un détecteur SQUID

La Figure 120 représente un dispositif complet de magnétométrie à SQUID. Un champ magnétique produit, via la résistance R_f dans la bobine F_{dbk} , permet de maintenir le champ dans le SQUID dans un quantum de flux au-dessus de sa plage de travail, ce qui permet d'obtenir une plage dynamique de mesure très étendue.

Une large boucle supraconductrice, soumise au champ à mesurer, est directement connectée à un bobinage couplé magnétiquement au SQUID. Tout flux extérieur va générer un courant dans la boucle qui va faire en sorte que le flux global dans la boucle reste constant. Le bobinage "signal" va amplifier le flux appliqué au SQUID lequel est maintenu dans les

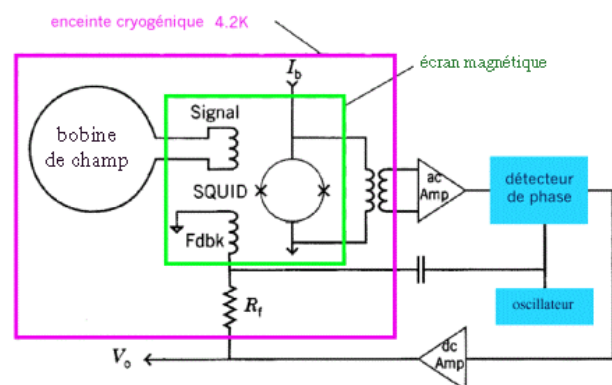


Figure 120: Schéma complet d'un magnétomètre SQUID

conditions optimales de sensibilité. Un faible champ entre 100 et 500 kHz est surajouté, ainsi la sortie du SQUID sera un signal modulé qui sera amplifié puis démodulé. Le signal continu en sortie du démodulateur sera amplifié (V_0) mais aussi via la résistance R_f réinjecté dans une bobine couplée au SQUID ce qui permet de générer un champ en opposition à celui à mesurer et donc de maintenir le SQUID dans les conditions optimales de sensibilité.

B.3 : Montages de caractérisations hyperfréquences

B.3.1 : Détermination des propriétés diélectriques

Outre la détermination dans le domaine des basses fréquences (10MHz – 1,8GHz) qui est effectuée sur un impédancemètre (HP 4291A), les caractéristiques diélectriques de nos matériaux sont également mesurées à la résonance, à 10GHz. Le montage utilisé est celui mis au point par A. Hermosin Bono [Her70]. Le schéma du dispositif est décrit sur la Figure 121.

Les échantillons nécessaires pour ce type de mesure ont une géométrie de type barreau cylindrique. Le diamètre de l'échantillon est réduit à 1mm pour une localisation au maximum de champ électrique, sans prise en compte du champ magnétique, car il est nul au centre de la cavité. La longueur du barreau est suffisante pour traverser le guide d'onde et assurer le positionnement.

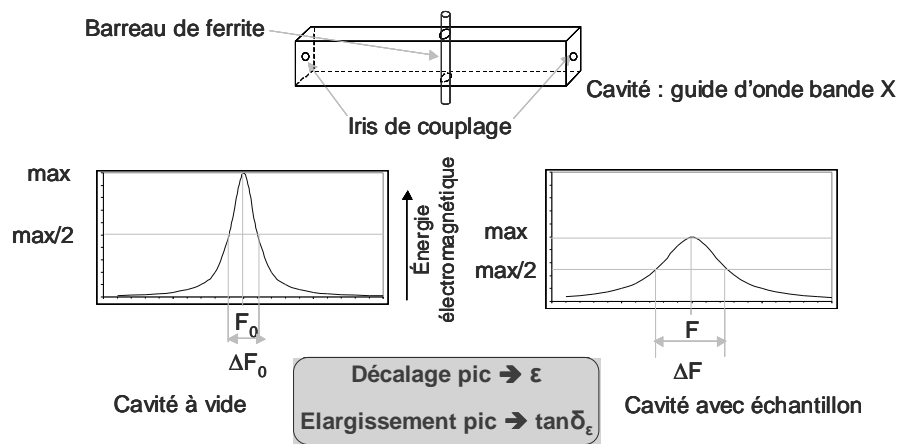


Figure 121: Dispositif de mesure de la permittivité et de la tangente de pertes associée, à 10GHz

La cavité utilisée pour ces mesures est reliée à un générateur hautes-fréquences. Le signal transmis par la cavité est ensuite dirigé par un commutateur pour être analysé soit par une diode hyperfréquence reliée à un oscilloscope muni d'un amplificateur, soit par un wattmètre pour une mesure précise.

Dans un premier temps, la résonance de la cavité à vide est recherchée. La localisation de cette résonance est effectuée à l'aide de l'oscilloscope. Puis elle est caractérisée de façon fine en utilisant le wattmètre. On recherche la fréquence centrale et la largeur à mi-hauteur. Le barreau du matériau à caractériser est ensuite introduit en travers de la cavité, comme indiqué sur la Figure 121, ce qui produit un décalage du pic de résonance. Ce décalage est visible sur l'oscilloscope. On observe également un élargissement du pic de résonance. Les nouvelles caractéristiques du pic de résonance sont recueillies comme précédemment avec le wattmètre.

Le décalage de la fréquence centrale du pic de résonance permet de déterminer la permittivité réelle de l'échantillon par la relation :

$$\varepsilon' = \frac{F_0^{vide} - F_0^{échantillon}}{F_0^{vide}} \cdot \frac{V_{cavité}}{V_{barreau}} + 1$$

tandis que son élargissement donne accès à la partie imaginaire de la permittivité, donc les pertes, par l'équation :

$$\varepsilon'' = \left[\frac{\delta F_0^{échantillon}}{F_0^{échantillon}} - \frac{\delta F_0^{vide}}{F_0^{vide}} \right] \cdot \frac{V_{cavité}}{2V_{barreau}} + (\varepsilon' - 1) \cdot \left(\frac{\delta F_0^{échantillon}}{F_0^{échantillon}} - \frac{\delta F_0^{vide}}{4F_0^{vide}} \right)$$

B.3.2 : Détermination de la largeur de raie de résonance gyromagnétique ΔH

Les matériaux étudiés ici sont destinés à être utilisés au voisinage de la résonance. La mesure de la largeur de raie de leur résonance est donc une information sur la qualité de ceux-ci. Le dispositif représenté en Figure 122 permet de décrire le pic de résonance, suivi par l'absorption d'énergie de l'échantillon dans une ligne coaxiale. L'échantillon est sphérique pour être isotrope, et poli pour minimiser les effets démagnétisant de surface. La préparation de ces échantillons est réalisée par une meule diamantée pour obtenir des sphères de 500 μm de diamètre. Le polissage est réalisé à la pâte diamantée (taille de grains de 15 μm), entre deux plateaux mis en rotation.

Au sens strict, ΔH est la largeur à mi-hauteur du pic de résonance. Les mesures réalisées ici sont effectuées à fréquence fixe (10GHz), en faisant varier le champ magnétique. Au sens strict du terme, nous mesurons donc ΔH_{10} . Les mesures indiquées dans ce travail sont donc supérieures au ΔH réel, puisque mesurées dans des cas défavorables.

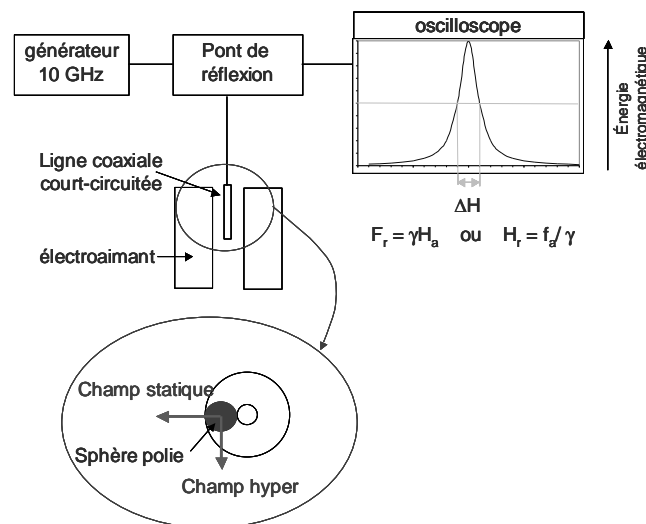


Figure 122: Dispositif de mesure de la largeur de raie de résonance gyromagnétique

Pour les besoins de la mesure, la bille est soumise à un signal à 10 GHz, fourni par un générateur hyperfréquence. Ce signal est transmis par une ligne coaxiale. La bille de mesure est insérée dans la partie isolante de la ligne (un trou a été ménagé pour que la position de l'échantillon soit bien connue, et assurer que la bille ne soit pas en contact direct avec la ligne), puis maintenue en position par un bouchon terminant la ligne. Le porte échantillon, constitué par le boîtier du pont de réflexion, est placé dans un champ magnétique statique, avec la sonde d'un gaussmètre. Le repérage de la bille dans la ligne permet d'orienter les champs statique et hyperfréquence de manière perpendiculaire. L'oscilloscope relié au troisième port du pont de réflexion permet de surveiller l'énergie électromagnétique réfléchie, et donc la partie absorbée par l'échantillon résonnant. Le pic de résonance est décrit en faisant varier l'intensité du champ magnétique statique.

Si le dispositif est simple, la réalisation de la mesure est délicate car l'acquisition des résultats est effectuée à la volée, et est soumise à l'appréciation de l'opérateur pour déterminer la mi-hauteur du pic. D'autre par, le contrôle de l'intensité du champ statique est malaisé et peu précis.

B.3.3 : Détermination de la largeur de raie de résonance gyromagnétique effective ΔH_{eff}

La description des pertes magnétiques par la raie de résonance globale n'est pas uniquement représentative du matériau. Elle tient compte également de la structure granulaire de l'échantillon, de sa porosité. D'autre part, l'information est également modifiée par les effets de la résonance, qui conduisent à un élargissement de ce pic. Pour s'affranchir de ces effets et caractériser plus finement le matériau, nous mesurons également la largeur de raie de résonance effective.

La méthode de mesure est reprise de Guerrou [Gue80] et Monédière [Mon86] dont le schéma du dispositif est représenté en Figure 123. L'évaluation de ΔH_{eff} est une extrapolation à 10GHz des mesures accessibles sur chacun des échantillons. Ces échantillons sont cylindriques. Ils permettent d'accéder à deux modes de résonance (TM₀₁₀ et TM₀₁₁). Afin d'avoir des points à différentes fréquences et déduire la valeur de ΔH_{eff} à 10GHz, deux tailles de cylindres sont réalisées (diamètre 6mm / hauteur 4mm ; diamètre 10mm / hauteur 7mm). Les échantillons sont métallisés avec une encre argent frittée à 700°C. Deux trous sont ménagés dans cette métallisation pour permettre le couplage avec le signal hyperfréquence du générateur.

La mesure est effectuée sous différents champs magnétiques pour lesquels le matériau n'est pas saturé. Pour chaque champ, on relève la fréquence du pic et sa largeur à mi-hauteur. A partir de ces données, on détermine ΔH_{eff} (Figure 124).

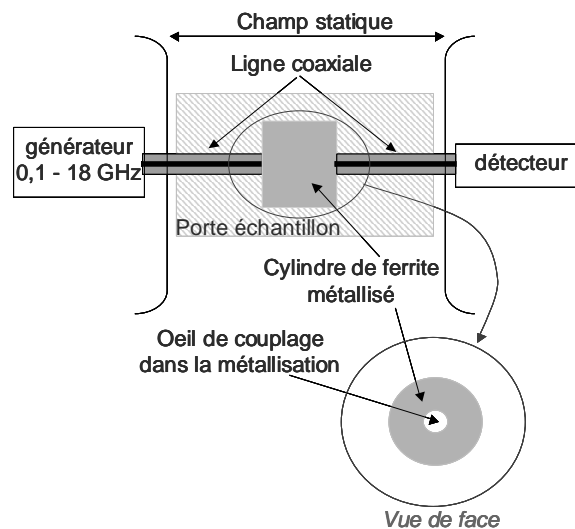


Figure 123: Dispositif de mesure de la largeur de raie de résonance gyromagnétique effective

L'échantillon est mis en position dans un porte échantillon (laiton). Des cales en téflon sont ensuite introduites dans les trous laissant accessibles les parties non-métallisées du cylindre de ferrite pour minimiser le couplage du signal hyperfréquence. Ce montage est placé dans l'entrefer d'un électroaimant, puis relié à deux câbles coaxiaux. Le porte échantillon en laiton permet de s'assurer du centrage de l'échantillon par rapport à l'entrefer afin qu'il soit soumis à un champ uniforme.

De la même manière que pour la détermination des pertes diélectriques, l'analyse du signal transmis est réalisé par le biais d'un oscilloscope pour la recherche des pics, puis d'un

wattmètre pour affiner les mesures. Le principe est de déterminer les couples (fréquence ; champ magnétique) dans le domaine des champs faibles (2000 – 8000 Gauss ; matériau non-saturé) pour lesquels on observe une résonance. Le relevé de la largeur à mi-hauteur δf est également nécessaire pour calculer ΔH_{eff} .

La notion de ΔH_{eff} étant abstraite (C'est la largeur d'une lorentzienne centrée en H_R et passant par le point (H ; χ_{\pm} '' mesuré) – [Vre68]), nous ne détaillons pas les aspects mathématiques de l'évaluation de ce paramètre. Cependant, l'interprétation des résultats de mesure peut amener quelques éclaircissements. Sur la Figure 124, on n'observe pas une évolution linéaire de ΔH_{eff} , mais une succession de paraboles. Ceci provient de l'évaluation des pertes dans le dispositif. Pour cela il est nécessaire de connaître le Q_{infini} du résonateur (le facteur de qualité ($f/\Delta f$) lorsque le matériau est saturé), et l'examen de la courbe

$$\frac{1}{Q} = f \left(\frac{1}{(H - H_0)^2} \right)$$

montre que certains points de mesure conduisent à une évaluation de Q_{infini} erronée, comme on le visualise sur la Figure 125. Il convient d'éliminer les points obtenus pour les champs statiques les plus faibles, mais aussi les plus forts. Ces points donnent lieu aux ΔH_{eff} les plus élevés. Pour cette raison, on ne prend en compte que les minima de chacune des courbes pour extrapoler le ΔH_{eff} à 10 GHz.

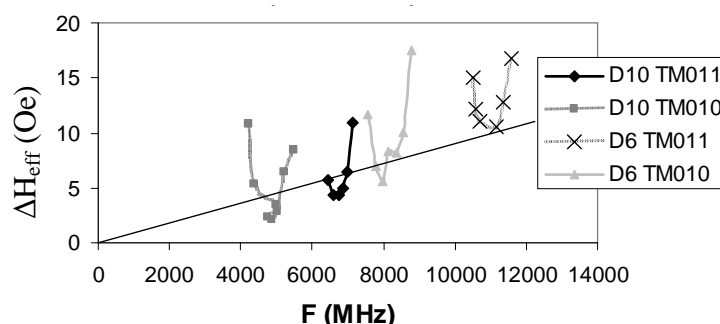


Figure 124: Evaluation du ΔH_{eff} d'un matériau substitué avec 0,02 atome /molécule, fritté à 1070°C/2h/O₂

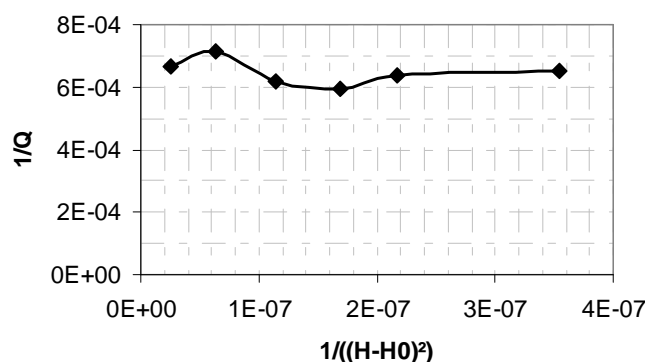


Figure 125: Evaluation du Q_0

Pour chaque mode (parabole), la branche correspondant aux champs les moins élevés peut être considérée comme perturbée par des pertes à champ faibles. A l'inverse, pour la branche des champs les plus intenses les pertes diélectriques (prises arbitrairement à 10 GHz) croissent plus rapidement que les pertes magnétiques.

B.3.4 : Détermination du seuil de non-linéarité ΔH_K

Une autre caractéristique importante des matériaux YIG est leur comportement pour des puissances hyperfréquences élevées. Au delà d'un certain niveau, des phénomènes non linéaires apparaissent dans le matériaux, se traduisant par des pertes supplémentaires.

Le montage utilisé (Figure 126) est celui proposé par U. Hoeppe [Hoe02]. Les échantillons de mesure sont sphériques, de diamètre 2mm environ. Ces échantillons sont maintenus au centre d'un résonateur. L'oscilloscope permet de visualiser le signal transmis, le signal réfléchi, et le signal d'entrée. A mesure que l'on augmente la puissance, on observe que le signal transmis ne suit plus rigoureusement le signal source. C'est le signe que le seuil de non-linéarité est atteint.

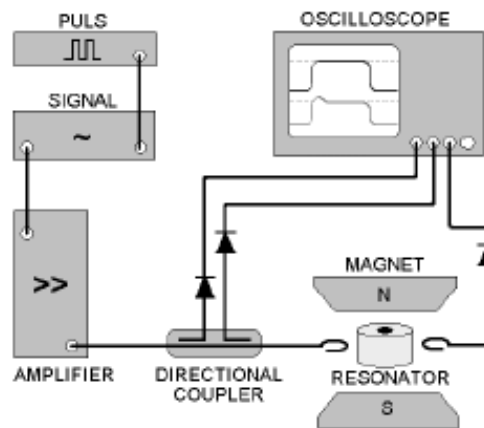


Figure 126: Dispositif de mesure du seuil de non-linéarité des ferrites hyperfréquences

La mesure nécessitant une forte puissance hyperfréquence, un amplificateur à TOP est employé, et l'échantillon est inséré dans un résonateur en saphir servant à concentrer le champ hyperfréquence. Une cavité métallique assure le maintien en position dans l'entrefer de l'électroaimant, et le blindage. Le champ magnétique statique appliqué est colinéaire au champ hyperfréquence.

Le principe est de surveiller le signal entrant dans l'échantillon (qui est un train de pulsations de largeur $20\mu\text{s}$ et de période de 50ms), ainsi que ce qui est transmis et réfléchi. Ces observations sont effectuées pour plusieurs champs statiques, en augmentant progressivement la puissance du signal hyper envoyé à l'échantillon. Par rapport au signal incident, on observe comme le montre l'oscilloscope représenté sur la Figure 126, une déformation du signal transmis à partir d'un certain niveau. Lorsque cette déformation apparaît, on relève les valeurs du champ statique, et des puissances incidente, réfléchie et transmise. Ce balayage en puissance est repris pour différentes valeurs du champ statique, pour déterminer le champ hyperfréquence minimum (Figure 127).

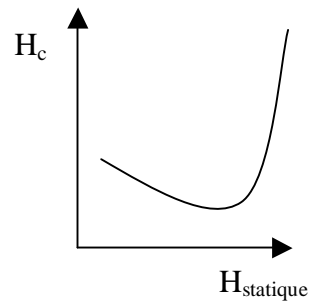


Figure 127: Variation du champ critique (puissance hyperfréquence) avec le champ statique

Le calcul du ΔH_k est relié au champ critique hyperfréquence minimum, à partir duquel les phénomènes non-linéaires apparaissent par les relations suivantes

$$H_c = 13.1 \sqrt{\frac{Q \cdot P_{in} \cdot (1 - r^2)}{\omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (\omega \cdot \mu_0 \cdot D)^2 \cdot V}}$$

reliant le champ critique H_c à la puissance fournie par le générateur P_{in} , et

$$\Delta H_k = H_c \cdot \frac{\gamma \cdot 4\pi M_s}{F}$$

pour convertir ce champ critique en ΔH_k .

Les grandeurs Q , r et ω sont respectivement le facteur de qualité en charge du résonateur, le facteur de réflexion en entrée de la cavité, et la pulsation. D et V sont les diamètres et volumes du résonateur, de permittivité ϵ_r . ϵ_0 et μ_0 sont les permittivités et perméabilités du vide.

Annexe C :

LE CIRCULATEUR A FERRITE

Un circulateur à jonction Y est un dispositif à trois ports. C'est un composant passif, mais qui peut se comporter comme un composant actif, par certaines de ses caractéristiques. Un isolateur, quant à lui, est un composant n'ayant qu'une entrée et une sortie ; c'est un circulateur dont le troisième port a été raccordé à une charge dissipatrice.

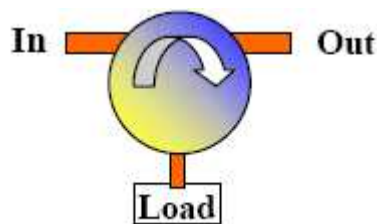


Figure 128: Isolateur

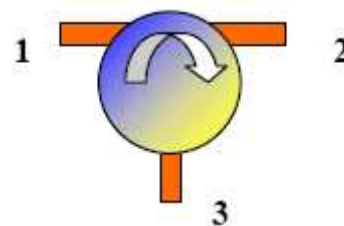


Figure 129: Circulateur

Les circulateurs et isolateurs ne permettent qu'un sens de passage unique pour la transmission du signal hyperfréquence. L'énergie radio-fréquence dans un circulateur n'est véhiculée que du port N vers le port N+1.

Par conséquent, ce qui caractérise ce type de composant sont :

- Ses pertes d'insertion, relatives à la transmission du signal (sens N vers N+1) ;
- Son isolation, un minimum d'énergie doit être transmis du port N vers le port N-1.

Différentes technologies de circulateur/isolateur existent. Selon le besoin, telle ou telle technologie sera privilégiée. Notamment, la miniaturisation liée à l'augmentation de fréquence fera choisir un circulateur micro-ruban. Les circulateurs guides d'ondes seront utilisés pour des applications nécessitant de la tenue en puissance...



Figure 130: Différentes technologies de circulateurs

a) coaxial; b) drop-in; c) monté en surface; d) guide d'onde

Ces composants sont de premier intérêt dans les dispositifs d'émission / réception, et sont principalement utilisés comme duplexeurs, reliant l'émetteur au port 1, l'antenne au port 2 et le récepteur au port 3. Cela permet l'émission et la réception simultanée des signaux. Un autre usage typique est à la sortie d'un amplificateur de puissance. La puissance d'entrée est transmise avec un minimum de pertes (d'insertion), tandis que la puissance réfléchie sera dissipée, protégeant ainsi le cœur du système, en charge du traitement des données, et qui pourrait être endommagé ou détruit par une surcharge. D'une façon plus générale, le circulateur permet la sélection de signaux et rend possible la réalisation de fonctions complexes et l'amélioration de performances.

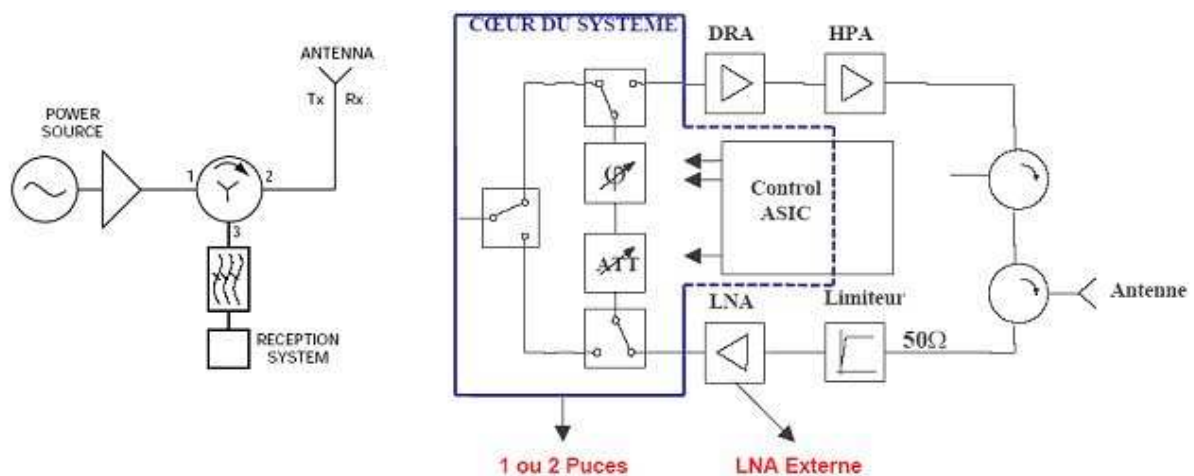


Figure 131: Schéma type d'un système télécom

Néanmoins, le circulateur est avant tout un dispositif non-réciproque (puisque'il ne transmet le signal que dans un sens), qui doit cette particularité au matériau ferrite qui le constitue. L'effet de circulation est obtenu par les propriétés non-réciproques des ferrites. Cette non-réciprocité existe dans la ferrite magnétique polarisée par un champ magnétique statique, au voisinage de la résonance ferromagnétique. Le tenseur de perméabilité exhibe dans cette zone une différence de la perméabilité apparente, qui se traduit par une vitesse de transmission différente de l'onde entrante dans la ferrite suivant son sens de polarisation (progressive ou rétrograde, par rapport à l'orientation du champ statique).

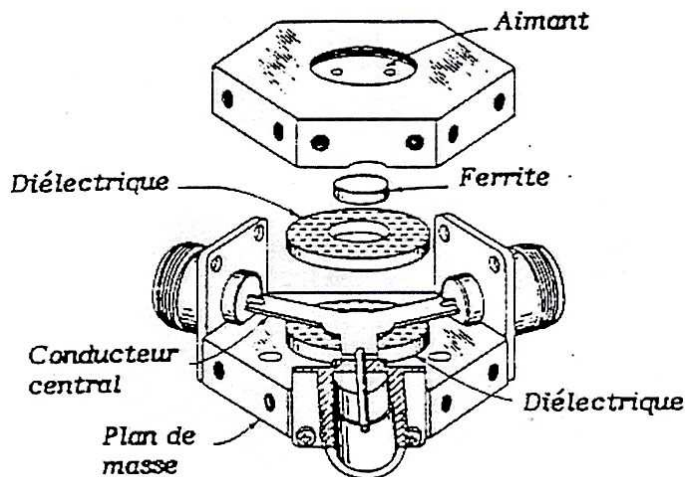
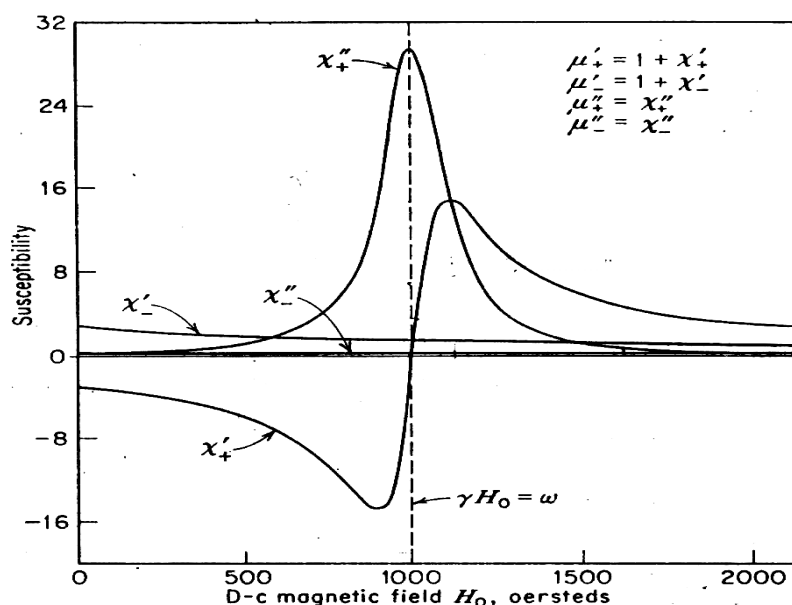


Figure 132: structure éclatée d'un circulateur

Figure 133: Non-réciprocité dans le ferrite. Différence de μ selon le sens de polarisation (μ^+ , μ^-)

Le phénomène de circulation ne se produisant qu'au voisinage de la résonance ferromagnétique du ferrite utilisé, le choix du matériau constituant le cœur du circulateur dicte sa fréquence nominale d'utilisation, ainsi que le domaine de fréquence dans lequel la circulation est effective. Nous nous intéressons ici aux circulateurs construits autour du grenat ferrimagnétique d'yttrium-fer. L'aimantation de ce matériau, voisine de 1800 Gauss situe sa résonance aux alentours de 10 GHz. C'est donc les circulateurs fonctionnant à cette fréquence qui retiennent ici notre attention.

Les principales caractéristiques des circulateurs 10 GHz disponibles dans le commerce sont récapitulées dans le tableau suivant. S'il existe différentes catégories de circulateurs selon la technologie, la largeur de bande d'utilisation et la tenue en puissance, les performances annoncées sont dans une gamme réduite. Cela reflète l'état de l'art actuel. Les caractéristiques typiques pour un circulateur à 10 GHz sont des pertes d'insertion de l'ordre de 0,5 dB, mais cela tend à se réduire à 0,4, voire 0,3 dB. Ces mêmes circulateurs montrent

typiquement une isolation de 20 dB. L'amélioration de cette famille de composant permet aujourd'hui de trouver des circulateurs combinant de faibles pertes (0,3dB) et une isolation également améliorée (23 dB). Néanmoins, ces performances pointues vont de paire avec une gamme de fréquences d'utilisation réduite.

Un état de l'art des composants disponibles actuellement dans le commerce est présenté dans le tableau ci-dessous.

fournisseur	type	référence	gamme de fréquence (GHz)	largeur de bande (GHz)	isolation (dB)	pertes d'insertion (dB)	VSWR (:1)	puissance admissible (W)
JQL Electronics	drop-in	JCD9500T10K5G1	9,5 - 10,5		20	0,4	1,25	10
Nova microwave	drop-in	1112CED	9,5 - 12,7		20	0,4	1,25	30
Nova microwave	drop-in	1070CED	9,7 - 11,7		20	0,4	1,25	30
UTE microwave	drop-in	CD-10100-ST	9,50 - 10,7		20	0,5	1,25	
Aerotek	drop-in	I06-S-S	9,0 - 10,0		20	0,5	1,25	25
MCLI	drop-in	DI-15	8,0 - 12,4		20	0,5	1,25	
MCLI	drop-in	DI-16	10,0 - 15,0		20	0,5	1,25	
Trak	drop-in	C900105/DA	9,5 - 10,5		20	0,5	1,25	20
Nova microwave	drop-in	1000CED	8,5 - 11,5		17	0,5	1,35	30
JQL Electronics	guide d'onde	JCWR90-27	8,0 - 12,4	100 MHz	35	0,2	1,1	
Tiger Microwave	guide d'onde	TGH-38	8,6 - 10,0	10%	20	0,25	1,25	250
Tiger Microwave	guide d'onde	TGH-39	10,0 - 12,0	10%	20	0,25	1,25	200
JQL Electronics	guide d'onde	JCWR90-48	8,0 - 12,4	1 GHz	23	0,3	1,15	
Thales MESL	guide d'onde	16C 3051	9,5 - 11,0		20	0,3	1,21	
Atlantic microwave (Chelton)	guide d'onde	H90DA2	9,6 - 11,5		20	0,3	1,2	2000
Atlantic microwave (Chelton)	guide d'onde	H90DA4	10,0 - 11,0		20	0,3	1,2	3000
Chelton Telecom & Microwave	guide d'onde	FJ6013	9,6 - 10,4		20	0,3	1,15	1500
Farran Technology	guide d'onde	CIRC-90FB	8,2 - 10,0		20	0,3	1,25	5
Temex ceramics	guide d'onde	FJ6013	9,6 - 10,4		20	0,3	1,15	1500
Chelton Telecom & Microwave	guide d'onde	FJ6008	9,9 - 10,5		20	0,5	1,2	500
Tiger Microwave	guide d'onde	P381	8,2 - 12,0	10%	20	0,5	1,2	300
Tiger Microwave	guide d'onde	P382	8,2 - 12,0	10%	20	0,5	1,2	1000
Temex ceramics	guide d'onde	FJ6008	9,9 - 10,5		20	0,5	1,2	500
Trak	microstrip	C900110/DA	9,0 - 11,0		20	0,5	1,22	10
JQL Electronics	microstrip	JCS9000T10K0	9,0 - 10,0		20	0,5	1,2	5
Midisco	SMA	M3C9211	9,2 - 10,5		23	0,15	1,2	2
Ditom microwave	SMA	D3I9211	9,2 - 10,5		23	0,2	1,2	2
Tiger Microwave	SMA	TGH501	8,0 - 10,0	300 MHz	25	0,3	1,15	
Thales MESL	SMA	XG 3042	9,5 - 10,5		25	0,3	1,23	
Farran Technology	SMA	CIRC-90NB	8,2 - 12,4	1 GHz	23	0,3	1,3	5
Renaissance Electronics Corp.	SMA	3A8NRL	8,5 - 11,0		23	0,3	1,5	20
UTE microwave	SMA	CT-5449-O	9,5 - 10,7		22	0,3	1,2	1
Tiger Microwave	SMA	TGH501	8,0 - 10,0	400 MHz	23	0,4	1,2	
Tiger Microwave	SMA	TGH501	8,0 - 12,0	600 MHz	23	0,4	1,2	
Alcatel Ferocom	SMA	60D157	9,0 - 11,0		23	0,4	1,15	10
Aerotek	SMA	J20-1FFF	9,5 - 10,5		23	0,4	1,15	25
Aerotek	SMA	J22-1FFF	9,6 - 10,2		23	0,4	1,15	25
Aerotek	SMA	J24-1FFF	10,0 - 12,0		23	0,4	1,15	25
Chelton Telecom & Microwave	SMA	BJ3011	9,6 - 10,6		20	0,4	1,25	30
Midisco	SMA	M3C8012	8,0 - 12,4		20	0,4	1,25	2
Nova microwave	SMA	0950CES	8,0 - 11,0		20	0,4	1,25	30
Nova microwave	SMA	1000CES	8,0 - 11,0		20	0,4	1,25	30
Nova microwave	SMA	1112CES	9,5 - 12,75		20	0,4	1,25	30
Quest	SMA	SR0812T01	8,0 - 12,4		20	0,4	1,25	5
Temex ceramics	SMA	BJ3011	9,6 - 10,6		20	0,4	1,25	30
P and H	SMA	1-X16317	7,0 - 12,4		20	0,4	1,25	25
P and H	SMA	1-X16311	8,0 - 12,4		20	0,4	1,25	25
Aerotek	SMA	J23-1FFF	9,7 - 12,0		20	0,4	1,15	25
MCLI	SMA	CS-33	8,5 - 10,5		20	0,4	1,2	
UTE microwave	SMA	CT-4032-O	5,0 - 10,0		18	0,4	1,3	1
UTE microwave	SMA	CT-5156-O	7,0 - 11,0		18	0,4	1,3	1
UTE microwave	SMA	CT-5158-O	8,0 - 12,4		18	0,4	1,3	1
UTE microwave	SMA	CT-5334-O	10,0 - 15,0		18	0,4	1,3	1
Quest	SMA	SR1015T01	10,0 - 15,0		23	0,5	1,15	60
Aerotek	SMA	J21-1FFF	9,5 - 12,4		23	0,5	1,2	25
southern microwave	SMA	K110C-I-CW	10,0 - 11,0		20	0,5	1,22	12
Thales MESL	SMA	XG 3091	6,0 - 12,0		20	0,5	1,19	
JQL Electronics	SMA	JCC10K0T12K0S1	10,0 - 12,0		20	0,5	1,25	20
Tiger Microwave	SMA	TGH501	8,0 - 10,0	800 MHz	20	0,5	1,25	
Aerotek	SMA	I11-1FFF	7,0 - 11,0		20	0,5	1,25	25
Aerotek	SMA	I17-1FFF	8,0 - 11,0		20	0,5	1,25	25
Aerotek	SMA	J10-1FFF	8,0 - 12,0		20	0,5	1,25	25
Aerotek	SMA	J11-1FFF	8,0 - 12,4		20	0,5	1,25	25
Aerotek	SMA	J19-1FFF	9,0 - 12,0		20	0,5	1,25	25
MCLI	SMA	CSN-16	8,0 - 10,0		20	0,5	1,25	
MCLI	SMA	CSN-17	10,0 - 12,0		20	0,5	1,25	
Trak	SMA	C100120/DC	10,0 - 12,0		20	0,5	1,25	65
Tiger Microwave	SMA	TGH501	8,0 - 12,0	full	16	0,5	1,4	
Renaissance Electronics Corp.	SMA	3A8BW	6,0 - 12,0		18	0,6	1,3	60
P and H	SMA	1-X26319	8,0 - 16,0		17	0,6	1,35	15
Aerotek	SMA	I12-1FFF	7,0 - 12,0		17	0,6	1,35	25
Aerotek	SMA	K10-1FFF	9,0 - 17,0		18	0,7	1,3	25