

---

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par

**Sylvain HALLYNCK**

*Ingénieur ECPM*

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Strasbourg I – Louis Pasteur**

Spécialité : Physique-chimie des matériaux

---

« Elaboration et caractérisations de composites  
chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée  
pour utilisations micro-ondes »

---

Soutenue le 21 juin 2005

devant le jury composé de :

Rapporteurs externes	M. M. Guyot	Président du jury
	M. G. Matzen	
Rapporteur interne	M. M. Chetcuti	
Directeurs de thèse	M. S. Vilminot	
	Mme. G. Pourroy	
Examineur	M. P.M. Jacquart	
Invités	M. D. Autissier	
	M. H. Pascard	
	M. R. Lebourgeois	
	M. P. Masclet	

---

---

## Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein de l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg, dirigé par Monsieur M. Drillon, dans le Groupe des Matériaux Inorganique sous la direction de Madame G. Pourroy. Je tiens en premier lieu à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée et la qualité d'accueil dont j'ai profité.

Ma reconnaissance va tout d'abord à Monsieur S. Vilminot et Madame G. Pourroy qui ont dirigé cette thèse. Plus généralement je voudrais exprimer toute ma gratitude aux membres du groupe de travail : P.M. Jacquart et N. Vukadinovic de Dassault Aviation, D. Autissier du CEA Le Ripault et H. Pascard de l'Ecole Polytechnique. Ils ont grandement contribué à l'avancement du sujet grâce à leurs précieux conseils et l'intérêt qu'ils ont continuellement porté à mon travail.

Je remercie tous les membres du jury qui ont examiné ce travail avec bienveillance :

- Monsieur M. Guyot pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury,
- Messieurs G. Matzen et M. Chetcutti qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité de rapporteurs
- Monsieur P.M. Jacquart qui, en tant qu'examineur, a bien voulu juger ce travail et dont les conseils amicaux m'ont été d'une aide précieuse
- Messieurs R. Lebourgeois, D. Autissier et H. Pascard qui m'ont fait un grand honneur par leur présence dans le jury.

Ce travail, apparemment personnel, a demandé de nombreuses collaborations, toutes très fructueuses, qui ont su le transformer en travail d'équipe. Je tiens donc à citer toutes les personnes qui ont contribué à cette étude afin de leur témoigner ma profonde reconnaissance.

Cédric Leuvre pour ses images MEB impeccables. Jean Marc Bohy et Jeannot Stohl pour leur savoir-faire quant à la réalisation du réacteur hydrothermal et de la cellule de mesure monospire. Mircea Rastei pour sa patience à passer à l'AFM des échantillons exotiques. Sylvie Maingé et Didier Burger toujours prêts à résoudre les problèmes du quotidien dans quantité de domaines.

---

---

Yann Leroy et Anne Sophie Cordan pour leur aide précieuse et leur participation active dans la mise au point de la technique de mesure en monospire.

Daniel Chateigner pour l'encadrement à la fois technique et pédagogique qu'il m'a apporté au cours de ma semaine d'expérience au CRISMAT à Caen.

Gérard Leflour pour l'accueil chaleureux dont j'ai bénéficié au cours de mon stage effectué au département DTA/EM de Dassault Aviation à St Cloud.

Denis Autissier pour la mise à disposition des équipements du CEA Le Ripault nécessaires à la mise en forme des échantillons composites ainsi que pour sa gentillesse.

Dans mes remerciements, je tiens à m'adresser directement à Serge Vilminot et Pierre-Marie Jacquart. Tout au long de ces trois ans, vous m'avez suivi assidûment. Votre aide et vos conseils discrets resteront longtemps utiles. Pour ce que vous m'avez donné, je vous témoigne mon amitié, mon respect et ma profonde reconnaissance.

Il n'y a pas de travail sans plaisir. La joie, la bonne humeur et l'humour sont autant d'atouts qui contribuent au bon déroulement d'une thèse. C'est pourquoi, je tiens à saluer amicalement la joyeuse bande de techniciens, thésards, docteurs, stagiaires, post-docs : Aude sans qui les labos ne sont pas les mêmes, Adel avec qui on a toujours quelque chose à raconter, Rodrigue et son inébranlable sourire, Didier avec qui il est toujours bon de se détendre, Rodaïna, Zineb, Toufic, Nicolas(s), Thomas, Erwan, Jean-Michel, Guillaume, Nathalie, Cédric, Nassira et... tous les autres (ils sont nombreux !).

Je remercie tout particulièrement mes parents qui ont toujours veillé de près, malgré la distance, à mon bien être avec une confiance sans borne.

La thèse est avant tout une expérience humaine où se succèdent certitudes et désillusions, enthousiasme et découragement. Dans ces moments troubles, j'ai toujours pu compter sur un soutien indéfectible enrichi en vitamines d'amour et en principes très très actifs. Merci à celle que je n'appelle jamais Carine.

---

---

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I GENERALITES, LES FERRITES POUR L'ABSORPTION</b>	<b>5</b>
<b>A. Ecrans absorbants</b>	<b>6</b>
1. L'absorbant idéal ou la quadrature du cercle	6
2. Modèle de l'absorbant résonant	7
<b>B. Propriétés magnétiques statiques</b>	<b>10</b>
1. Energies en présence	10
a) Energie d'échange	10
b) Energie d'anisotropie magnétocristalline	11
c) Energie magnétoélastique	12
d) Energie magnétostatique	12
2. Mécanismes d'aimantation	14
a) Domaines magnétiques	14
b) Mécanismes de base	15
(1) Déplacement des parois	15
(2) Rotation de l'aimantation	17
<b>C. Propriétés magnétiques dynamiques</b>	<b>17</b>
1. Mouvement de parois	18
2. Gyromagnétisme	19
3. Propriétés fondamentales	21
<b>D. Propriétés des ferrites spinelle de nickel-zinc</b>	<b>23</b>
1. Composition chimique	23
2. Structure cristalline	24
3. Aimantation	25
4. Propriétés électriques	27
5. Perméabilité	29
a) Mécanismes	29
b) Influence de la structure	31
(1) Taille des cristallites	31
(2) Porosité	32
(3) Homogénéité	33
c) Composition chimique	34
<b>E. Système étudié</b>	<b>35</b>
1. Théorie du milieu effectif	35

---



---

2.	Composites chargés en ferrite de nickel-zinc	37
3.	Morphologie de la charge	40
4.	Choix des matériaux	41
<b>CHAPITRE II SYNTHÈSE DE PLAQUETTES D'HEMATITE (<math>\alpha</math>-<math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>		<b>42</b>
<b>A. Introduction</b>		<b>43</b>
<b>B. Synthèse et caractérisation du précurseur</b>		<b>44</b>
1.	Rappels sur la chimie des oxydes et oxy-hydroxydes de fer (III)	44
2.	Conditions de précipitation	46
3.	Caractérisation du précurseur	47
a)	Microscopie électronique	47
b)	Granulométrie	48
c)	Diffraction des rayons X	49
d)	Propriétés magnétiques	51
(1)	Mesure magnétique à température ambiante	51
(2)	Température de blocage (ZFC-FC)	52
(3)	Mesure magnétique en température	53
e)	Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrie	55
4.	Discussion sur la nature du précurseur	56
<b>C. Traitement hydrothermal</b>		<b>59</b>
1.	Principe	59
2.	Produits obtenus	61
3.	Etude des paramètres de réaction	66
a)	Température de réaction	66
b)	Composition de la solution ferrique	68
c)	Concentrations ferrique $[\text{Fe}^{3+}]_i$ et d'hydroxyde $[\text{OH}^-]_f$	69
4.	Mécanisme de croissance des plaquettes	70
<b>D. Conclusion</b>		<b>72</b>
<b>CHAPITRE III TRANSFORMATION TOPOTACTIQUE EN SEL FONDU</b>		<b>74</b>
<b>A. Principe</b>		<b>75</b>
<b>B. Propriétés générales du produit obtenu</b>		<b>76</b>
1.	Microscope électronique à balayage	77
2.	Diffraction des rayons X	78
3.	Microscopie à force atomique et magnétique (AFM-MFM)	79

---

---

4.	Spectroscopie Mössbauer	81
<b>C.</b>	<b>Paramètres influençant la formation des plaquettes de ferrite</b>	<b>82</b>
1.	Influence du rapport sel/oxydes	82
2.	Influence de la nature du sel : NaCl ou KCl	83
3.	Influence de la granulométrie des oxydes de départ	84
a)	Taille des plaquettes d'hématite	84
b)	Granulométrie des oxydes NiO et ZnO	85
4.	Influence de la température	86
<b>D.</b>	<b>Mécanismes de formation des plaquettes de ferrite</b>	<b>89</b>
<b>E.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>91</b>
 <b>CHAPITRE IV ELABORATION DE COMPOSITES FERRITE/POLYMERE ET CARACTERISATION DE LEUR TEXTURE</b>		 <b>92</b>
<b>A.</b>	<b>Introduction</b>	<b>93</b>
<b>B.</b>	<b>Technique de coulage en bande (Butvar)</b>	<b>94</b>
1.	Dispersion de la poudre	94
2.	Composition de la barbotine	96
a)	Le solvant	96
b)	Le dispersant	96
c)	Les polymères	97
d)	Proportions	98
3.	Préparation de la barbotine	99
4.	Coulage des barbotines	100
5.	Pressage à chaud	101
a)	Densification	101
b)	Inconvénient	102
6.	Coulage sous champ	102
<b>C.</b>	<b>Polymérisation in-situ (PBMA)</b>	<b>103</b>
1.	Principe	103
2.	Mise en œuvre expérimentale	105
3.	Composition de la barbotine	105
<b>D.</b>	<b>Texture des composites</b>	<b>106</b>
1.	Observation au microscope électronique à balayage	106
2.	Analyse quantitative de texture	108
a)	Aperçu théorique	108

---

---

b)	Procédure expérimentale	110
c)	Résultats	111
(1)	Effet du champ magnétique lors du coulage	114
(2)	Taille des plaquettes	115
(3)	Pressage à chaud	115
3.	Analyse microstructurale	116
<b>E.</b>	<b>Elaboration d'échantillons frittés</b>	<b>118</b>
1.	Traitement thermique	118
2.	Granulométrie des poudres	119
<b>F.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>120</b>
<b>CHAPITRE V</b>	<b>CARACTERISATIONS HYPERFREQUENCE</b>	<b>122</b>
<b>A.</b>	<b>Introduction</b>	<b>123</b>
<b>B.</b>	<b>Mesures en monospire</b>	<b>125</b>
1.	Appareillage	125
2.	Modèle	126
3.	Influence de l'épaisseur	128
4.	Protocole expérimental	131
5.	Isotropie des échantillons	133
6.	Avantages du pressage à chaud	133
<b>C.</b>	<b>Mesures en ligne coaxiale</b>	<b>134</b>
<b>D.</b>	<b>Résultats, technique Butvar</b>	<b>136</b>
1.	Composites chargés à 65% en volume	136
a)	Influence de la température de préparation	136
b)	Influence de la texture	139
c)	Influence de la composition du ferrite	141
d)	Influence de la granulométrie	142
2.	Influence du taux de charge	143
a)	Mesures en monospire	143
b)	Mesures en ligne coaxiale	145
<b>E.</b>	<b>Résultats, polymérisation in-situ (PBMA)</b>	<b>148</b>
<b>F.</b>	<b>Echantillons frittés</b>	<b>150</b>
1.	Mesures en monospire	150
2.	Mesures en ligne coaxiale	152

---

---

<b>G.</b>	<b>Comparaison avec une charge sphéroïdale</b>	<b>153</b>
<b>H.</b>	<b>Traitement phénoménologique de la perméabilité imaginaire</b>	<b>155</b>
	a) Contributions des parois de domaine et de la résonance de spin	155
	b) Modélisation des spectres expérimentaux	156
	c) Déconvolution des spectres obtenus en monospire	157
	d) Déconvolution des spectres obtenus en ligne coaxiale	159
<b>I.</b>	<b>Discussion</b>	<b>161</b>
<b>J.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>165</b>
	<b>CHAPITRE VI SIMULATION NUMERIQUE</b>	<b>166</b>
<b>A.</b>	<b>Introduction</b>	<b>167</b>
<b>B.</b>	<b>Détermination des meilleurs empilements</b>	<b>167</b>
	1. Recuit simulé	167
	2. Algo-génétique	168
<b>C.</b>	<b>Résultats</b>	<b>168</b>
	1. Monocouche	168
	2. Bicouche	170
<b>D.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>171</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>172</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>176</b>
	<b>ANNEXE 1 : ONDES REFLECHIES</b>	<b>177</b>
	<b>ANNEXE 2 : GRANULOMETRIE LASER</b>	<b>179</b>
	<b>ANNEXE 3 : MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)</b>	<b>184</b>
	<b>ANNEXE 4 : SUPERCONDUCTING QUANTUM INTERFERENCE DEVICE (SQUID)</b>	<b>186</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>187</b>

---

# Introduction

### Introduction

L'étude et la conception de matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la physique moderne. Structures hétérogènes isotropes, ou anisotropes, ils présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou radioélectriques) qui leur offrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses. Parmi ces structures composites, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux mélanges d'inclusions magnétiques dans un milieu diélectrique appelé matrice.

Les applications électrotechniques (entre 1 et 10 kHz) et électroniques (de 100 kHz jusqu'à quelques GHz) font appel à des matériaux magnétiques doux capables d'absorber les ondes électromagnétiques dans la gamme de fréquence considérée. Les performances de ces matériaux se caractérisent en terme de pertes magnétiques dynamiques soit par une perméabilité soit par une permittivité imaginaire non nulle, dans le domaine fréquentiel d'application. Bien que la recherche sur les matériaux à propriétés électromagnétiques spécifiques (matériaux absorbants, transparents ou diffusants) soit déjà ancienne, elle est toujours d'actualité tant la multiplication de sources hyperfréquences rend nécessaire la protection des appareillages (voire des personnes) vis-à-vis de rayonnements électromagnétiques. Si les matériaux traditionnels, métaux, céramiques ou composites carbonés sont encore très largement utilisés, leur remplacement par des composites est de plus en plus fréquent, en raison des avantages qui leur sont associés : facilité de mise en forme, faible coût, etc...

Les inclusions qui constituent généralement la charge de ce type de matériau sont de géométrie sphéroïdale. L'originalité de notre étude consiste à utiliser des inclusions en forme de plaquettes et à les orienter au sein de la matrice.

Notre travail, qui a bénéficié du soutien financier de la Délégation Générale pour l'Armement (DGA), s'est déroulé dans le cadre d'une coopération avec Dassault Aviation, le CEA et l'Ecole Polytechnique dans l'optique de la mise au point de nouveaux matériaux pour applications en hyperfréquence. L'objectif de notre travail est de développer des matériaux composites à forte perméabilité. Les matériaux frittés présentent des valeurs de perméabilité très élevées mais leur comportement mécanique rigide et cassant empêche leur utilisation dans des conditions sévères ou sur des surfaces complexes. A l'inverse, les matériaux composites constitués d'une matrice polymérique dans laquelle sont dispersées des particules

magnétiques sont souples et faciles d'utilisation même pour des géométries complexes. En conséquence, des matériaux absorbants composites sont fabriqués en associant :

- Une matrice organique qui assure les propriétés mécaniques de la structure,
- Une charge choisie pour ses propriétés absorbantes d'ondes électromagnétiques.

Le choix de la charge magnétique s'est porté sur un ferrite spinelle de nickel-zinc qui possède une perméabilité élevée dès les basses fréquences. Cependant, le fait de diluer la charge magnétique dans un matériau hôte entraîne l'apparition de champs démagnétisants qui décalent les spectres de perméabilité vers les hautes fréquences tout en abaissant les niveaux de perméabilité. Un intérêt tout particulier a donc été porté à la morphologie des particules afin de contrer cet effet. Le système étudié consiste en des feuilles de composites chargés avec des plaquettes de ferrite spinelle de nickel-zinc orientées à plat. On vise ainsi un accroissement de la perméabilité du composite en augmentant la mobilité des parois de domaines magnétiques tout en conservant une faible épaisseur. La matrice organique a également été étudiée et deux techniques de solidification du composite (chimique et physique) ont été développées. Le choix de la technique de préparation des composites s'est porté sur le coulage en bande pour sa simplicité de mise en œuvre et la souplesse des bandes obtenues.

Ce mémoire s'articule donc de la manière suivante :

Le Chapitre I, principalement dédié aux généralités, introduit toutes les définitions nécessaires à notre étude : la notion de matériaux absorbant les ondes électromagnétiques, les propriétés statiques et dynamiques requises à cet effet y sont abordées ainsi que les mécanismes dynamiques à l'origine des pertes magnétiques. Quelques exemples de spectres de perméabilité de ferrites spinelles de nickel-zinc et des composites associés sont présentés. Les caractéristiques principales de ces spectres sont reliées aux propriétés magnétiques statiques et structurales des matériaux.

Dans les chapitres II et III, la synthèse des plaquettes de ferrite spinelle de nickel-zinc sera exposée. Celle-ci passe tout d'abord par la synthèse de plaquettes d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Ainsi, le chapitre II est consacré à la synthèse de cet oxyde de fer obtenu par réaction hydrothermale. Le contrôle de la granulométrie et de la morphologie sera largement développé. Ces plaquettes d'hématite servent ensuite de support à la croissance du ferrite. Le

chapitre III décrira leur transformation topotactique en milieu sel fondu. L'accent sera mis sur la structure et les propriétés magnétiques des particules ainsi obtenues.

Au cours du chapitre IV sera développée l'élaboration par coulage en bande des composites par deux techniques : l'une chimique (la polymérisation), l'autre physique (l'évaporation). L'orientation des plaquettes au sein de la matrice pourra être forcée par application d'un champ magnétique externe. La texture des composites obtenus sera évaluée quantitativement.

Dans le chapitre V, les perméabilités et permittivités dynamiques des composites seront mesurées en monopole et en ligne coaxiale. Ces résultats seront présentés en fonction du taux de charge, de la taille des inclusions, de leur structure et de leur organisation dans le composite. La perméabilité sera modélisée en terme de contributions de mouvement de parois et de rotation de spin.

Finalement, dans le dernier chapitre, les performances d'absorption électromagnétique de ces composites seront évaluées par simulation numérique.



# Chapitre I

## Généralités, les ferrites pour l'absorption

# Généralités, les ferrites pour l'absorption

## **A. Ecrans absorbants**

L'accroissement rapide de la densité d'ondes électromagnétiques parasites émises dans la gamme des micro-ondes (métriques, centimétriques, voire millimétriques) atteint un seuil critique tant sur le plan de ses conséquences sur la fiabilité du matériel électronique (ordinateurs, radiocommunications...) que sur celui de l'environnement en général (effets biologiques secondaires). Dans le domaine des hyperfréquences, les applications des matériaux micro-ondes vont des matériaux transparents pour fenêtres électromagnétiques, jusqu'aux matériaux absorbants pour blindages électromagnétiques. Dans les secteurs industriels de l'aéronautique, de l'aérospatiale, de l'automobile, puis maintenant des radiocommunications des progrès très importants ont été réalisés par l'emploi des matériaux composites. Leurs propriétés (coefficients de réflexion, réponse angulaire, réponse en fréquence) sont déterminées connaissant leurs structures et les permittivité et perméabilité complexes des matériaux les constituant.

Dans ce premier chapitre, les absorbants résonants seront étudiés en détail et les conditions que doivent remplir les paramètres géométriques (épaisseurs) et les caractéristiques des matériaux pour obtenir un coefficient de réflexion quasi nul, seront précisées. Les origines microscopiques de la réponse en fréquence de la permittivité et perméabilité complexes seront également rappelées.

### **1. L'absorbant idéal ou la quadrature du cercle**

L'écran absorbant idéal serait à la fois de faible épaisseur, léger et performant dans une large gamme de fréquences. Comme les propriétés réfléchives des matériaux dépendent de la fréquence du rayonnement incident, il est illusoire d'obtenir un tel matériau fonctionnant de 100 MHz à 18 GHz. On élabore donc généralement des revêtements absorbants pour les gammes 100 MHz – 2 GHz et 2 GHz – 18 GHz. Pour les basses fréquences comprises entre 100 MHz et 2 GHz, on utilise les ferrites sous forme massive [1] tandis que pour les hautes fréquences comprises entre 2 GHz et 18 GHz, on peut choisir entre les agrégataires magnétiques ou les diélectriques [2]. Dans ces derniers cas, l'effet de dilution décale la plage d'absorption vers les plus hautes fréquences.

De plus, dans cette gamme de fréquence, on réalise des matériaux légers, large bande mais épais tels que les mousses des chambres anéchoïques ou des matériaux légers, minces mais bande étroite comme les diélectriques ou bien des matériaux minces, large bande mais lourds comme par exemple les agrégats magnétiques. Toute solution au problème de l'absorption micro-onde résulte donc d'un compromis entre ces trois facteurs : l'épaisseur, la masse et les performances d'atténuation (Figure I-1).

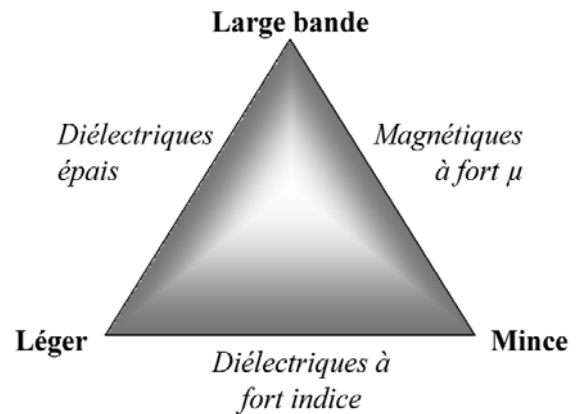


Figure I-1. Compromis entre performances, épaisseurs et masse

## 2. Modèle de l'absorbant résonant

Les absorbants d'ondes électromagnétiques résonants fonctionnent sur un principe interférentiel [3]. La somme de toutes les ondes réfléchies est presque nulle dans un intervalle de fréquence. Supposons, dans le vide, un système composé d'un revêtement d'impédance  $Z_1$  déposé sur un matériau support d'épaisseur infinie et d'impédance  $Z$  (Figure I-2).

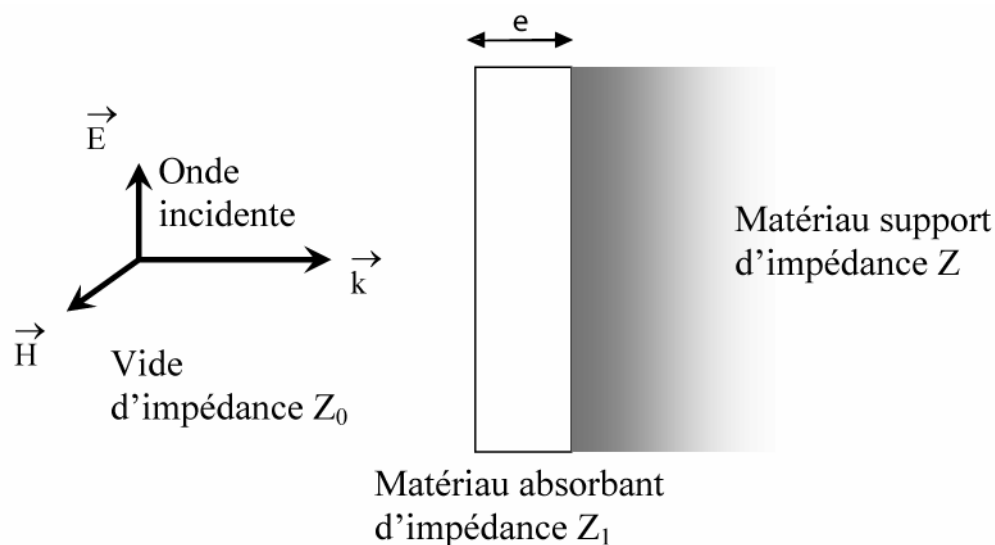


Figure I-2. Les différentes impédances mises en jeu

L'atténuation de l'onde est alors due à la fois aux caractéristiques propres du matériau absorbant (permittivité et perméabilité) ainsi qu'au déphasage et à l'atténuation des ondes ressortant de l'échantillon [4] (annexe 1).

On détermine R (Eq. I-1), le coefficient de réflexion du matériau absorbant, à partir des différentes impédances des milieux traversés par l'onde électromagnétique.

$$R = \frac{Z_1 \operatorname{th}(\Psi_1 + j\beta/2) - Z_0}{Z_1 \operatorname{th}(\Psi_1 + j\beta/2) + Z_0} \quad \text{avec} \quad Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}, \quad Z_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}, \quad \operatorname{th}\Psi_1 = \frac{Z}{Z_1} \quad (\text{Équation I-1})$$

R est ainsi fonction des perméabilités magnétiques ( $\mu$ ) et permittivités électriques ( $\varepsilon$ ) des milieux traversés. Il dépend également du déphasage  $\beta$  (Eq. I-2) entre l'onde incidente réfléchie et l'onde qui, après avoir traversé deux fois le revêtement d'épaisseur  $e$  et s'être réfléchi partiellement sur le support, repart dans la direction opposée à l'onde incidente.

$$\beta = 2k_1 e \quad \text{avec} \quad k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} = \frac{\omega_1}{c} \quad (\text{Équation I-2})$$

Une onde électromagnétique, de longueur d'onde  $\lambda_0$  (pulsation  $\omega_0$ ) dans le vide, a une longueur d'onde  $\lambda_1$  (pulsation  $\omega_1$ ) dans le matériau absorbant (Eq. I-3). Cette dernière dépend de la perméabilité et de la permittivité relatives du revêtement, respectivement  $\mu_r$  et  $\varepsilon_r$ . Le déphasage, qui est fonction de  $k_1$ , dépend donc des propriétés intrinsèques du matériau.

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \quad \text{et} \quad \omega_1 = \omega_0 \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad \text{avec} \quad \varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad \text{et} \quad \mu_r = \mu_r' - j\mu_r'' \quad (\text{Équation I-3})$$

(avec la convention de l'onde incidente  $e^{j\omega t}$  pour la dépendance en temps)

En se plaçant dans le cas des couches de Dällenbach, une couche homogène isotrope d'absorbant est appliquée sur une plaque métallique parfaitement conductrice ( $Z=0$ ). Le coefficient de réflexion (Eq. I-1) se simplifie (Eq. I-4).

$$R = \frac{Z_1 \operatorname{th}(j\beta/2) - Z_0}{Z_1 \operatorname{th}(j\beta/2) + Z_0} \quad (\text{Équation I-4})$$

Pour que l'intensité de l'onde réfléchie soit nulle, il suffit que R, fonction de  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $e$  et  $\lambda_0$ , s'annule (Eq. I-4).

Il existe deux grandes familles de matériaux absorbants pour les applications hyperfréquences.

- les matériaux à pertes diélectriques ( $\epsilon'' \neq 0$  et  $\mu'' = 0$ ),
- les matériaux à pertes magnétiques ( $\epsilon'' = 0$  et  $\mu'' \neq 0$ ).

Dans le cadre de ce travail, nous n'aborderons pas le cas des matériaux à pertes diélectriques constitués essentiellement de matériaux chargés en carbone ou de polymères conducteurs.

Un matériau à pertes magnétiques sera un bon absorbant si, et seulement si, ses propriétés hyperfréquences sont telles que le coefficient de réflexion R s'annule ou devient très petit. Autrement dit, les propriétés radioélectriques du matériau doivent vérifier la relation suivante, dite « condition d'accord » :

$$\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(j\beta/2) = 1 \quad (\text{Équation I-5})$$

Dans le domaine hyperfréquence auquel on s'intéresse (100 MHz – 20 GHz), l'épaisseur e du matériau est petite devant la longueur d'onde dans le vide. En effet, pour des soucis de poids, de coût et d'efficacité, l'épaisseur du matériau est en général de quelques millimètres pour des longueurs d'onde de quelques centimètres à quelques mètres. Par conséquent, l'équation 1.5 devient par développement limité à l'ordre 2:

$$j2\pi \frac{e}{\lambda_0} \mu_r - j \frac{8e^3 \pi^3}{3\lambda_0^3} \epsilon_r \mu_r^2 = 1 \quad (\text{Équation I-6})$$

En se plaçant dans le cas qui nous concerne d'un revêtement à pertes magnétiques ( $\epsilon'' = 0$ ), on obtient le système d'équations suivant:

$$2\pi \mu_r'' \frac{e}{\lambda_0} \left[ 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{3\lambda_0^2} \epsilon_r' \mu_r' \right] = 1 \quad (\text{Équation I-7})$$

$$2\pi \mu_r' \frac{e}{\lambda_0} \left[ 1 - \frac{4\pi^2 e^2}{3\lambda_0^2} \left( \frac{\epsilon_r' \mu_r''^2}{\mu_r'} - \epsilon_r' \mu_r' \right) \right] = 0 \quad (\text{Équation I-8})$$

La condition d'accord sera satisfaite à la pulsation  $\omega_0$  si la perméabilité du matériau est fortement imaginaire ( $\mu'' \gg \mu'$ ). Plus précisément, pour avoir la condition R=0 respectée avec  $e \ll \lambda_0$ , il faut :

$$\mu'' \approx \frac{\lambda_0}{2\pi e} = \frac{c}{e \omega_0} \quad (\text{Équation I-9})$$

c : célérité de la lumière dans le vide

$\omega_0$  : pulsation de l'onde incidente

En résumé, les matériaux les plus intéressants doivent avoir des pertes magnétiques importantes ( $\text{tg} \delta = \frac{\mu_r''}{\mu_r'} \gg 1$ ) et présenter une variation de la partie imaginaire de la perméabilité inversement proportionnelle à la fréquence pour être large bande (Eq. I-9).

### **B. Propriétés magnétiques statiques**

Un matériau ferrimagnétique ou ferromagnétique est avant tout un matériau qui, bien que caractérisé par sa perméabilité et permittivité dynamiques [5], possède en l'absence d'excitation externe des propriétés magnétiques permanentes.

Certains matériaux présentent une aimantation permanente en l'absence de champ magnétique extérieur. Ils se caractérisent alors par leur perméabilité  $\mu$ , qui prend la forme de l'équation 1.10, dans le cas d'un milieu homogène, isotrope, linéaire, d'aimantation  $\vec{M}$  soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$ .  $\vec{B}$  est l'induction magnétique qui règne au sein du matériau.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu \vec{H} \quad (\text{Équation I-10})$$

$\mu_0$  désigne la perméabilité du vide :  $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$  H/m

La relation de comportement peut également s'exprimer comme la relation entre l'aimantation et le champ magnétique.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{Équation I-11})$$

$\chi$  est la susceptibilité du matériau et elle est reliée à la perméabilité par la relation :

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (\text{Équation I-12})$$

L'expression de  $\mu$  ou  $\chi$  est complexe et dépend de  $\vec{H}$ .

## **1. Energies en présence**

### **a) Energie d'échange**

Chaque moment élémentaire est soumis à des actions produites par l'ensemble des moments élémentaires environnants. En 1907, Weiss représente ces actions par un champ magnétique proportionnel à l'aimantation et de même direction : le champ moléculaire.

Cette interaction est d'origine quantique et peut être expliquée par un champ d'échange de nature électrostatique entre spins électroniques  $\vec{S}$ . Elle est déterminée par l'hamiltonien de Heisenberg dû à la répulsion coulombienne combinée au principe d'exclusion de Pauli.

$$H = -2 \sum_{i \neq j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad J_{i,j} \text{ est l'intégrale d'échange (Équation I-13)}$$

Dans le cas des oxydes, les cations métalliques sont séparés par les anions  $O^{2-}$ . L'interaction d'échange directe entre centres magnétiques métalliques éloignés est nulle. L'interaction d'échange a lieu par l'intermédiaire des ions oxygène. C'est le superéchange d'Anderson. Dans la plupart des oxydes, l'intégrale d'échange  $J$  est négative. La configuration d'énergie minimale correspond donc à un alignement antiparallèle des spins. Plusieurs sous-réseaux peuvent coexister et si leurs aimantations respectives ne se compensent pas, un moment net apparaît. Ce cas est nommé ferrimagnétisme.

### **b) Energie d'anisotropie magnétocristalline**

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline tend à aligner l'aimantation suivant certaines directions particulières dites directions de facile aimantation. L'aimantation d'un monocristal sera donc plus ou moins facile selon l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes du réseau cristallin. Cette anisotropie résulte de l'interaction des moments avec le réseau cristallin.

En effet, les spins interagissent avec le moment angulaire orbital, très faible, par couplage spin-orbite. Les orbitales sont liées par les champs électrostatiques et les intégrales de recouvrement aux axes cristallographiques. Ainsi, « les spins voient les axes cristallographiques à travers le souvenir des valeurs orbitales ».

Dans le cas d'un cristal de symétrie cubique, la densité d'énergie d'anisotropie prend la forme de l'équation I-14 avec les  $\alpha_i$  correspondant aux cosinus directeurs du vecteur d'aimantation  $\vec{M}$ .

$$E_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (\text{Équation I-14})$$

$K_1$  et  $K_2$  désignent les constantes d'anisotropie magnétocristalline, caractéristiques du matériau.  $K_1$  varie généralement entre  $10^3$  ergs.cm<sup>-3</sup> pour les matériaux doux et  $10^6$  ergs.cm<sup>-3</sup> pour les matériaux durs.  $E_k$  est nul si  $\vec{M}$  est parallèle aux arêtes du cube. Dans les autres cas :

Si  $K_1 > 0$  :  $E_k > 0$  et les arêtes sont axes de facile aimantation,

Si  $K_1 < 0$  :  $E_k < 0$  et les arêtes sont axes de difficile aimantation.

### c) Energie magnétoélastique

La magnétostriction est le phénomène par lequel un corps ferri ou ferromagnétique change de forme lors de son aimantation. Elle est caractérisée par le coefficient de déformation relative  $\lambda$  de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$ .

La mise en place de l'ordre magnétique implique l'orientation des spins. Par interaction spin-orbite, ce phénomène s'accompagne de déformations des fonctions d'ondes électroniques dans ces directions et donc de la déformation du réseau cristallin appelée magnétostriction.

De même, une contrainte mécanique peut modifier la direction de l'aimantation. C'est le phénomène de magnétoélasticité. Si on considère une contrainte  $\sigma$  s'appliquant avec un angle  $\Phi$  par rapport à la direction de l'aimantation, l'énergie magnétoélastique (Eq I-15) est minimale pour  $\Phi=0$ .

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \cos^2 \Phi \quad (\text{Équation I-15})$$

### d) Energie magnétostatique

L'énergie magnétostatique est due aux interactions coulombiennes entre pôles magnétiques libres. Ces pôles créent dans un matériau d'aimantation  $\vec{M}$  un champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  qui s'oppose à l'aimantation [6] (Eq. I-16).

L'énergie magnétostatique  $E_m$  (Eq. I-17) résulte de l'interaction entre l'aimantation et ce champ démagnétisant sur le corps magnétique de volume  $V$ .

$$\vec{H}_d = -\overline{\overline{N}} \vec{M} \quad (\text{Équation I-16})$$

$$E_m = \frac{1}{2} \int_V \mu_0 \vec{H}_d \cdot \vec{M} \cdot dV \quad (\text{Équation I-17})$$

$\overline{\overline{N}}$  est le coefficient démagnétisant, tenseur sans dimension, qui dépend de la forme de l'échantillon.

Dans un repère (Oxyz) porté par les axes propres de l'ellipsoïde, lorsque le champ est d'une direction quelconque, les trois coefficients de dépolarisation  $N_x$ ,  $N_y$  et  $N_z$  sont donnés par :

$$N_i = \frac{abc}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s+i^2)R_s} \quad i \in \{a, b, c\} \quad (\text{Équation I-18})$$

$$\text{avec } R_s = \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)} \quad \text{et} \quad \sum_{i \in \{a, b, c\}} N_i = 1$$



Les coefficients démagnétisants sont donc des facteurs géométriques qui ne dépendent que de la forme de la particule (Figure I-3). Ils sont toujours positifs et on montre que leur somme est égale à l'unité [7].

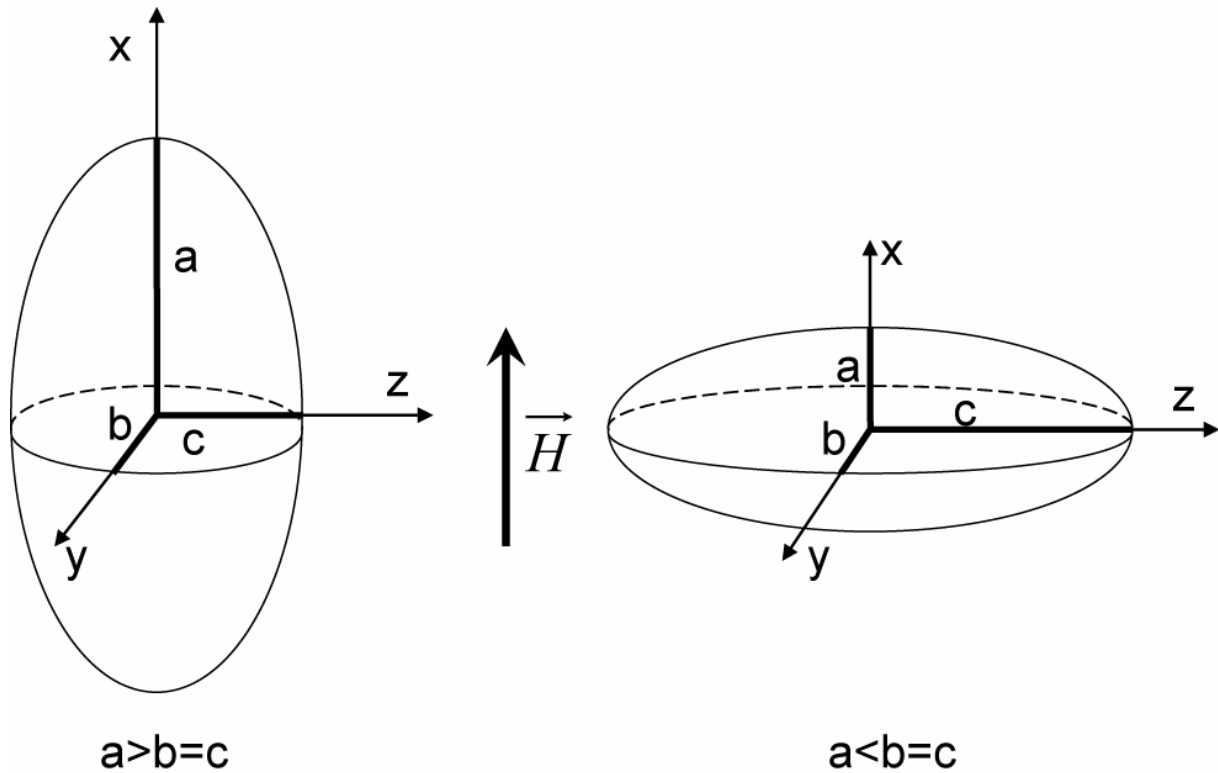


Figure I-3. Action d'un champ polarisant parallèle à l'axe de révolution d'un ellipsoïde

On considère  $N_x$ ,  $N_y$  et  $N_z$ , les facteurs de démagnétisation d'une particule ellipsoïdale soumise à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ , parallèle respectivement aux axes (Ox), (Oy) et (Oz) de l'échantillon.

Pour un ellipsoïde de révolution aplati (oblate  $a < b = c$ ), ces coefficients s'écrivent

$$N_x = \frac{1+e^2}{e^3} [e - \arctan(e)], \quad N_y = N_z = \frac{1}{2}(1 - N_x) \quad (\text{Équation I-19})$$

$$\text{avec } e = \sqrt{\frac{a^2}{b^2} - 1}$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution allongé (prolate  $a > b = c$ ), ils prennent les valeurs

$$N_x = \frac{1-e^2}{2e^3} \left[ \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 2e \right], \quad N_y = N_z = \frac{1}{2}(1-N_x) \quad (\text{Équation I-20})$$

$$\text{avec } e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{b^2}}$$

Le coefficient  $e$  est appelé excentricité. Dans le cas extrême d'une particule très allongée ( $a \gg b$ )  $N_x$  tend vers zéro et on a  $N_y = N_z = 1/2$ . Si on considère un échantillon plan ( $a \ll b$ ),  $N_x$  tend vers 1 et  $N_y, N_z$  sont proches de zéro. D'autres approches concernant des géométries plus complexes ont également été développées [8-10] et seront abordées au chapitre 4.

## 2. Mécanismes d'aimantation

### a) Domaines magnétiques

Pour réduire son énergie magnétostatique, un corps magnétique trouve avantage à ne pas être aimanté uniformément. Il est donc divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss. Landau et Lifschitz ont remarqué que cette subdivision résulte de la minimisation de l'énergie totale, somme des énergies magnétostatique, d'échange, magnétoélastique et magnétocristalline. Une représentation simplifiée d'un ferrite polycristallin est donnée en Figure I-4. D'un point de vue structural, il est constitué d'une assemblée de grains monocristallins séparés par des joints de grains. D'un point de vue magnétique, il est composé d'une structure, dite en domaines, composée de :

- **Domaines** : zones où les moments magnétiques élémentaires sont parallèles entre eux

- **Parois** : zone de transition entre deux domaines dans laquelle les moments magnétiques changent progressivement d'orientation pour passer de l'orientation d'un domaine à celle de son voisin.

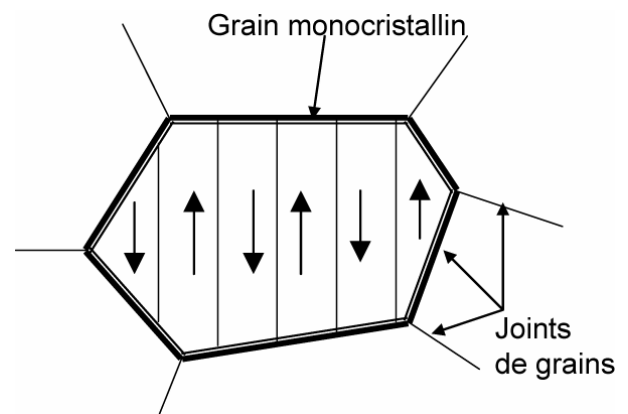


Figure I-4. Représentation simplifiée d'un ferrite polycristallin

L'épaisseur  $\delta_d$  de paroi résulte d'un compromis entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie. Il existe plusieurs types de parois :

de **Bloch** : l'aimantation tourne de 180 ou 90° dans le plan de la paroi ( $\delta_d \geq 1000 \text{ \AA}$ ),

de **Néel** : l'aimantation tourne dans le plan d'une couche mince ( $\delta_d \leq 400 \text{ \AA}$ ),

et celles mixtes dites **cross-tie** ( $\delta_d \approx 700 \text{ \AA}$ ).

### b) Mécanismes de base

Deux mécanismes [11 , 12] contribuent à l'évolution de la structure en domaines sous l'application d'un champ magnétique statique  $\vec{H}$  : le mouvement des parois magnétiques et la rotation des moments magnétiques.

#### (1) Déplacement des parois

Il existe beaucoup de raisons pour que l'énergie d'une paroi dépende de sa position. Il peut exister des pores ou des inclusions qui diminuent la surface et donc l'énergie de la paroi. Il faut également tenir compte des champs démagnétisants, des joints de grain et des dislocations. L'application d'un champ magnétique  $\vec{H}$  modifie l'énergie du système. Il exerce une pression sur la paroi de Bloch. Considérons une paroi à 180° et un champ parallèle à l'aimantation (Figure I-5). Si la paroi se déplace d'une quantité  $\Delta x$ , alors le moment magnétique total est augmenté de  $2M_s \Delta x$  ( $M_s$  : aimantation à saturation) par unité de surface de paroi. Dans ce cas  $2M_s$  correspond à la différence des composantes tangentielles d'aimantation de part et d'autre de la paroi. L'énergie potentielle est ainsi réduite de  $-2HM_s \Delta x$ . La même variation d'énergie serait observée si la paroi subissait une pression égale à  $p = 2HM_s$ .

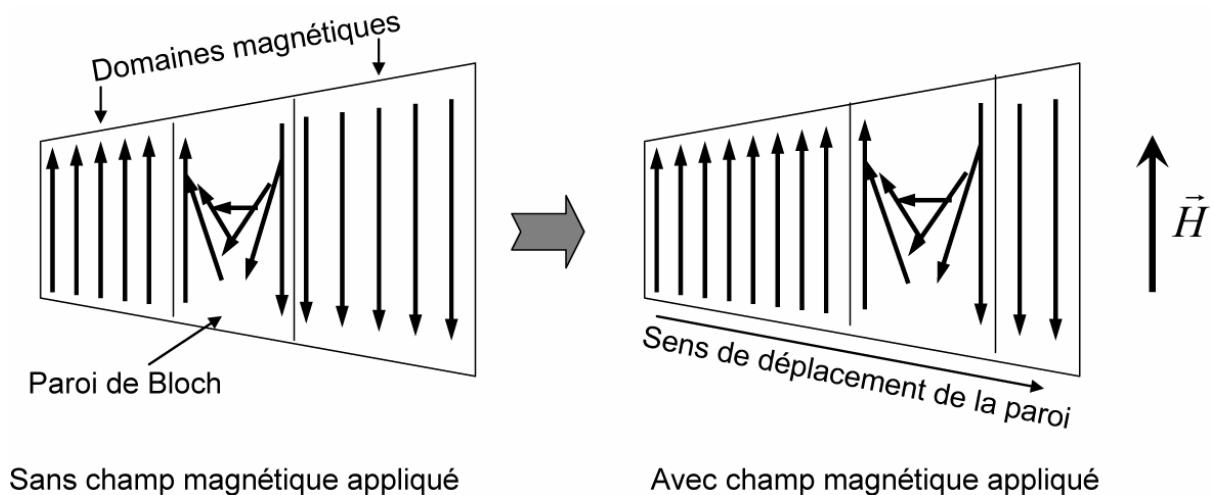


Figure I-5. Mouvement de la paroi de Bloch

Cette pression déplace la paroi afin que le domaine dont  $\vec{M}$  est colinéaire à  $\vec{H}$  s'étende.

On doit également envisager comme mécanisme d'aimantation la déformation des parois. Dans le cas d'obstacles locaux, des déformations cylindriques ou sphériques peuvent intervenir.

Considérons dans un grain sphérique de diamètre  $2r$ , une paroi diamétrale qui subit une déformation sphérique sous l'action d'un champ  $H$  (Figure I-6). Soit  $\gamma$  l'énergie par unité de surface de la paroi. Pour une flèche  $x$ , la surface de paroi  $S$  et le volume de la calotte sphérique  $V$  sont :

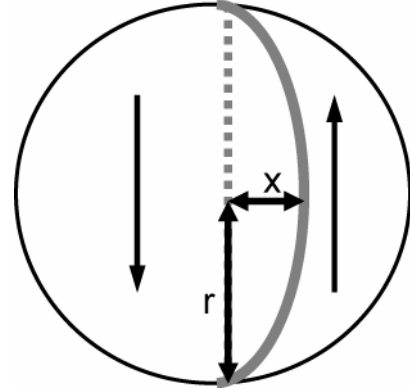


Figure I-6. Déformation sphérique d'une paroi diamétrale

$$S = \pi(r^2 + x^2) \quad V = \frac{\pi}{6}x(3r^2 + x^2)$$

On peut ainsi calculer la susceptibilité magnétique due à la courbure de paroi. Pour cela, on détermine l'état d'équilibre en recherchant le minimum de la variation d'énergie.

$$\Delta E = -2MH \frac{\pi}{6}x(3r^2 + x^2) + \gamma[\pi(r^2 + x^2) - \pi r^2] \quad (\text{Équation I-21})$$

$$\frac{\delta \Delta E}{\delta x} = -2MH \frac{\pi}{6}(3r^2 + 3x^2) + \gamma 2\pi x = 0 \quad (\text{Équation I-22})$$

En négligeant les termes en  $x^2$ , on trouve  $x = \frac{MH}{2\gamma}r^2$  (Équation I-23)

En posant  $\chi = \frac{1}{V} \frac{m}{H} = \frac{2M_s}{H} \frac{dV}{V}$  (Équation I-24)

On obtient  $\chi = \frac{3}{16} \frac{M_s^2}{\gamma} 2r$  (Équation I-25)

Même si ce modèle concerne un grain isolé et qu'une déformation sphérique est difficilement concevable, expérimentalement on observe bien une variation linéaire [13] de la susceptibilité avec le diamètre des grains.

**(2) Rotation de l'aimantation**

Si l'échantillon est totalement saturé ou composé de petits grains, l'échantillon ne comporte pas de parois de Bloch. Il est monodomaine. Dans ce cas, l'aimantation résulte de la rotation uniforme des spins du domaine en question. En représentant l'aimantation du domaine par le vecteur  $\vec{M}$ , le couple de force  $\vec{T}$  qu'il subit par application d'un champ  $\vec{H}$  est donné par le produit vectoriel :

$$\vec{T} = \vec{M} \times \vec{H} \quad (\text{Équation I-26})$$

L'orientation d'équilibre est atteinte lorsque ce couple de force est égal et opposé à celui exercé par l'anisotropie magnétocristalline (Figure I-7).

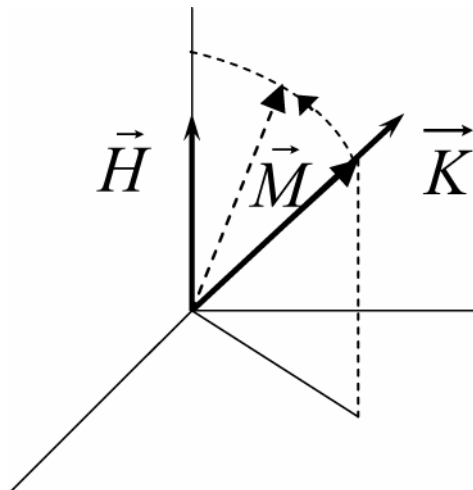


Figure I-7. Orientations mutuelles de la direction d'aimantation facile ( $\vec{K}$ ), du champ appliqué ( $\vec{H}$ ) et du vecteur d'aimantation ( $\vec{M}$ )

**C. Propriétés magnétiques dynamiques**

Sous l'action d'un champ magnétique dynamique  $\vec{h}$ , les moments magnétiques oscillent autour de leur position d'équilibre. Deux phénomènes de résonance se produisent en fonction du mécanisme d'aimantation impliqué :

- résonance des parois : gonflement et vibration de la paroi autour de sa position d'équilibre,
- résonance gyromagnétique : précession des moments magnétiques d'un domaine autour d'une direction fixe.

Soit un matériau magnétique aimanté par le champ alternatif :  $\vec{h} = \vec{H}_0 e^{i\omega t}$

L'induction magnétique est généralement retardée d'un angle de phase  $\delta$  à cause de la présence de pertes. La perméabilité  $\mu$  se note donc

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{h}} = \frac{\vec{B}_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{\vec{H}_0 e^{i\omega t}} = \frac{\vec{B}_0}{\vec{H}_0} e^{-i\delta} = \mu' - i\mu'' \quad (\text{Équation I-27})$$

avec  $\mu' = (B_0/H_0)\cos\delta$  et  $\mu'' = (B_0/H_0)\sin\delta$

$\mu'$  correspond à la composante de B en phase avec h

$\mu''$  correspond à la composante de B en retard de phase de  $90^\circ$  par rapport à h

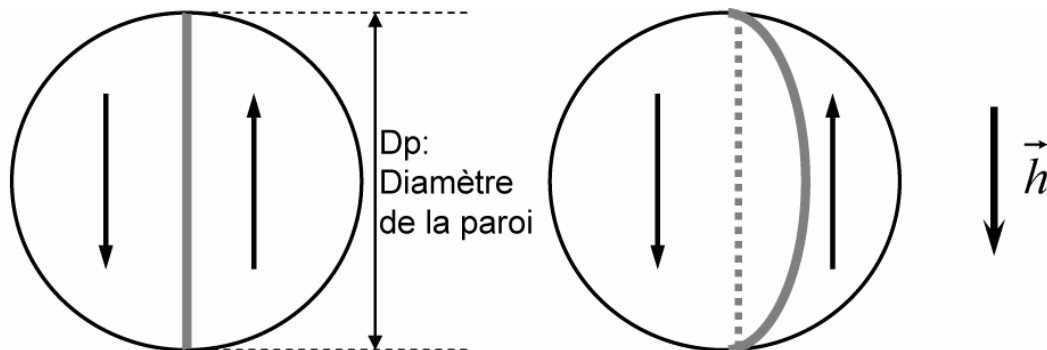
Le rapport de  $\mu''$  sur  $\mu'$  s'écrit :

$$\frac{\mu''}{\mu'} = \frac{(B_0/H_0)\sin\delta}{(B_0/H_0)\cos\delta} = \tan\delta, \quad \tan\delta \text{ est appelé facteur de perte} \quad (\text{Équation I-28})$$

### 1. Mouvement de parois

On considère un grain sphérique dans son état désaimanté contenant deux domaines d'aimantation opposée (i.e. séparés par une paroi de Bloch à  $180^\circ$ ). Sous l'action d'un champ magnétique faible, la paroi est soumise à une pression magnétique et son comportement s'apparente à celui d'une membrane vibrante (Figure I-8). Par la minimisation des énergies en présence, la vibration de paroi peut être décrite par le mouvement de type oscillateur harmonique. En première approximation, la fréquence propre du système est proportionnelle à la constante de rappel de la paroi. En utilisant le formalisme de la figure I.6,

on peut exprimer la vitesse  $v$  de translation de la paroi :  $v = \frac{dx}{dt} = j\omega \frac{M_s H}{2\gamma} 4r^2 f$



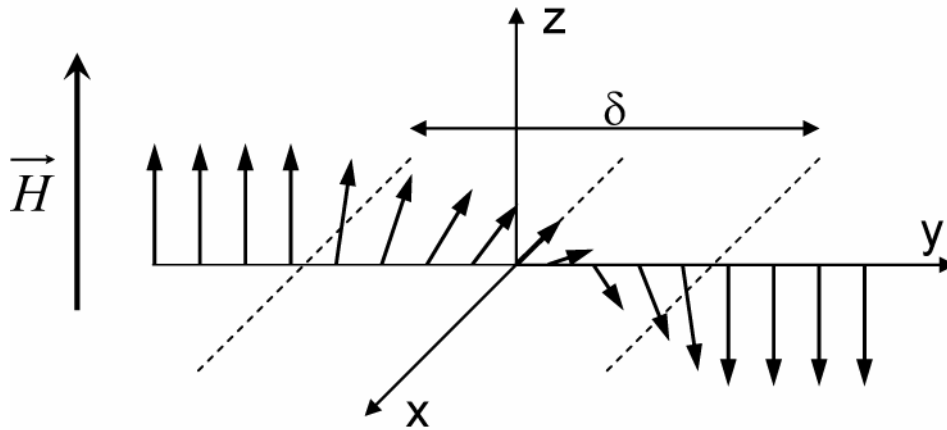
A: grain désaimanté  
Position d'équilibre de la paroi

B: gonflement de la paroi et vibration  
autour de sa position d'équilibre

Figure I-8. Vibration de la paroi

Cette relation conduit à une dépendance de la fréquence  $f$  avec l'inverse du carré du diamètre des grains [14]. Elle montre aussi que la fréquence de relaxation de paroi sera proportionnelle à l'énergie de paroi  $\gamma$ , donc à l'énergie d'anisotropie.

Cette paroi de Bloch à 180° est soumise à un champ magnétique parallèle à l'aimantation d'un côté et antiparallèle de l'autre côté de la paroi (Figure I-9). Seuls les vecteurs aimantation situés à l'intérieur de la paroi sont soumis à un couple non nul qui tend à les incliner dans le sens des  $y$  croissants. Le mouvement qui s'amorce ainsi crée donc une composante de l'aimantation perpendiculaire au plan de la paroi et dirigé dans le sens des  $y$  positifs. Cette aimantation crée à son tour un champ démagnétisant de sens opposé.



**Figure I-9. Changement de direction de l'aimantation dans une paroi de Bloch**

## 2. Gyromagnétisme

Le gyromagnétisme est basé sur le fait que le moment magnétique  $\vec{m}$  porté par un électron est lié à son moment angulaire  $\vec{p}$  par la relation :  $\vec{m} = \gamma \vec{p}$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique  $\gamma = g \frac{\mu_0 e}{2mc}$

$g$  : facteur de Landé =1 pour un moment orbital pur  
 =2 pour un moment de spin pur

$m$  : masse de l'électron

$e$  : charge de l'électron

Lorsque l'aimantation est soumise à un champ magnétique interne  $\vec{H}_i$ , par analogie mécanique, elle présente des propriétés similaires à celles d'une toupie placée dans un champ gravitationnel (Figure I-10). Un champ magnétique  $\vec{H}_i$  agissant sur un électron de moment magnétique  $\vec{m}$  crée un couple :

$$\vec{T} = \vec{m} \times \vec{H}_i \quad (\text{Équation I-29})$$

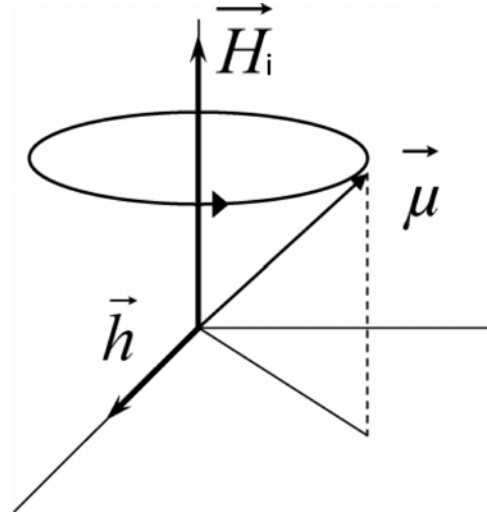


Figure I-10. Précession du moment magnétique autour du champ magnétique interne

Une théorie plus complète doit faire intervenir le moment cinétique. On obtient ainsi le mouvement de l'électron par le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{m} \times \vec{H}_i \quad (\text{Équation I-30})$$

On peut également appliquer l'équation de mouvement à une unité de volume d'aimantation  $\vec{M}$ .

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}_i \quad (\text{Équation I-31})$$

Selon la propriété du gyroscope, le moment cinétique et donc le moment magnétique tendent à précesser autour de  $\vec{H}$  avec une fréquence angulaire propre  $\omega = \gamma H_i$ .

Le champ magnétique interne  $\vec{H}_i$  dépend de toutes les contributions (champ statique, champ d'anisotropie magnétocristalline, champ démagnétisant...). Ainsi, pour une même composition chimique, en prenant une morphologie différente (sphérique, aciculaire ou plane), le champ démagnétisant change et modifie la fréquence de résonance. En considérant un champ  $\vec{H}_i$  orienté suivant z et homogène dans l'échantillon, on trouve en utilisant le formalisme relatif à la figure 1.3 :

$$\omega = \gamma \sqrt{(H_i - (N_z - N_x)M_z)(H_i - (N_z - N_y)M_z)} \quad (\text{Équation I-32})$$

avec  $M_z$ , l'aimantation suivant l'axe z.



L'expérience montre que l'aimantation s'aligne sur le champ magnétique en un temps très court ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$ s). Le mouvement naturel de précession est donc très rapidement amorti. Il peut cependant être entretenu par un champ transversal alternatif  $\vec{h}$ .

En l'absence d'amortissement, la valeur de la perméabilité imaginaire deviendrait infinie lorsque la fréquence du champ d'entretien approche la valeur  $\gamma H$ . En réalité, à cause des phénomènes d'amortissement par transfert d'énergie au réseau, l'amplitude du mouvement de précession devient très grande. C'est la résonance gyromagnétique, qui entraîne une forte absorption d'énergie aux dépens du champ  $\vec{h}$ .

### 3. Propriétés fondamentales

On le voit donc, la réponse en fréquence d'un matériau est très fortement liée à ses propriétés magnétiques intrinsèques ainsi qu'à sa structure. Les propriétés fondamentales qui déterminent la perméabilité dynamique d'un matériau magnétique sont l'aimantation à saturation  $M_s$  et le champ d'anisotropie  $H_a$ .

En supposant qu'un ferrite spinelle se comporte comme un ferrite uniaxial dégénéré, on a dans le cas d'une résonance gyromagnétique:

$$(\mu_s - 1) = \frac{2 M_s}{3 H_a} \quad (\text{Équation I-33})$$

Si on fait intervenir dans cette relation la fréquence de résonance  $\omega_r = \gamma H_a$  on obtient la relation de Snoek [15] :

$$(\mu_s - 1) f_r = \frac{\gamma}{3\pi} M_s \quad (\text{Équation I-34})$$

La perméabilité initiale statique est proportionnelle à  $\frac{M_s}{H_a}$  et la fréquence de résonance est proportionnelle à  $H_a$ . On s'aperçoit donc que pour obtenir un bon écrantage électromagnétique à basse fréquence, l'aimantation à saturation  $M_s$  doit être aussi grande que possible et le champ d'anisotropie  $H_a$  aussi faible que possible.

La relation de Snoek montre tout l'intérêt d'un ferrite possédant une forte aimantation à saturation. En effet, pour réaliser un ferrite de structure spinelle ayant une perméabilité élevée, il est nécessaire d'avoir une aimantation à saturation aussi élevée que possible.

Parmi les différentes familles de ferrite, celles qui possèdent les plus fortes valeurs d'aimantation sont les ferrites spinelles et les hexaferrites, les grenats ayant des aimantations

inférieures. En général, les valeurs des champs d'anisotropie pour les spinelles sont inférieures à celles des hexaferrites en raison de constantes d'anisotropie plus faibles (Tableau I-1) [16]. Ceci implique qu'à basse fréquence (10 - 100 MHz), les ferrites spinelles possèdent une plus forte perméabilité que les hexaferrites.

**Tableau I-1. Récapitulatif des propriétés magnétiques de différents ferrites : spinelles, hexagonaux et grenats**

	<b>Aimantation à 20°C</b> <b><math>4\pi Ms</math> (Gauss)</b>	<b>Constante d'anisotropie à 20°C</b> <b><math>K1</math> (erg.cm<sup>-3</sup>)</b>
<b>Spinelle</b>		
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	410	-2,8.10 <sup>4</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	500	-1,1.10 <sup>5</sup>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	280	-6,2.10 <sup>4</sup>
<b>Hexagonal</b>		
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	380	3,3.10 <sup>6</sup>
BaFe <sub>18</sub> O <sub>27</sub>	314	3,0.10 <sup>6</sup>
BaMnFe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	370	1,9.10 <sup>6</sup>
<b>Grenat</b>		
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	140	-5,3.10 <sup>3</sup>

La microstructure a elle une très forte influence sur les mécanismes de vibration de parois. En utilisant le concept d'une paroi par grain, fixée au joint de grain, on observe une dépendance de la fréquence de résonance avec l'inverse du carré du diamètre de grain.

De plus, pour une même composition, des échantillons à diamètre de grain moyen identique peuvent présenter des comportements résonants ou relaxants selon le degré d'homogénéité de la structure granulaire (Figure I-11) [13]. La réponse normale en fréquence d'une paroi est une relaxation. Elle se transforme en résonance si des champs démagnétisants apparaissent. Chaque paroi possède une fréquence propre liée à sa dimension comme une membrane vibrante. Dans le cas d'un matériau à structure granulaire composite (formé de grains de différentes dimensions), les parois d'une partie des grains relaxent à partir d'une certaine fréquence. La coopérativité des parois est alors rompue et des champs démagnétisants dynamiques apparaissent. Ces champs créent une force de rappel plus forte d'où la possibilité de résonance pour les parois des grains ne relaxant pas encore.

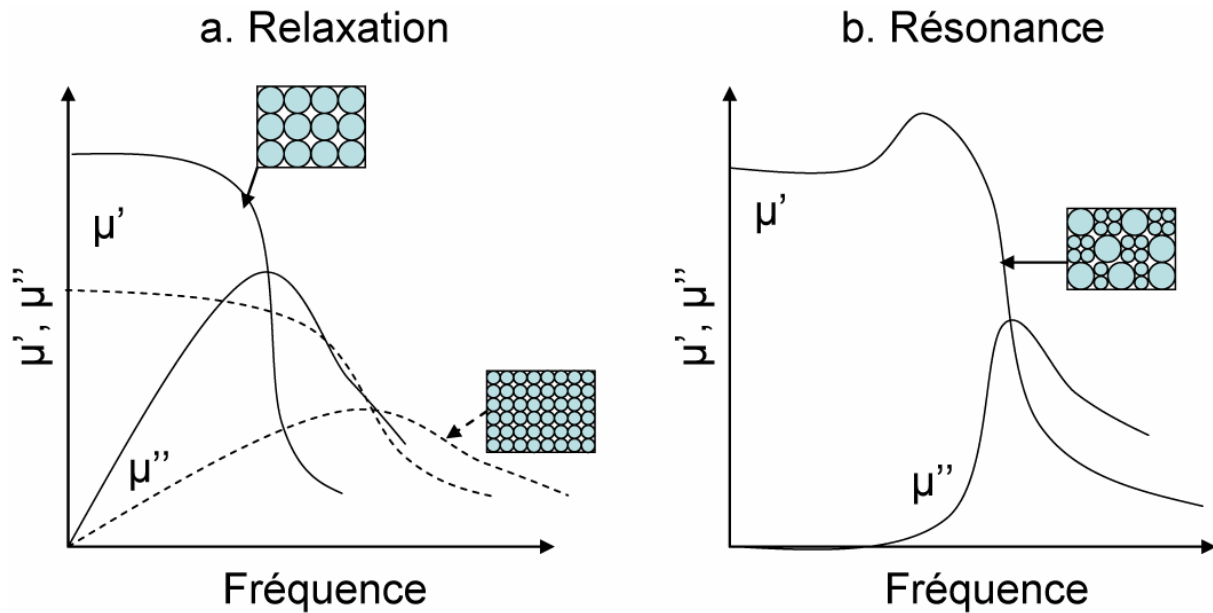


Figure I-11. Spectres de perméabilité à caractère de relaxation (a) et résonance (b) selon la structure granulaire

#### D. Propriétés des ferrites spinelle de nickel-zinc

Les ferrites se classent en trois sous-familles : les spinelles, les grenats et les ferrites hexagonaux. On les distingue par leurs structures cristallines différentes : cubique pour les spinelles (de type  $MgAl_2O_4$ ) et les grenats (de type  $Mn_3Al_3Si_3O_{12}$ ), hexagonale pour les ferrites hexagonaux (de type  $BaFe_{12}O_{19}$ ).

Les ferrites spinelle sont des oxydes magnétiques dont le principal constituant est le fer. Louis Néel fut un des premiers à apporter sa contribution à la compréhension des propriétés magnétiques de ces oxydes.

##### 1. Composition chimique

La formule la plus générale de ferrite possédant la structure du minéral spinelle  $MgAl_2O_4$  est  $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$  où

- X est un cation divalent
- Y est un cation trivalent
- O est l'anion oxygène divalent.

Dans le cas des ferrites simples, Y correspond au fer. Les cations trivalents  $Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$  peuvent également se substituer au fer en position Y.

X est un ion divalent de la série des métaux de transition ou  $Mg^{2+}$  dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 0,9 Å. Pour les ferrites les plus courants, il représente  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$ . Une combinaison de différents ions divalents est possible et on parle alors de solution solide de ferrites ou de façon générale de ferrite mixte.

Dans certains ferrites spinelle, le soufre peut même remplacer l'oxygène.

## 2. Structure cristalline

La structure spinelle tire son nom du minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire du réseau spinelle a une symétrie cubique et contient huit molécules de  $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$  (Figure I-12). Son groupe d'espace est  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Les anions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type d'empilement, deux types de sites interstitiels existent, tétraédriques et octaédriques entourés respectivement par 4 et 6 oxygènes. Dans une maille élémentaire existent 64 sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques (B) dont seulement 8 et 16 respectivement sont occupés.

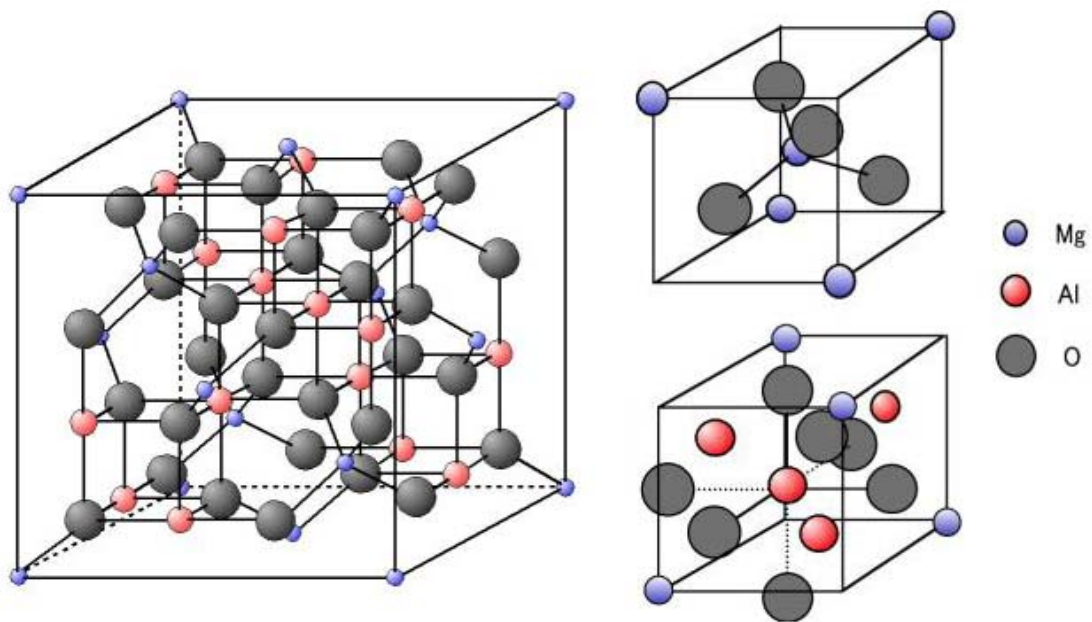
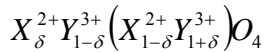


Figure I-12. Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique

Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, *le spinelle est dit normal*. C'est le cas du minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

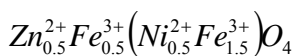
Cependant, il existe des spinelles dans lesquels les 8 ions divalents occupent 8 des 16 sites octaédriques et les 16 ions trivalents se répartissent entre sites octaédriques et sites tétraédriques. *Le spinelle est dit inverse.*

La distribution la plus générale des cations peut être représentée par la formule :



où les ions en sites tétraédriques précèdent les parenthèses et ceux en sites octaédriques sont notés entre parenthèses.

Ainsi, pour le ferrite  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  qui est un ferrite mixte partiellement inverse, on a :



Puisque la maille primitive contient huit molécules  $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ , on peut établir pour la masse

volumique des ferrites la relation :  $\rho = \frac{80M}{\mathcal{N}a^3} \text{ (g/cm}^3\text{)}$       (Équation I-35)

où -M est la masse moléculaire

-a le paramètre de maille (Å)

- $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )

Pour une solution solide des ferrites  $NiFe_2O_4$  (a=8,32 Å) et  $ZnFe_2O_4$  (a=8,44 Å), on peut obtenir avec une bonne approximation par interpolation linéaire les paramètres de maille des compositions intermédiaires, donc de la masse volumique théorique.

### 3. Aimantation

Les propriétés magnétiques découlent des ions métalliques qui possèdent un moment magnétique non nul. Comme les autres membres de la famille des ferrites, ce sont des matériaux ferrimagnétiques.

L'interaction d'échange dans les ferrites est du type superéchange. L'énergie d'échange entre spins d'ions métalliques (Me) voisins est négative. Elle dépend de la distance entre ces ions et l'ion oxygène (O) par l'intermédiaire duquel s'effectue le superéchange, mais aussi de l'angle Me-O-Me. Un aspect intéressant du ferrimagnétisme est celui présenté par les ferrites mixtes de zinc. La présence d'ions non magnétiques tels que  $Zn^{2+}$  dans la structure conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation. L'aimantation du réseau tétraédrique est affaiblie et l'aimantation résultant de la différence des deux sous-réseaux s'en trouve renforcée jusqu'à une certaine limite (Figure I-13) [17].

Lorsqu'on élève la température d'un matériau ferromagnétique, son aimantation spontanée décroît pour disparaître complètement à une température appelée température de Curie ( $T_c$ ). La forme concave des courbes représentées sur la figure I-13 se déduit de la théorie du champ de Weiss. Pour un composé mixte de zinc, l'interaction d'échange diminuant lorsque la concentration en zinc augmente, la température de Curie s'abaissera parallèlement. Pour un ferrite de nickel-zinc qui est une solution solide de ferrite de nickel ferrimagnétique ( $T_c=585^\circ\text{C}$ ) et de ferrite de zinc paramagnétique, on aura une variation continue de  $T_c$  en fonction du taux de zinc  $\delta$  de  $585^\circ\text{C}$  à environ  $100^\circ\text{C}$ , température correspondant à un taux  $\delta=0,8$  au-dessus duquel le ferrite perd ses propriétés ferrimagnétiques.

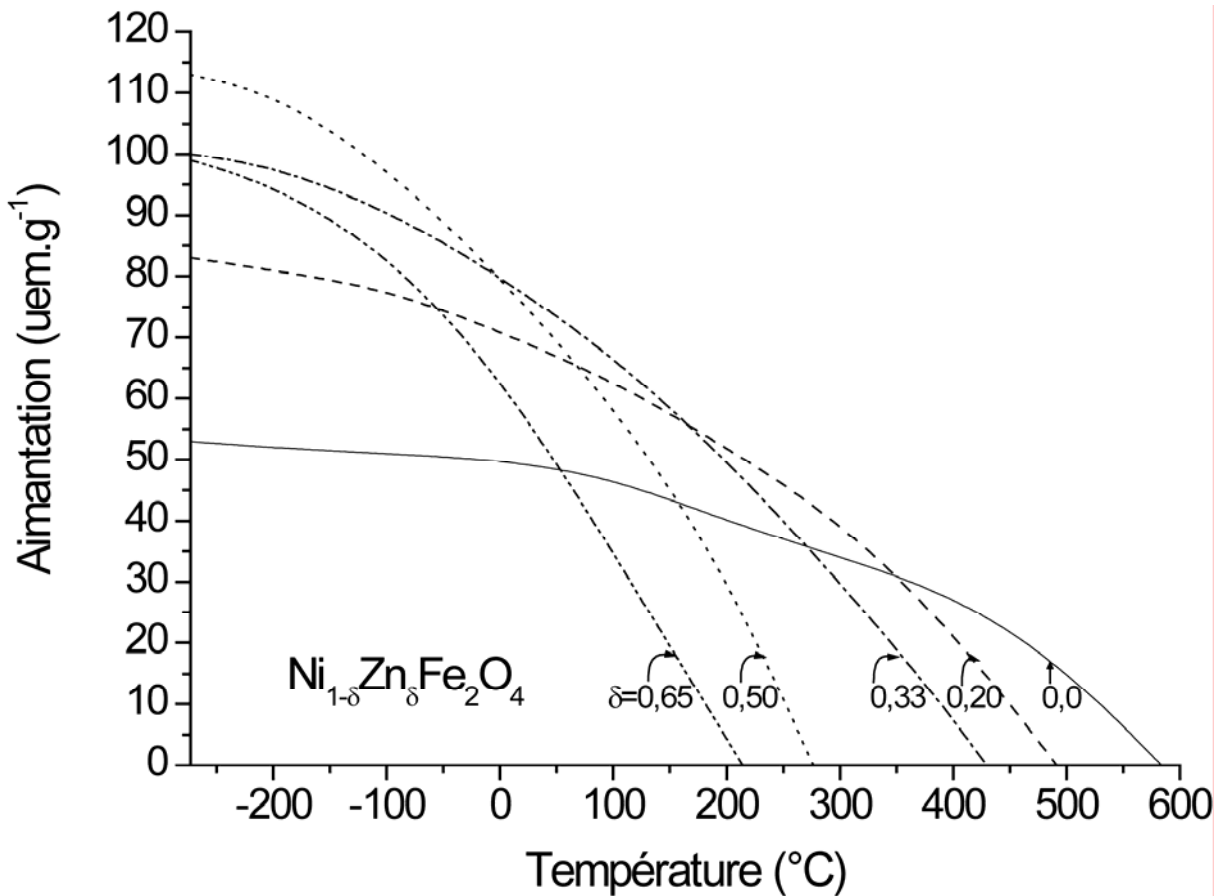


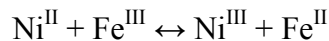
Figure I-13. Aimantation à saturation de quelques ferrites de la série  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$  portée en fonction de la température.

L'énergie d'anisotropie cubique dépend essentiellement des constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$ . Les valeurs de  $K_1$  sont toujours négatives, à l'exception des ferrites spinelles contenant du cobalt. Cela signifie que l'axe de facile aimantation est confondu avec une diagonale du cube

(axe [111]). Ces constantes dépendent de la température mais aussi, en ce qui concerne les ferrites mixtes, du taux des cations divalents. Ainsi, dans le cas du ferrite de nickel, le remplacement d'ions magnétiques  $\text{Ni}^{2+}$  par des ions non magnétiques  $\text{Zn}^{2+}$  permet une diminution de l'anisotropie.

#### 4. Propriétés électriques

La résistivité des ferrites spinelle à température ambiante dépend de leur composition chimique. Elle varie de  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  jusqu'à des valeurs supérieures à  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ . Les ferrites à faible résistivité contiennent simultanément des ions ferriques et ferreux dans des sites cristallins équivalents (sites octaédriques) [17]. Dans ces cas, on observe une faible résistivité associée à une forte constante diélectrique. Van Uitert [18] suppose que cette amélioration de la conductivité résulte d'une légère dissociation dans le ferrite :



ce qui rend possible la conduction entre  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ainsi qu'entre  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{III}}$ . La présence de fer (II) peut ainsi induire une forte diminution de la résistivité (Figure I-14). Dans le cas d'excès de fer, la conduction est de type électronique (semi-conducteur de type n) alors qu'elle se fait normalement par migration de trous (semi-conducteur de type p). La mobilité des électrons étant beaucoup plus grande que celle des trous, la résistivité diminue fortement.

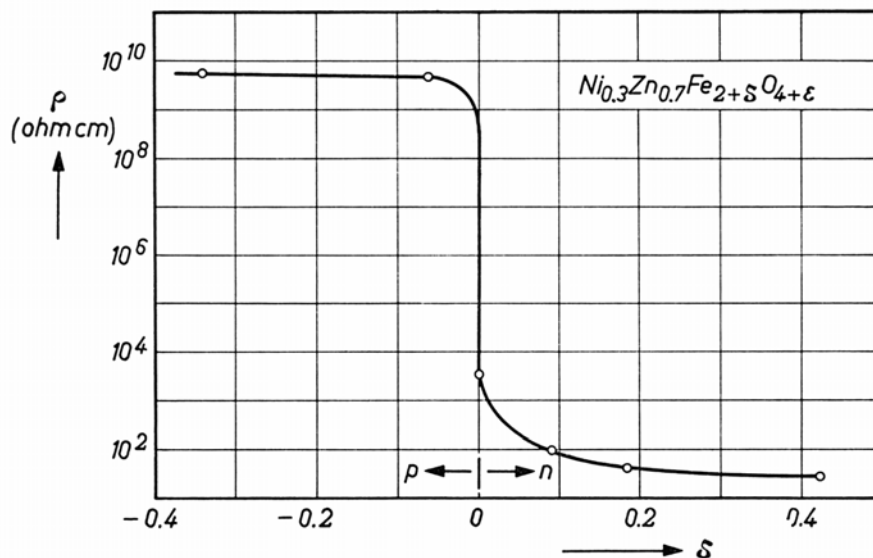


Figure I-14. Variation de la résistivité  $\rho$  en fonction de la teneur en fer des ferrites  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_{4-\epsilon}$  frittés à la température de  $1250^\circ\text{C}$  dans une atmosphère d'oxygène. La valeur de  $\delta$  est déterminée par la composition initiale et celle de  $\epsilon$  par les conditions de frittage

Plusieurs auteurs ont trouvé que les ferrites qui présentaient une conductivité élevée aux basses fréquences possédaient toujours une constante diélectrique élevée ( $\epsilon=10^5$ ).

On peut relier la permittivité  $\epsilon$  à la conductivité  $\sigma$  et à la pulsation  $\omega$  par l'équation

$$\epsilon = \epsilon' - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad \text{Équation I-36}$$

Une valeur de  $\epsilon''$  faible implique donc une faible conductivité. La Figure I-15 [17] relative au ferrite de nickel-zinc de composition  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  montre les variations de la permittivité et de la conductivité avec la fréquence.

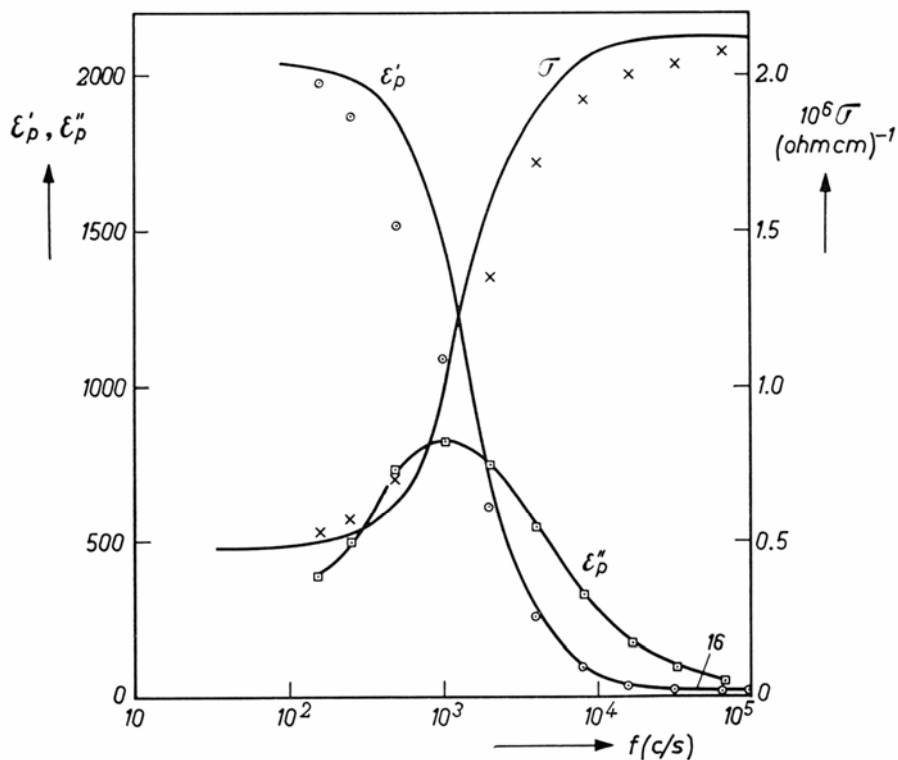


Figure I-15. Permittivités réelle et imaginaire d'un échantillon de  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et sa conductivité  $\sigma$  en fonction de la fréquence



## 5. Perméabilité

La perméabilité des ferrites dépend de la fréquence. Un spectre de perméabilité dynamique donne les valeurs de la partie réelle  $\mu'$  et de la partie imaginaire  $\mu''$  de la perméabilité en fonction de la fréquence.

Les caractéristiques générales d'un spectre sont

- $\mu'$  reste constant dans un certain intervalle de fréquence puis décroît,
- $\mu''$ , représentant les pertes, augmente et atteint son maximum à la fréquence où  $\mu'$  a décré de la moitié de sa valeur statique.

### a) Mécanismes

Deux mécanismes participent aux pertes dans le ferrite : le mouvement de parois et la rotation de l'aimantation. Ces phénomènes ont des fréquences de résonance suffisamment éloignées pour être nettement séparées dans certains cas. Dans le cas d'échantillons de  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de haute densité par exemple (Figure I-16), Verweel [16] a mis en évidence la contribution à basse fréquence ( $10^6$  Hz) des parois et à plus haute fréquence ( $10^8$  Hz) de la précession de spin.

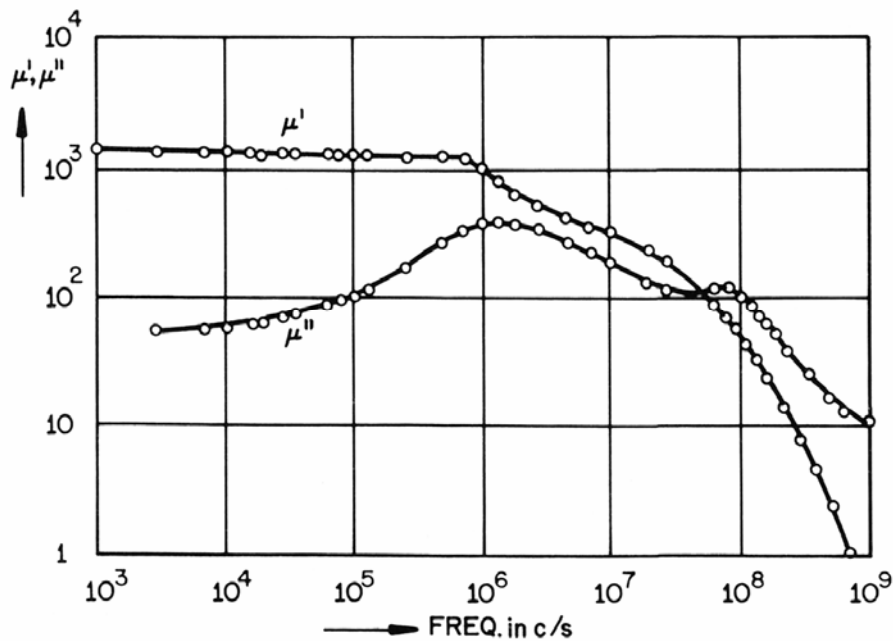


Figure I-16. Spectre de perméabilité d'un ferrite de nickel-zinc  $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dense qui met en évidence les résonances de mouvement de parois ( $10^6$  Hz) et de rotation de spins ( $10^8$  Hz)

Dans le cas d'un ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  multidomaine, on observe deux résonances à 75 MHz et 2 GHz. Pour un échantillon monodomaine, le pic à basse fréquence disparaît et une seule résonance à 2 GHz apparaît (Figure I-17) [13]. L'absence de parois de domaines magnétiques entraîne donc la disparition de la résonance à basse fréquence. Celle-ci peut donc être attribuée à la résonance des mouvements de parois. La perméabilité initiale due à la rotation de l'aimantation dépend principalement du champ d'anisotropie total et donc de l'anisotropie magnétocristalline du ferrite considéré. La fréquence de résonance de spin est donc très peu sensible à la taille des grains ou à la porosité de l'échantillon fritté. Il est donc logique d'associer la résonance à haute fréquence, très similaire dans les deux échantillons, à la résonance de spin.

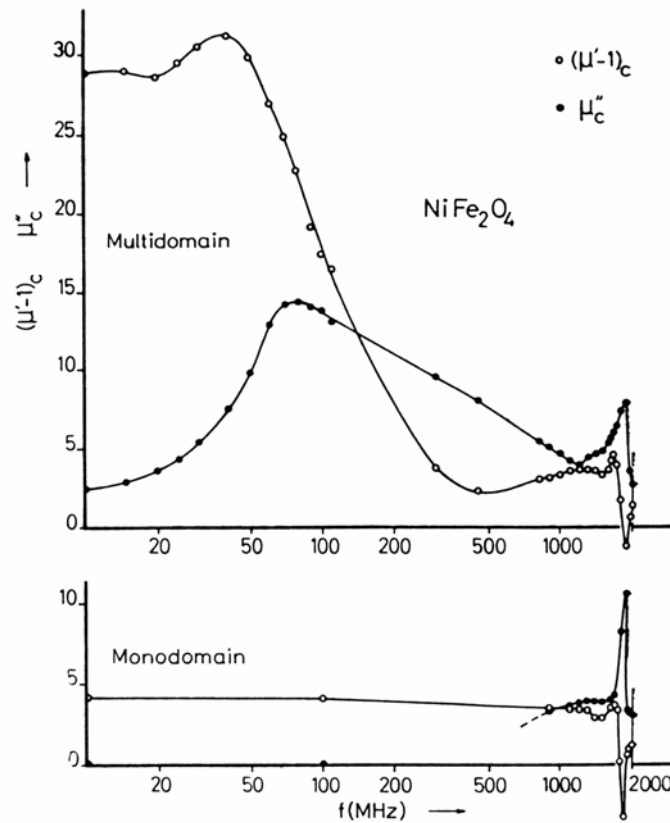


Figure I-17. Spectres de perméabilité d'échantillons multidomaine et monodomaine de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

**b) Influence de la structure**

*(1) Taille des cristallites*

La perméabilité correspondant au mouvement des parois de domaines dépend non seulement de l'anisotropie magnétocristalline et donc de la composition chimique du ferrite mais également du diamètre des parois et donc de la taille des cristallites qui composent l'échantillon (Eq. I-25). On observe ainsi expérimentalement une variation linéaire de la perméabilité statique avec le diamètre des grains qui composent l'échantillon. Dans le cas du ferrite de nickel, Globus [19] a mis en évidence une évolution linéaire de la perméabilité statique avec le diamètre  $D_m$  des grains qui composent l'échantillon (Figure I-18). Cette variation est d'ailleurs indépendante de la porosité et de la densité des échantillons.

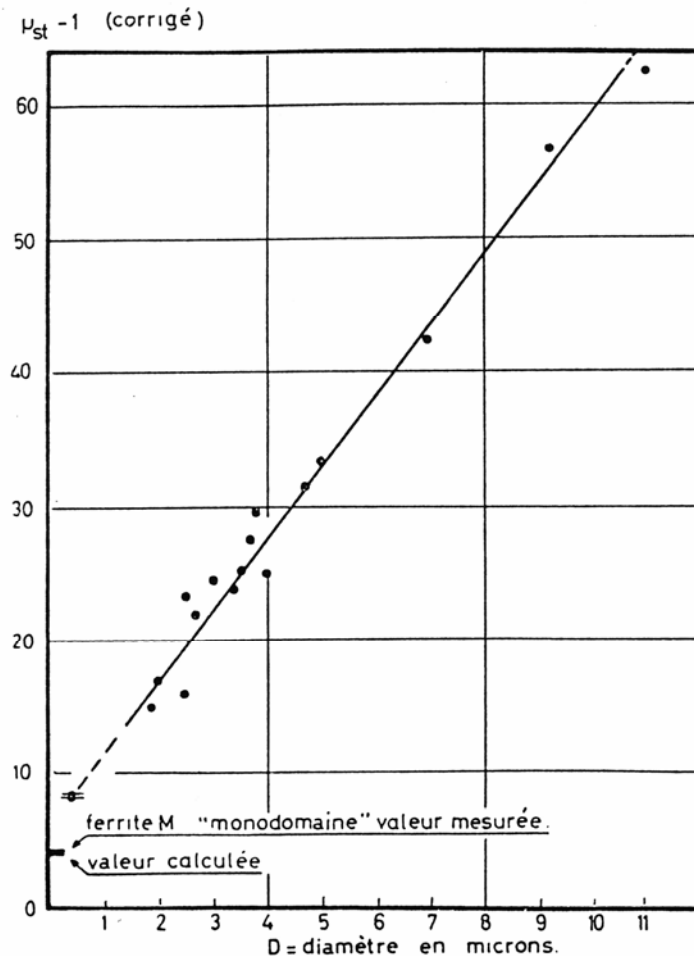


Figure I-18. Perméabilité statique due au déplacement de parois d'échantillons frittés de ferrite de nickel en fonction du diamètre moyen  $D_m$  des grains.

(2) Porosité

Des champs démagnétisants internes existent dans les échantillons de ferrite fritté. Ils sont dus à leur porosité. On détermine la valeur de leur coefficient démagnétisant interne  $N_i$  en mesurant la pente de leur courbe d'aimantation.

Une relation indépendante de la composition du ferrite spinelle existe entre la porosité  $p$  et le coefficient démagnétisant interne  $N_i$  (Figure I-19). L'effet démagnétisant devient important seulement pour des porosités supérieures à 30%. Ces champs démagnétisants internes provoquent un décalage des résonances vers les hautes fréquences (Eq. I-32) et la porosité gêne le déplacement des parois ce qui provoque une baisse des niveaux de perméabilité.

L'augmentation de la température de frittage permet à la fois

- de réduire la porosité et donc les facteurs démagnétisants internes,
- d'augmenter la taille des cristallites et donc la perméabilité due aux mouvements de parois.

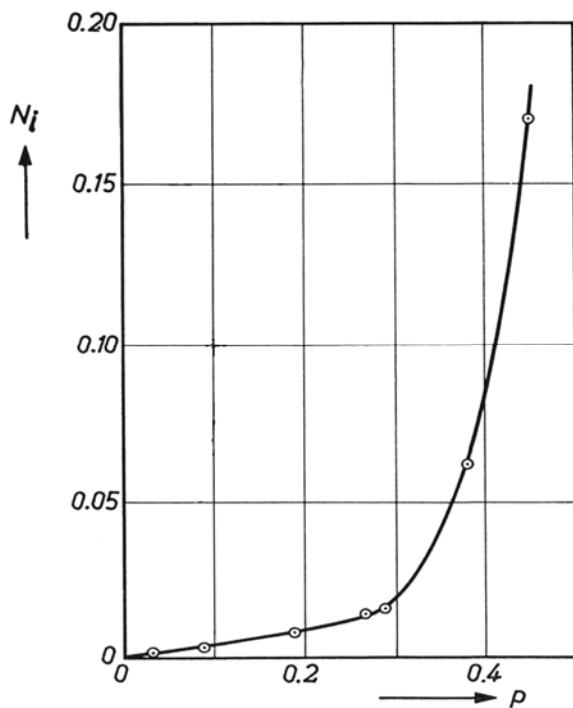


Figure I-19. Coefficient démagnétisant interne  $N_i$  en fonction de la porosité  $p$  pour un échantillon de ferrite  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

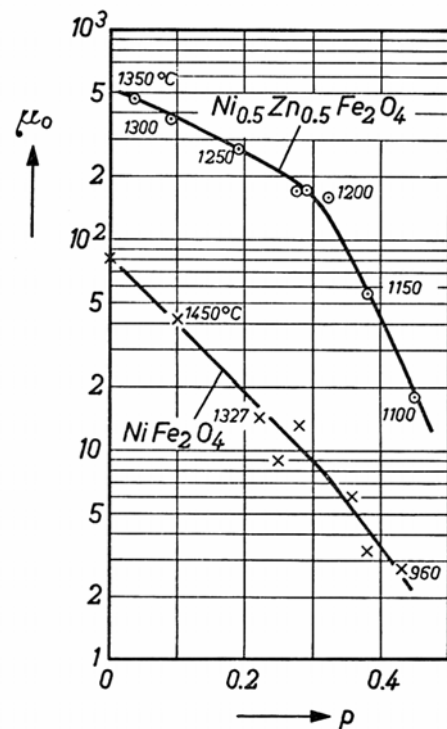


Figure I-20. Perméabilité statique  $\mu_0$  d'échantillons de ferrite polycristallins en fonction de leur porosité  $p$

La Figure I-20 [20] donne la relation entre la perméabilité initiale  $\mu_0$  et la porosité  $p$  pour des échantillons de ferrite de nickel et de nickel-zinc frittés à différentes températures. On observe

une augmentation de la perméabilité avec l'accroissement de la densité du matériau et de la taille des grains composant le matériau.

Ces variations de structure granulaire permettent d'augmenter la valeur de la perméabilité statique principalement grâce à l'augmentation de la contribution des mouvements de parois de domaines magnétiques.

### (3) Homogénéité

On distingue deux comportements des spectres de perméabilité : relaxant ou résonant. C'est l'homogénéité de la distribution granulométrique des grains qui le détermine [19] (Chapitre I C-3). Dans le cas d'une composition granulaire homogène, le comportement est de type relaxant tandis qu'une structure hétérogène donne un comportement résonant (Figure I-21).

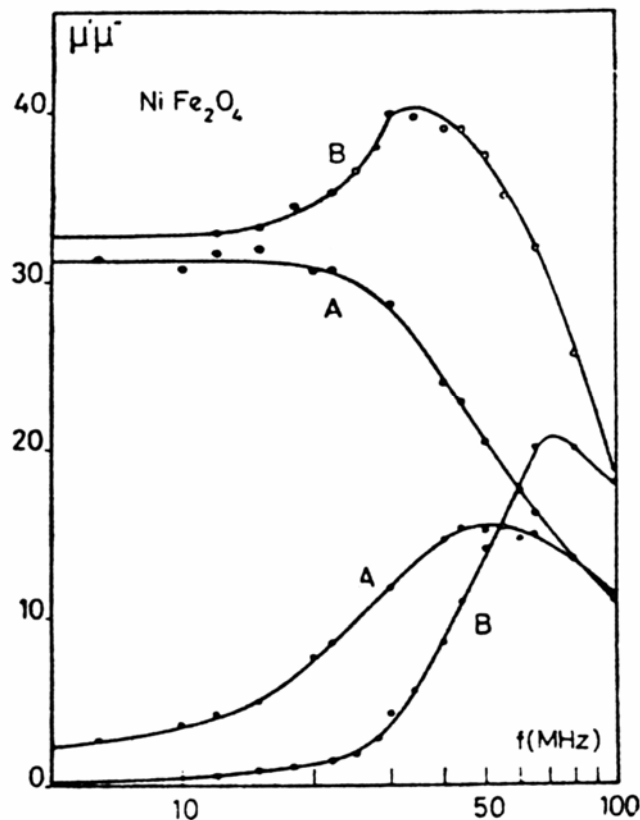


Figure I-21. Spectres de perméabilité d'échantillons de ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  avec une structure granulaire A) homogène et B) hétérogène

c) Composition chimique

Les propriétés magnétiques des ferrites de nickel-zinc dépendent fortement de leur composition chimique. Une augmentation de la proportion de zinc entraîne une augmentation de l'aimantation à saturation  $M_s$  et abaisse l'anisotropie magnétocristalline  $H_a$  (Chapitre I C-3). Ces modifications ont un impact très net sur les spectres de perméabilité correspondants. En effet, la hausse de  $M_s$  et la baisse de  $H_a$  entraînent une augmentation des valeurs de perméabilité et la baisse de  $H_a$  un décalage vers les basses fréquences des phénomènes résonants (Eq. I-33). Ainsi, dans le cas des ferrites de nickel-zinc, plus la proportion en zinc augmente, plus le maximum de  $\mu''$  apparaît à basse fréquence et plus la perméabilité statique est élevée (Figure I-22) [17].

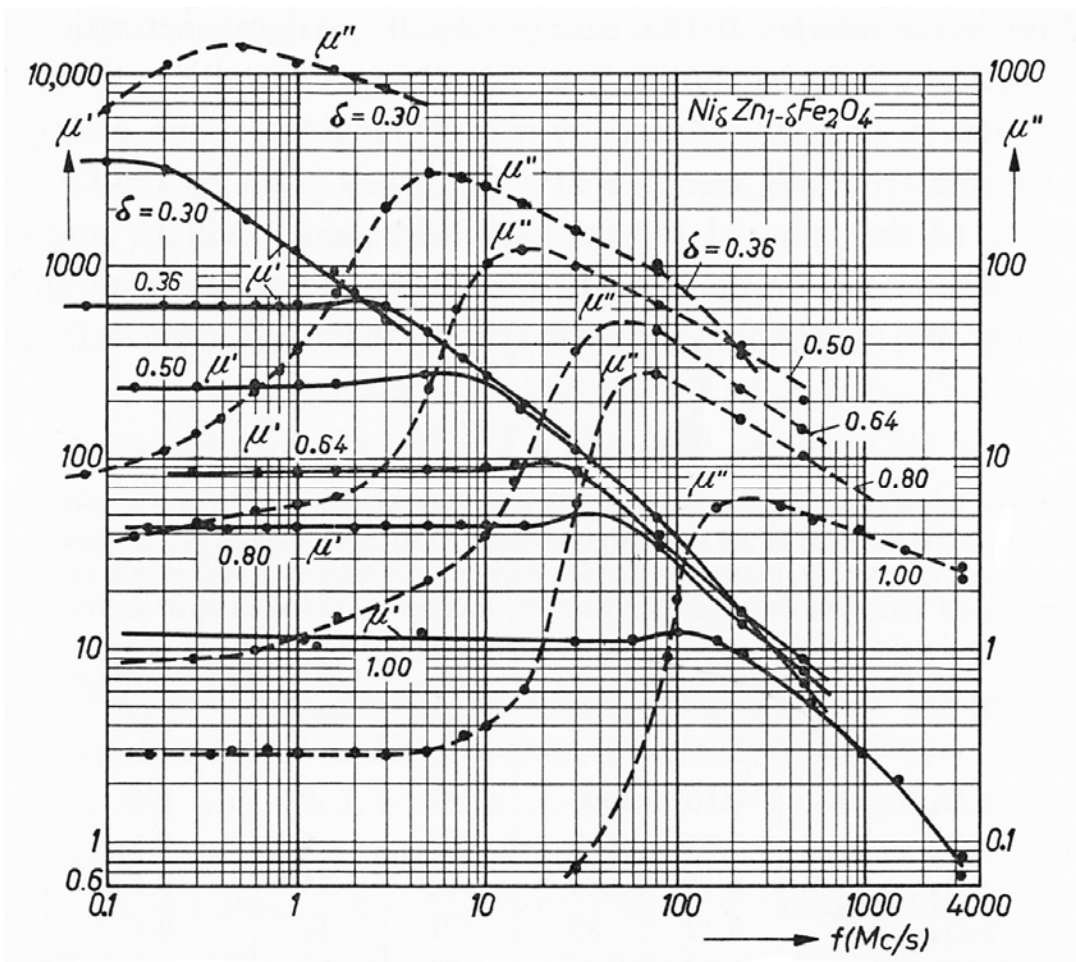


Figure I-22. Spectres de perméabilité pour des échantillons polycristallins de ferrite de nickel-zinc  $Ni_{\delta}Zn_{1-\delta}Fe_2O_4$  pour différentes valeurs de  $\delta$

## E. Système étudié

Les ferrites spinelles frittés présentent des valeurs élevées de perméabilité. Cependant, leur comportement mécanique rigide et cassant rend difficile leur utilisation sur des surfaces complexes ou dans des conditions sévères d'utilisation. Notre étude concerne les matériaux composites qui, grâce à leur matrice polymérique qui leur confère résistance et souplesse, sont facilement utilisables même sur des géométries complexes. Cependant, le fait de diluer les particules dans une matrice modifie considérablement leurs propriétés. Il convient ainsi de s'intéresser au milieu hétérogène dans sa globalité afin de déterminer ses propriétés à partir de celles de ses constituants. C'est le but de la théorie du milieu effectif.

### 1. Théorie du milieu effectif

Un système hétérogène est défini par le nombre  $n$  de constituants et la charge volumique  $\varphi_i$  de chaque constituant.

Un certain nombre d'hypothèses est alors établi sur :

- La distribution spatiale de chaque constituant (forme, taille),
- L'interaction entre les particules d'un même constituant ou des différents composants.

On conviendra de noter :

- $\varepsilon_i$  la permittivité et  $\mu_i$  la perméabilité des grains constituant la charge du système hétérogène et  $\varphi_i$  sa charge volumique,
- $\varepsilon_m$  la permittivité et  $\mu_m$  la perméabilité du matériau utilisé comme matrice dans le système hétérogène.

Sans rentrer dans le détail des nombreux modèles déjà développés [21-24], nous nous intéressons à un grand nombre de particules, éventuellement de natures différentes, dispersées dans un milieu homogène. Chaque type d'inclusion est homogène. On cherche alors à définir un milieu dit « milieu effectif », représentatif de l'ensemble particules-matrice. C'est un milieu homogène et isotrope de permittivité  $\varepsilon_e$  et de perméabilité  $\mu_e$  équivalent à l'ensemble particules-matrice, en ce sens qu'il donne la même réponse à une excitation.

Chaque particule se trouve en premier lieu dans le champ d'action d'autres particules de son entourage. Ce champ change avec l'application du champ externe du fait de la polarisation de chaque particule. Le champ local appliqué à une particule quelconque peut être mis sous la forme [25]

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad \text{Équation I-37}$$

- $\vec{E}_0$  est le champ externe crée par des charges fixes extérieures à l'ellipsoïde,
- $\vec{E}_1 = -\frac{N\vec{P}}{\epsilon_0}$  est le champ dit dépolarisant dû aux charges fictives apparues à la surface de l'échantillon par suite de sa polarisation :  $\vec{P} = \epsilon_0 \frac{(\epsilon_c - \epsilon_m)}{\epsilon_m + N(\epsilon_i - \epsilon_m)} \vec{E}_0$  avec N coefficient de dépolarisation de la particule,
- $\vec{E}_2$  est le champ dit de la cavité de Lorentz qui dépend de la forme de l'inclusion [5] :  

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} ,$$
- $\vec{E}_3$  est le champ dipolaire dû à la polarisation des atomes ou molécules à l'intérieur de la cavité. On le suppose nul dans le cas des gaz ou des cristaux à symétrie cubique.

On peut définir la polarisabilité  $\alpha_i$  en fonction du champ électrique local et du moment dipolaire  $\vec{P}$  de l'inclusion.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{loc} \quad \text{Équation I-38}$$

Nous retrouvons ainsi la relation de Clausius-Mossotti [5] macroscopique pour N=1/3 qui relie les constantes diélectriques d'une sphère et du milieu qui l'entoure à la polarisabilité  $\alpha$ .

$$\frac{(\epsilon_e - \epsilon_m)}{(\epsilon_e + 2\epsilon_m)} = \frac{1}{3} \sum_i C_i \alpha_i \quad \text{Équation I-39}$$

où  $C_i$  est le nombre d'ellipsoïdes de matériau  $i$  dans le volume total de l'échantillon.  $\alpha_i$  est la polarisabilité des particules de matériau  $i$ .

De là, en définissant  $\varphi_i$ , la fraction volumique occupée par le matériau  $i$  dans l'échantillon, on obtient la célèbre relation établie pour la première fois par Maxwell-Garnett :

$$\frac{(\epsilon_e - \epsilon_m)}{(\epsilon_e + 2\epsilon_m)} = \sum_i \varphi_i \frac{(\epsilon_i - \epsilon_m)}{(\epsilon_i + 2\epsilon_m)} \quad \text{Équation I-40}$$

En attribuant à la cavité de Lorentz un coefficient dépolarisant N dans la direction du champ appliqué, et en recalculant la fonction diélectrique équivalente au mélange charges-matrice, la relation se réécrit :

$$\frac{(\epsilon_e - \epsilon_m)}{1 + N \frac{(\epsilon_e - \epsilon_m)}{\epsilon_m}} = \sum_i \varphi_i \frac{(\epsilon_i - \epsilon_m)}{1 + N \frac{(\epsilon_i - \epsilon_m)}{\epsilon_m}} \quad \text{(Équation I-41)}$$

Cette équation reste valable pour le calcul de la perméabilité équivalente  $\mu_e$  d'un composite :



$$\frac{(\mu_e - \mu_m)}{1 + N \frac{(\mu_e - \mu_m)}{\mu_m}} = \sum_i \varphi_i \frac{(\mu_i - \mu_m)}{1 + N \frac{(\mu_i - \mu_m)}{\mu_m}} \quad \text{Équation I-42}$$

Le modèle de Maxwell-Garnett ne prévoit pas de seuil de percolation puisqu'il reste défini pour un taux de charge  $\varphi$  voisin de l'unité.

Dans le cas d'un composite chargé avec un seul type d'inclusions sous forme de plaquettes, en assimilant la cavité de Lorentz à la forme de l'inclusion on obtient  $N=0$  et les équations s'écrivent :

$$\varepsilon_e = \varphi_i \varepsilon_i + (1 - \varphi_i) \varepsilon_m \quad \text{Équation I-43}$$

$$\mu_e = \varphi_i \mu_i + (1 - \varphi_i) \mu_m \quad \text{Équation I-44}$$

## 2. Composites chargés en ferrite de nickel-zinc

Les propriétés électromagnétiques d'un matériau composite dépendent donc des propriétés des inclusions et du taux de charge. Dans le cas d'inclusions de ferrite spinelle de nickel-zinc dans une matrice organique, on s'attend logiquement selon la loi de Maxwell-Garnett (Eq. I-40) à voir les permittivité et perméabilité complexes décroître avec la baisse du taux de charge. Les courbes obtenues par mesures en ligne coaxiale présentées dans la Figure I-23 sont issues du travail de Tsutaoka et al. [26] qui concerne des inclusions de  $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_{2,04}\text{O}_4$  de taille comprise entre 35 et 75  $\mu\text{m}$  dans une matrice de sulfure de polyphénylène. On observe la diminution des valeurs de perméabilité et permittivité avec la baisse du taux de charge. Dans le même temps, le pic large de  $\mu''$  se décale légèrement vers les hautes fréquences. Il a été attribué à la superposition des phénomènes de résonance de déplacement de parois magnétiques et de rotation de spins (Figure I-24) [27]. La fréquence à laquelle le pic de résonance apparaît est fixée par la loi de Snoek (Eq. I-34) qui relie  $\mu'_s$  (perméabilité statique) à  $f_r$  (fréquence de résonance) par  $\mu'_s f_r = \text{constante}$ . Ainsi, plus  $\mu'$  est élevée, plus la fréquence de résonance sera basse. La couche de polymère qui entoure les particules de ferrite crée une discontinuité entre elles. Le flux magnétique dans le matériau n'est donc plus continu. Ainsi, la présence de résine non magnétique dans les matériaux composites abaisse leur perméabilité comparativement aux frittés. La fréquence de résonance est donc plus élevée dans les composites que dans les frittés en accord avec la loi de Snoek

[28]. La rupture de la continuité magnétique donne naissance à des anisotropies de forme qui créent des champs démagnétisants. A l'augmentation de la proportion de matrice non magnétique est associée l'augmentation des champs démagnétisants [29]. Ceci implique un décalage de la résonance vers les plus hautes fréquences à mesure que le taux de charge du composite diminue.

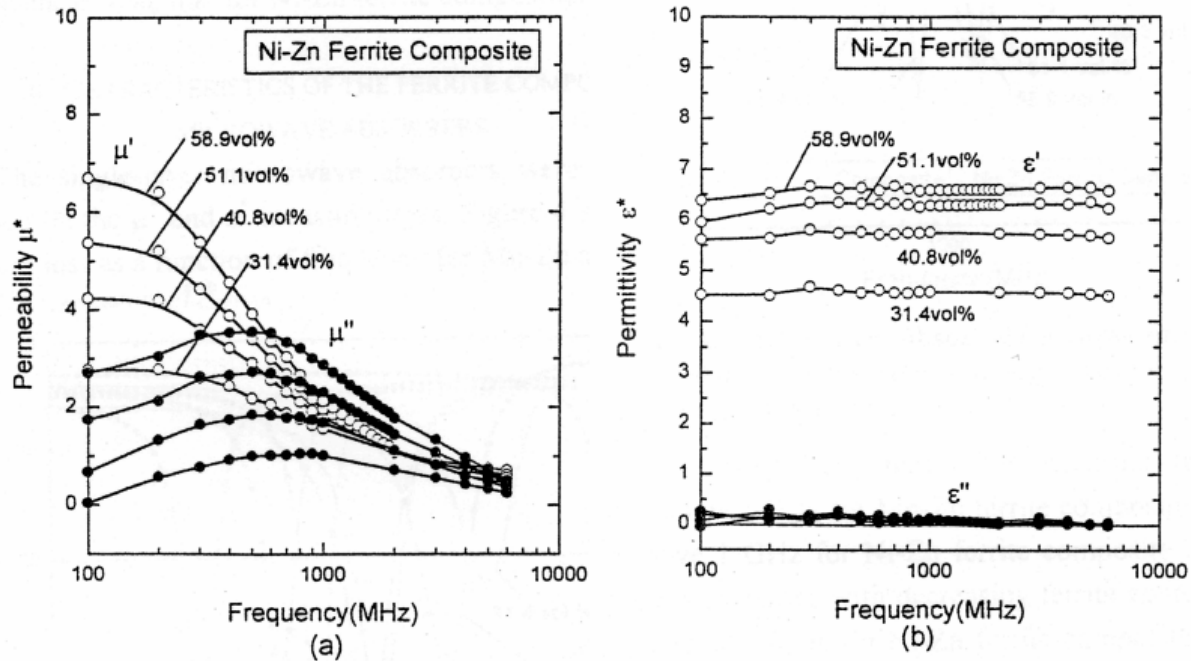


Figure I-23. Spectres de perméabilité (a) et permittivité (b) complexes de composites chargés en particules de ferrite de nickel-zinc pour différents taux de charge

Sur les courbes de la figure I-23, la permittivité imaginaire est proche de zéro en accord avec la très faible conductivité des inclusions. La permittivité réelle croît de façon linéaire sur l'intervalle considéré avec l'augmentation du taux de charge.

Les travaux de Verma et al. [28] montrent également cette décroissance de la permittivité avec la diminution du taux de charge. Les mesures ont été faites avec une cavité résonante sur des composites à base de résine époxy ( $2 < \epsilon' < 3$ ) chargée en particules de  $2 \mu\text{m}$  de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,2, 0,4$  et  $0,5$ ) (Figure I-25). Dans le domaine des micro-ondes, ce sont majoritairement les polarisations électronique et atomique qui contribuent à la constante diélectrique. Ces contributions sont naturellement réduites par la présence de résine.

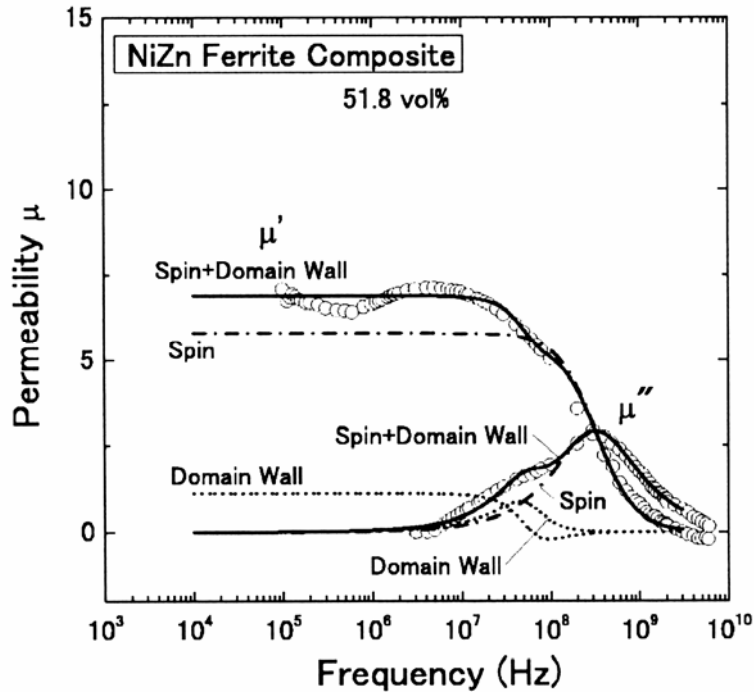


Figure I-24. Déconvolution de la perméabilité complexe d'un composite chargé à 51,8% vol. en particules de ferrite de nickel-zinc en contribution de mouvement de parois et de rotation de spin

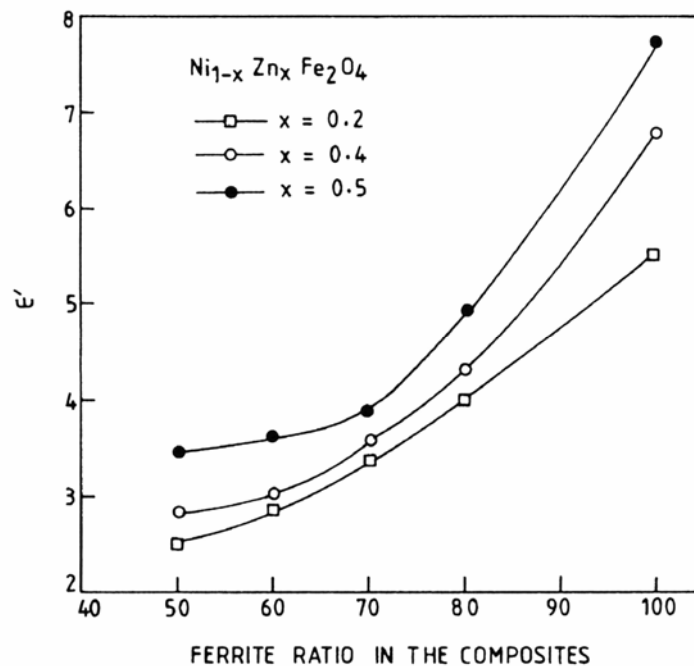


Figure I-25. Variation de la partie réelle de la permittivité de composites ferrite-epoxy chargés en particules de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  en fonction de leur taux de charge

### 3. Morphologie de la charge

L'aspect innovant et original de ce travail repose sur le contrôle morphologique des particules emprisonnées dans la matrice polymérique. En effet, les particules magnétiques utilisées habituellement ont une forme sphérique. On se propose ici d'utiliser des plaquettes orientées à plat au sein de la feuille de composite.

La morphologie des particules a une forte influence sur leur spectre de perméabilité [30]. En considérant une particule monodomaine saturée subissant des champs démagnétisants uniformes dont l'aimantation est suivant le champ d'anisotropie, on observe des différences de comportement de la perméabilité rotationnelle [31] (Figure I-26). Dans la figure, l'aimantation est représentée par une flèche en gras. La flèche fine représente le champ alternatif extérieur.

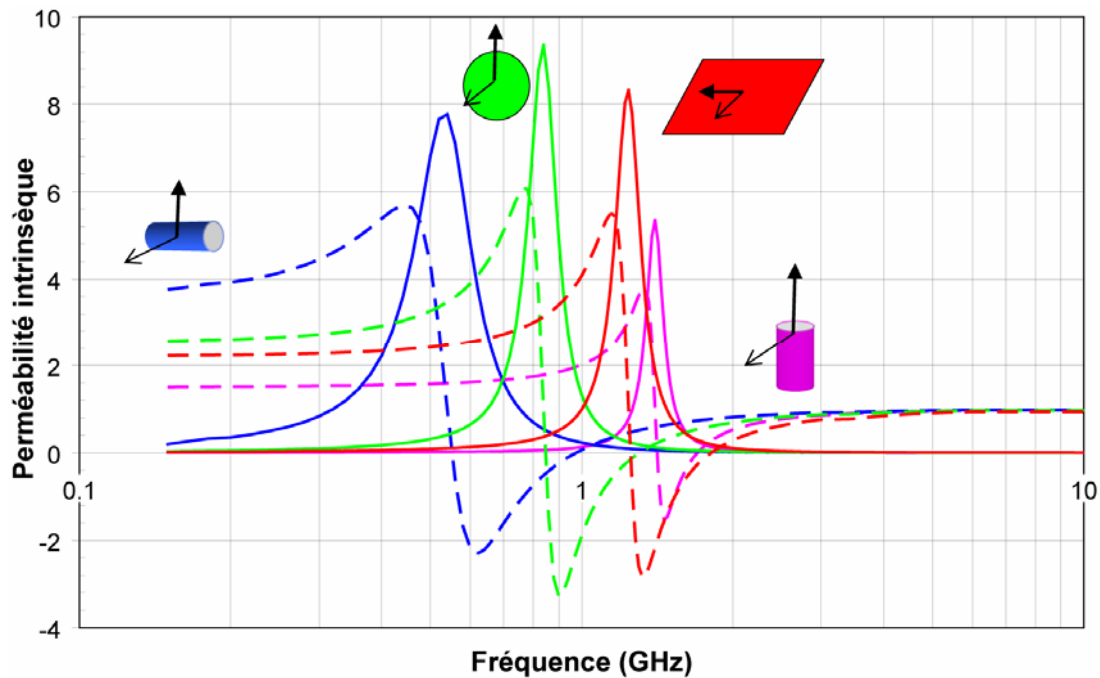


Figure I-26. Perméabilité rotationnelle d'une particule monodomaine selon sa morphologie

En utilisant l'équation I-32, on peut se rendre compte de l'évolution de la fréquence de résonance en fonction des différents facteurs démagnétisants propres à la forme considérée. Ainsi, une sphère a une fréquence de résonance moins élevée qu'une plaquette. Cependant, si on veut obtenir des systèmes de grandes tailles afin d'augmenter la perméabilité de parois, des sphères de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  sont difficiles à synthétiser et incompatibles avec la

technique de coulage en bandes. On peut, en outre, espérer par l'introduction de la forme de plaquette une exaltation de la perméabilité de parois grâce à des déplacements amples dans les dimensions latérales des plaquettes. De même, la forme régulière des plaquettes peut permettre un bon assemblage au sein du polymère et ainsi faciliter l'établissement d'une continuité magnétique dans le composite permettant de renforcer sa perméabilité.

### 4. Choix des matériaux

La charge minérale magnétique choisie est un ferrite spinelle de nickel-zinc. Il a l'avantage d'avoir une forte aimantation à saturation et une faible anisotropie. En ce qui concerne la matrice polymérique, deux matériaux ont été utilisés. Dans un premier cas, la matrice de butyral de polyvinyle (BUTVAR B98<sup>®</sup>) a été obtenue par mise en solution et évaporation du solvant (solidification physique). Dans la seconde technique, une matrice de polybutyl méthacrylate (PBMA) est obtenue par polymérisation de butylméthacrylate liquide (solidification chimique). Ce sont deux polymères dont on peut facilement ajuster le point de transition vitreuse par ajout d'additifs pour le placer proche de la température ambiante. Ils sont alors souples et conviennent bien à la synthèse de composites par coulage en bande.

# Chapitre II

## Synthèse de plaquettes d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

## Synthèse de plaquettes d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

### A. Introduction

La première étape de l'étude du système composite chargé en plaquettes de ferrite spinelle est la synthèse de plaquettes de ferrite de nickel-zinc. La solution retenue pour la synthèse de ces particules passe par un oxyde intermédiaire qui est l'oxyde de fer  $\alpha$  de symétrie rhomboédrique. En effet, la structure cristalline spinelle du ferrite choisi n'autorise pas une croissance directe de cristaux en forme de plaquettes. La forme d'équilibre des cristaux spinelles est un octaèdre. Au contraire, l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de structure rhomboédrique a une forme d'équilibre hexagonale. Elle peut donc servir de support de croissance lors d'une réaction topotactique. L'oxyde de fer  $\alpha$  est obtenu par synthèse hydrothermale. Sa transformation en ferrite de nickel-zinc se fait par réaction en sels fondus entre  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et les oxydes de nickel NiO et de zinc ZnO.

L'hématite a suscité beaucoup d'intérêt en raison de son large champ d'applications : synthèse de ferrites, catalyseurs, colorants... La maîtrise de la granulométrie et de la morphologie des particules dans ces domaines est un défi d'importance. Des travaux théoriques ont prouvé que, en raison de sa structure rhomboédrique, la forme d'équilibre des cristaux d'hématite est la forme hexagonale [32]. Cependant, des particules de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de formes et tailles diverses ont été obtenues selon le processus de synthèse utilisé : cubes, sphères, disques, aiguilles, « cacahuètes » [33-41]. Des particules d'hématite de forme pseudocubique ont été préparées à partir de gels de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . L'intermédiaire  $\beta\text{-FeOOH}$  est obtenu en ajoutant une solution de soude à un chlorure ferrique suivi d'un vieillissement à  $100^\circ\text{C}$  [35]. Par un traitement thermique à  $180^\circ\text{C}$  dans un autoclave, des plaquettes sont obtenues. L'addition de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  conduit à des particules aciculaires.

Un contrôle systématique de la forme peut être réalisé à l'aide d'anions. L'anion hydroxyle  $\text{OH}^-$  favorise la formation de plaquettes en retardant la croissance de l'axe [001], alors que  $\text{PO}_4^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  favorisent des formes d'ellipsoïdes ou de « cacahuètes » en retardant la croissance selon la normale à l'axe c [38, 39]. La présence de chlorure conduit à la forme pseudocubique en retardant la croissance des faces (012).

Le contrôle de la taille est possible en ajustant la température, la concentration d'ions ferriques en excès ou le pH pendant l'étape de nucléation ou en ajoutant des germes.

Le travail de thèse de R. Lebourgeois donne les conditions pour obtenir des plaquettes d'un diamètre de 40  $\mu\text{m}$  [41]. Elles ont été obtenues par traitement hydrothermal d'un précurseur obtenu par précipitation d'une solution ferrique dans une solution de soude. Dans la littérature, les plus grandes plaquettes obtenues ont un diamètre de 3  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de 0.6  $\mu\text{m}$ . Elles ont été préparées par vieillissement d'une suspension d'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$  dans un milieu alcalin ( $\sim 7\text{N}$ ) pendant 8 jours [34]. La formation de particules plates peut être due, comme Sugimoto l'a déjà supposé, à une adsorption spécifique des ions hydroxyle retardant la croissance des axes [001]. La croissance étant alors majoritairement latérale, les particules prennent la forme de plaquettes. Une autre explication peut être que la croissance a lieu sans contrainte et conduit à la forme d'équilibre hexagonale, qui réduit l'énergie à son minimum [32].

Comme l'influence des ions hydroxyle sur la croissance des plaquettes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a été démontrée, nous proposons ici d'augmenter la basicité du milieu et d'employer un traitement hydrothermal.

Cette synthèse s'appuie sur le travail de thèse de R. Lebourgeois avec pour objectif l'augmentation de la taille des plaquettes par exploration d'autres conditions de réaction. La synthèse des plaquettes d'hématite s'effectue donc en 2 étapes. La première consiste en l'obtention d'un précurseur par précipitation d'une solution ferrique dans un milieu de soude concentrée. Ce mélange subit ensuite un traitement hydrothermal.

### ***B. Synthèse et caractérisation du précurseur***

Le précurseur est obtenu par précipitation d'une solution ferrique composée de chlorure et de nitrate de fer (III) dans une solution de soude fortement concentrée.

#### **1. Rappels sur la chimie des oxydes et oxy-hydroxydes de fer (III)**

Les phases cristallines connues d'oxydes et oxyhydroxydes de fer (III) sont  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}(\text{OH})$ , chacune étant polymorphique. La plupart des études sur les réactions d'hydrolyse ont été menées à température ambiante sur des solutions de nitrate, perchlorate ou chlorure de  $\text{Fe}^{3+}$  de faibles concentrations, entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . La base est habituellement ajoutée progressivement à la solution ferrique en contrôlant le taux d'hydrolyse par le paramètre  $h=[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ . En dessous d'un rapport  $h=2,5$  lors de l'ajout de la base, de nombreux auteurs ont remarqué la condensation rapide de polymères et de



colloïdes amorphes rouges constitués de sphères de 2 à 4 nm. Elles contiennent chacune  $\sim 10^2$  ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans une conformation octaédrique. La formation de phases solides intervient vers le taux d'hydrolyse  $h \geq 2,5$ , à partir duquel la concentration du précurseur de charge nulle est suffisante pour que la nucléation ait lieu. L'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  n'existe pas en temps que tel. Les gels ferriques qui se forment dans ces conditions sont constitués d'oxyhydroxydes plus ou moins hydratés (ferrihydrites). Ce produit d'hydrolyse n'est pas stable à température ambiante et un vieillissement à  $25^\circ\text{C}$  montre une nette évolution sur quelques heures à quelques années. A plus haute température, le processus s'accélère. Après vieillissement des solutions de  $\text{Fe}^{3+}$  hydrolysé, les précipités obtenus à partir des sels de nitrate ou perchlorate sont composés de goethite  $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ . La formation de lépidocrocite  $\gamma$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  a également été observée pour de faibles concentrations en fer ou de faibles rapports  $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ . L'effet de l'ion  $\text{Cl}^-$  a été étudié par Quirk et De Bruyn [42, 43]. Le vieillissement conduit cette fois à la formation d'akaganéite  $\beta$ - $\text{FeO}(\text{OH})$ . Leur vieillissement à  $100^\circ\text{C}$  prend de quelques heures à plusieurs jours et conduit à la formation d'hématite, de goethite voire d'un mélange des deux. La tendance à la formation de goethite est forte dans des conditions de  $\text{pH} > 10$  et d'hématite dans les cas où  $\text{pH} < 4$ . Ceci est vrai même en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  où l'akaganéite formée se transforme en goethite ou hématite. Le même phénomène est observé dans le cas de l'apparition de lépidocrocite.

L'hydroxylation du cation peut également être effectuée par thermohydrolyse. Cette technique permet de générer le réactif (la base) par chauffage. Le réactif peut être l'eau elle-même ou une molécule peu stable thermiquement comme l'urée.

Des conditions beaucoup plus basiques sont rencontrées lors de l'hydrolyse des ferrites [44] de sodium comme  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . Leur aptitude à subir l'hydrolyse a été découverte par Van Bemmelen et suivant la structure du ferrite initial, l'hydrolyse donne naissance à des phases différentes. D'une manière générale, les composés ainsi préparés contiennent une certaine quantité d'eau. Leur déshydratation conduit au sesquioxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\alpha$ - ou  $\gamma$ - stabilisé. Parmi les produits d'hydrolyse formés le plus remarquable est l'hydrate de Van Bemmelen [45] qui résulte de l'hydrolyse du ferrite  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . Sa maille élémentaire orthorhombique évolue au cours de l'hydrolyse et des traitements thermiques vers la maille spinelle du sesquioxyde  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce dernier est fortement stabilisé par le sodium puisqu'on obtient une solution solide  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NaFeO}_2$ .

## 2. Conditions de précipitation

La méthode utilisée pour obtenir le précurseur utilisé pour la synthèse des plaquettes d'hématite diffère en plusieurs points des techniques habituellement employées. Les conditions de précipitation du précurseur sont ici très déshydratantes avec des concentrations en soude entre 20 et 30 mol.dm<sup>-3</sup>. Et, d'autre part, la précipitation se fait par ajout de la solution ferrique à la solution de soude. Lors de la précipitation, différents paramètres peuvent influencer la nature du précurseur obtenu. La température, les concentrations et la composition des solutions mises en jeu, mais aussi le sens et la vitesse de l'ajout peuvent influencer notablement le produit obtenu.

Des solutions ferriques ont été préparées à partir de chlorure et nitrate de fer (III) dans un rapport molaire variable et de concentration comprise entre 1,0 et 2,8 mol.dm<sup>-3</sup>. En raison des valeurs élevées de ces concentrations, elles ont été déterminées expérimentalement par mesure du volume total après ajout des sels ferriques. On obtient la formule :

$$[Fe^{3+}]_i = \frac{n_{Fe^{3+}}}{V_{H_2O} + 0.162.n_{Fe^{3+}}} \quad (\text{Équation II-1})$$

Avec  $n_{Fe^{3+}}$  le nombre de moles d'ions ferriques,

$V_{H_2O}$  le volume (dm<sup>-3</sup>) d'eau utilisé.

Le milieu basique utilisé pour la précipitation est une solution de soude de concentration comprise entre 20 et 30 mol.dm<sup>-3</sup>. Cette concentration, que l'on nommera initiale avant l'ajout de la solution ferrique, a également été mesurée expérimentalement à cause des grandes variations de volume lors de l'ajout de la soude.

$$[OH^-]_i = \frac{n_{OH^-}}{0.86.V_{H_2O} + 0.5.m_{NaOH}} \quad (\text{Équation II-2})$$

Avec  $n_{OH^-}$  le nombre de moles d'ions hydroxyde,

$V_{H_2O}$  le volume (dm<sup>-3</sup>) d'eau utilisé.

Deux volumes identiques de solutions ferrique et hydroxyde sont utilisés lors de l'ajout. La température du mélange peut-être fixée entre 40 et 120°C. L'ajout d'une solution à l'autre se fait goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique qui permet de contrôler la vitesse

d'ajout. A la fin de l'ajout, la poudre brune précipitée est lavée à l'eau distillée et à l'éthanol puis séchée. Les échantillons observés au MEB ont également été lyophilisés.

### 3. Caractérisation du précurseur

Une analyse par spectrométrie d'émission à source plasma à couplage induit (ICP-AES) donne les pourcentages en masse des différents constituants du précurseur : Na 3,0% et Fe 53,6%. L'oxyde ou oxy-hydroxyde de fer (III) obtenu par précipitation en milieu basique contient donc une faible quantité de sodium en raison probablement de la forte concentration en soude du milieu réactionnel.

#### a) Microscopie électronique

Le précurseur obtenu par précipitation de la solution ferrique dans une solution de soude concentrée a été observé au microscope électronique à balayage. On s'aperçoit qu'il forme des agglomérats de plusieurs micromètres de diamètre (Figure II-1). Ceux-ci sont probablement très hydratés puisque la mise sous vide entraîne la création de fissures par évaporation d'eau. Le phénomène s'approche visuellement de la formation de craquelures dans de l'argile.

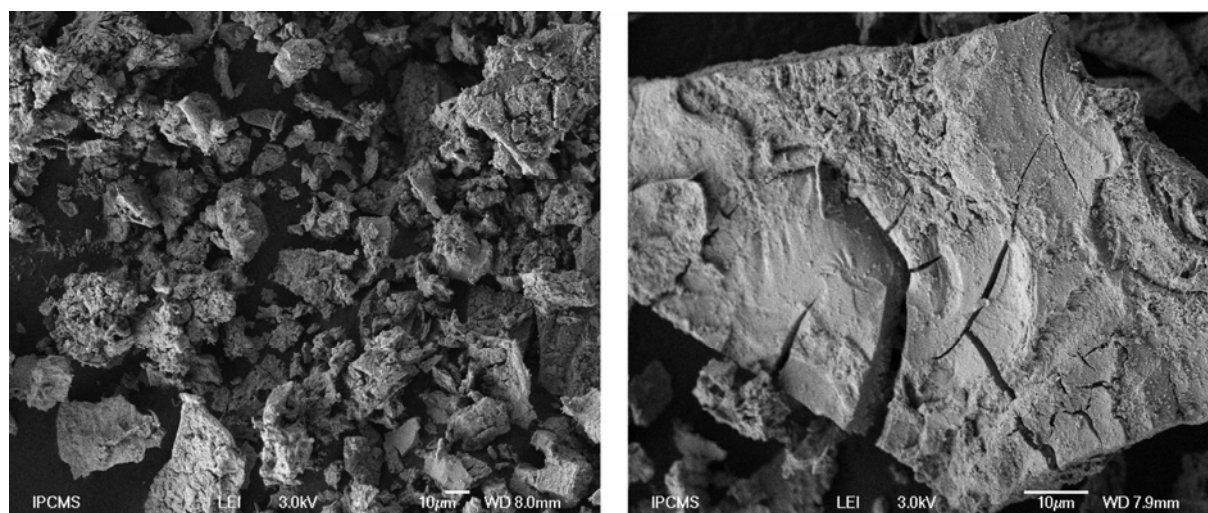


Figure II-1. Image MEB du précurseur obtenu par ajout d'une solution ferrique à  $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  à une solution de soude à  $23,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  à  $80^\circ\text{C}$

Les images obtenues grâce à de plus forts grossissements mettent en évidence la structure de ces agglomérats. Ils sont en effet formés d'une multitude de petits grains (Figure II-2).

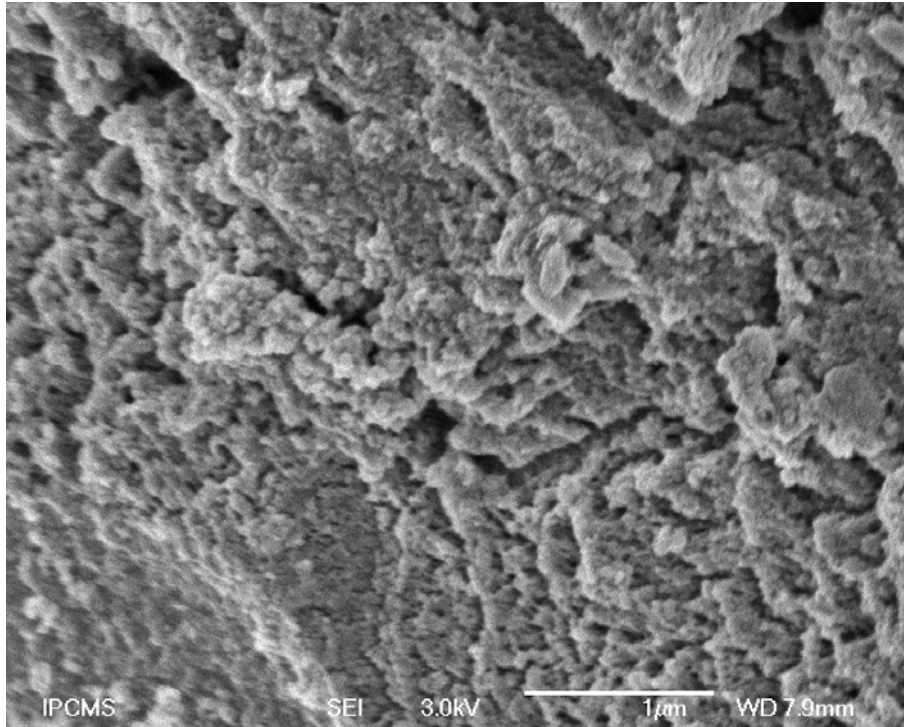


Figure II-2. Image MEB du précurseur obtenu par ajout d'une solution ferrique à  $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  à une solution de soude à  $23,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  à  $80^\circ\text{C}$

### b) Granulométrie

On peut estimer la taille des agglomérats en suspension dans l'eau grâce à une mesure de granulométrie laser (Figure II-3). L'échantillon en suspension circule en circuit fermé dans l'appareil grâce à une pompe qui fait passer en continu l'échantillon en suspension dans de l'eau entre deux lames de verre à faces parallèles que traverse perpendiculairement le laser (annexe 2). On peut suivre l'évolution du phénomène d'agglomération en fonction du temps de mélange. On s'aperçoit ainsi que le diamètre moyen reste relativement constant autour de  $10 \mu\text{m}$  mais la dispersion granulométrique a tendance à s'élargir. En effet, on observe clairement la population centrale diminuer alors que de plus petits ( $<1 \mu\text{m}$ ) et plus gros ( $>20 \mu\text{m}$ ) agglomérats se forment.

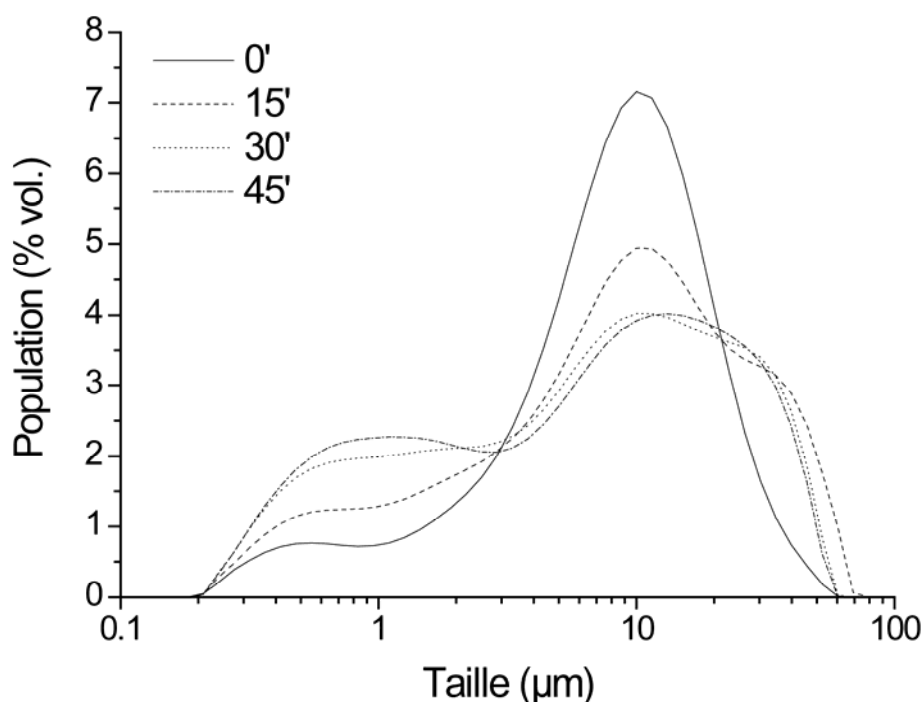


Figure II-3. Dispersion granulométrique du précurseur en suspension dans l'eau après 0, 15, 30 et 45 minutes d'agitation dans l'appareil

### c) Diffraction des rayons X

Le diffractogramme RX du précurseur présente des raies de diffraction très larges avec un fort fond continu. Il correspond à la structure cubique (JCPDS 39-1346) (Figure II-4) de la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou de sa déformation tétragonale (JCPDS 25-1402). Le diagramme du sesquioxyde cubique présente de grandes analogies avec celui de la magnétite. Il peut d'ailleurs s'obtenir par oxydation de la magnétite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , à température ambiante par apparition de lacunes de fer. Cependant, l'absence de Fe (II) dans les produits de départ et les conditions très oxydantes employées permettent d'écarter l'hypothèse de la formation de magnétite. Une mesure par spectrométrie Mössbauer nous permet de le confirmer, le spectre du précurseur ne révélant la présence que d'un seul type d'ion ferrique et l'absence d'ions ferreux. Le diagramme de diffraction RX de l'hydrate de Van Bemmelen présente certaines analogies avec le diffractogramme obtenu. On retrouve les raies les plus intenses (311) et (440) du spinelle mais plusieurs raies sont multiples dans le cas de l'hydrate de Van Bemmelen comme la (511) du spinelle à cause de sa maille orthorhombique. Le précurseur obtenu semble donc bien être un sesquioxyde cubique  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  : la maghémite. La formule de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dans la notation spinelle serait  $(\text{Fe}_{8/3}^{3+} \text{ Lacune}_{1/3})\text{O}_4^{2-}$ . Elle est compatible avec la présence d'ions sodium observée par ICP. Ils occuperaient alors les lacunes de la structure

spinelle. Il est à noter que le vieillissement pendant 5 heures des suspensions obtenues n'influence pas la nature des produits.

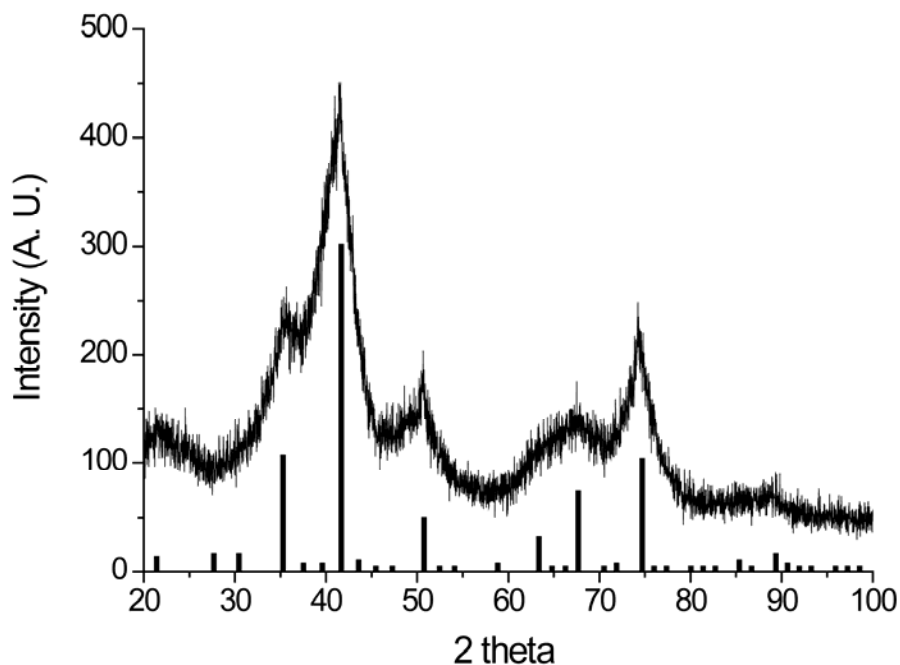


Figure II-4. Diffractogramme RX du précurseur obtenu par ajout d'une solution ferrique à  $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  à une solution de soude à  $23,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  à  $80^\circ\text{C}$ . Les lignes correspondent aux pics de la maghémite (jcpds 39-1346)

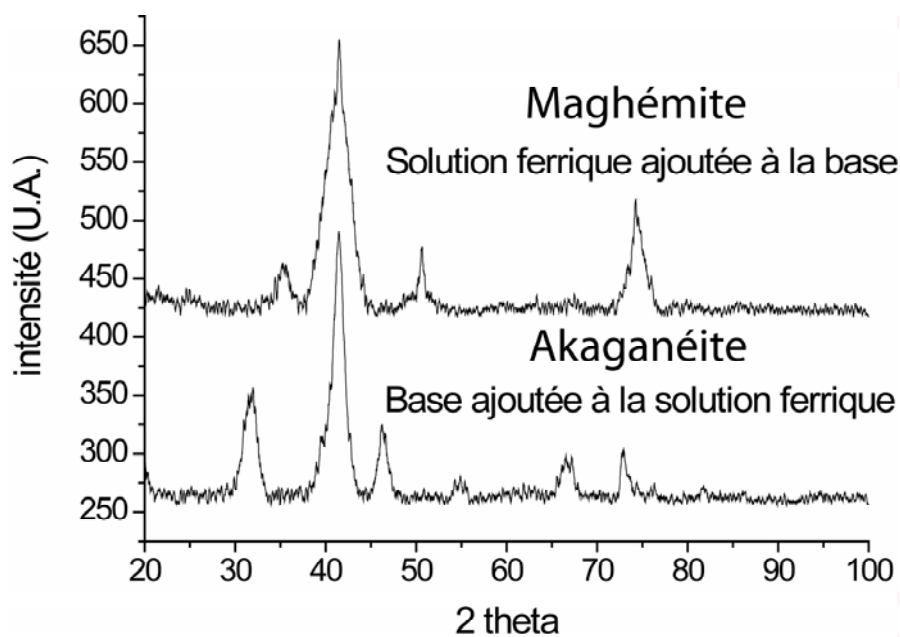


Figure II-5. Diffractogrammes RX des précurseurs obtenus selon l'ordre de la précipitation de la solution ferrique et de la soude

Il est possible d'appliquer la formule de Scherrer sur la réflexion [311] de la maghémite afin de déterminer la taille des domaines cristallins. On s'aperçoit alors que la température d'ajout influence la cristallinité du produit. La maghémite obtenue à 80°C est composée de domaines cristallins de taille proche de 35 Å alors qu'à 125°C, la taille des cristallites diminue à 25 Å. Les autres paramètres décrivant les conditions de précipitation n'ont que très peu d'influence sur le profil du diffractogramme sauf le sens de l'ajout. Une mesure par diffraction des RX montre une nette différence de structure cristalline (Figure II-5). En effet, l'ajout progressif de la soude à la solution de  $\text{Fe}^{3+}$  conduit à la précipitation d'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$ . Dans ce cas, le pH augmente lentement au cours de la réaction. Les conditions sont peu déshydratantes et la réaction conduit à un oxyhydroxyde. L'obtention d'akaganéite par ajout de soude dans une solution ferrique composée majoritairement de chlorure correspond aux observations faites dans de précédents travaux qui ne mène qu'à de petites plaquettes d'hématite [42, 46].

### d) Propriétés magnétiques

#### *(1) Mesure magnétique à température ambiante*

Des mesures magnétiques ont été faites sur un magnétomètre vibrant (FONER), à température ambiante jusqu'à un champ de 17 kG. Les échantillons de précurseur ne montrent aucun effet de rémanence et leur aimantation à champ maximum est de 18 uem.g<sup>-1</sup> (Figure II-6). La saturation n'est pas atteinte. Une mesure d'aimantation à 5 K sous un champ de 50 kG ne permet toujours pas d'atteindre la saturation et donne une valeur de 38,3 uem.g<sup>-1</sup>. Weiss et Forrer [47] ont déterminé l'aimantation à saturation de la maghémite pure à 0 K égale à 83,5 uem.g<sup>-1</sup>. De plus, le comportement en S de l'aimantation en fonction du champ est caractéristique d'un produit superparamagnétique. Cette constatation est en accord avec la taille des cristallites déterminée par la formule de Scherrer.

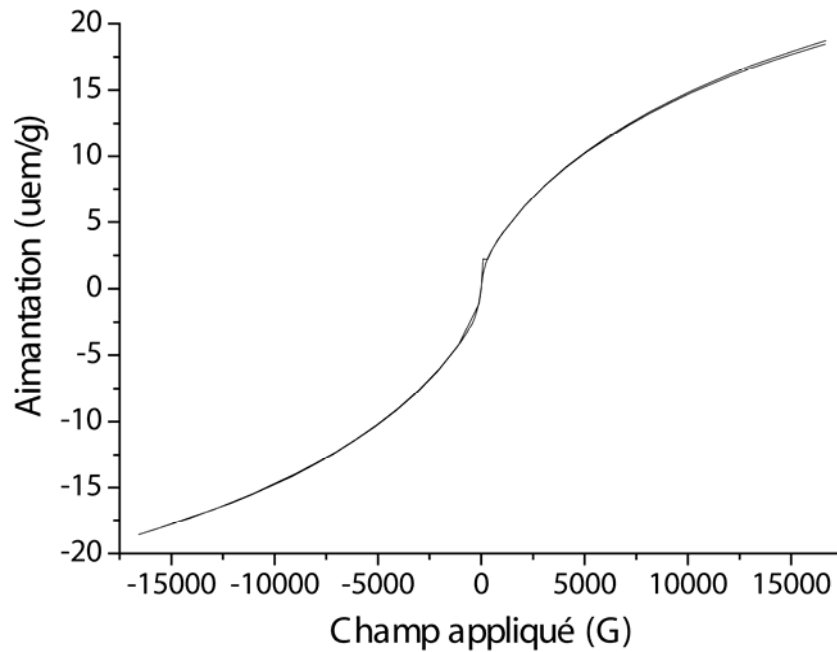


Figure II-6. Courbe d'aimantation à température ambiante du précurseur maghémite

### (2) *Température de blocage (ZFC-FC)*

Les propriétés magnétiques ont été examinées plus en détail au SQUID (annexe 4). Les produits superparamagnétiques possèdent une température de blocage en-dessous de laquelle un moment spontané existe. Elle est directement reliée à la taille des domaines cristallins de l'échantillon. On la détermine par une mesure de l'aimantation dans deux conditions : refroidi sans et avec champ magnétique (zero field cooled-field cooled (ZFC-FC)) (Figure II-7). L'échantillon est refroidi jusqu'à 5 K en l'absence de champ. On mesure son aimantation alors que sa température remonte à 300 K ou 400 K sous un champ faible de 20 Oe. L'agitation thermique permet progressivement aux cristallites de s'orienter dans le champ. Passée la température de blocage, l'aimantation diminue. Une fois la température maximale atteinte, la mesure de l'aimantation se fait toujours sous un champ de 20 Oe en refroidissant l'échantillon jusque 5 K. La température de blocage est définie par la température à laquelle ces deux courbes se séparent.



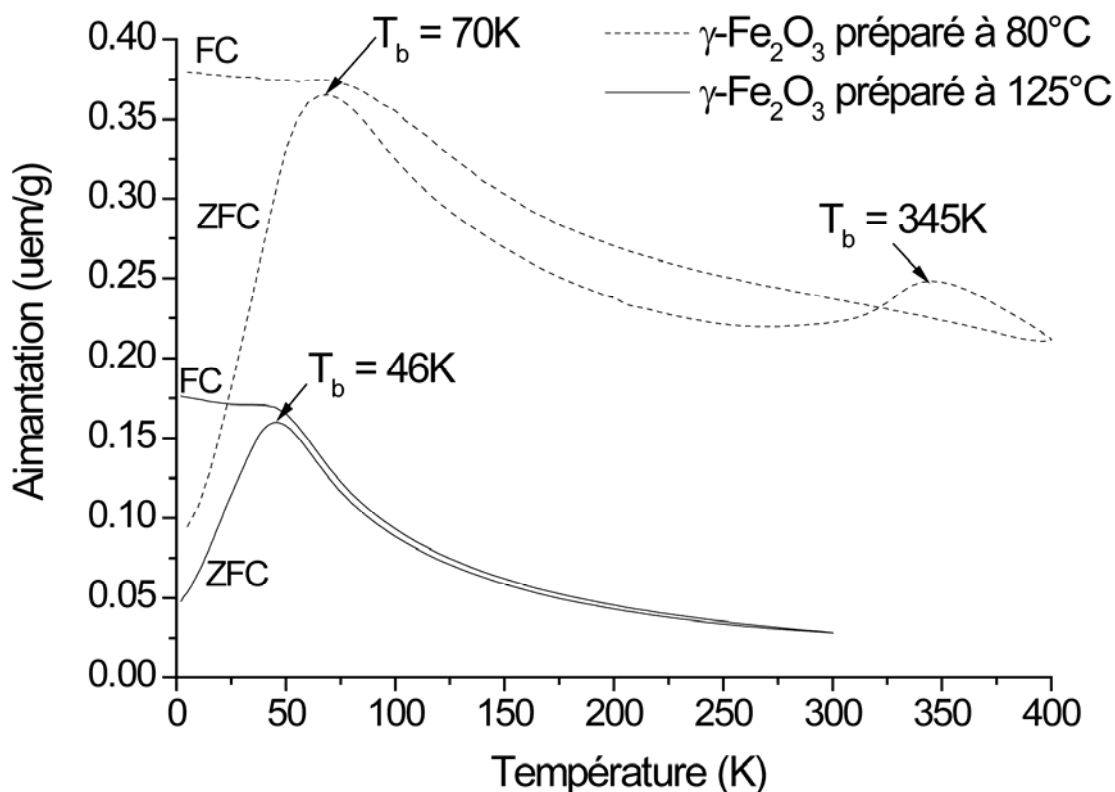


Figure II-7. Courbes ZFC-FC de précurseurs préparés à 80 et 125°C

La température de blocage de précurseurs obtenus à 125 et 80°C a été déterminée. Elle est respectivement égale à 46 K et 70 K. Ces valeurs sont en accord avec les tailles de cristallites [48, 49], de 25 et 35 Å respectivement, déterminées par la formule de Scherrer. Dans le cas du précurseur obtenu à 80°C, on observe une deuxième température de blocage à 345 K. Elle met en évidence l'existence d'une deuxième population de cristallites de plus grande taille. De plus on observe que les deux courbes ZFC et FC ne se superposent pas. La courbe FC reste au dessus de celle de ZFC. Cela démontre que même à 400 K tous les moments n'ont pas été débloqués. L'échantillon obtenu à 80°C est donc composé de cristallites de tailles diverses contrairement à celui obtenu à 125°C qui possède une faible dispersion granulométrique.

### (3) Mesure magnétique en température

Afin d'étudier la stabilité thermique du précurseur, une mesure d'aimantation en fonction de la température dans un champ de 6 kG a été faite jusqu'à 900 K sur un magnétomètre de type balance de Faraday (Figure II-8). Tous les échantillons de sesquioxyde cubique qui ont été étudiés par différents auteurs sont instables et se transforment

par chauffage, irréversiblement, en la forme rhomboédrique. Chaudron et Huggett [47] ont montré, par analyse thermomagnétique, que la transformation avait lieu dans une zone de température qui dépendait du mode de préparation de l'oxyde. La température de destruction peut s'élever au-delà de  $700^\circ\text{C}$  quand des oxydes étrangers sont présents. Les échantillons de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur présentent à l'analyse thermomagnétique une chute d'aimantation à partir de  $300^\circ\text{C}$  se terminant à  $350^\circ\text{C}$  environ, variation qui accompagne la transformation en forme rhomboédrique. L'hydrate de Van Bemmelen présente quant à lui une forte anomalie magnétique vers  $140^\circ\text{C}$  [44], température à laquelle il se transforme en  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Le profil de sa courbe thermomagnétique est donc caractéristique.

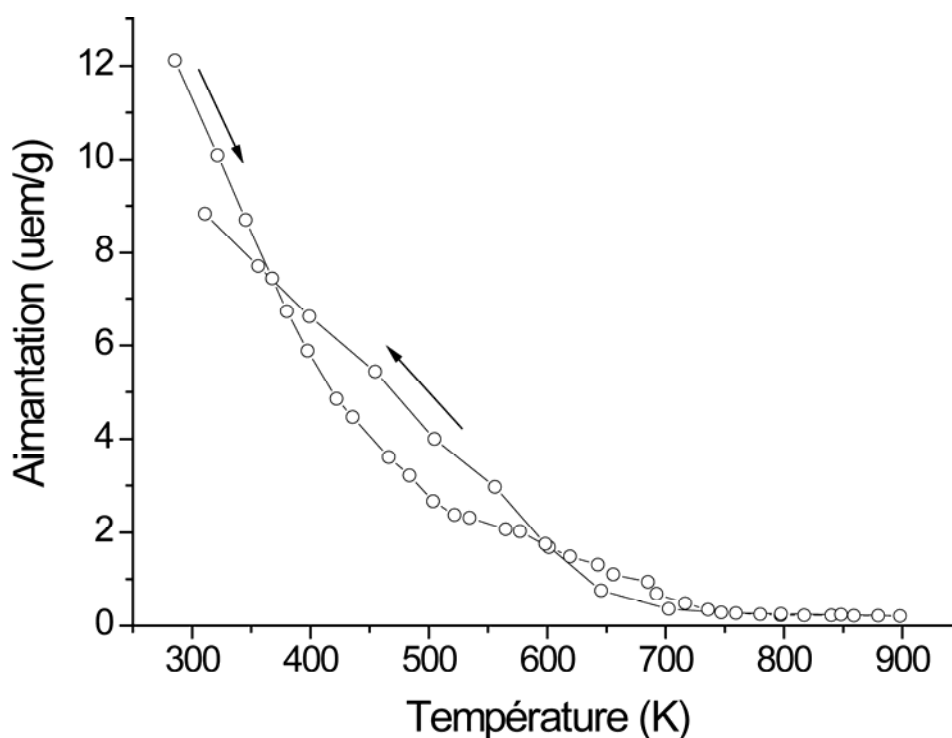


Figure II-8. Aimantation du précurseur en fonction de la température

On observe dans notre cas, avec l'augmentation de la température, une diminution progressive de l'aimantation qui devient quasiment nulle entre 700 et 750 K. Ce comportement correspond bien à la maghémite et non à celui de l'hydrate de Van Bemmelen. Cependant, lors du retour à la température ambiante, l'aimantation remonte une fois la température passée en dessous de 700 K. Cela démontre que la maghémite n'est pas entièrement transformée en phase rhomboédrique. On s'en aperçoit également grâce au diffractogramme RX du produit récupéré après la mesure. On note, en plus de la présence de la phase sesquioxyde

rhomboédrique, la nette persistance de la phase cubique. La maghémite formée par précipitation de la solution ferrique n'est donc pas pure car très stable thermiquement. Sa stabilité est également très supérieure à celle de la maghémite nanocristalline [50]. Michel et Chaudron [47] ont montré que la variation de la stabilité du sesquioxyde cubique était due à la formation de solution solide avec les oxydes alcalins ou alcalino-terreux. La solubilité de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est très élevée. Par oxydation de magnétite substituée par un alcalin (Na, K) on obtient des échantillons de sesquioxyde cubique qui ne se détruisent pas avant 750-800°C. Cette phase s'écrira :  $(\text{Fe}_{8-x}^{3+} \text{Lacune}_{1-2x} \text{Na}_{3x}^+) \text{O}_{12}^{2-}$ .

Une analyse par ICP du précurseur permet de mettre en évidence la présence de sodium à hauteur de 3% en masse. Ce résultat concorde parfaitement avec la stabilisation observée.

### e) Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrie

Une analyse thermogravimétrie a été effectuée jusqu'à 800°C sur le précurseur (Figure II-9). Elle permet de mieux comprendre son comportement thermomagnétique. A la fin du traitement, on récupère du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pur. La courbe d'ATG (analyse thermogravimétrie) révèle une perte de masse jusqu'à environ 700°C. Elle est très marquée jusqu'à 100°C puis évolue de façon plus lente. Le large pic endothermique centré sur 50°C sur la courbe d'ATD (analyse thermodifférentielle) peut être associé au départ d'eau adsorbée. En effet, une mesure de surface spécifique sur un échantillon préalablement dégazé à 100°C donne une valeur élevée de  $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . En supposant que les particules aient une forme sphérique, cela correspond à une taille moyenne de 5 nm (en accord avec les mesures de température de blocage et les exploitations de diffractogrammes RX).

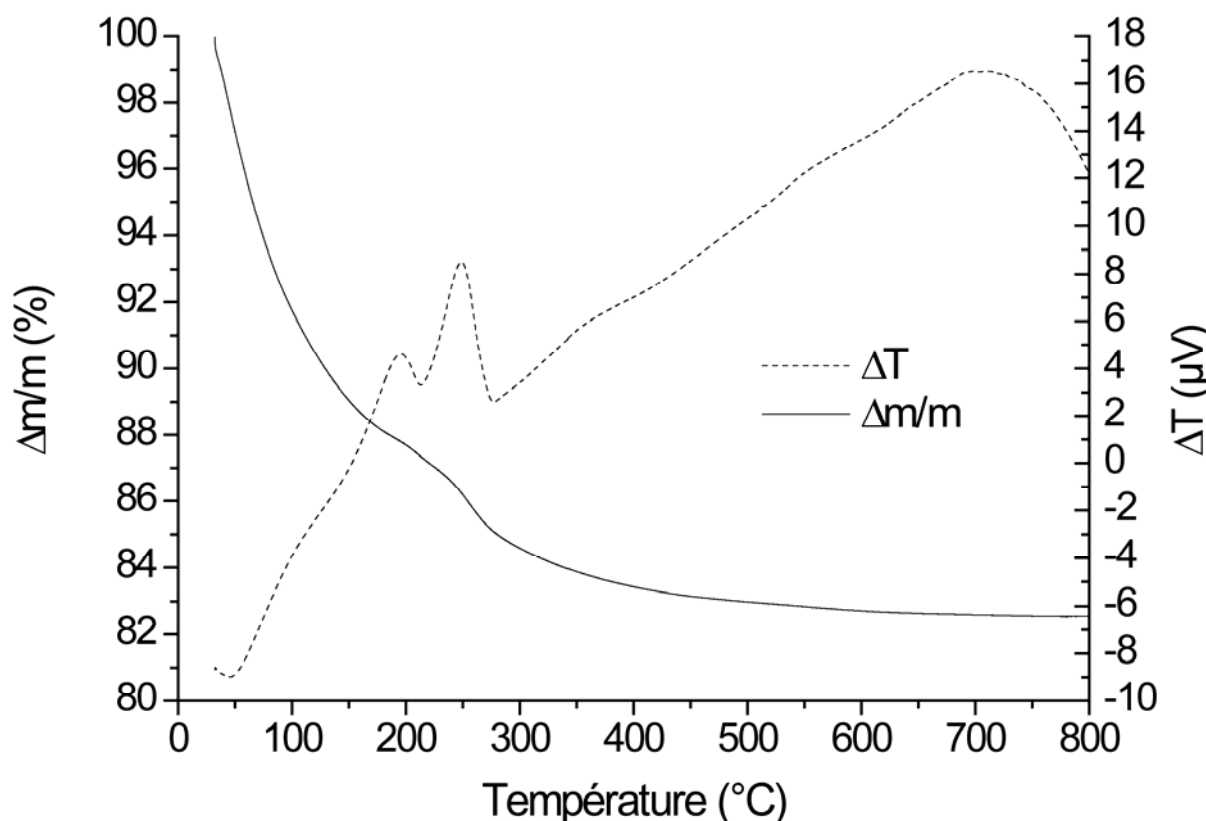


Figure II-9. Analyses thermodifférentielle et gravimétrique du précurseur

La deuxième partie de la perte de masse peut être attribuée à la perte de groupements hydroxyde ou d'eau de structure. La perte de masse totale correspond à 17,5% de la masse de départ : 12,4% d'eau adsorbée et 5,1% d'eau de structure ou hydroxyde. La courbe d'ATD met aussi en évidence deux pics exothermiques à 200 et 250°C. Ils peuvent être interprétés comme la superposition d'un effet endothermique large correspondant à la deuxième perte de masse et d'un effet exothermique à 250°C associé au début de la transformation allotropique de la phase cubique vers la phase rhomboédrique. On observe également une augmentation continue de la différence de température  $\Delta T$  entre 280°C et 680°C avant une diminution marquant probablement la fin de la transformation allotropique.

#### 4. Discussion sur la nature du précurseur

La précipitation d'une solution ferrique dans une solution de soude très concentrée produit le sesquioxyde cubique  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stabilisé par le sodium qui se substitue au  $\text{Fe}^{3+}$  à hauteur de 3% en masse. La formation de l'hydrate de Van Bemmelen peut être écartée grâce au diffractogramme RX et surtout grâce à la mesure d'aimantation en température. Le

précurseur ne présente pas d'anomalie à  $140^\circ\text{C}$  comme l'hydrate de Van Bemmelen [44] qui se transforme alors en  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le produit précurseur de couleur brune, qui a une forte tendance à l'agglomération, est composé de domaines cristallins d'une taille de l'ordre de 25 à 35 Å. Cette taille de cristallites entraîne un comportement superparamagnétique. De plus, la substitution du fer par le sodium lui donne une grande stabilité thermique. La courbe d'ATD-ATG peut être expliquée par le diagramme de phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  proposé par J. Théry [44] (Figure II-10).

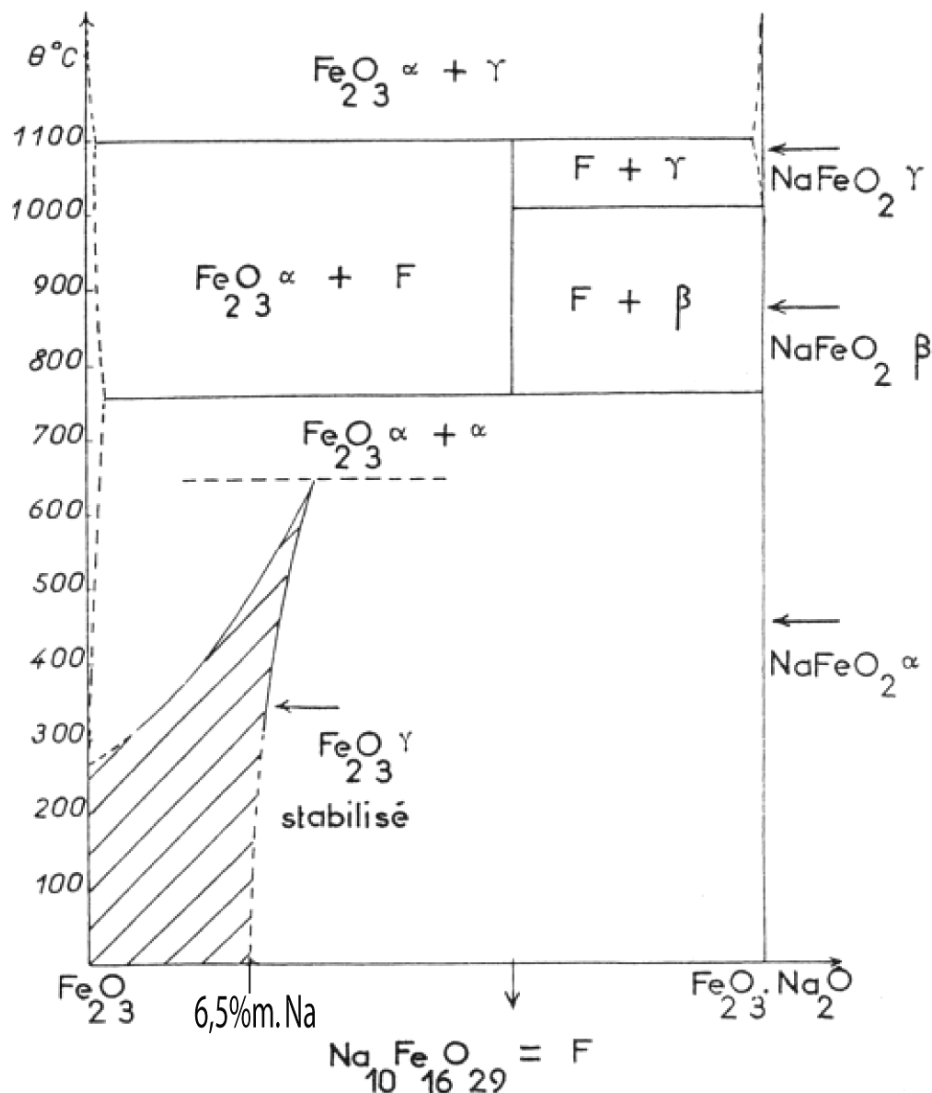


Figure II-10. Diagramme d'équilibre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  /// phase  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  métastable

Le précurseur étant composé de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stabilisé par 3% de sodium en masse, il se trouve bien à température ambiante dans la zone de la maghémite stabilisée. Cette zone de stabilité se termine par un point péritectique à  $680^\circ\text{C}$ . Quand il est chauffé au-delà d'une température

d'environ 280°C, il se décompose en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stabilisé enrichi en sodium. Cette transition est marquée sur la courbe d'ATG par un pic exothermique vers 250°C. Comme déjà mentionné, deux pics exothermiques sont observés à 200 et 250°C. Cependant, la courbe d'ATG met en évidence une perte d'eau associée à un effet endothermique à 215°C. Ainsi, les variations observées entre 150°C et 280°C résultent de la superposition

- d'un effet exothermique associé à l'évolution de la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  métastable et
- d'un effet endothermique lié à la déshydratation du produit.

La différence de température entre le diagramme de phase, 280°C, et notre échantillon, 250°C, peut être due à l'hydratation du précurseur. Jusqu'à 680°C la décomposition se poursuit jusqu'à ce que l'intégralité de la maghémite stabilisée ait été transformée en la phase rhomboédrique du sesquioxyde de fer. Cette transformation se traduit sur la courbe d'ATD par un large effet exothermique. La fin de la transformation est marquée par une chute de la différence de température, signifiant que tout le sesquioxyde est passé en forme rhomboédrique.

Cette transformation a également été suivie par diffraction des RX en température. Les diffractogrammes obtenus sont malheureusement de mauvaise qualité malgré un long temps de pose à cause de la faible cristallinité du précurseur. On observe bien l'apparition d'un pic correspondant à l'hématite vers 250-300°C mais les raies de diffraction sont larges et mal définies. Il n'est donc pas possible d'observer une variation de paramètre de maille de la maghémite stabilisée à mesure qu'elle s'enrichit en sodium.

La mesure d'aimantation en température faite jusque 627°C confirme également l'interprétation de l'ATG-ATD. On observe en effet au retour à température ambiante une aimantation non nulle qui confirme bien que le précurseur n'a pas été intégralement transformé en hématite. On peut ainsi conclure que le précurseur est formé de maghémite hydratée stabilisée par 3% en masse de sodium.

## C. Traitement hydrothermal

### 1. Principe

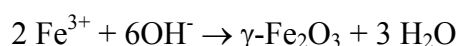
De manière générale, la synthèse hydrothermale est une technologie utilisée pour la cristallisation de matériaux ordinairement peu solubles dans des conditions normales de température et de pression.

C'est une technique qui implique des réactions en milieu aqueux à température et pression élevées ( $T > 25^\circ\text{C}$  et  $P > 100\text{ kPa}$ ) afin de cristalliser des matériaux inorganiques. Les synthèses sont généralement effectuées sous pression autogène, ce qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution. Elle dépend de sa composition, de la température et du taux de remplissage de l'autoclave. Dans le cas de la croissance hydrothermale de monocristaux, une pression supplémentaire peut être ajoutée pour contrôler la solubilité et la vitesse de croissance. Les précurseurs utilisés peuvent être sous la forme de solution, gel ou suspension. Des agents minéralisants peuvent être utilisés. Ce sont des additifs organiques ou inorganiques qui sont souvent utilisés pour contrôler le pH et à haute concentration pour favoriser la solubilité. D'autres permettent également de contrôler la morphologie des cristaux en jouant sur les vitesses de croissance des différentes faces cristallines.

La suspension basique de maghémite obtenue après l'étape d'ajout précédente est soumise à un traitement hydrothermal dans un autoclave à  $270^\circ\text{C}$  pendant 1 à 120 heures. Le mélange est versé directement du ballon dans l'autoclave. Les paramètres les plus importants de cette réaction hydrothermale sont :

- la concentration ferrique utilisée lors de la précipitation du précurseur :  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  ainsi que
- la concentration en hydroxyde de la suspension :  $[\text{OH}^-]_f$ .

La concentration en hydroxyde qui nous intéresse lors de cette étape est celle de la solution dans laquelle baignent les particules de maghémite. Elle est évidemment différente de  $[\text{OH}^-]_i$ , concentration avant précipitation, et dépend de la concentration ferrique  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  utilisée pour l'ajout. En effet, la réaction qui conduit à former le précurseur consomme des ions hydroxyle selon le bilan réactionnel approché :



Ainsi, en prenant en compte la formation de la maghémite, on peut calculer la concentration finale en hydroxyde (après précipitation) de la suspension qui va subir le traitement hydrothermal.

$$[\text{OH}^-]_f = \frac{n_{\text{NaOH}} - 3n_{\text{Fe}^{3+}}}{0,86.V_{\text{H}_2\text{O}} + 20n_{\text{NaOH}}} \quad (\text{Équation II-3})$$

Les autoclaves en acier inoxydable utilisés pour les synthèses contiennent une chemise en Téflon d'une contenance de 110 ml (Figure II-12). Ils sont placés dans une étuve réglée à 270°C.

Après le traitement hydrothermal, les autoclaves sont sortis et laissés à refroidir lentement à température ambiante. Le produit est récupéré par filtration et lavé à l'eau chaude et à l'éthanol. Il est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant plusieurs heures.

Afin de réaliser de grandes quantités d'hématite un réacteur d'une contenance de 3l (Figure II-11) a été fabriqué à l'IPCMS par J. Stohl et J.M. Bohy. Il est constitué d'une grande chemise en Téflon qui vient se glisser dans l'autoclave en acier inoxydable enchâssé dans une table métallique. Une résistance est bobinée autour du corps en acier et assure le chauffage du réacteur. Le couvercle est équipé d'un manomètre et traversé par un thermocouple qui plonge dans le mélange précurseur. Le contrôle du chauffage se fait grâce à un autre thermocouple plaqué contre l'autoclave et un contrôleur PID.



Figure II-11. Réacteur hydrothermal d'une contenance de 3l

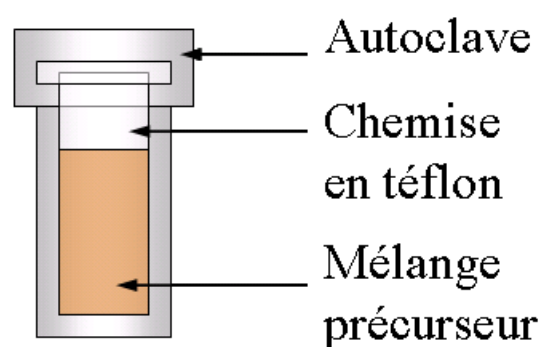


Figure II-12. Schéma d'un autoclave



## 2. Produits obtenus

Après filtration et séchage, le produit obtenu est noir avec des reflets métalliques mais rouge s'il est broyé. La diffraction des rayons X montre que, quelles que soient les conditions, aucune réaction n'a lieu pour des temps de synthèse hydrothermale de moins d'une heure. Pour des traitements de plus d'une heure, les diffractogrammes des poudres broyées mettent en évidence les pics de diffraction de la structure connue de l'hématite (JCPDS 33-664) (Figure II-13). Dans le cas de temps de réaction courts, de faibles lignes de diffraction supplémentaires apparaissent, et ce d'autant plus que la concentration en soude est élevée.

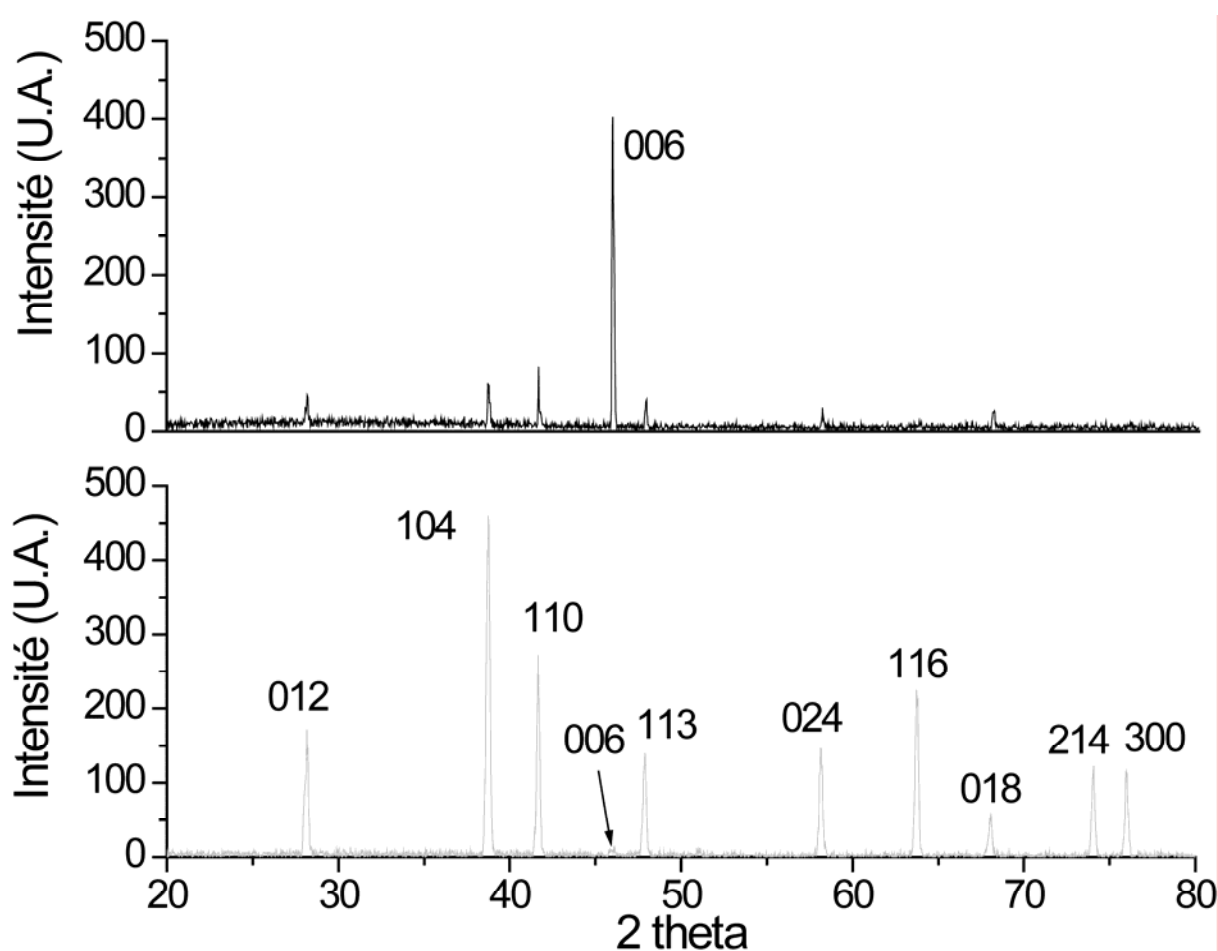
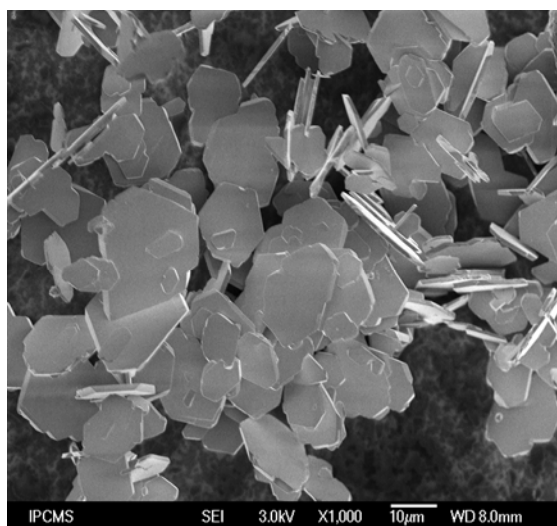
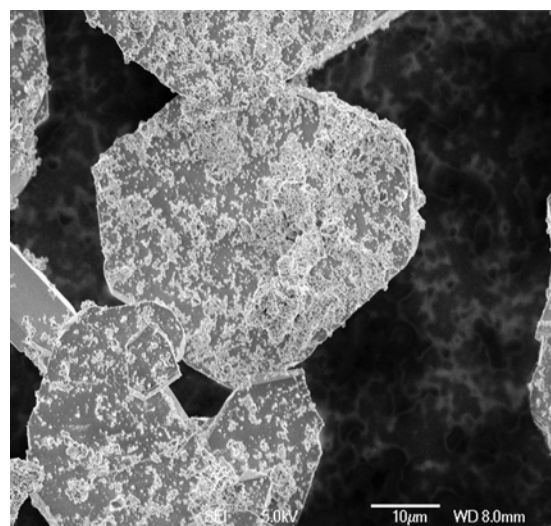


Figure II-13. Diffractogrammes RX des plaquettes d'hématite (- haut) et plaquettes d'hématite broyées (- bas). (Conditions de préparation:  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $[\text{OH}^-]_f = 15.3 \text{ mol.dm}^{-3}$  après un traitement hydrothermal de 110h à  $270^\circ\text{C}$ )

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que l'hématite obtenue (Figure II-14) est toujours sous forme de plaquettes, en accord avec des résultats précédents [34]. Le diffractogramme RX correspondant à ces plaquettes met en évidence une nette accentuation du pic (0006) (Figure II-13). Les plaquettes ayant tendance à se poser à plat sur le porte-échantillon, on peut conclure que le plan basal des plaquettes correspond aux faces [0001]. Cependant, une observation précise du diffractogramme révèle également que le pic (11-20) dont l'intensité devrait être fortement diminuée reste intense. Cette remarque coïncide avec les observations MEB qui mettent en évidence la tendance des plaquettes à se poser soit à plat soit perpendiculairement au support (Figure II-14).



**Figure II-14.** Image MEB de plaquettes d'hématite (Conditions de préparation:  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $[\text{OH}^-]_f = 11.3 \text{ mol.dm}^{-3}$  après un traitement hydrothermal de 7h à  $270^\circ\text{C}$ )



**Figure II-15.** Image MEB de plaquettes d'hématite (Conditions de préparation:  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $[\text{OH}^-]_f = 11.3 \text{ mol.dm}^{-3}$  après un traitement hydrothermal de 3h à  $270^\circ\text{C}$ )

Lorsque des pics supplémentaires apparaissent, les plaquettes sont couvertes par de fines particules clairement observables au MEB (Figure II-15). Ce sont ces particules qui donnent une couleur brune au produit obtenu.

Ces fines particules peuvent également être mises en évidence par mesures granulométriques. La Figure II-16 montre une succession de distributions granulométriques des produits obtenus par précipitation d'une solution ferrique de  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.8 \text{ mol.dm}^{-3}$  dans une solution de soude  $[\text{OH}^-]_i = 29.9 \text{ mol.dm}^{-3}$  ( $[\text{OH}^-]_f = 14.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) qui ont subi un traitement hydrothermal de 1 à 15 h à  $270^\circ\text{C}$ . Après 1, 3 et 7 h, la distribution est clairement bimodale. En accord avec la Figure II-16, la population de taille autour de  $1 \mu\text{m}$  peut être associée au produit parasite et le

pic centré sur  $30\ \mu\text{m}$  aux plaquettes d'hématite. Après un traitement de 15h, le MEB, le granulomètre et le DRX mettent en évidence la pureté des plaquettes obtenues. On observe donc la quantité de produit parasite diminuer progressivement avec le temps de réaction jusqu'à disparaître au bout de 15h. Les premières plaquettes d'hématite apparaissent au bout d'une heure et ce quelles que soient les concentrations mises en jeu. Il est à noter qu'au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, leur taille augmente légèrement de  $26\ \mu\text{m}$  à  $32\ \mu\text{m}$ .

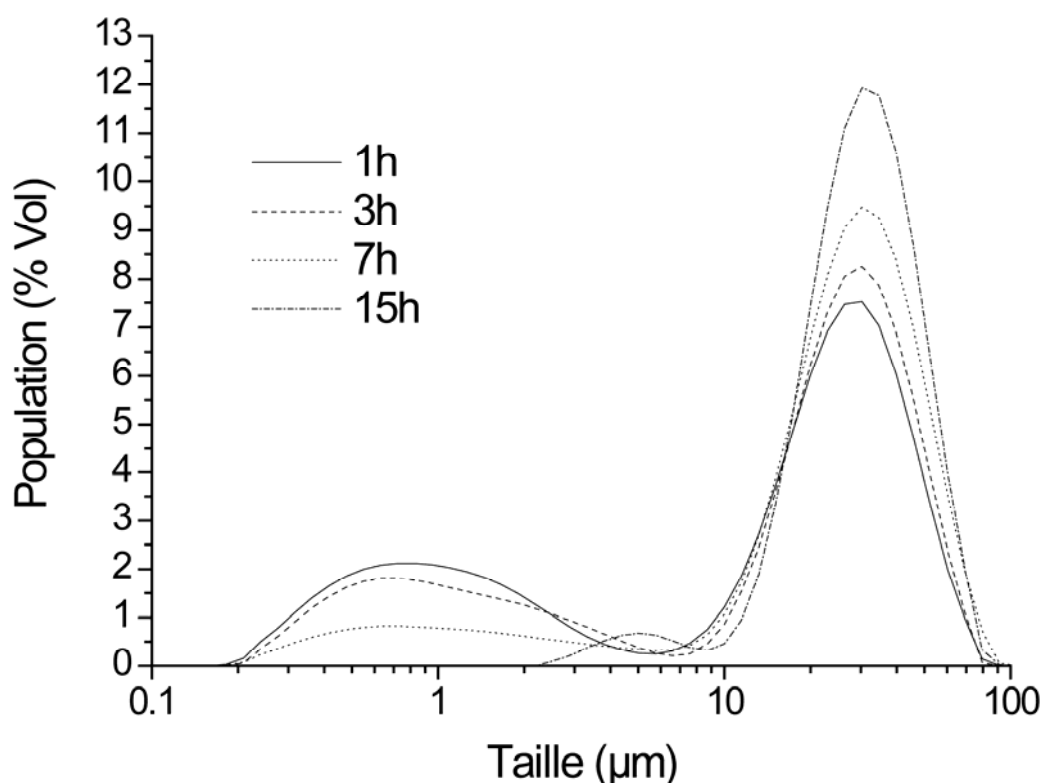


Figure II-16. Superposition de distributions granulométriques des produits de la réaction correspondant à  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.8\ \text{mol.dm}^{-3}$  et  $[\text{OH}]_f = 14.1\ \text{mol.dm}^{-3}$  après 1, 3, 7 et 15h à  $270^\circ\text{C}$

La microanalyse EDX disponible sur le MEB (annexe 3) nous permet de montrer que le produit parasite contient du fer et du sodium. Il peut être séparé des plaquettes d'hématite par traitement ultrasonique. Cependant, cette phase n'a pu être identifiée d'après son diagramme RX (Figure II-17). On reconnaît les pics correspondant à l'hématite qui proviennent, soit de petites plaquettes dues à une séparation imparfaite des produits, soit de la présence de germes d' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au sein du produit parasite. Les autres pics n'ont malheureusement pu être attribués à aucun oxyde, oxyhydroxyde, oxychlorure... de sodium, fer ou mixte. La nature cristallographique de la phase parasite n'a donc pas pu être déterminée.

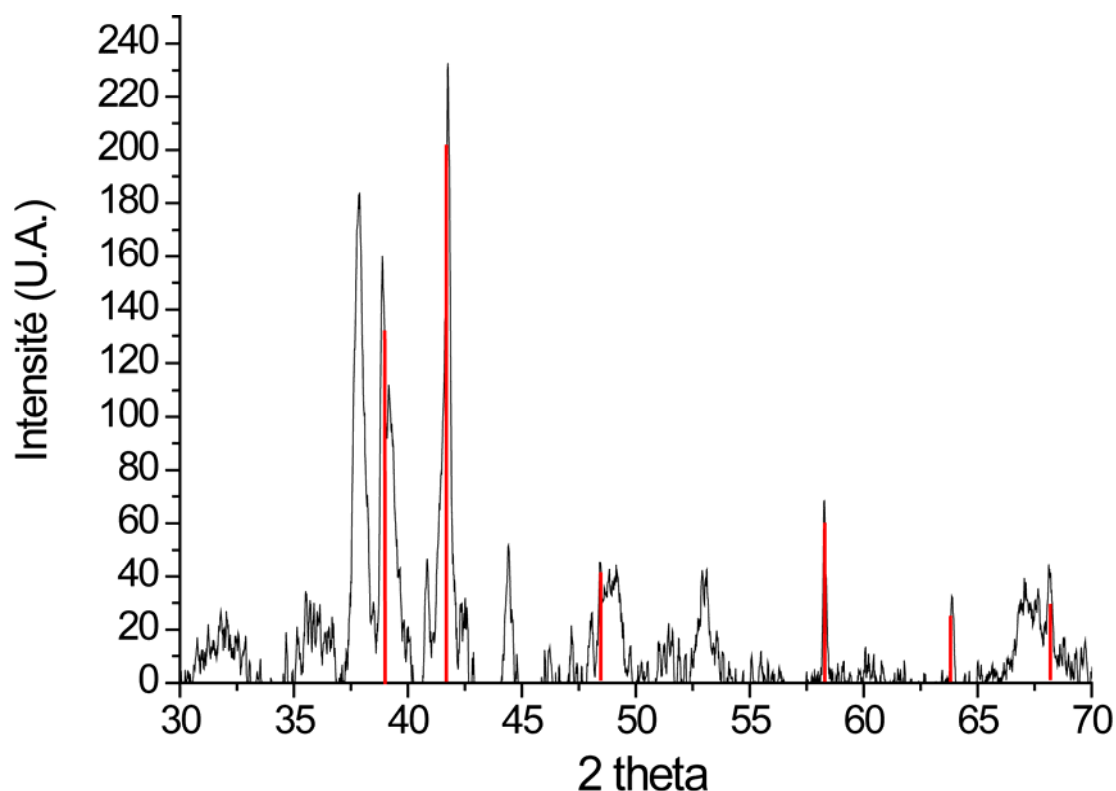


Figure II-17. Diffractogramme RX du produit parasite. Les lignes correspondent aux pics de l'hématite (jcpds 33-0664)

Une analyse ICP effectuée sur un échantillon de phase parasite obtenu à partir d'un mélange précurseur ( $[\text{Fe}^{3+}]_i=2.8 \text{ mol.dm}^{-3}$  et  $[\text{OH}^-]_f=14,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) après 1h30' de traitement hydrothermal donne les résultats en masse suivants : Na : 20,3%, Fe : 9,5% et après 3 h : Na : 21,0%, Fe : 6,6%. Elles correspondent respectivement à des rapports  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Fe}}$  égaux à 5,2 et 7,7. La quantité de fer qui constitue cette phase a donc tendance à diminuer avec le temps de réaction. Elle contribue ainsi à la légère croissance des plaquettes. Le produit parasite agit donc comme un réservoir qui se vide au fur et à mesure de la réaction pour la formation et la croissance des plaquettes d'oxyde de fer.

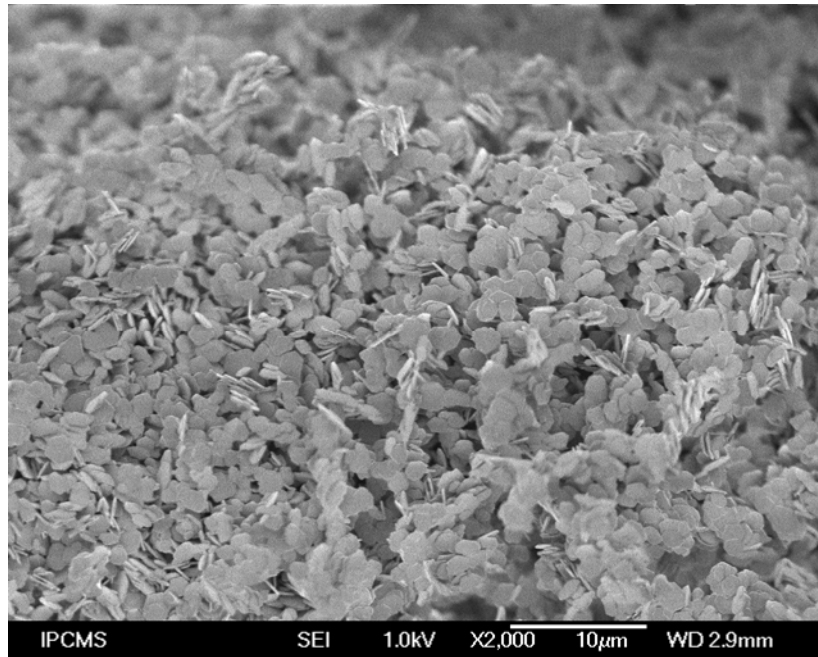


Figure II-18. Image MEB de plaquettes d'hématite (Conditions de préparation: ajout d'une solution de soude  $[\text{OH}^-]_f = 11.3 \text{ mol.dm}^{-3}$  à une solution ferrique  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.00 \text{ mol.dm}^{-3}$  après un traitement hydrothermal de 7h à  $270^\circ\text{C}$ )

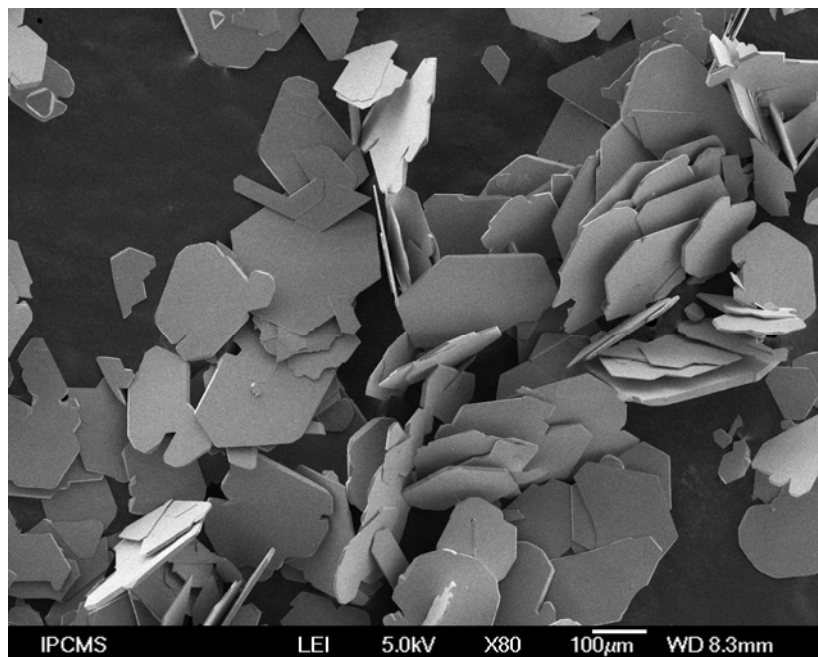


Figure II-19. Image MEB de plaquettes d'hématite (Conditions de préparation:  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.00 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $[\text{OH}^-]_f = 15.3 \text{ mol.dm}^{-3}$  après un traitement hydrothermal de 110h à  $270^\circ\text{C}$ )

### 3. Etude des paramètres de réaction

Lorsque le précurseur utilisé est une suspension basique d'akaganéite obtenue par ajout de soude à la solution ferrique, le traitement hydrothermal conduit à des plaquettes d'hématite de petite taille (Figure II-18). Leur taille moyenne est de 2  $\mu\text{m}$  conformément aux travaux précédents conduits par vieillissement d'une suspension d'akaganéite. L'étude de cette réaction n'a pas été poussée plus avant en raison des travaux déjà menés qui n'ont pas mis en évidence de grossissement significatif par cet intermédiaire.

Le traitement hydrothermal de la suspension basique de maghémite hydratée stabilisée par le sodium conduit également à des plaquettes d'hématite mais de taille beaucoup plus importante, jusqu'à 300  $\mu\text{m}$  (Figure II-19). Quelles que soient les conditions de concentrations ferrique et d'hydroxyde, les particules d'hématite sont des plaquettes et leur taille moyenne mesurée au granulomètre laser varie de 30 à 100  $\mu\text{m}$ . Cette valeur correspond au diamètre de la sphère de volume équivalent. La morphologie des particules étudiées étant très éloignée de celle d'une sphère, une correction doit être faite pour obtenir le diamètre réel des plaquettes (annexe 2). On suppose que les plaquettes sont des hexagones réguliers. Les observations au MEB permettent de déterminer le rapport morphologique grande diagonale / épaisseur=30. Grâce à ces approximations, un simple calcul permet de relier le diamètre réel  $d_r$  et celui mesuré  $d_m$  par la relation  $d_r = 2,89.d_m$ . Toutes les données granulométriques données ci-après correspondent aux valeurs réelles.

#### a) Température de réaction

Comme nous l'avons déjà mentionné, la synthèse des plaquettes d'hématite s'accompagne dans le cas d'un traitement hydrothermal trop court de l'apparition d'un produit parasite. Sa quantité diminue avec la durée de réaction et sa disparition a été utilisée pour marquer la fin de la réaction. On peut ainsi pour chaque condition de concentration déterminer la durée de traitement hydrothermal pour obtenir des plaquettes d'hématite pures. Pour une même température de traitement de 270°C, on s'aperçoit nettement sur la Figure II-20 que cette durée dépend fortement de la concentration finale en hydroxyde  $[\text{OH}^-]_f$ . Pour une même concentration ferrique, la durée du traitement hydrothermal augmente de deux ordres de grandeur quand la concentration finale en hydroxyde passe de 11,3 à 15,3  $\text{mol.dm}^{-3}$ . La concentration ferrique a moins d'influence mais un temps de réaction minimum existe pour une concentration proche de  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

Pour des températures de réaction inférieure à  $270^\circ\text{C}$ , les produits obtenus sont les mêmes mais les durées de réaction augmentent et ce d'autant plus que la concentration en soude utilisée est élevée. La température optimale de réaction est donc  $270^\circ\text{C}$ . Il est impossible de monter au-delà à cause des risques de décomposition du Téflon. On peut également faire varier le taux de remplissage des autoclaves. Des coefficients compris entre 0,5 et 0,9 ( $V_{\text{précurseur}}/V_{\text{autoclave}}$ ) ont été utilisés. Aucune variation de morphologie ou de durée de réaction n'a été mise en évidence. Ce paramètre qui contrôle en partie la pression autogène n'a donc pas d'influence sur la réaction.

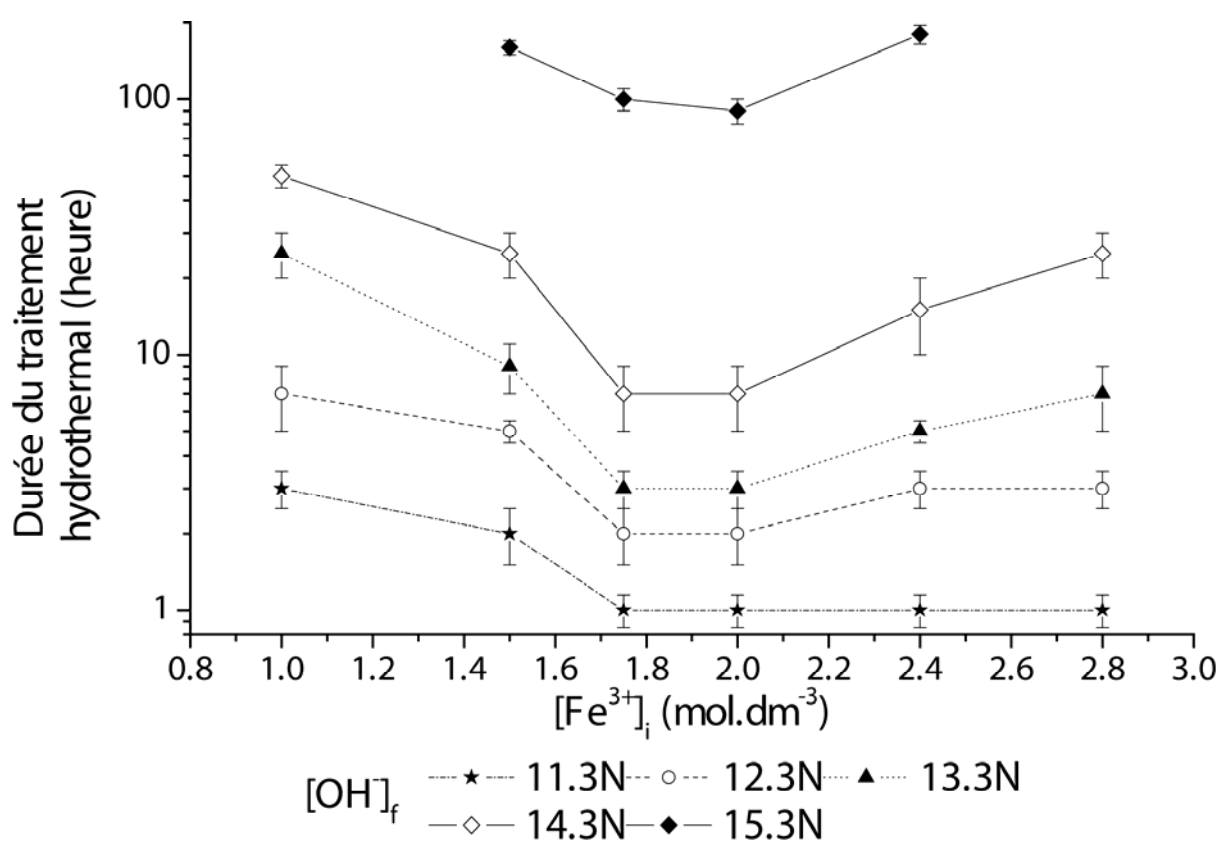


Figure II-20. Durée de traitement hydrothermal nécessaire à  $270^\circ\text{C}$  pour obtenir de l'hématite pure en fonction des concentrations ferriques  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  et d'hydroxyde  $[\text{OH}]_f$

Afin de suivre visuellement l'évolution de la réaction avec le temps de chauffage, le mélange précurseur a été placé dans un tube en silice scellé. Ce dernier a été placé dans un four à  $270^\circ\text{C}$ . Malheureusement, la présence de silice perturbe fortement la réaction car des silicates de sodium se forment rapidement par dissolution de silice dans ce milieu fortement basique.

### b) Composition de la solution ferrique

La Figure II-21 montre l'influence de la composition de la solution ferrique lors de la précipitation du précurseur sur la taille finale des plaquettes d'hématite. La solution ferrique est composée de chlorure et de nitrate de fer (III). Les proportions varient entre 0 et 100% de chlorure pour une concentration ferrique  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.0 \text{ mol.dm}^{-3}$  et d'hydroxyde  $[\text{OH}^-]_i = 24.4 \text{ N}$ , *i.e.*  $[\text{OH}^-]_f = 11.3 \text{ N}$ . La température d'ajout a été fixée à  $80^\circ\text{C}$  et la réaction hydrothermale a eu lieu pendant 3 h à  $270^\circ\text{C}$ . La courbe présentant la taille moyenne des plaquettes en fonction de la composition de la solution ferrique met en évidence qu'une proportion molaire de 90% de chlorure-10% de nitrate produit les plaquettes les plus grandes. En jouant sur ce rapport, la taille des plaquettes d'hématite peut varier du simple au double.

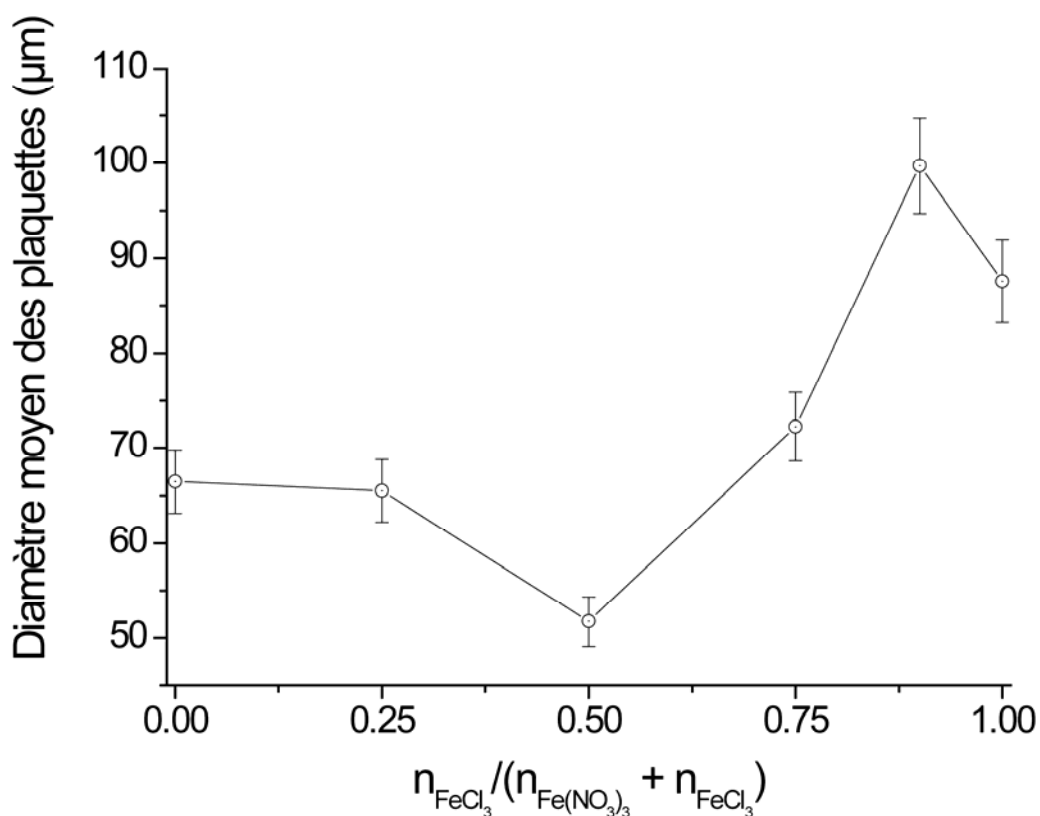


Figure II-21. Diamètre final des plaquettes d'hématite en fonction de la composition de la solution ferrique précipitée dans la soude pour une réaction entre  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.0 \text{ mol.dm}^{-3}$  et  $[\text{OH}^-]_i = 24.4 \text{ mol.dm}^{-3}$

Une faible quantité de nitrate de fer améliore la taille finale mais si de plus grandes quantités sont utilisées, le diamètre moyen des plaquettes diminue jusqu'à un minimum pour la composition 50-50.



Le but de ce travail étant d'obtenir les plaquettes les plus grandes possible, les synthèses présentées ci-après ont donc été effectuées avec une composition molaire chlorure-nitrate de 90-10.

**c) Concentrations ferrique  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  et d'hydroxyde  $[\text{OH}^-]_f$**

Un autre paramètre qui influence grandement la croissance des plaquettes d'hématite est la concentration en soude. La Figure II-22 montre l'influence de la concentration finale en soude  $[\text{OH}^-]_f$  et de la concentration de la solution ferrique utilisées lors d'une précipitation à  $80^\circ\text{C}$  sur la taille des plaquettes d'hématite obtenues après traitement hydrothermal. Pour ces synthèses, la concentration de la solution de soude avant précipitation  $[\text{OH}^-]_i$  a été choisie pour une concentration d'hydroxyde finale du mélange précurseur  $[\text{OH}^-]_f$  comprise entre 11,3 et 15,3  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

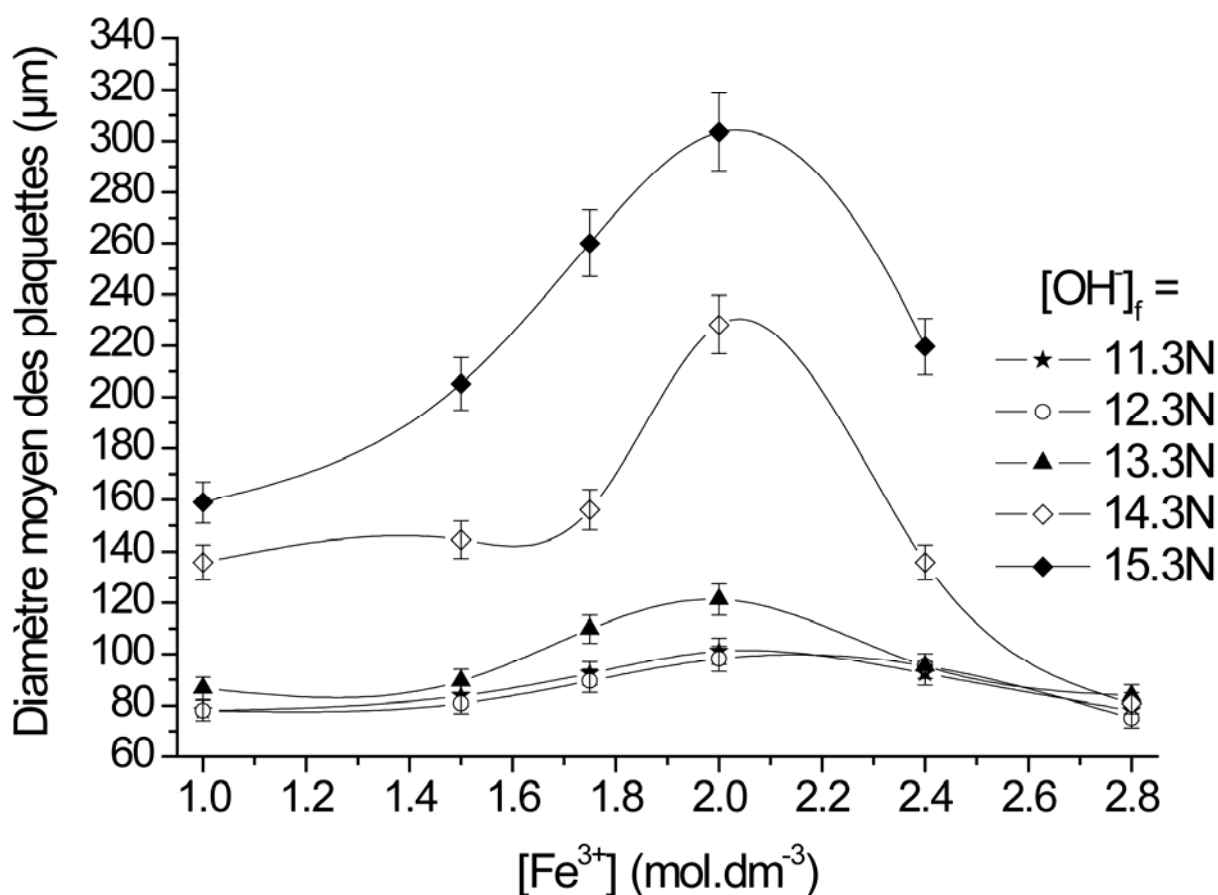


Figure II-22. Diamètre moyen des plaquettes d'hématite en fonction des concentrations en fer (III) et en hydroxyde utilisées

Pour toutes les concentrations ferriques, lorsque la concentration en soude augmente, la taille des plaquettes d'hématite s'accroît. Cet effet varie de façon exponentielle avec  $[\text{OH}^-]_f$ . Si les courbes 11,3 et 12,3 N sont analogues, une légère augmentation a lieu pour 13,3 N avant une croissance spectaculaire pour 14,3 et 15,3 N. Cette augmentation n'a pas été observée lors de l'addition de chlorure de sodium lors de la précipitation. Le sodium ajouté n'a eu pour effet que de stabiliser le produit parasite et donc d'allonger les temps de réaction. Ce n'est donc pas l'ion sodium qui influe sur la taille mais la concentration en hydroxyde. Le paramètre clé du contrôle de la granulométrie est donc la basicité. La concentration ferrique  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  a également une influence sur la taille des plaquettes. Une concentration optimale semble en effet exister pour synthétiser les plaquettes les plus grandes possibles, jusque 300  $\mu\text{m}$ . Elles sont obtenues pour une concentration  $[\text{Fe}^{3+}]_i = 2.0 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Pour des concentrations plus élevées, l'augmentation de la basicité n'a que peu d'influence et la taille ne dépasse pas 80  $\mu\text{m}$ . Et pour les concentrations plus faibles, elles n'atteignent pas des tailles aussi grandes. Il est ainsi possible d'ajuster la granulométrie des plaquettes en faisant varier les concentrations en hydroxyde et en fer.

Ces observations ont été faites sur le traitement de précurseurs obtenus à 80°C. Si la température d'ajout est augmentée à 125°C, la taille des plaquettes d'hématite est réduite en moyenne de 30%. La température d'ajout doit être maintenue en dessous de 100°C pour synthétiser de grandes plaquettes. Une température de 80°C donne de très bons résultats et permet de solubiliser facilement les grandes quantités de soude nécessaires aux réactions. Des températures inférieures n'apportent pas d'amélioration.

Selon les conditions de synthèse, le diamètre moyen peut être ajusté entre 30 et 300  $\mu\text{m}$ . Les mesures de granulométrie et les observations au MEB montrent que la distribution granulométrique est relativement fine :  $d_g = \frac{d(90\%) - d(10\%)}{d(50\%)} = 1.1$  avec un léger

élargissement pour les synthèses des plaquettes les plus grandes (x% des particules ont un diamètre inférieur ou égal à  $d(x\%)$ , les pourcentages sont volumiques).

#### 4. Mécanisme de croissance des plaquettes

Des plaquettes d'hématite dont le diamètre peut être ajusté entre 30 et 300  $\mu\text{m}$  ont été synthétisées par traitement hydrothermal d'un précurseur obtenu par précipitation d'une solution ferrique dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. La suspension

basique contient un précurseur faiblement cristallisé et sa caractérisation implique de nombreuses techniques.

Le traitement hydrothermal de la suspension basique de maghémite hydratée stabilisée par le sodium conduit à la formation de plaquettes d'hématite. Dans ce processus, l'un des paramètres les plus importants est la concentration en hydroxyde  $[\text{OH}^-]_f$  puisque dans les meilleures conditions, le diamètre des plaquettes passe de 100 à 300  $\mu\text{m}$  lorsque  $[\text{OH}^-]_f$  augmente de 11,3 à 15,3  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Cependant, l'accroissement de la concentration en soude est intimement lié à la durée de réaction puisque dans les mêmes conditions que celles mentionnées plus haut, le temps de réaction augmente de deux ordres de grandeur. On s'aperçoit également grâce au suivi granulométrique que la taille des plaquettes est quasiment atteinte dès le début de la réaction. Cette observation indique que la croissance cristalline est probablement très rapide. Les autres paramètres qui influencent la taille finale des plaquettes sont la concentration et la composition de la solution ferrique ainsi que la température des solutions lors de la précipitation.

La croissance cristalline a lieu par mécanisme de dissolution-cristallisation. Selon La Mer [51], un tel processus implique la formation d'un précurseur soluble (PS), par dissolution de la maghémite stabilisée dans notre cas. Quand sa concentration atteint une valeur critique  $C_s$ , la germination a lieu. L'étape de germination est généralement unique et suivie du phénomène de croissance cristalline autour des germes à partir des précurseurs solubles résiduels. Dans notre cas, la distribution granulométrique est étroite. On peut donc supposer une étape de germination unique. A partir de ce modèle simple, il est possible d'expliquer les évolutions observées en fonction des différents paramètres.

Nous avons observé que la formation de l'hématite n'intervient qu'au bout d'une heure dans l'étuve à 270°C. La solubilité de la maghémite stabilisée est vraisemblablement très faible à température ambiante. La valeur de  $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  est avancée pour le ferrihydrite de fer en milieu acide [52]. Dans un milieu hautement basique à haute température, la solubilité augmente et au bout d'une heure, la concentration critique en précurseur soluble  $C_s$  peut être atteinte. La croissance des plaquettes d'hématite commence alors.

De plus grandes particules sont obtenues pour des concentrations en hydroxyde  $[\text{OH}^-]_f$  plus élevées. Dans ces conditions, les germes sont moins stables et donc leur nombre décroît. Moins de germes donnent donc moins de plaquettes mais de taille plus importante.

Pour les valeurs de pH les plus élevées, le temps nécessaire pour former des germes stables augmente, la plupart se redissolvent dans ces conditions agressives. Ainsi, la durée de réaction

doit être augmentée pour décaler l'équilibre entre formation et dissolution des germes. Une explication concernant la présence d'une phase parasite peut être avancée. Elle a été mise en évidence mais sa structure et sa composition n'ont pas pu être déterminées avec précision. Cette phase peut se former pendant l'étape de refroidissement et il n'y a aucune preuve de sa présence pendant le traitement hydrothermal. La stabilité de cette phase semble augmenter avec la concentration en soude du milieu. La forte concentration en sodium qui résulte des conditions basiques a certainement tendance à décaler l'équilibre vers la formation du produit parasite et donc à le stabiliser. De plus, le fait que sa composition s'appauvrisse en fer à mesure que la réaction avance montre bien que le fer résiduel (non encore cristallisé sous forme d'hématite) est emprisonné sous cette forme. Il agit ainsi comme un réservoir lors de la croissance des plaquettes.

En ce qui concerne les variations observées en fonction de la concentration ferrique, il se peut que pour la concentration optimale de  $2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  seule une partie des germes soit stable et donnent ainsi naissance à de grandes plaquettes. Pour des concentrations  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  plus basses, à cause d'une augmentation relative de la basicité, une sursaturation plus importante peut être atteinte avant germination, donnant naissance à un plus grand nombre de germes. Après élimination des germes les moins stables, leur nombre reste supérieur à celui obtenu pour la concentration  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  optimale. Pour des concentrations  $[\text{Fe}^{3+}]_i$  supérieures, la basicité relative est plus basse et une plus grande partie des germes reste stable. Dans les deux cas, ce plus grand nombre de germes entraîne une diminution de la taille moyenne des plaquettes obtenues.

L'influence de l'anion utilisé ( $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^{2-}$ ) a déjà été mise en évidence par Jolivet et al.[43, 52]. Les ions chlorure sont connus pour favoriser la croissance cristalline. Dans notre cas, celle-ci doit être très élevée pour éviter les germinations successives incompatibles avec la distribution granulométrique fine.

### **D. Conclusion**

Le précurseur nécessaire à l'obtention des plaquettes d'hématite est synthétisé par précipitation d'une solution ferrique dans une solution de soude concentrée. On obtient alors une suspension basique de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) hydratée stabilisée par du sodium. Elle est caractérisée principalement par son comportement superparamagnétique et sa grande stabilité thermique. Le traitement hydrothermal à  $270^\circ\text{C}$  du précurseur produit des plaquettes d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Leur diamètre moyen est ajustable entre 30 et  $300 \mu\text{m}$  selon les

concentrations ferrique et hydroxyde. La concentration ferrique optimale a été fixée à  $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  et la proportion molaire entre chlorure et nitrate de la solution ferrique à 90-10. Ces conditions permettent d'obtenir les plaquettes les plus grandes. L'augmentation de la concentration en soude entre 11,3 et 15,3 N permet alors d'accroître leur taille de 100 à 300  $\mu\text{m}$ . Les plaquettes obtenues sont monocristallines et l'axe cristallographique [0001] de la structure rhomboédrique de l'hématite est perpendiculaire à leur plan de base.

# Chapitre III

## Transformation topotactique en sel fondu

# Transformation topotactique en sel fondu

## **A. Principe**

L'importance des caractéristiques des poudres comme la composition, l'homogénéité ou la morphologie est reconnue dans la technologie des ferrites [53-55]. De nombreuses techniques ont été développées avec chacune avantages et défauts.

Une méthode de synthèse conventionnelle d'oxydes complexes est évidemment la réaction à l'état solide [17]. Elle permet un facile contrôle de la composition globale mais la distribution des éléments est peu uniforme. L'autre extrême concerne la méthode de co-précipitation [56-59] qui permet un mélange à l'échelle atomique mais dont la composition est plus difficile à contrôler. Ces deux techniques ne permettent pas de contrôler la géométrie des particules finales mais seulement leur taille.

La réaction en sel fondu est une méthode simple pour obtenir des oxydes complexes comme les ferrites spinelle ou hexagonaux [60-65]. Ces oxydes sont normalement préparés par réaction à l'état solide à haute température, environ 1100°C, nécessaire à cause de la faible diffusion des anions et cations. Les réactions en sel fondu sont des réactions qui ont lieu à une interface solide-liquide où le sel fondu assure la solubilisation et le transport des espèces réactives. Elles sont plus rapides grâce aux faibles distances de diffusion ainsi qu'à la plus grande mobilité des oxydes dans la phase fondue. Ainsi, la température de préparation peut être abaissée et le temps de réaction raccourci. De plus, les synthèses en sel fondu peuvent permettre un contrôle de la morphologie des particules obtenues.

Une grande variété de « solvants » sels fondus ont été utilisés dans le passé tels que les chlorures, sulfates, carbonates et hydroxydes alcalins. Le point de fusion du sel utilisé doit être bas comparé à la température de formation du produit. De plus, le sel doit pouvoir être facilement retiré une fois la réaction terminée afin de récupérer le produit pur. Il ne doit pas y avoir non plus de réaction entre le sel et les oxydes réactifs.

Deux types majeurs de contrôle morphologique par réaction en sel fondu peuvent être signalés [61, 64]. Le premier consiste à provoquer une croissance libre du produit dans le sel par dissolution - précipitation. Tous les oxydes présents dans le mélange réactif se dissolvent et le produit final, moins soluble, précipite. La morphologie des particules correspond donc à la forme d'énergie minimale (plaquettes dans le cas des ferrites hexagonaux, octaèdres dans le cas des spinelles). L'autre technique, dite topotactique, consiste à utiliser l'un des oxydes

comme support de croissance. Celui-ci ne se dissout pas dans le milieu sel fondu à cause de sa taille ou de sa faible solubilité par rapport aux autres réactifs qui eux se dissolvent. Le sel permet également d'éviter la l'agglomération et le frittage des particules en les maintenant éloignées les unes des autres. Ainsi la réaction se produit à la surface de l'oxyde non dissous qui détermine donc la morphologie du produit final.

Dans la synthèse qui nous concerne, c'est-à-dire celle de plaquettes de ferrite spinelle  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , la première solution n'est pas intéressante puisqu'elle conduirait à des octaèdres, forme la plus stable de la structure spinelle. Il faut donc des conditions qui entraînent une réaction à la surface des plaquettes d'oxyde de fer afin qu'elles imposent leur morphologie et leur granulométrie au produit final.

Ainsi, pour synthétiser des plaquettes de ferrite spinelle de nickel-zinc, les plaquettes d'hématite de 30 à 300  $\mu m$  obtenues par traitement hydrothermal sont placées en présence d'oxyde de nickel et de zinc en milieu NaCl ou KCl fondu. Deux séries d'oxydes de nickel et zinc ont été utilisées :

- oxydes réactifs grossiers : NiO (Merck, 15  $\mu m$ ) et ZnO (Prolabo 3  $\mu m$ )
- oxydes réactifs fins : NiO (Aldrich, 10  $\mu m$ ) et ZnO (Aldrich, 1  $\mu m$ ).

Le protocole expérimental est le suivant. Les oxydes de nickel et de zinc ont été broyés ensemble en quantités stoechiométriques avec différentes quantités de sel NaCl ou KCl. Le rapport  $W$  de la masse de sel par rapport à la masse totale d'oxyde (fer, nickel, zinc) varie

entre 0,2 et 1,0, avec  $W = \frac{m_{sel}}{m_{\alpha-Fe_2O_3} + m_{NiO} + m_{ZnO}}$ . Ensuite, ce mélange homogène d'oxydes et

de sel a été mélangé avec les plaquettes d'oxyde de fer en utilisant un agitateur mécanique. Cette technique permet d'obtenir un mélangeage uniforme et évite de casser les plaquettes.

Le mélange réactif est ensuite chauffé à une température comprise entre 800 et 1200°C pendant 1 à 25 h jusqu'au terme de la transformation. Le produit final est alors plongé dans l'eau afin de dissoudre le sel et ainsi libérer les plaquettes de ferrite. La suspension est alors filtrée et les particules lavées à l'eau chaude et à l'éthanol avant d'être séchées à 80°C pendant plusieurs heures.

#### ***B. Propriétés générales du produit obtenu***

La réaction entre les plaquettes d'oxyde de fer et les oxydes de nickel et de zinc a été réalisée dans deux milieux salins : NaCl et KCl, et a été suivie de mesures de diffraction RX, d'observations au microscope électronique à balayage et de mesures magnétiques.



## 1. Microscope électronique à balayage

Quelles que soient les conditions de synthèse, les observations au MEB et les diffractogrammes RX mettent en évidence le mode général de croissance du ferrite. Les images MEB (Figure III-1, Figure III-2) montrent que la morphologie globale ainsi que la granulométrie initiale de l'hématite sont préservées.

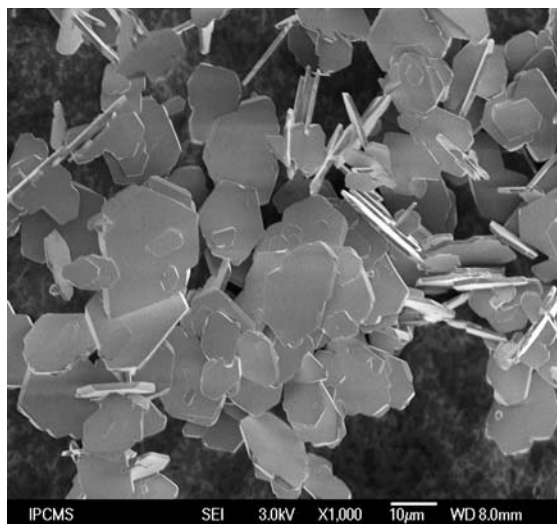


Figure III-1. Image MEB de plaquettes d'hématite de 30 µm de diamètre

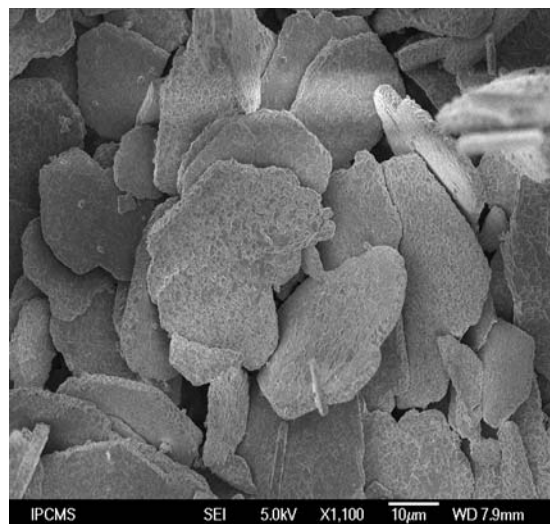


Figure III-2. Image MEB de plaquettes de ferrite de nickel-zinc de 30 µm de diamètre obtenues après 5h à 1000°C dans NaCl W=0.5

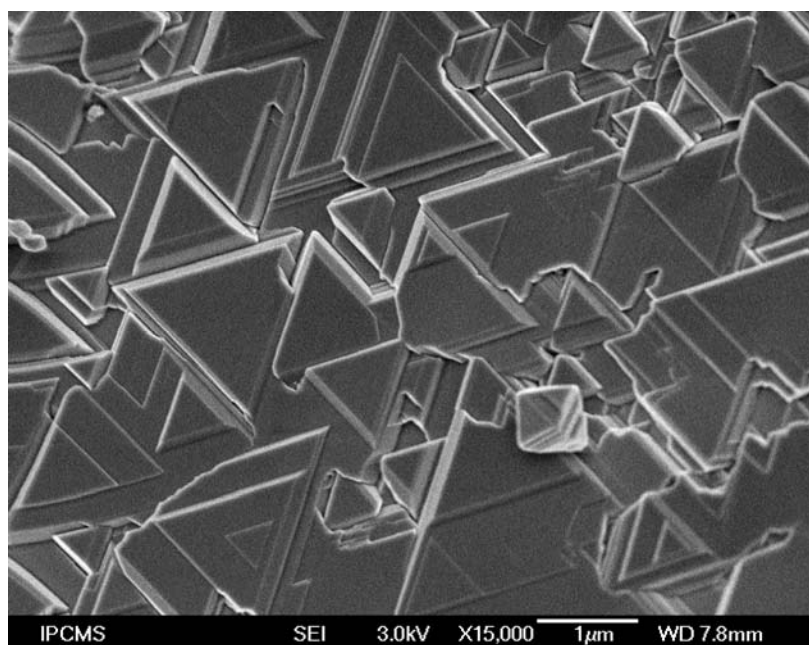


Figure III-3. Image MEB d'une plaquette de ferrite de nickel-zinc de 30 µm de diamètre obtenue après 5h à 1000°C dans NaCl W=0.5

La surface en revanche est profondément modifiée. En effet, les plaquettes d'hématite sont monocristallines avec des faces parfaitement planes. Leur plan cristallographique basal est [0001]. Les plaquettes de ferrite de nickel-zinc obtenues par réaction en sel fondu avec NiO et ZnO sont polycristallines. L'image MEB en Figure III-3 montre que leurs faces sont constituées de triangles microniques adjacents. Ce motif correspond aux faces [111] de la forme spinelle octaédrique naturelle comme le montre la diffraction des rayons X.

### 2. Diffraction des rayons X

La comparaison des diffractogrammes (Figure III-4) de plaquettes broyées et de plaquettes orientées révèle que les plans de type (111), (222) et (444) voient leur intensité augmenter fortement grâce à l'orientation. Si on se réfère à la morphologie octaédrique du spinelle, on peut en déduire que les triangles observés au MEB correspondent aux faces triangulaires de ces octaèdres.

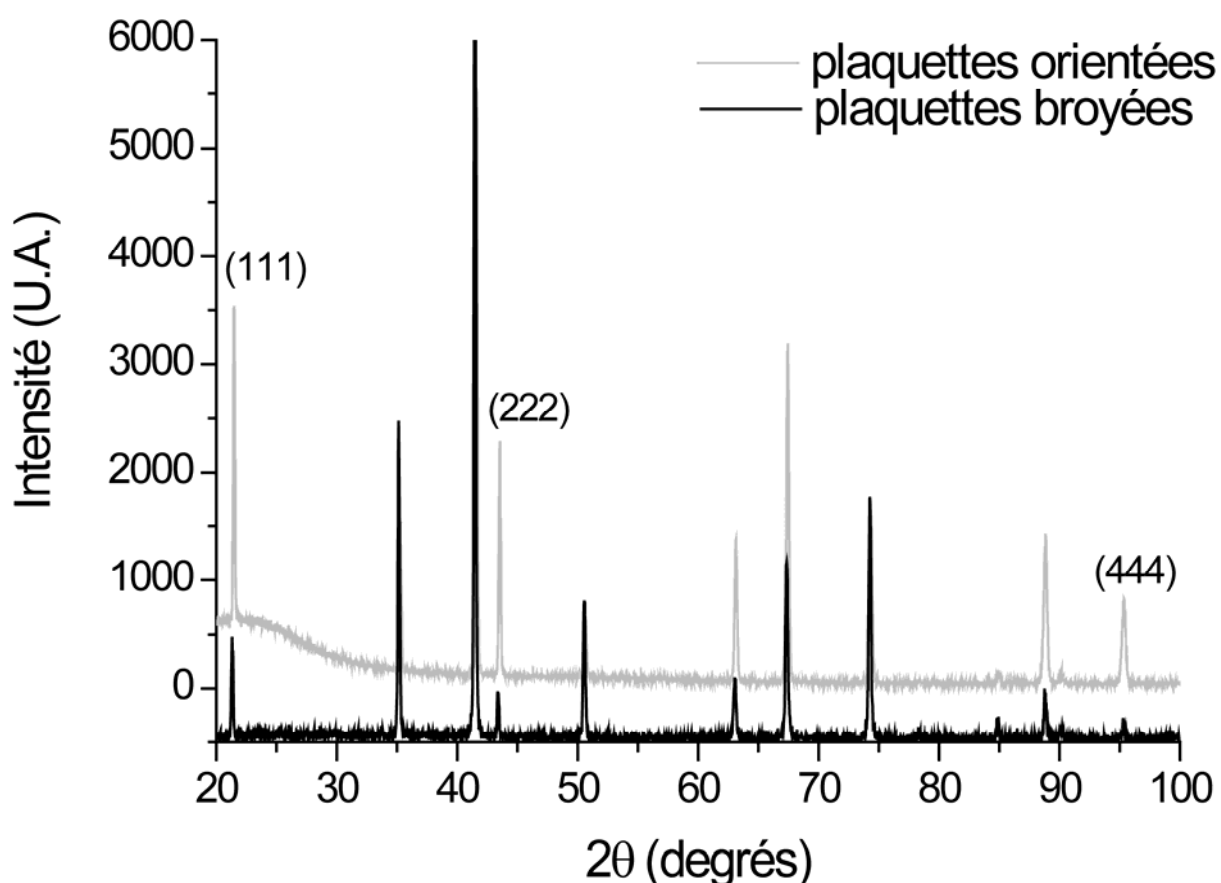


Figure III-4. Diffractogramme RX de plaquettes de ferrite de nickel-zinc de  $30\ \mu\text{m}$  obtenues après 5 h à  $1000^\circ\text{C}$  dans NaCl W=0,5 orientées à plat dans un polymère en comparaison avec des plaquettes broyées

Le paramètre de maille a été calculé avec le programme Fullprof pour différents échantillons et est égal à 8,390(2) Å. Ce résultat est en accord avec la valeur de 8,38 Å déterminée en considérant une solution solide obéissant à la loi de Végard [66].

### 3. Microscopie à force atomique et magnétique (AFM-MFM)

La croissance cristalline peut aussi être mise en évidence grâce à la microscopie à force atomique (AFM). Les plaquettes sont simplement posées à plat sur le porte-échantillon pendant que la pointe balaye leur surface. Les images topographiques illustrent le pavement de la surface des plaquettes avec des motifs triangulaires. On observe des marches de croissance de hauteur variable entre 5 et 30 nm. Ces triangles de surface ressemblent ainsi à des pyramides tronquées. L'image et la coupe topographique de la Figure III-5 illustrent la surface typique de plaquettes préparées à 1200°C dans KCl. On observe des plateaux larges de quelques micromètres ainsi que des crevasses dont la profondeur varie entre 100 et 200 nm. On remarque également que les surfaces triangulaires ne sont pas parfaitement plates mais couvertes de taches de hauteur 1 à 2 nm.

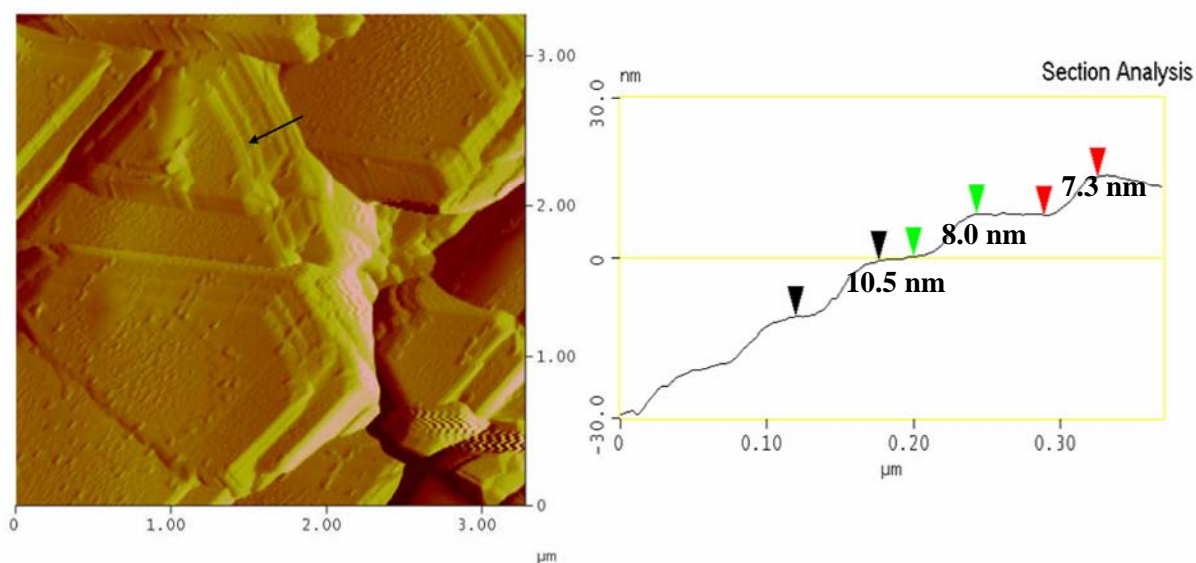


Figure III-5. Image AFM d'une plaquette de ferrite Ni-Zn préparée à 1200°C et coupe topographique correspondant au chemin représenté par la flèche sur l'image AFM

Afin d'examiner la structure magnétique en domaines des plaquettes, les observations AFM peuvent être couplées avec des observations MFM (microscope à force magnétique). Les mesures topographiques sont obtenues par la variation d'amplitude de l'oscillation de la pointe tandis que c'est la phase de l'oscillation qui est sensible au champ magnétique. La Figure III-6 représente l'image MFM associée à l'image AFM présentée plus haut. On reconnaît les contours correspondants aux motifs de l'image topographique. Des lignes de champ horizontales sont également observées régulièrement espacées d' $1\ \mu\text{m}$ . Il se peut qu'elles correspondent à des parois de domaine. En effet, deux domaines contigus de directions d'aimantation opposée créent une anomalie magnétique au niveau de la paroi [67]. Cependant, dans le cas d'aussi fortes rugosités, les mesures MFM sont perturbées par la topographie. Il n'est donc pas possible de conclure avec certitude quant à l'origine de ces lignes. Le contraste observé, comme c'est le cas pour les motifs triangulaires, peut provenir du relief. Malgré cela, ces lignes parallèles ont toujours été observées indépendamment de la rugosité et des échantillons mesurés. Elles peuvent donc provenir uniquement d'un contraste magnétique et représenter l'emplacement des parois de domaines. Celles-ci ne coïncideraient alors pas avec les joints de grains entre les cristallites qui composent les plaquettes.

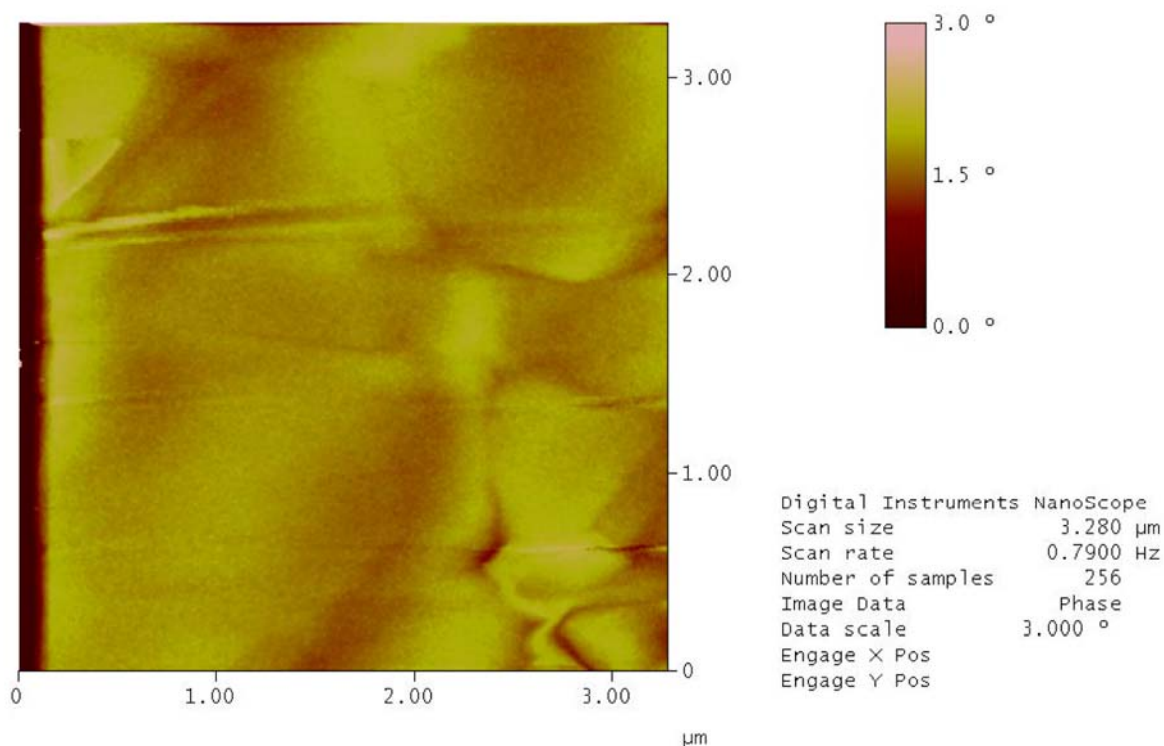


Figure III-6. Image MFM d'une plaquette de ferrite Ni-Zn préparée à 1200°C

#### 4. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour confirmer l'état d'oxydation du fer ainsi que sa distribution dans les sites octaédriques et tétraédriques de la structure spinelle. La Figure III-7 montre un spectre réalisé à 77 K sur une poudre de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  préparée 5h à 1000°C. Deux valeurs de champ magnétique hyperfin correspondant aux sites octa- et tétraédriques sont obtenues [68, 69]. L'occupation des sites cristallographiques par les ions ferriques peut en être déduite. Environ 75% des ions ferriques sont situés sur des sites octaédriques, tandis que le reste occupe les positions tétraédriques. Ce résultat correspond parfaitement au taux d'occupation théorique [17] où les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  occupent respectivement les sites octaédriques et tétraédriques. Ce qui implique, pour la stoechiométrie 0,5-0,5, un rapport d'occupation octaédrique/tétraédrique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  égal à 75/25.

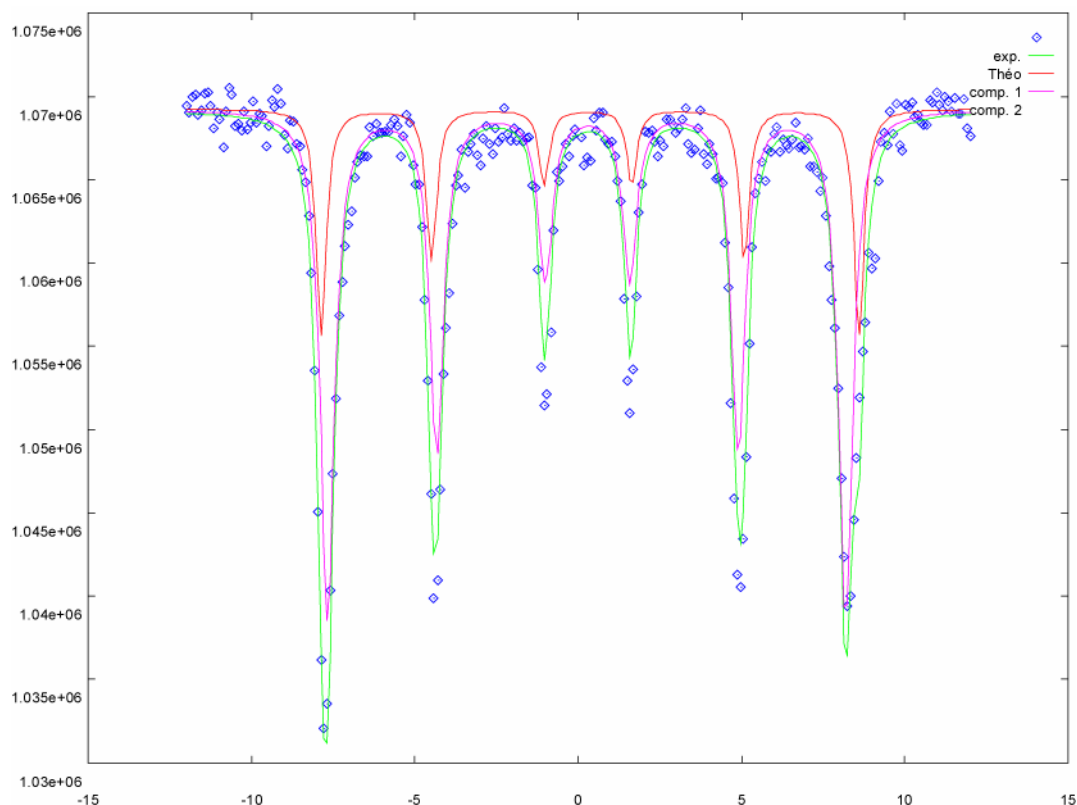


Figure III-7. Spectre Mössbauer à 77K d'un échantillon de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  préparé à 1000°C

Dans le cas des temps de réaction trop court pour mener la transformation en ferrite à son terme, les spectres Mössbauer mettent en évidence la présence d'hématite en plus du ferrite de nickel-zinc.

## C. Paramètres influençant la formation des plaquettes de ferrite

### 1. Influence du rapport sel/oxydes

Comme défini précédemment, le paramètre  $W = \frac{m_{sel}}{m_{\alpha-Fe_2O_3} + m_{NiO} + m_{ZnO}}$  est

utilisé pour contrôler la proportion de sel dans la réaction. Pour les deux sels utilisés (NaCl et KCl), des valeurs de W comprises entre 0,2 et 1,0 ont été considérées. La valeur optimale qui préserve le mieux la morphologie originale des plaquettes est égale à 0,5.

En effet, des différences significatives sont mises en évidence par observations au MEB en fonction de la valeur de W. Une plus grande proportion de sel implique une durée de réaction allongée et une perte de morphologie. Un rapport W=1,0 produit des plaquettes très arrondies entourées de petites particules octaédriques ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) (Figure III-8). D'autre part, l'aimantation après 5 h à 1000°C est de 69 uem.g<sup>-1</sup> au lieu de 78 avec W=0,5. Pour une même durée de réaction, la transformation en ferrite est donc incomplète pour W=1,0. Un rapport W inférieur à 0,5 augmente le risque de frittage. Les plaquettes ont davantage tendance à fusionner entre elles (Figure III-9). Le rapport W=0,5 est donc un bon compromis pour obtenir des plaquettes de ferrite de nickel-zinc angulaires et bien dissociées, conformes à la morphologie de l'hématite de départ avec une aimantation à saturation maximale. Tous les résultats qui suivent concernent des synthèses faites dans les conditions telles que W=0,5.

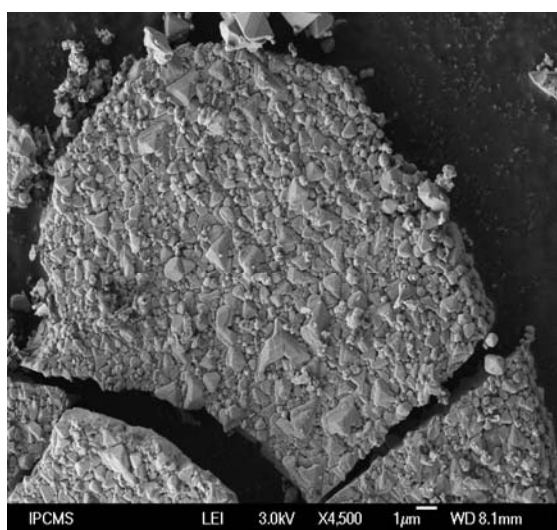


Figure III-8. Image MEB de plaquettes de ferrite de nickel-zinc 30 µm après 5h à 1000°C dans NaCl W=1,0

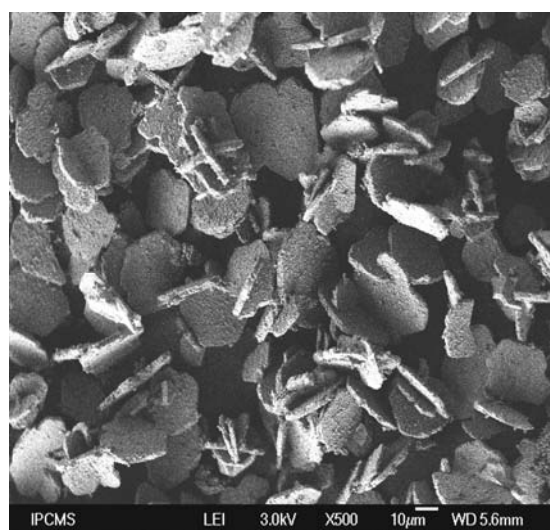


Figure III-9. Image MEB de plaquettes de ferrite de nickel-zinc 30 µm après 5h à 1000°C dans NaCl W=0,2

### 2. Influence de la nature du sel : NaCl ou KCl

La réaction en sel fondu a été conduite dans deux milieux salins différents : NaCl et KCl. En ce qui concerne la durée de réaction nécessaire pour atteindre une réaction complète, aucune différence n'a été mise en évidence selon la nature du flux. Les vitesses de réaction dans les deux milieux salins sont très proches. Néanmoins, une nette différence de morphologie est mise en évidence particulièrement pour des synthèses longues ou à température élevée. Dans ces cas, quand la réaction est conduite dans NaCl, les motifs triangulaires s'émousent et la surface des plaquettes s'adoucit (Figure III-10 et Figure III-11). Dans le même temps, les plaquettes sont plus arrondies et perdent leur forme polygonale. De plus, l'analyse ICP met en évidence une légère sous-stoechiométrie en zinc de 3% molaire après un traitement de 25 h à 1000°C alors que la stoechiométrie était en bonne adéquation avec la formule  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  après 5 h. Dans les cas où KCl est utilisé, aucun phénomène de perte de zinc ou d'adoucissement de surface n'est observé. Les plaquettes conservent également une forme plus polygonale. Le chlorure de potassium semble ainsi plus indiqué pour la synthèse de ferrite spinelle de nickel-zinc en sel fondu.

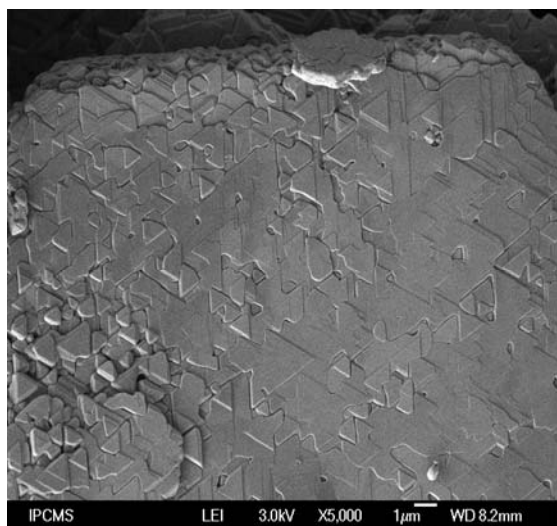


Figure III-10. Image MEB de plaquettes de ferrite de nickel-zinc 300 µm après 25 h à 1000°C dans NaCl W=0,5

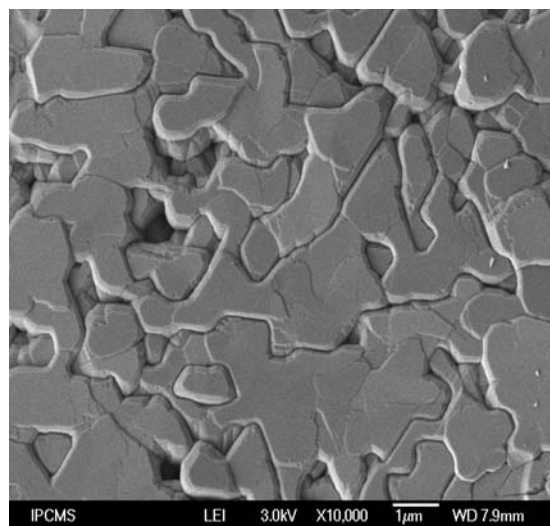


Figure III-11. Image MEB de plaquettes de ferrite de nickel-zinc 300 µm après 5 h à 1200°C dans NaCl W=0,5



### 3. Influence de la granulométrie des oxydes de départ

#### a) Taille des plaquettes d'hématite

Comme on peut s'y attendre, avec l'augmentation du diamètre et donc de l'épaisseur des plaquettes d'hématite à transformer, le temps de chauffage nécessaire à une réaction complète s'allonge. Un bon indicateur du degré de transformation en ferrite est l'aimantation à saturation. L'évolution de la réaction peut ainsi être suivie grâce à ce paramètre. Les courbes de la Figure III-12 donnent l'aimantation pour différentes tailles de plaquettes selon leur temps de chauffage à 1000°C dans NaCl ou KCl,  $W=0,5$ . Pour chaque diamètre de plaquette, après un temps de réaction suffisant, l'aimantation maximale est atteinte et n'évolue plus avec des durées de chauffage supérieures.

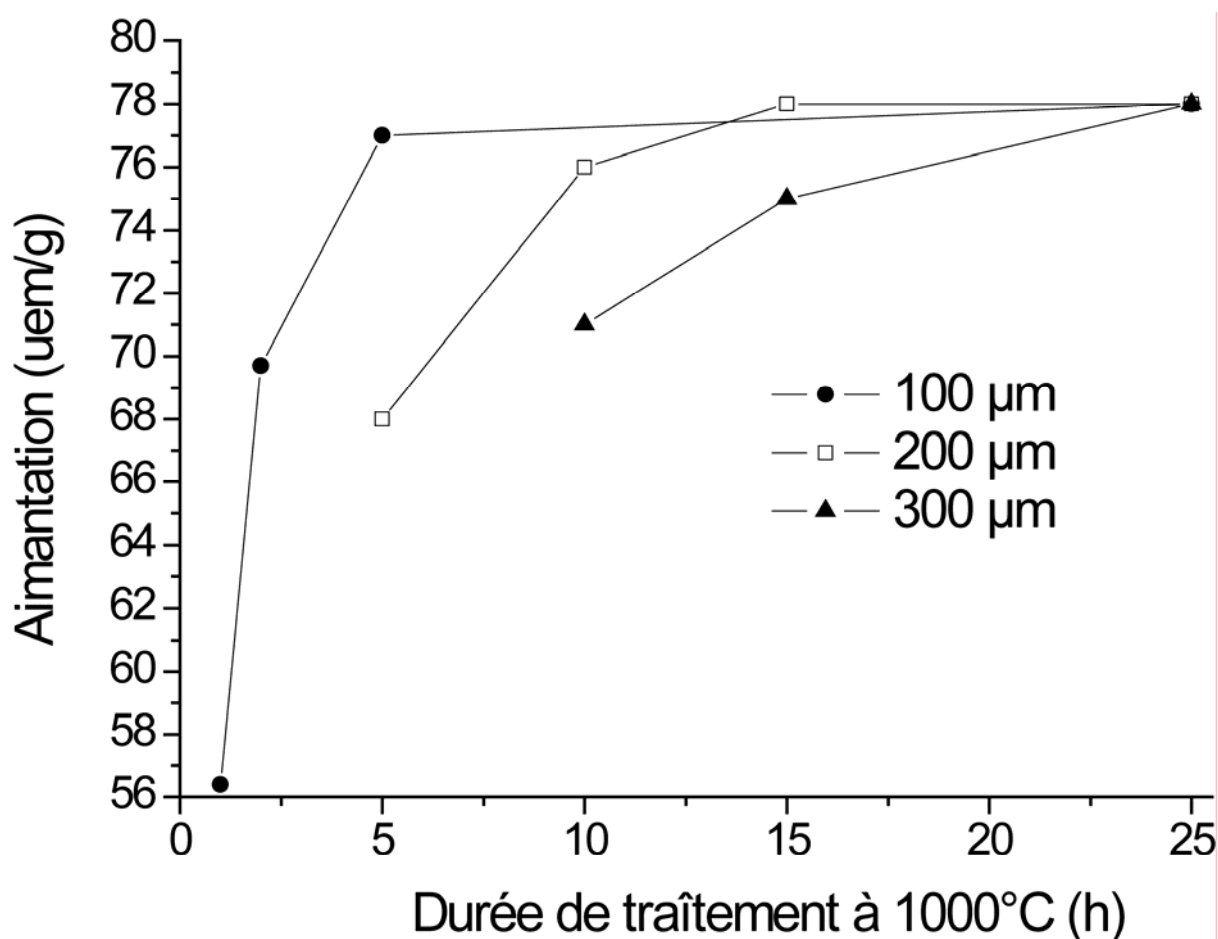


Figure III-12. Evolution de l'aimantation de plaquettes de ferrite de nickel-zinc  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  de 100, 200 et 300 µm de diamètre en fonction du temps de chauffage à 1000°C ( $W=0,5$ , KCl ou NaCl)



### b) Granulométrie des oxydes NiO et ZnO

Lorsque NaCl est utilisé comme flux, aucune différence de morphologie ou de propriétés magnétiques n'est observée selon que le produit est obtenu à partir de poudres d'oxydes NiO et ZnO grossières ou fines. Les mêmes problèmes de morphologie et de sous-stoechiométrie en zinc apparaissent. Mais, dans le cas de KCl, lorsque des poudres d'oxyde grossier sont utilisées, les plaquettes de ferrite obtenues sont polluées par une importante quantité de poudre fine ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) de ferrite de forme octaédrique (Figure III-13 et Figure III-14). Au contraire, les poudres fines utilisées comme réactif conduisent à des plaquettes propres qui conservent une belle forme hexagonale.

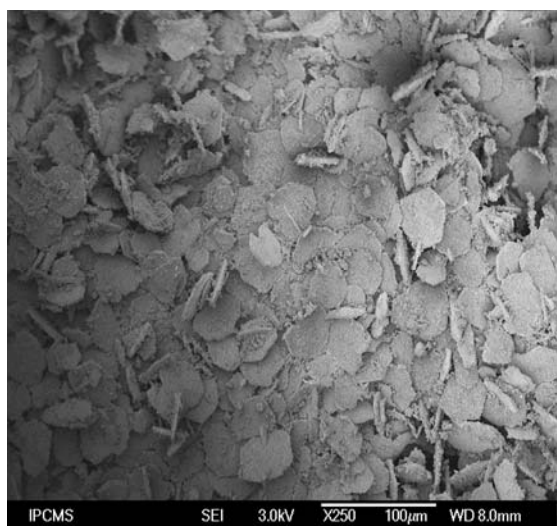


Figure III-13. Image MEB de plaquettes de ferrite de nickel-zinc 30  $\mu\text{m}$  après 5h à 1000°C dans KCl W=0,5 et oxydes grossiers

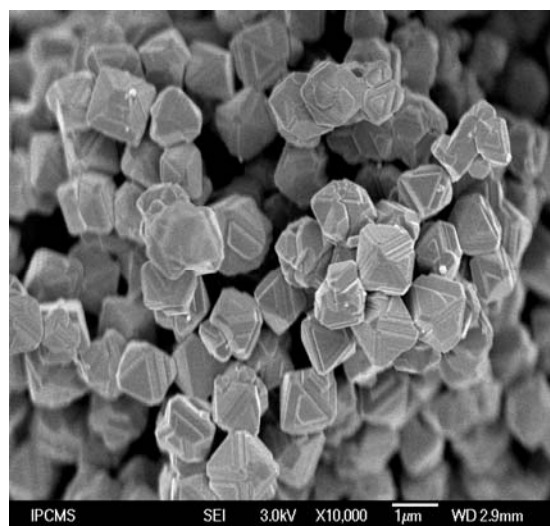


Figure III-14. Image MEB de particules octaédriques obtenues avec des plaquettes de ferrite de nickel-zinc 30  $\mu\text{m}$  après 5h à 1000°C dans KCl W=0,5 et oxydes grossiers

Le phénomène est également visible sur les mesures de granulométrie. Comme l'illustre la Figure III-15, alors que l'utilisation d'oxydes réactifs fins dans KCl permet d'obtenir des plaquettes de ferrite propres, les oxydes grossiers entraînent l'apparition d'une pollution par des particules fines de quelques micromètres. L'image insérée correspond à un grossissement de la partie comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ . On s'aperçoit bien qu'aucune particule fine n'existe dans le produit obtenu à partir des poudres fines alors qu'un pic large apparaît dans le cas d'utilisation de poudres grossières. La population volumique concernée reste cependant assez faible : 3,8%.

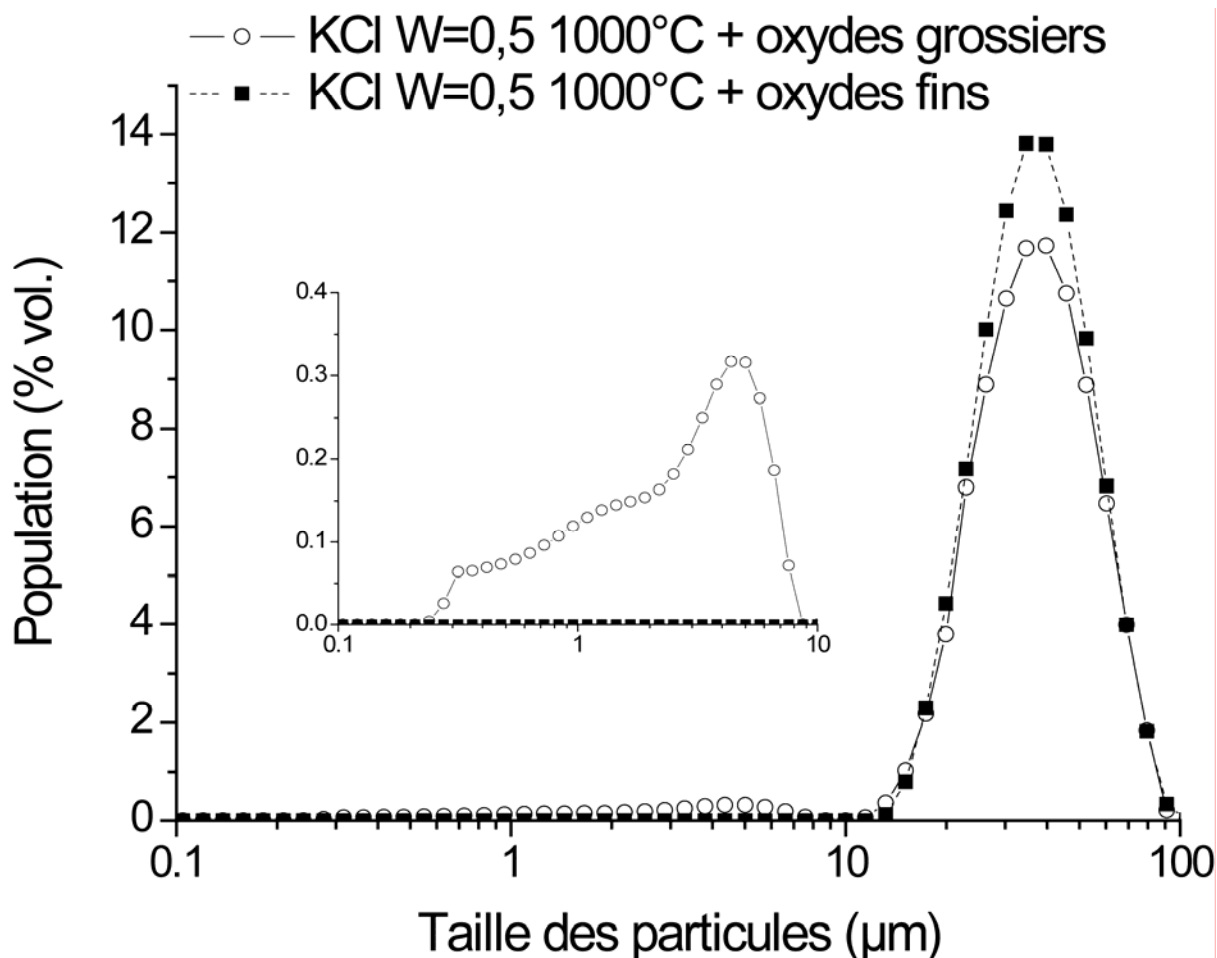


Figure III-15. Courbes de dispersion granulométrique de plaquettes de ferrite de nickel-zinc obtenues dans KCl, W=0.5, après 5 h à 1000°C à partir de poudres d'oxydes de nickel et de zinc fines ou grossières

#### 4. Influence de la température

Les réactions topotactiques ont été faites à des températures comprises entre 850 et 1200°C. Une conséquence évidente de l'augmentation de la température de traitement est un raccourcissement de la durée de réaction. Les synthèses à des températures inférieures à 1000°C ne permettent pas d'obtenir le ferrite pur même après une réaction très longue, plus de 30h à 850°C pour des plaquettes de 30 μm par exemple. L'analyse se concentrera donc uniquement sur les températures 1000, 1100 et 1200°C qui donnent de bons résultats. Le graphique de la Figure III-16 donne pour chaque température et taille de plaquettes la durée de réaction nécessaire pour une transformation complète vérifiée par la valeur d'aimantation à saturation  $M_s=78 \text{ uem.g}^{-1}$ . L'évolution de la durée en fonction de la taille des plaquettes pour les réactions à 1100°C et 1200°C est linéaire. En revanche, à 1000°C, la durée nécessaire s'écarte et augmente beaucoup plus rapidement.

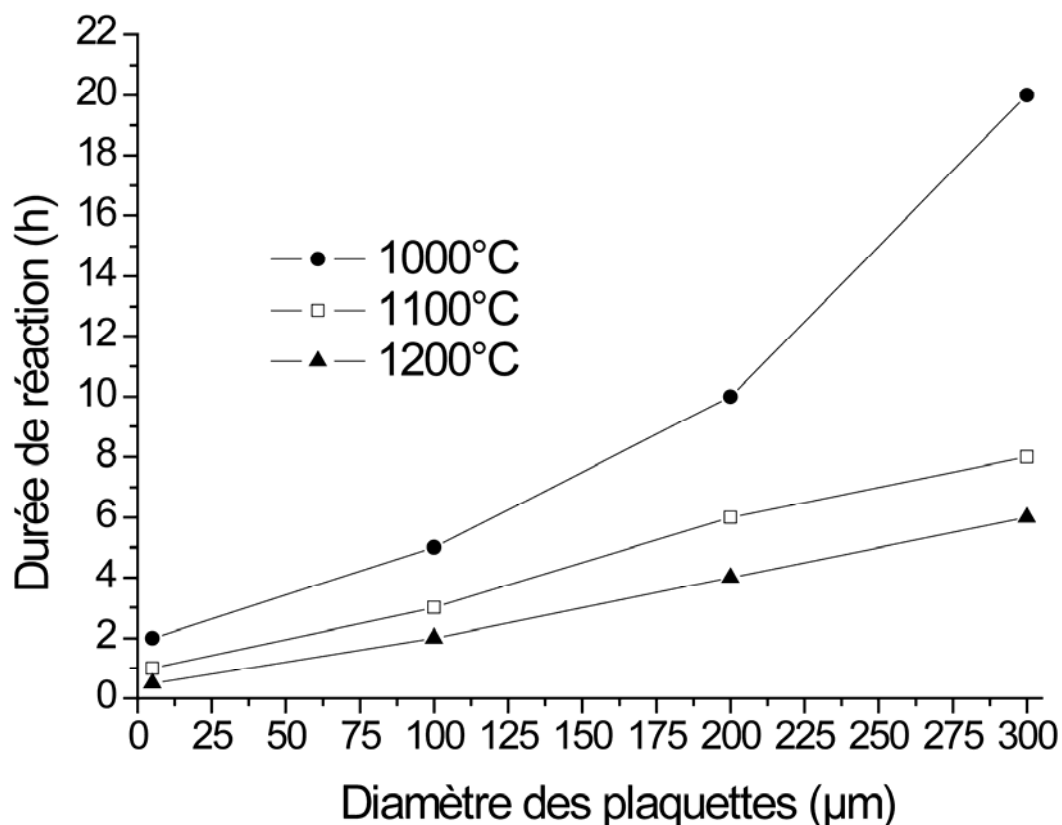
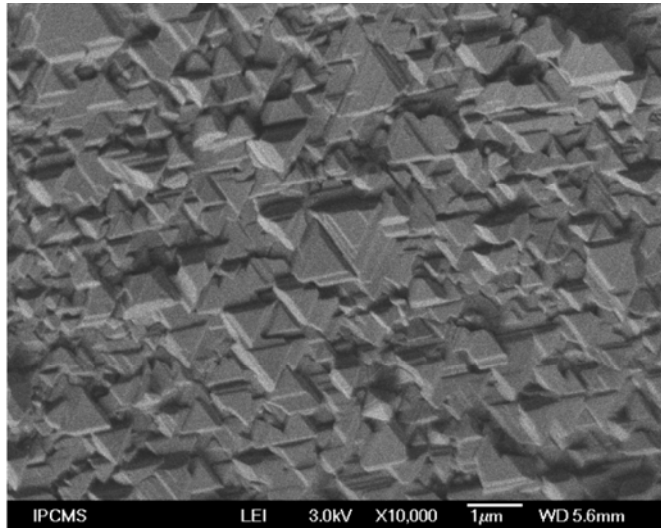
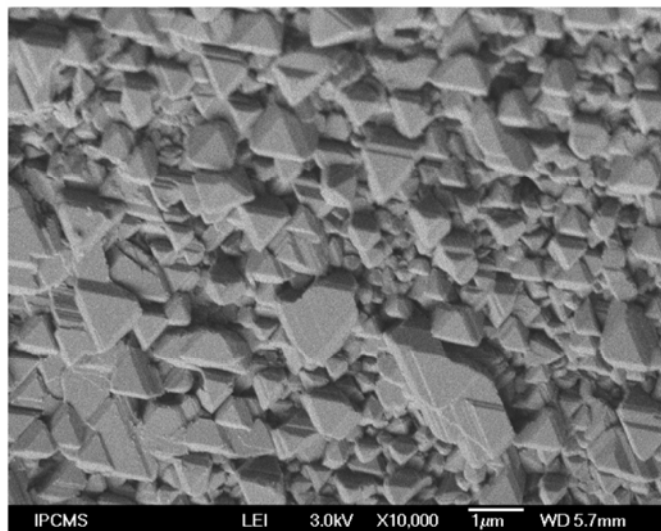
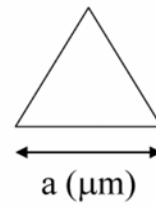


Figure III-16. Temps de chauffage nécessaire pour une transformation totale en ferrite de nickel-zinc en fonction de la température et de la taille des plaquettes ( $W=0,5$ , KCl ou NaCl)

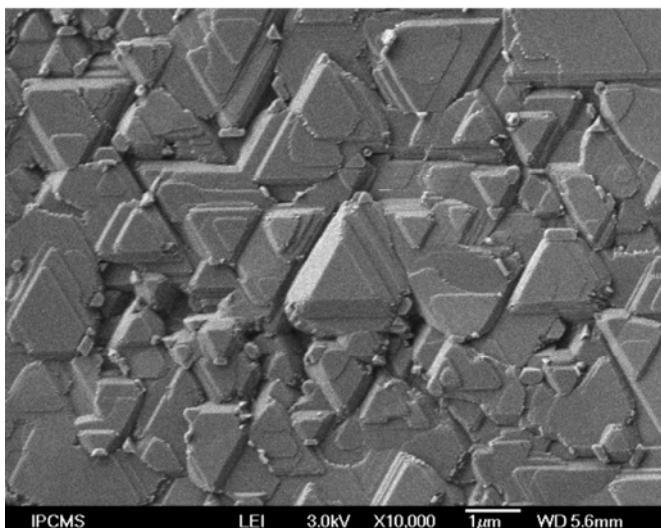
Lorsque le chlorure de sodium est utilisé comme flux, les plaquettes s'arrondissent et les surfaces s'adoucissent après un traitement long ou à haute température. Dans le cas du chlorure de potassium, un phénomène de croissance intéressant est mis en évidence. Quand la température de transformation augmente, les motifs triangulaires de surface s'agrandissent. Ce phénomène suppose une croissance des cristallites qui composent les plaquettes. Cette tendance est clairement illustrée sur la Figure III-17 où les images MEB de la surface de plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  préparées dans KCl et traitées à 1000, 1100 et 1200°C sont présentées au même grandissement. On assimile les motifs à des triangles équilatéraux dont on mesure le côté : « a ». Les mesures sont faites sur une dizaine de photos pour chaque température de traitement, ce qui correspond à plusieurs centaines de motifs mesurés. L'écart type est donné avec la moyenne du paramètre « a ».



100  $\mu\text{m}$  1000°C 10h  
 $a = 0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$



100  $\mu\text{m}$  1100°C 4h  
 $a = 0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$



100  $\mu\text{m}$  1200°C 2h  
 $a = 1,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$

Figure III-17. Images MEB de la surface de plaquettes de ferrite de nickel-zinc de 100  $\mu\text{m}$  après réaction à 1000, 1100 et 1200°C dans KCl W=0,5. "a" est la dimension du côté du triangle équilatéral équivalent au motif.

L'aimantation à saturation s'accroît également avec la température de réaction. Les valeurs pour la composition  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  après transformation à 1000, 1100 et 1200°C sont respectivement 77, 78 et 78,5 uem.g<sup>-1</sup> indépendamment de la taille des plaquettes.

### ***D. Mécanismes de formation des plaquettes de ferrite***

Afin de comprendre l'origine des différentes observations et plus particulièrement les variations de morphologie, le mécanisme de réaction doit être identifié. Pour que la réaction en sel fondu produise des plaquettes de ferrite de nickel-zinc avec une forme la plus proche possible de celle des plaquettes d'hématite de départ, la réaction doit avoir lieu exclusivement à la surface des plaquettes. Cela signifie que la dissolution des poudres d'oxyde de nickel et de zinc doit se produire rapidement et que, dans le même temps, l'oxyde de fer ne doit pas être dissous par le sel. Dans ces conditions, les réactifs ne se rencontrent qu'à la surface des plaquettes. Il y a alors germination du ferrite à la surface des plaquettes d'oxyde de fer. Dans l'étape suivante, les germes de ferrite croissent et la transformation progresse en profondeur jusqu'au cœur des plaquettes. Les solubilités des ferrites de nickel et de zinc doivent être aussi faibles et aussi proches l'une de l'autre que possible afin de conserver la forme et la stoechiométrie des plaquettes. Le Tableau III-1 extrait d'un des travaux de Y.Hayashi [65] rassemble les solubilités des différents oxydes qui nous intéressent, dans NaCl, KCl et l'eutectique NaCl-KCl à 900°C.

**Tableau III-1. Solubilité des oxydes de fer, de nickel et de zinc ainsi que des ferrites de nickel et de zinc dans les milieux salins NaCl, KCl et l'eutectique NaCl-KCl à 900°C (mol/g de sel)**

	NaCl	0.5 NaCl + 0.5 KCl	KCl
NiO	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
ZnO	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$

En prenant en compte les hypothèses faites plus haut, le sel le mieux adapté à notre synthèse doit avoir une grande capacité à solubiliser NiO et ZnO mais  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit y être peu soluble. Cependant, la taille relative des poudres de départ a également une forte influence sur leur

vitesse de dissolution. Plus les grains sont petits, plus leur surface spécifique est grande et plus leur dissolution est rapide.

La solubilité de l'oxyde de fer est légèrement plus faible dans KCl que dans NaCl. Cela permet une meilleure conservation de la morphologie des plaquettes dans KCl. Cependant, dans les deux sels, c'est l'hématite qui est l'oxyde le plus soluble. Pourtant, grâce à la grande taille des grains d'oxyde de fer, leur dissolution est faible et la réaction a bien lieu à la surface des plaquettes. Le paramètre critique qui initie probablement la réaction est la dissolution de ZnO à cause de sa taille, toujours plus fine que celle de NiO dans les produits de départ utilisés. La réaction qui se produit en premier doit être celle entre  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .

Dans KCl, on remarque une solubilité en ZnO plus faible ce qui implique un temps plus long avant que la réaction ne commence à la surface de l'hématite. Celle-ci se dissout donc dans le sel et la formation de ferrite peut également avoir lieu par réaction de dissolution-précipitation. Ce processus entraîne la formation de ferrite sous sa forme naturelle de fine poudre octaédrique. Lorsque des poudres fines d'oxyde sont utilisées, ces produits de dissolution-précipitation ne sont plus observés grâce à une dissolution plus rapide de ZnO. Grâce à une plus haute solubilité de ZnO, le problème n'apparaît pas dans NaCl.

La deuxième étape nécessite une faible solubilité des ferrites pour conserver la morphologie des plaquettes. Elle est plus faible dans KCl, ce qui explique pourquoi les plaquettes préparées dans le chlorure de potassium sont plus angulaires, et pourquoi elles sont davantage arrondies et adoucies dans NaCl. De plus, dans KCl, les solubilités des ferrites de Ni et Zn sont très proches. Cela permet une stoechiométrie préservée et bien contrôlée. Dans NaCl, la solubilité de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  est 3,1 fois plus élevée que celle de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Cette différence peut être à l'origine des légères sous stoechiométries observées sur les produits issus de certaines synthèses dans NaCl. Il se peut également que cet effet soit dû à une plus grande solubilité de ZnO dans NaCl, empêchant une partie de l'oxyde de réagir.

En ce qui concerne l'effet de W, la quantité de sel, la grande distance de transport des réactifs pour les valeurs élevées de W entraîne évidemment un allongement de la réaction. Cela permet à l'hématite de se dissoudre et provoque le phénomène de dissolution-précipitation.

La température de réaction a un effet très net sur la microstructure des plaquettes. Elles sont polycristallines mais texturées. L'axe cristallographique [111] est perpendiculaire au plan des plaquettes. La taille des cristallites qui composent les plaquettes augmente avec la température de préparation. Même si à plus haute température le nombre de germes de ferrite augmente à la surface des plaquettes, le mécanisme de croissance d'Ostwald qui s'ensuit est plus

performant. Ainsi, les plus petits cristallites disparaissent au profit des plus grands. L'augmentation de la température de réaction permet également de raccourcir la durée de réaction. A l'inverse, à 1000°C la transformation des plus grandes plaquettes est difficile et nécessite une réaction très longue de 25 h.

L'aimantation à saturation atteinte en fin de réaction est conforme aux valeurs tabulées pour  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  à savoir  $78 \text{ uem.g}^{-1}$ . Elle augmente légèrement avec la température de préparation.

#### ***E. Conclusion***

Les plaquettes d'hématite monocristallines sont transformées par réaction en sel fondu en plaquettes de ferrite spinelle polycristallines texturées. Elles présentent en surface des motifs triangulaires caractéristiques des faces triangulaires de la morphologie octaédrique de la structure spinelle. Ils représentent les plans (111) de cette structure cubique. L'augmentation de la température de réaction de 1000°C à 1200°C permet d'accroître la taille des cristallites qui composent les plaquettes. Les conditions les mieux adaptées pour la transformation des plaquettes d'hématite en ferrite de nickel-zinc sont les suivantes :

- *Milieu salin* : chlorure de potassium qui permet de mieux conserver la morphologie et contrôler la stoechiométrie des plaquettes de ferrite obtenues,
- *Température de traitement* : 1000 à 1200°C qui permettent d'atteindre la transformation complète et donc une aimantation proche de  $78 \text{ uem.g}^{-1}$ ,
- *Rapport W* : 0,5 qui permet de préserver la morphologie des plaquettes et évite leur frittage.

# Chapitre IV

## Elaboration de composites ferrite/polymère et caractérisation de leur texture



# Elaboration de composites ferrite/polymère et caractérisation de leur texture

## **A. Introduction**

Les utilisations visées nécessitent l'obtention d'objets massifs à partir des poudres synthétisées. Deux possibilités s'offrent à nous, la réalisation d'échantillons frittés et celle de matériaux composites. Comme nous l'avons déjà expliqué, les matériaux frittés possèdent les meilleures propriétés magnétiques en fréquence mais leur comportement mécanique limite fortement leur utilisation. Les matériaux composites absorbants, formés en incorporant la poudre (charge) à un matériau organique (matrice), sont moins performants mais souples et adaptables à des géométries complexes.

La charge utilisée est particulièrement anisotrope et son orientation est un paramètre important. En effet, l'orientation des grains est une technique qui permet l'amélioration des propriétés électrique [70, 71], magnétique [72, 73], mécanique [74-77]... des matériaux aussi bien céramiques que composites. En ce qui concerne les céramiques, les grains peuvent être alignés par pressage pendant l'étape de frittage [41]. L'orientation des particules en forme de plaquettes [78] ou d'aiguilles [76] au sein de composites peut être obtenue par la technique doctor-blade [79]. Ces bandes crues texturées peuvent alors également servir à l'obtention de céramiques texturées par un processus de déliantage frittage [80].

En raison de leurs propriétés mécaniques, notre choix s'est porté sur l'élaboration de matériaux composites. La technique choisie pour la mise en forme est le coulage en bande par la technique « Doctor Blade ». Afin d'améliorer l'orientation des plaquettes au sein du composite, un champ magnétique extérieur peut être appliqué pendant le coulage. De nombreux paramètres concernant la charge et la matrice utilisées sont modifiables afin d'optimiser les propriétés électromagnétiques du composite. Les variations de la taille et de la température de préparation des plaquettes ainsi que le taux de charge des composites ont été étudiés. Deux types de composites qui diffèrent par la nature de leur matrice organique : polyvinyl butyral (Butvar) ou polybutyl méthacrylate (PBMA) ont été préparés. La technique de solidification utilisée dans les deux cas est aussi différente. La solidification du Butvar est obtenue par un phénomène physique : l'évaporation d'un solvant, tandis que celle du PBMA est obtenue par voie chimique : polymérisation de butyl méthacrylate. Un intérêt tout

particulier a été porté à l'orientation des plaquettes au sein des composites. Leur texture a été déterminée quantitativement en fonction des différents paramètres de préparation. Enfin, des échantillons frittés ont également été obtenus à partir des bandes de composite par déliantage-frittage. Ils serviront à mesurer les propriétés dynamiques (permittivité et perméabilité) du ferrite massif.

### ***B. Technique de coulage en bande (Butvar)***

Le coulage en bande est devenu une technique largement utilisée pour la fabrication de substrats et céramiques multicouches. Ce procédé nécessite la mise en suspension de poudres dans un milieu généralement non-aqueux, comprenant des solvants, agents de dispersion, liants et plastifiants. L'ensemble de ces constituants forme une barbotine qui est coulée sur un support plan. Cette technique permet la production de feuilles céramiques de faible épaisseur à un coût réduit. Cependant, la réalisation de bandes aux propriétés optimales nécessite des formulations de barbotine adaptées et un contrôle sévère des différentes étapes d'élaboration du matériau.

La mise en forme se fait en trois étapes :

- dispersion de la poudre dans un solvant à l'aide d'un dispersant,
- ajouts des polymères : liant et plastifiant,
- coulage par la technique dite « Doctor Blade ».

#### **1. Dispersion de la poudre**

La dispersion d'une poudre sèche dans un liquide se fait en deux étapes qui, en pratique, ont lieu simultanément. Dans la première, le liquide mouille la surface des particules. La seconde étape concerne la stabilité de la dispersion. En effet, les particules parfaitement dispersées ont une tendance à se réagglomérer ou à flocculer sous l'effet du mouvement brownien qui rapproche les particules et permet ainsi aux forces attractives de Van der Waals de s'exercer. Deux types de forces répulsives sont capables en pratique de contrebalancer ces forces attractives et d'assurer ainsi la stabilité d'une suspension : les forces de répulsion électrostatique et les forces de répulsion stérique.

Dans le cas de la dispersion de poudre en milieux aqueux ou en milieu organique fortement polaire, les particules portent une charge de surface de même signe et sont entourées d'un nuage de contre-ions de charge opposée qui forment une double couche autour de la surface de la particule et assurent la neutralité de la charge globale. La première couche, appelée couche de Stern, est composée d'ions contraires immobiles disposés contre la

surface en équilibre dynamique avec une couche diffuse d'ions contraires résultant de l'agitation thermique. Quand deux particules se rapprochent, leurs couches diffuses d'ions contraires commencent à s'interpénétrer provoquant une forte répulsion d'origine coulombienne qui augmente à mesure que la distance diminue. La résultante des forces d'attraction de Van der Waals et de répulsion coulombienne présente un maximum du potentiel de répulsion à une distance donnée entre les deux particules (Figure IV-1). Si on rapproche encore les particules, la courbe passe par un minimum pour lequel les particules sont très fortement liées. Les forces de répulsion électrostatique sont particulièrement importantes en milieu aqueux où elles dépendent fortement du pH du milieu.

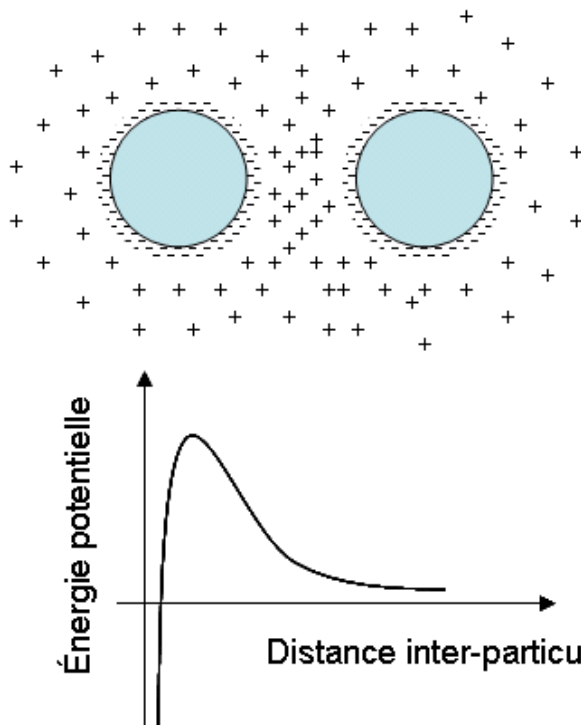


Figure IV-1. Répulsion électrostatique

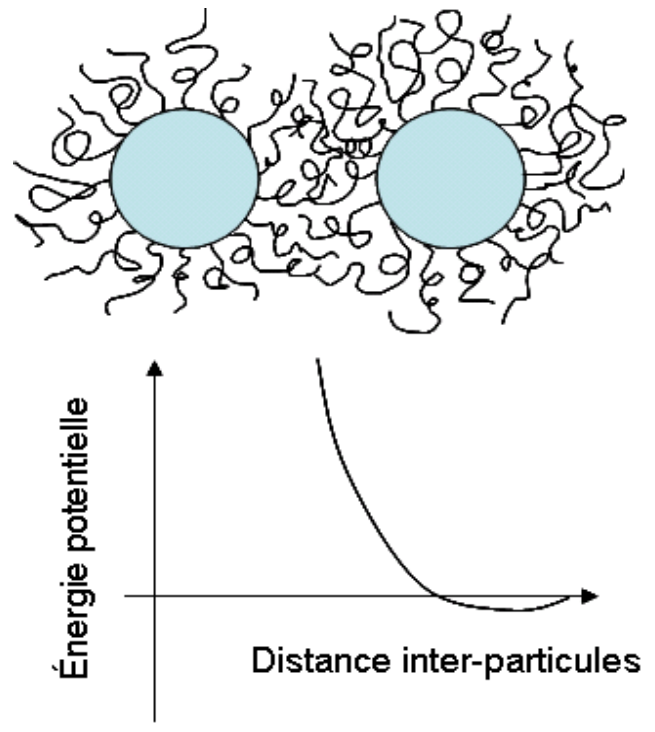


Figure IV-2. Répulsion stérique

Pour les dispersions en milieu organique faiblement polaire, ce n'est pas le mécanisme de stabilisation électrostatique qui domine du fait d'une densité de charges en solution trop faible mais le mécanisme de stabilisation stérique (Figure IV-2). Dans ce cas la stabilisation est due aux forces de répulsion entre les molécules en interaction qui sont fixées à la surface des particules. La courbe d'énergie potentielle totale du système ne présente plus de minimum, mais une barrière de potentiel. L'origine des forces de répulsion stérique peut être décrite en considérant des collisions dues au mouvement brownien entre particules

entourées de chaînes de polymère ancrées à leur surface. Quand les chaînes s'interpénètrent, il se produit une perte d'entropie de configuration qui augmente l'énergie libre du système et provoque des forces de répulsion entre les chaînes de polymère. La barrière physique constituée par les chaînes adsorbées contribue également à diminuer les forces d'attraction de Van der Waals entre les particules en les maintenant à une certaine distance.

Cependant, les mécanismes de stabilisation stérique et électrostatique sont le plus souvent combinés. En milieu organique, il est évident que même si elles sont faibles, les forces de répulsion électrostatique existent, de même qu'en milieu aqueux il est souvent préférable d'utiliser un dispersant à effet stérique. En effet, les meilleures stabilisations sont obtenues en combinant répulsions électrostatique et stérique.

Les polymères utilisés pour la stabilisation stérique des dispersions sont appelés dispersants, surfactants ou défloculants. Ils sont constitués de longues chaînes carbonées plus ou moins ramifiées possédant à leur extrémité un groupement fonctionnel servant à l'ancrage sur la particule. Les liaisons dispersant-particule peuvent être de deux types :

- liaison ionique : le dispersant possède une charge opposée à celle de la surface des particules. Elle se rencontre donc surtout en milieu aqueux.
- Liaison hydrogène : le dispersant contient un groupement fonctionnel organique du type acide, cétone, aldéhyde, ester, alcool.... Elle se rencontre évidemment plutôt en milieu organique.

## 2. Composition de la barbotine

### a) Le solvant

Pour la composition de la barbotine, nous nous sommes appuyés sur le travail de thèse de N. Chardon [80]. Le solvant retenu pour la formulation des barbotines est l'azéotrope méthyléthylcétone (66%)-éthanol (34%) (MEK-EtOH). Il est également utile d'ajouter un solvant lourd en faible quantité (~1%), la cyclohexanone, pour éviter la formation d'une peau à la surface de la bande lors du séchage par suite d'une évaporation trop rapide du solvant principal.

### b) Le dispersant

Le dispersant doit bien évidemment être soluble dans le solvant sélectionné. Il doit en outre satisfaire aux exigences suivantes :

- compatibilité avec les polymères introduits ultérieurement,
- inertie chimique vis-à-vis de la poudre et du support de coulage.

Le dispersant, en améliorant la dispersion, permet d'augmenter la proportion de poudre dans la barbotine tout en préservant une viscosité compatible avec les impératifs du coulage. Le choix du milieu organique, moins favorable aux phénomènes électrostatiques, conduit à l'utilisation de dispersants agissant par effet stérique. Notre choix s'est porté sur l'Emphos PS21A<sup>®</sup> (Figure IV-3). C'est un ester phosphorique (mélange de mono et de diester) qui possède un fort degré de dissociation en milieu organique.

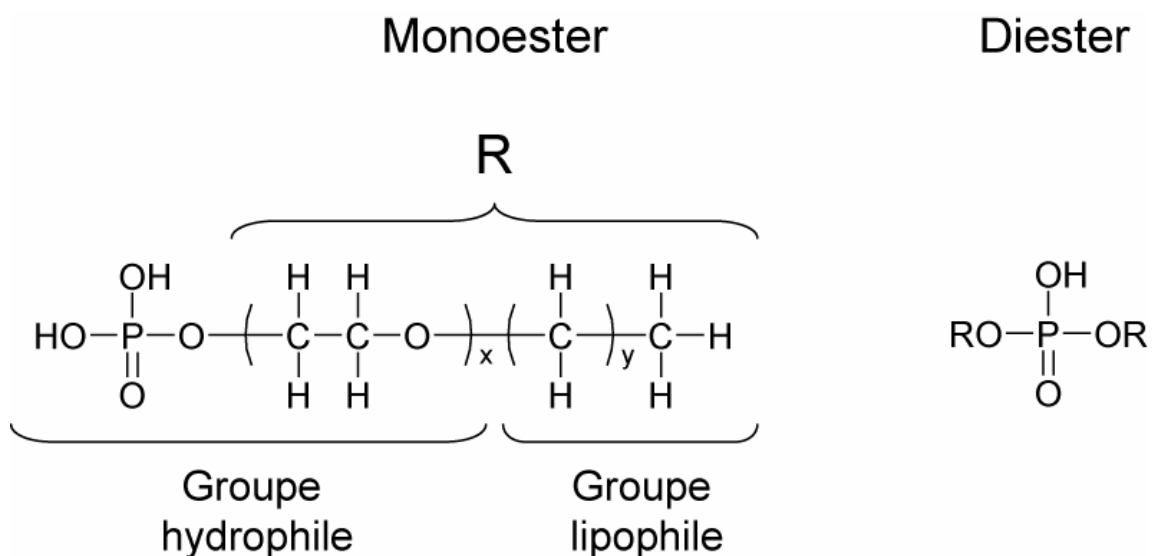


Figure IV-3. Structure chimique de l'Emphos PS21A (Witco Chemicals)

### c) Les polymères

Les polymères ajoutés à la dispersion initiale sont de deux types : liant et plastifiant. Le rôle du liant consiste à apporter, après évaporation des solvants, une tenue mécanique à la feuille coulée. Il doit être soluble dans le solvant de dispersion et éviter la formation de craquelures, bulles ou défauts. Le liant utilisé est le Butvar B-98 de Monsanto. Il s'agit d'un polymère thermoplastique de grand poids moléculaire compris entre 40000 et 70000 le long duquel sont réparties aléatoirement des fonctions alcool (~18%), acétate (~2%) et butyral (~80%) (Figure IV-4). Elles créent des ponts entre particules dispersées et assurent ainsi la cohésion de l'ensemble.

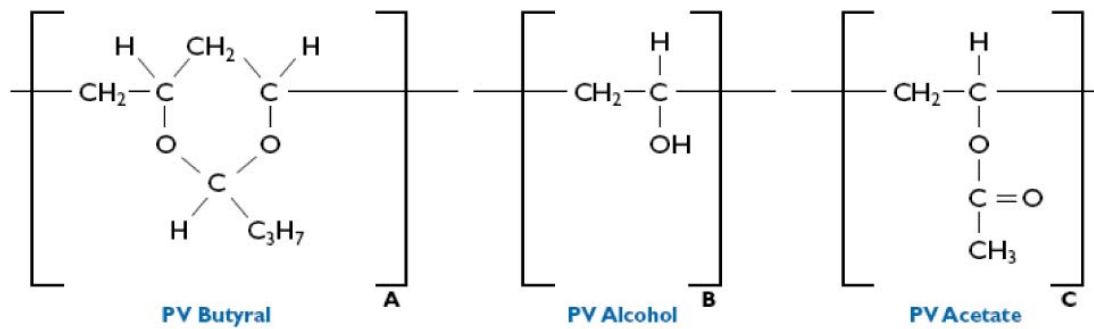


Figure IV-4. Structure chimique du Butvar B-98 (Monsanto)

L'enchevêtrement des longues chaînes carbonées du liant donne en général des bandes rigides du fait des attractions de Van der Waals entre les chaînes. Il est donc nécessaire d'introduire dans la barbotine un plastifiant. Il s'agit d'une petite molécule organique (masse moléculaire 300-400) s'apparentant chimiquement à un solvant très peu volatil qui s'insère entre les chaînes du liant, rompt les liaisons physiques et leur permet de retrouver certains degrés de liberté à savoir flexion et glissement. Le composite acquiert alors une certaine souplesse qui dépend de la quantité de plastifiant introduit. L'ajout du plastifiant abaisse en fait la température de transition vitreuse du polymère en la rapprochant de la température ambiante. Il doit évidemment être compatible avec le liant et soluble dans le solvant.

Le plastifiant choisi est le Santicizer 160<sup>®</sup> (Ferro Corp.) qui est un phtalate de butylbenzyle (Figure IV-5).

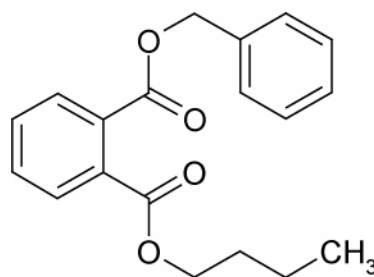


Figure IV-5. Structure chimique du Santicizer 160

#### d) Proportions

Notre démarche a consisté à adapter les conditions déjà utilisées au laboratoire pour les poudres classiques de morphologie sphérique. Dans le Tableau IV-1 sont

reportées les quantités utilisées pour la réalisation d'une barbotine donnant un composite chargé à 65% en volume.

**Tableau IV-1. Quantités utilisées pour la réalisation d'une barbotine qui donne après coulage et évaporation du solvant un composite chargé à 65% en volume**

	<b>Densité</b>	<b>Masse utilisée</b>
<b>Charge minérale</b> Plaquettes de ferrite spinelle	5,35	20,00 g
<b>Solvant</b> 66% MEK - 34% EtOH - 1% cyclohexanone	0,80	10,00 g
<b>Dispersant</b> Emphos PS21A	1,02	0,35g
<b>Liant</b> Butvar B98	1,10	1,60 g
<b>Plastifiant</b> Santicizer 160	1,12	0,20 g

Le taux de charge du composite issu d'une barbotine se calcule à partir de la densité des différents produits en présence et en supposant après coulage et séchage que le solvant s'est totalement évaporé.

### **3. Préparation de la barbotine**

La préparation des barbotines a été réalisée à l'aide d'un tourne-jarre. Les jarres utilisées sont en plastique, d'une contenance de 100 ml, et contiennent chacune deux billes en acier pour aider à la dispersion. La préparation se fait en trois étapes (Figure IV-6):

- dispersion de la poudre dans un mélange de solvant et de dispersant pendant 24h,
- ajout des polymères puis dissolution et homogénéisation pendant 24h,
- dégazage pour éliminer les bulles d'air en suspension dans la barbotine par rotation lente pendant 1h.

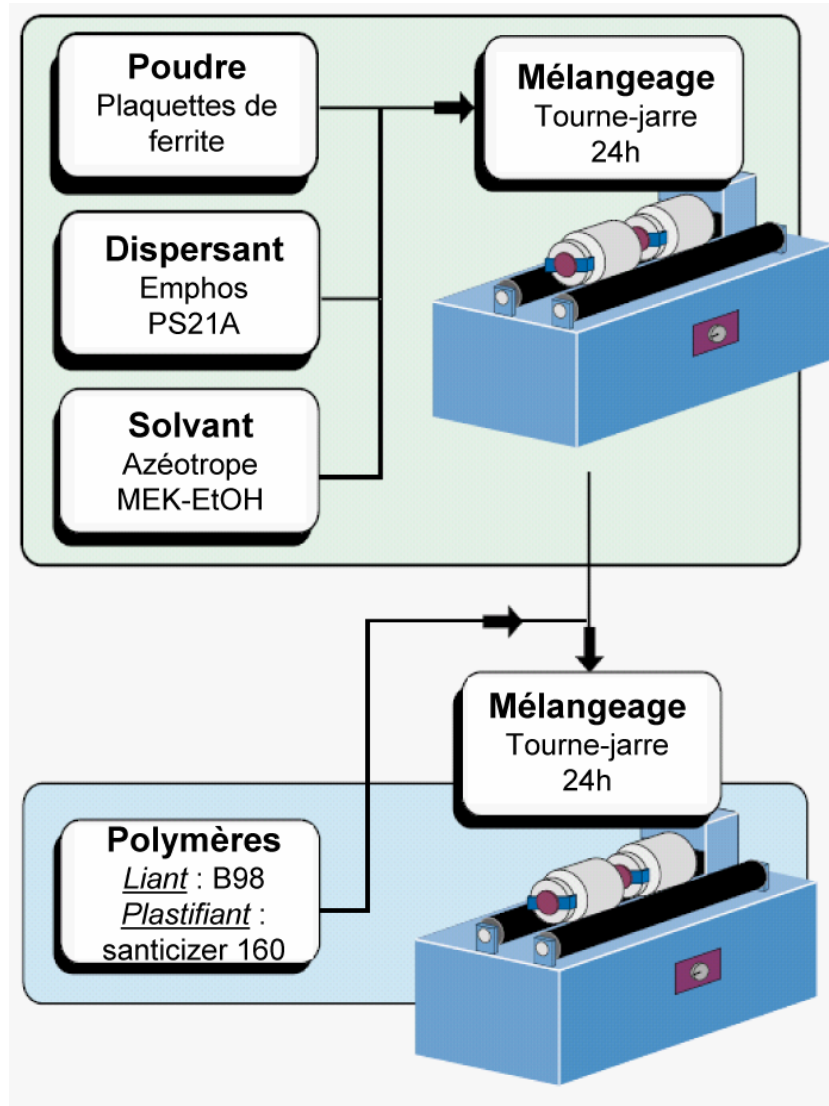


Figure IV-6. Etapes nécessaires à l'obtention d'une barbotine

#### 4. Coulage des barbotines

Pour le coulage des barbotines, nous avons utilisé un banc de coulage à sabot mobile (Figure IV-7) d'une largeur de 4 cm entraîné par le bras d'une vis sans fin reliée à un moteur électrique permettant de couler des bandes à des vitesses comprises entre 0,2 et 4 m/min. Le sabot se déplace sur une feuille de polypropylène siliconée. La hauteur du couteau du sabot a été fixée à 500  $\mu\text{m}$ . Les bandes obtenues après séchage ont une épaisseur d'environ 200  $\mu\text{m}$ . La vitesse de coulage a été fixée à 2m/min. Le séchage des bandes a été effectué sous atmosphère ambiante. Elles se décollent facilement de leur support.



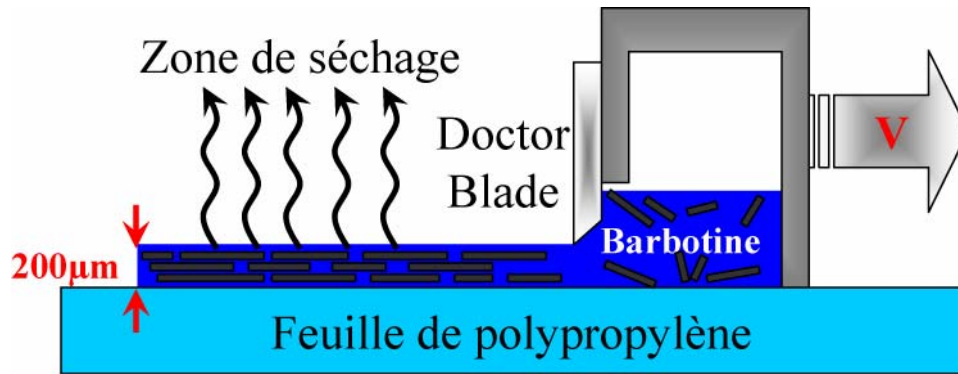


Figure IV-7. Principe du coulage en bande par la méthode "Doctor Blade"

## 5. Pressage à chaud

### a) Densification

La technique de coulage en bande associée à la solidification par évaporation permet de couvrir une large gamme de taux de charge. En effet, la viscosité est facilement ajustable par ajout de solvant quelles que soient les quantités de polymères et de charge minérale utilisées. Cette méthode produit des bandes crues de bonne densité. On obtient en effet des valeurs de densité apparente des bandes de l'ordre de 80% de la valeur calculée. Cependant, l'évaporation du solvant est probablement responsable de la légère porosité des composites obtenus. Pour améliorer encore la texture et la densité, les bandes sont pressées à chaud (Figure IV-8).

On utilise pour cela un moule circulaire de diamètre 1,5 cm sur lequel vient s'adapter une pompe à vide. L'échantillon découpé à l'emporte pièce est placé dans le moule qui se trouve dans une étuve à 110°C. A l'équilibre thermique, le moule est sorti, placé dans une presse et l'échantillon est pressé à chaud (grâce à l'inertie thermique du moule) et sous vide, à 100 bars pendant 5 minutes. Des échantillons plus épais peuvent également être obtenus par pressage d'échantillons superposés.

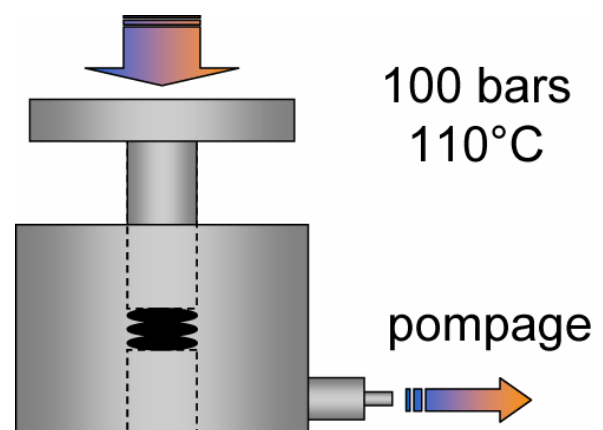


Figure IV-8. Dispositif pour le pressage à chaud des composites

La densité apparente des échantillons ainsi obtenus est très proche des valeurs théoriques calculées de l'ordre de  $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$  pour des taux de charge de 65% vol.

### b) Inconvénient

Le pressage à chaud permet d'améliorer nettement la densité des composites mais entraîne le cassage des plaquettes de ferrite contenues dans les bandes. Leur taille est ainsi réduite après pressage. Afin de quantifier l'effet du pressage sur la taille moyenne des plaquettes, les plaquettes sont extraites des composites pressés par dissolution du composite dans l'azéotrope MEK-EtOH. Les mesures faites au granulomètre laser permettent de conclure que le diamètre des plaquettes est réduit par un facteur 2,5 environ. Ainsi par exemple, un composite chargé avec des plaquettes de  $100 \mu\text{m}$  contient après pressage des plaquettes de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre.

### 6. Coulage sous champ

Afin d'améliorer l'orientation des plaquettes de ferrite au sein des feuilles de composite, l'étape du coulage de la barbotine peut être réalisée sous champ magnétique. Cette technique est utilisée au CEA DAM Le Ripault. La barbotine est coulée sur un support tournant situé entre deux bobines en configuration de Helmholtz (Figure IV-9). Le champ généré entre ces deux bobines est d'environ 600 mT. Le support tourne de  $90^\circ$  toutes les minutes pendant 45 minutes. Ainsi, grâce à la forme très anisotrope des particules, les plaquettes ont tendance à s'orienter à plat, leur grand côté colinéaire à la direction du champ afin de minimiser leur énergie magnétostatique.

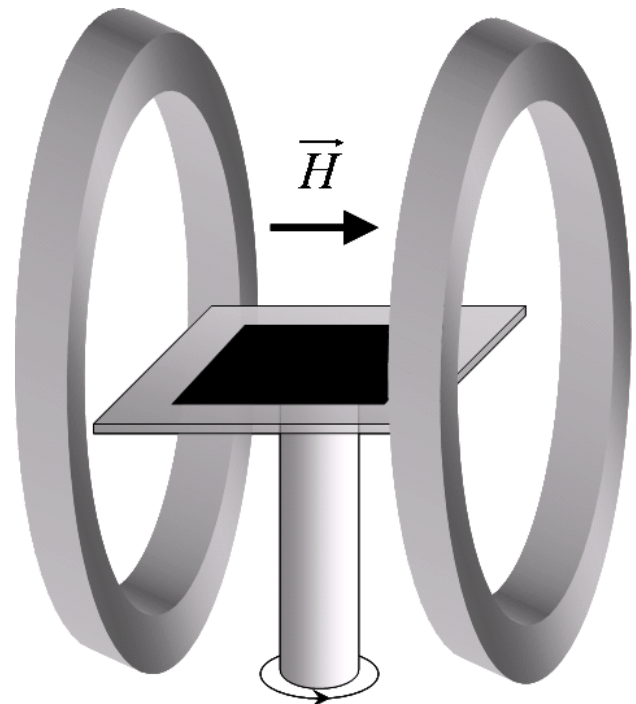


Figure IV-9. Dispositif pour le coulage en bande sous champ

## C. Polymérisation *in-situ* (PBMA)

### 1. Principe

Afin d'éviter l'étape de pressage nécessaire à la densification des composites obtenus par coulage en bande, la technique Butvar précédente de solidification par évaporation a été modifiée. L'évaporation du solvant qui provoque la solidification du composite dans cette méthode et qui est à l'origine de la porosité du composite peut être supprimée. En effet, la solidification peut être provoquée par une polymérisation *in-situ*. Dans ce cas, le mélange solvant – polymères est remplacé par un mélange de monomères liquides qui va polymériser après la mise en forme.

Ainsi, notre choix s'est porté sur une technique qui s'affranchit de tout solvant autre que les monomères eux-mêmes. Le monomère utilisé dans cette étude est le butylméthacrylate. Sa polymérisation conduit à un polymère mou et caoutchouteux avec un point de transition vitreuse assez bas de 20°C. Un agent ramifiant, le diéthylèneglycol diméthacrylate, a été ajouté afin d'améliorer la tenue mécanique. Le dioctyl phtalate a été utilisé en tant que plastifiant.

Le phénomène de polymérisation nécessite un initiateur. Nous nous sommes orientés vers une polymérisation radicalaire qui requiert un initiateur de radicaux libres, dans notre cas le peroxyde de benzoyle. Il se décompose à partir de 60°C. Pour provoquer la polymérisation à température ambiante, le peroxyde de benzoyle est décomposé par une amine aromatique tertiaire, N,N,diméthyl-*p*-toluidine. En effet, une dissociation homolytique du peroxyde nécessite une énergie d'activation élevée. Afin d'éviter une évaporation des produits organiques, la polymérisation doit se faire à température ambiante. Il faut donc passer par une réaction d'oxydoréduction à faible énergie d'activation pour générer les radicaux (Figure IV-10). Cette source de radicaux présente cependant un problème. La polymérisation est inhibée par l'oxygène atmosphérique. Ainsi, il est nécessaire de protéger la bande coulée par une atmosphère d'azote. Après génération du radical, la polymérisation est initiée par l'activation des monomères et la propagation radicalaire (Figure IV-11). La terminaison se fait par la rencontre de deux radicaux libres.

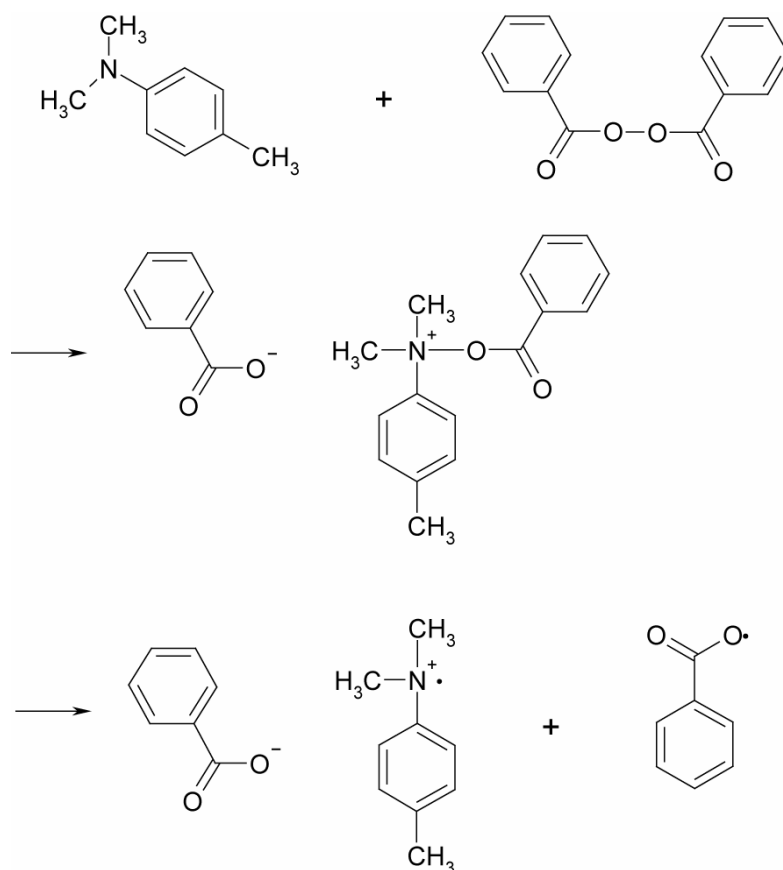


Figure IV-10. Réaction d'oxydo-réduction à température ambiante entre l'accélérateur N,N-diméthyl-p-toluidine et l'initiateur de radicaux, le peroxyde de benzoyle

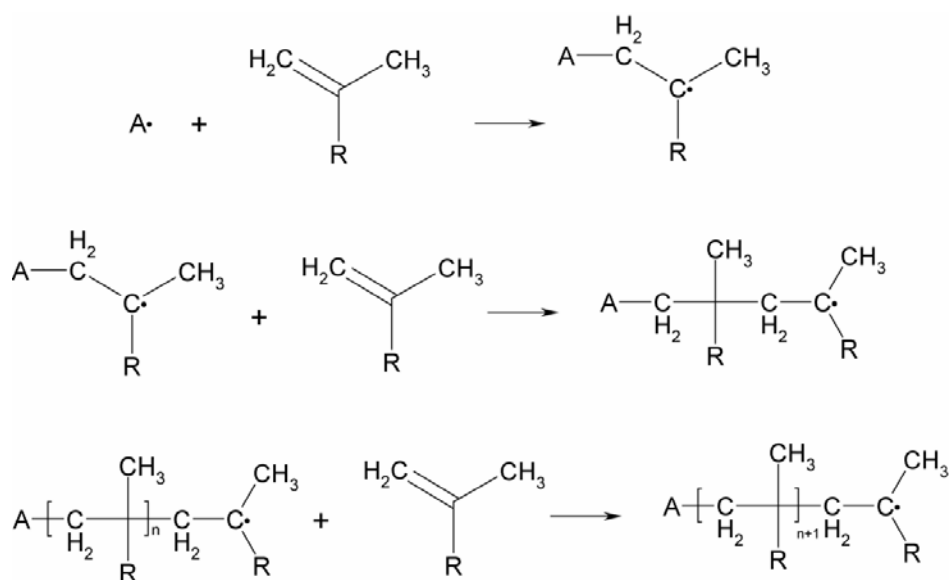


Figure IV-11. Polymérisation radicalaire d'un méthacrylate par activation du monomère et propagation radicalaire

## 2. Mise en œuvre expérimentale

Les étapes de préparation et coulage de la barbotine sont similaires à celles décrites pour la technique de coulage en bande classique. Tout d'abord, les plaquettes de ferrite sont mises en suspension dans le mélange de monomères (Figure IV-12), butyl méthacrylate et diéthylèneglycol diméthacrylate, en présence du plastifiant et d'un dispersant. Le dispersant retenu est l'Emphos PS21A qui est parfaitement soluble dans le mélange. Les monomères tels qu'ils sont reçus contiennent un inhibiteur de polymérisation : l'hydroquinone, qu'il faut éliminer avant utilisation. L'hydroquinone est extraite par lavage en ampoule à décanter à l'aide d'une solution à 1% en masse de soude et 25% en masse de carbonate de sodium.

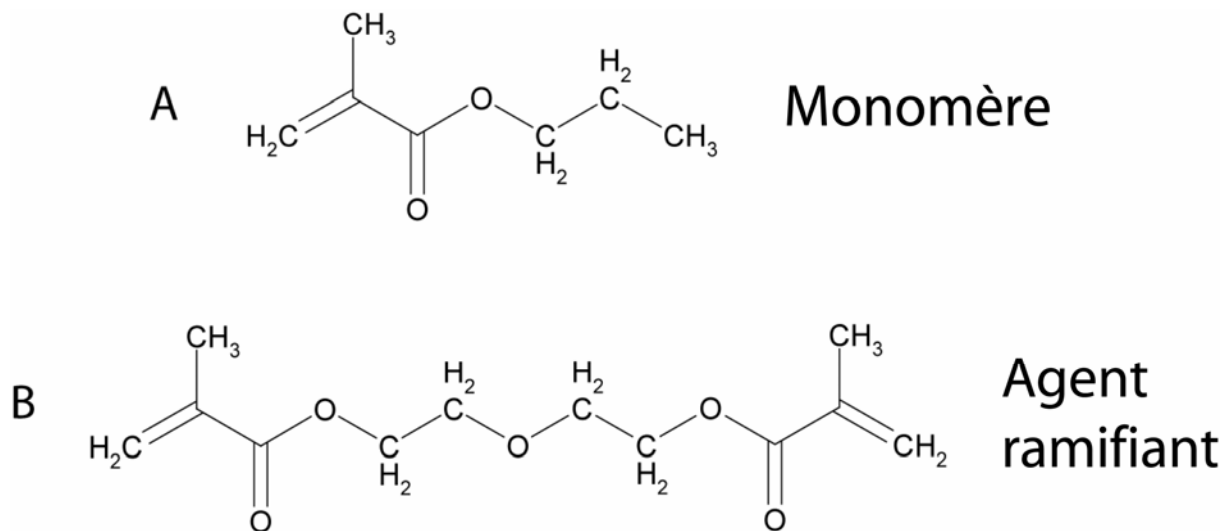


Figure IV-12. A. butyl méthacrylate B. Diéthylèneglycol diméthacrylate

Après homogénéisation pendant 24 h au tourne-jarres, l'initiateur de radicaux (peroxyde de benzoyle) et l'accélérateur (N,N-diméthyl-p-toluidine) sont ajoutés. Le mélange est remis sur le tourne-jarre pendant une heure. La barbotine est ensuite coulée par la technique « Doctor Blade » et la bande obtenue est immédiatement placée dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote. La polymérisation a lieu et la feuille de composite est récupérée une dizaine d'heures après le coulage.

## 3. Composition de la barbotine

Les proportions ont été ajustées afin d'obtenir des bandes de composite souples et résistantes (Tableau IV-2). Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique

réside dans le double rôle des monomères. La quantité utilisée fixe le taux de charge des composites obtenus après polymérisation. Mais ils jouent également le rôle de solvant et la viscosité, et donc la coulabilité, de la barbotine dépendent également de cette quantité. Il est impossible, à l'inverse de la technique Butvar précédente, d'ajouter du solvant afin d'abaisser la viscosité sans modifier le taux de charge final. L'imbrication de ces deux paramètres permet de préparer uniquement des composites chargés entre 30 et 40% en volume, limites au-delà desquelles la barbotine devient « incouable » en raison respectivement d'une trop faible ou trop grande viscosité.

**Tableau IV-2. Quantités utilisées pour la réalisation d'une barbotine qui donne après coulage et polymérisation un composite chargé à 40% en volume**

	<b>Densité</b>	<b>Masse utilisée</b>
<b>Charge minérale</b> Plaquettes de ferrite spinelle	5,35	20,00 g
<b>Monomère</b> Butyl méthacrylate	1,10	4,26 g
<b>Agent ramifiant</b> Diéthylène glycol diméthacrylate	1,10	0,34 g
<b>Plastifiant</b> Dioctyl phtalate	0,99	0,85 g
<b>Dispersant</b> Emphos PS21A	1,02	0,35 g
<b>Initiateur</b> Peroxyde de benzoyle		0,10 g
<b>Accélérateur</b> N,N-dimethyl-p-toluidine		0,10 g

## **D. Texture des composites**

### **1. Observation au microscope électronique à balayage**

Afin d'apprécier qualitativement le degré d'orientation des plaquettes au sein des feuilles de composite, les échantillons ont été trempés dans l'azote liquide et brisés. Les cassures nettes ainsi obtenues sont observées au MEB.

La première remarque concerne l'organisation générale des particules quelles que soient les conditions de préparation et la taille des plaquettes. En effet, les plaquettes semblent bien orientées à plat dans les bandes obtenues par coulage en bande. En revanche, il

est difficile d'apprécier l'influence de la taille des plaquettes ou de l'application du champ magnétique lors du coulage sur la texture des composites. L'impact de ces paramètres n'est pas visible sur les images obtenues au MEB. Par contre, on observe nettement l'action du pressage à chaud sur la structure du composite. Avant pressage (Figure IV-13), les plaquettes, quoique alignées, ne sont pas parfaitement dans l'axe de la bande. On remarque également un fort écartement entre particules dû à de nombreuses zones creuses. Cette observation vient corroborer les mesures de densité apparente trop faible.

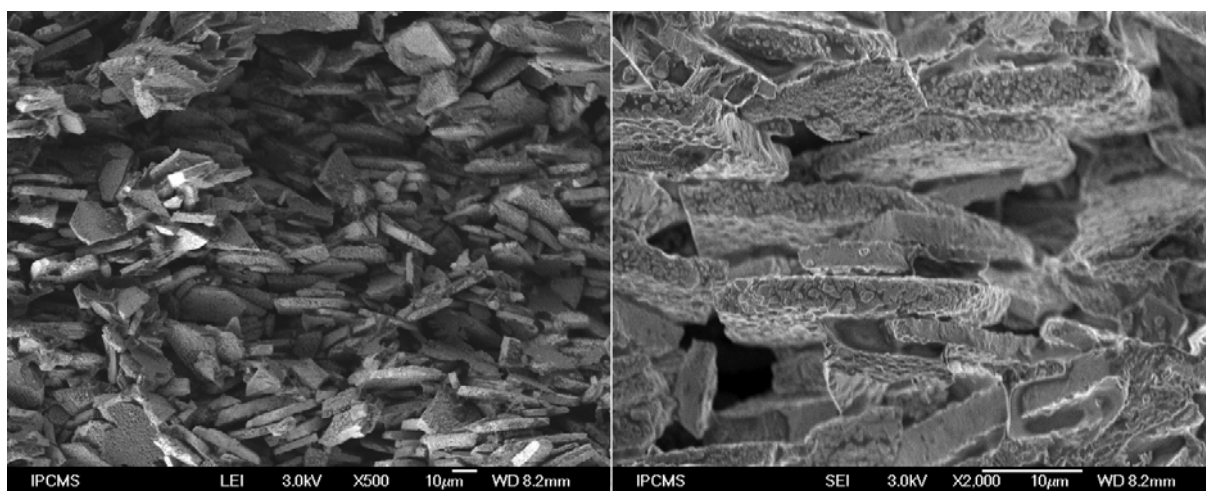


Figure IV-13. Images MEB de la tranche d'une bande de composite non pressée chargé à 65% en volume de plaquettes de ferrite

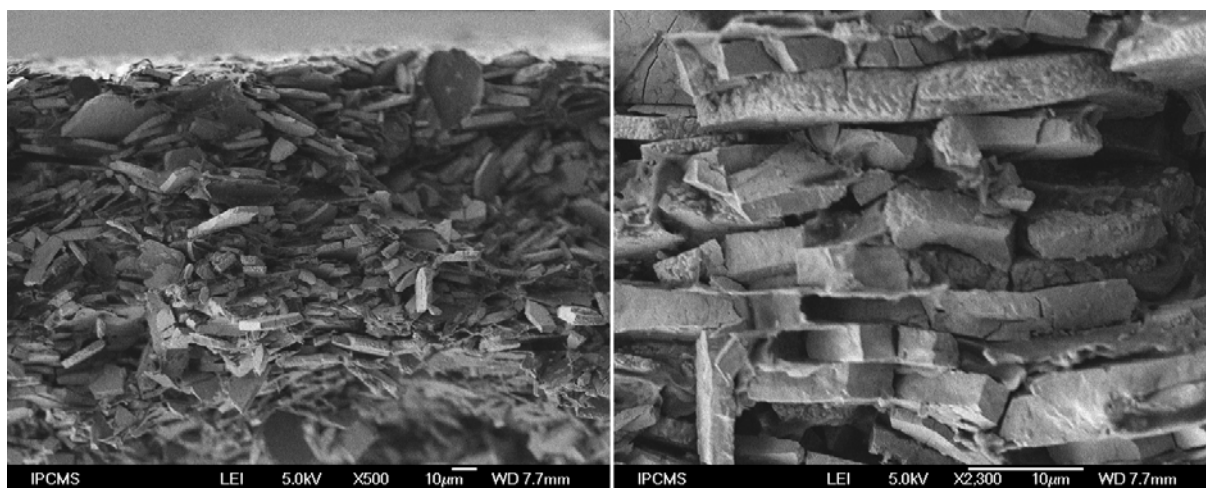


Figure IV-14. Images MEB de la tranche d'une bande de composite pressée chargé à 65% en volume de plaquettes de ferrite

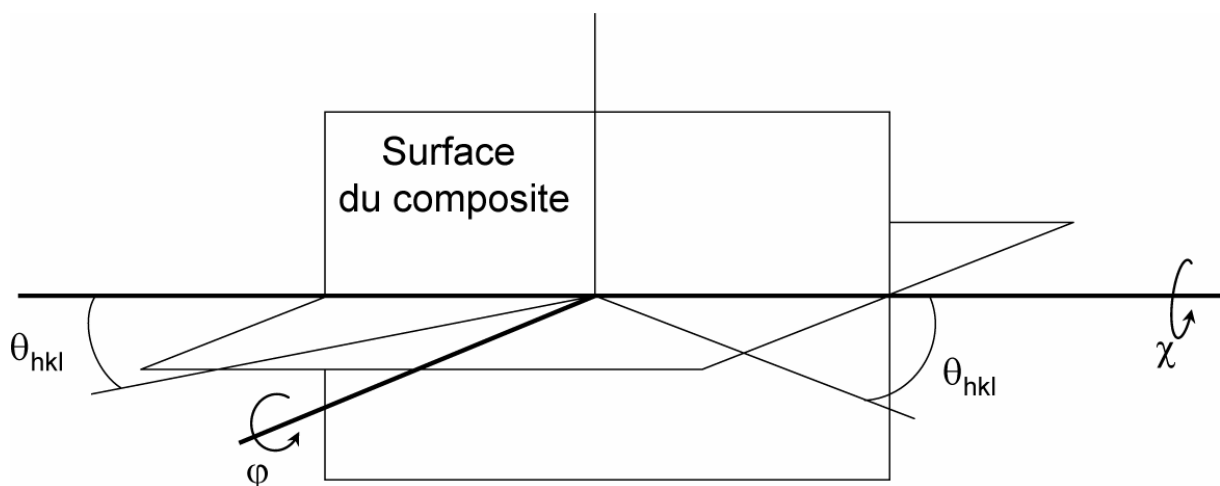
En revanche, après pressage (Figure IV-14), les plaquettes sont parfaitement empilées à plat les unes sur les autres bien que quelques unes soient en position verticale. Ce renforcement de texture ne se fait pas sans dégâts et de nombreuses plaquettes apparaissent brisées en plusieurs points. Cela rejoint les mesures de granulométrie faites sur les particules des échantillons pressés. Cependant, aucune analyse quantitative ne peut être faite en fonction des différents paramètres.

## **2. Analyse quantitative de texture**

### **a) Aperçu théorique**

La détermination quantitative de la texture est basée sur la fonction de distribution d'orientation (FDO) qui représente la distribution de toutes les orientations possibles des cristallites constitutives des agrégats polycristallins. Cette fonction est mesurée en m.r.d (multiple of random distribution) et normalisée à 1 pour un échantillon sans orientation préférentielle. Elle peut prendre des valeurs de 0 (absence de cristallites orientées dans la direction considérée) jusqu'à l'infini (monocristal).

La fonction de distribution d'orientation (FDO) est obtenue à partir de mesures de diffraction des rayons X. La Figure IV-15 indique les deux axes de rotation possibles pour l'échantillon :  $\varphi$  et  $\chi$ , correspondant respectivement aux angles azimutal et collatéral.



**Figure IV-15. Angles expérimentaux accessibles pour une mesure de texture**

Pour une valeur fixée de l'angle de Bragg  $\theta_{hkl}$  de l'échantillon et donc de  $2\theta_{hkl}$  du détecteur de façon à obtenir la diffraction des plans (hkl), les deux rotations, azimutale et collatérale,



conserveront  $\theta_{hkl}$ . Il est alors possible, en tournant l'échantillon autour des axes  $\varphi$  et  $\chi$ , d'amener toutes les cristallites en position de réflexion. A chaque position, l'intensité diffractée  $I_{hkl}(\varphi, \chi)$  est proportionnelle au nombre de plans (hkl) qui sont dans la position ( $\varphi, \chi$ ) dans l'échantillon.

Pour une raie hkl donnée, l'intensité du pic est intégrée puis divisée par un facteur de normalisation obtenu en intégrant toutes les intensités sur  $\varphi$  et  $\chi$ . La valeur de densité obtenue est projetée sur un plan stéréographique correspondant à une orientation spécifique de l'échantillon. La figure de pôle met alors en évidence la variation de densité du pôle avec son orientation, pour un ensemble de plans cristallographiques choisis. La Figure IV-16 décrit la projection stéréographique pour une orientation donnée d'un cristal, ainsi que l'obtention de la figure de pôle. La figure de pôle permet ainsi d'avoir un aperçu visuel du degré de texture et servira par la suite à une analyse quantitative.

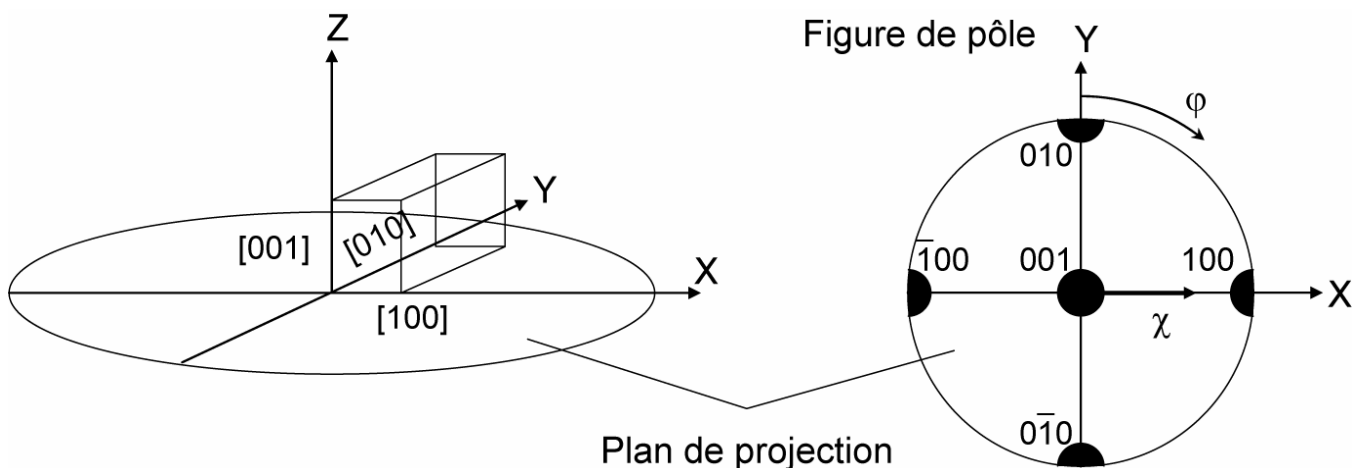


Figure IV-16. Définition d'un plan de projection et d'une figure de pôle.

Sur la figure IV-16 ci-dessus, à gauche est représentée l'orientation choisie pour un monocristal et à droite la figure de pôle [001] pour un monocristal de symétrie cubique dont les axes principaux sont parallèles aux axes du trièdre de référence (XYZ). Ces axes peuvent également être notés Z : normal direction (ND), Y : rolling direction (RD) et X : transverse direction (TD). Pour un matériau parfaitement orienté, à chaque direction cristallographique correspond un pôle de forte intensité représentée par un point étroit. Pour un matériau sans orientation préférentielle, telle une poudre, l'intensité intégrée sera constante quelle que soit la

position ( $\varphi$ ,  $\chi$ ) et la figure de pôle sera homogène. La distribution d'orientation pour nos matériaux sera comprise entre ces deux extrêmes correspondant à une orientation privilégiée des cristallites dans la direction [111] parallèlement à l'axe Z. Il faut signaler que les figures de pôles expérimentales sont souvent incomplètes car des problèmes pratiques liés à la défocalisation du faisceau de RX lorsqu'on incline l'échantillon en  $\chi$  rendent l'extérieur des figures de pôle non mesurable. Une analyse quantitative de texture nécessite une normalisation des figures de pôle qui ne peut s'opérer que si la figure est mesurée complètement, ce qui est impossible à cause de la défocalisation. On peut contourner le problème en mesurant d'autres figures de pôles pour compléter le manque d'informations. Elles sont en effet redondantes.

Les figures de pôle représentent donc la distribution d'orientation sur des stéréogrammes tracés pour différents axes cristallographiques en fonction des axes de l'échantillon. On peut également représenter les résultats par des figures de pôle inverses. Elles représentent la distribution d'orientation tracée pour différents axes de l'échantillon en fonction des axes cristallographiques.

Pour nos matériaux à dimensionnalité réduite, les cristallites présentent une distribution aléatoire autour de l'axe [111] dans le plan de la bande de composite. Il s'agit d'une texture de fibre. Par conséquent, la fonction de distribution d'orientation pourra être obtenue en ne mesurant que la variation d'intensité des pics selon  $\chi$ .

### **b) Procédure expérimentale**

Les mesures de texture ont été effectuées en collaboration avec Daniel Chateigner au laboratoire CRISMAT de Caen. Afin d'évaluer quantitativement la texture des échantillons composites, ils ont été mesurés sur un diffractomètre INEL CPS 120 à détecteur courbe équipé d'une anticathode au cuivre. Il est basé sur l'utilisation d'un goniomètre 2 cercles permettant d'orienter l'échantillon (Figure IV-17).

Pour l'acquisition des diffractogrammes, la gamme 10-95° en  $2\theta$  a été couverte et l'angle d'inclinaison  $\chi$  a été balayé entre 0 et 60° avec un pas de 5°. L'analyse quantitative de texture a été faite avec le logiciel MAUD [81] développé par Luca Lutterotti. La distribution d'orientation est affinée par une méthode itérative E-WIMV [82, 83] en prenant en compte les figures de pôles des réflexions {220} à {444}, soit en tout 15 réflexions afin de reproduire les figures de pôle expérimentales.



Figure IV-17. Dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition des diagrammes RX en fonction de  $2\theta$  et  $\chi$

Le facteur d'accord entre les valeurs des pôles de densité expérimentaux et calculés est estimé par la formule :

$$RP = \frac{1}{I} \sum_{hkl} \sum_j \frac{P_{hkl}^{calc}(j) - P_{hkl}^{exp}(j)}{P_{hkl}^{exp}(j)}$$

où  $P_{hkl}^{exp}$  et  $P_{hkl}^{calc}$  désignent les pôles de densité mesurés et calculés respectivement, et la somme sur  $j$  couvre les valeurs de  $\chi$ .  $I$  représente le nombre de figures de pôles mesurées. L'affinement est jugé satisfaisant d'après les valeurs de  $RP$ . Lorsque la fonction de distribution d'orientation (FDO) a été affinée, les figures de pôle pour les directions simples peuvent être calculées.

### c) Résultats

Les mesures de texture ont été faites sur des échantillons composites chargés à 65% en volume préparés par la technique de coulage en bande Butvar. Différents paramètres sont étudiés : la taille des plaquettes, leur température de préparation, l'application du champ magnétique au moment du coulage ainsi que l'étape de pressage à chaud.

Pour chaque échantillon mesuré une succession de diffractogrammes est obtenue par variation de  $\chi$  (Figure IV-18, Figure IV-19).

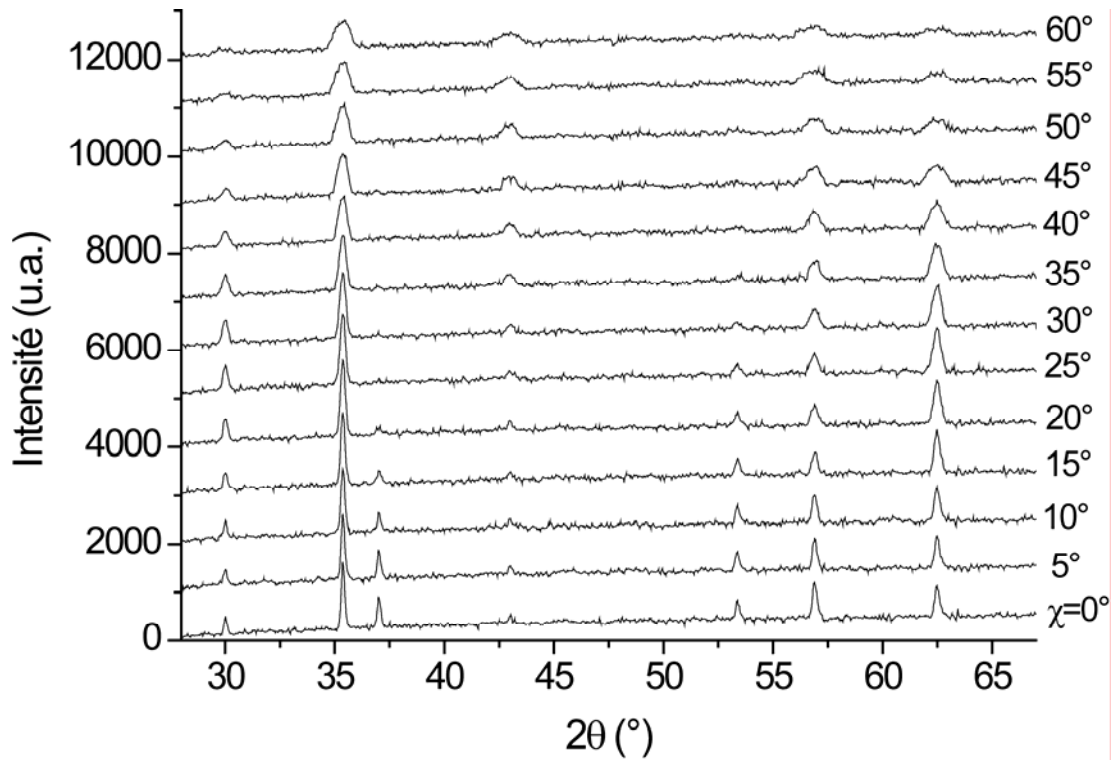


Figure IV-18. Evolution des intensités diffractées en fonction des angles  $2\theta$  et  $\chi$  d'un échantillon coulé avec champ et non pressé, chargé à 65% en volume de plaquettes de  $100\ \mu\text{m}$

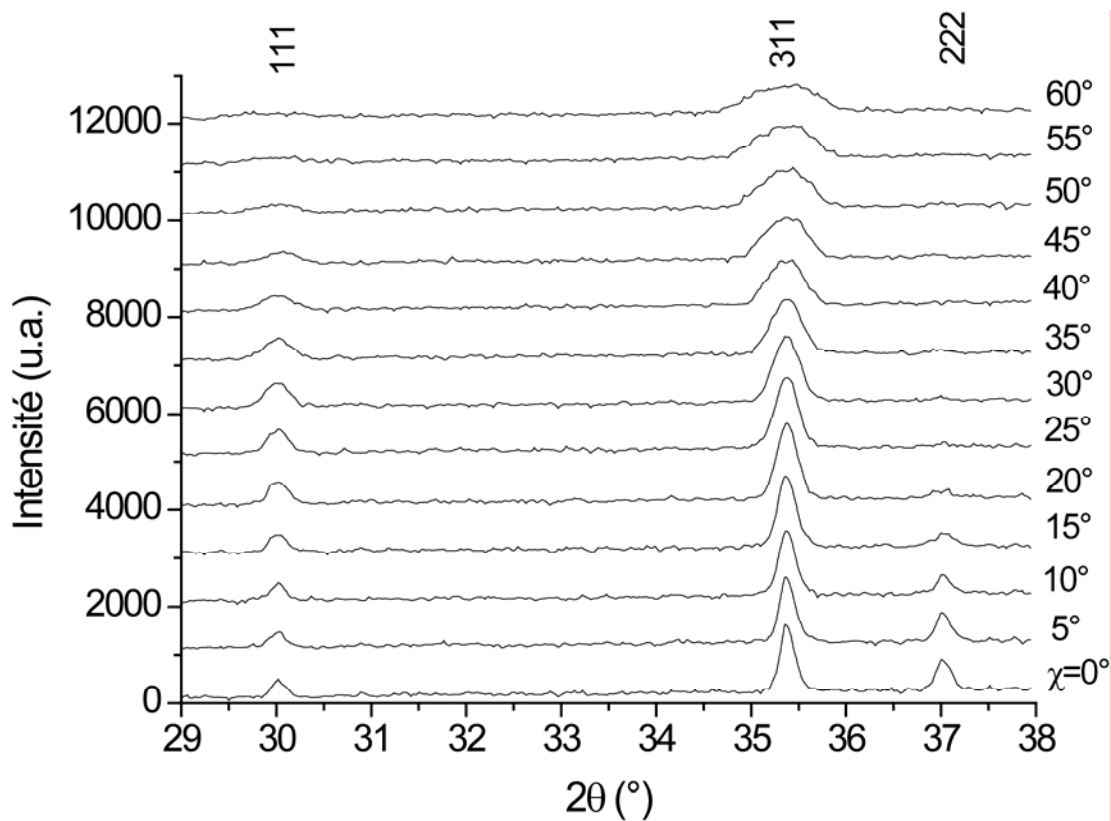


Figure IV-19. Agrandissement de la figure précédente sur la région  $2\theta = 29\text{-}38^\circ$  permettant de calculer les figures de pôle (111) et (311)

On observe pour tous les échantillons une diminution rapide des raies indexées (111) et (222) avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison. Ce comportement met en évidence l'orientation de la direction cristallographique (111) des particules perpendiculairement au plan des bandes de composite. A partir des figures de pôle, la texture peut être quantifiée par affinement. Les facteurs de confiance de l'affinement sont divisés en deux, ceux de l'affinement Rietveld sur tous les diagrammes, et ceux typiques de l'analyse quantitative de texture (AQT) pour la FDO. Ils sont tous très faibles. D'ailleurs les diagrammes calculés et expérimentaux sont presque parfaitement superposés. La Figure IV-20 montre trois figures de pôle correspondant aux plans cristallographiques (220), (222) et (400) calculées à partir des diagrammes RX ci-dessus.

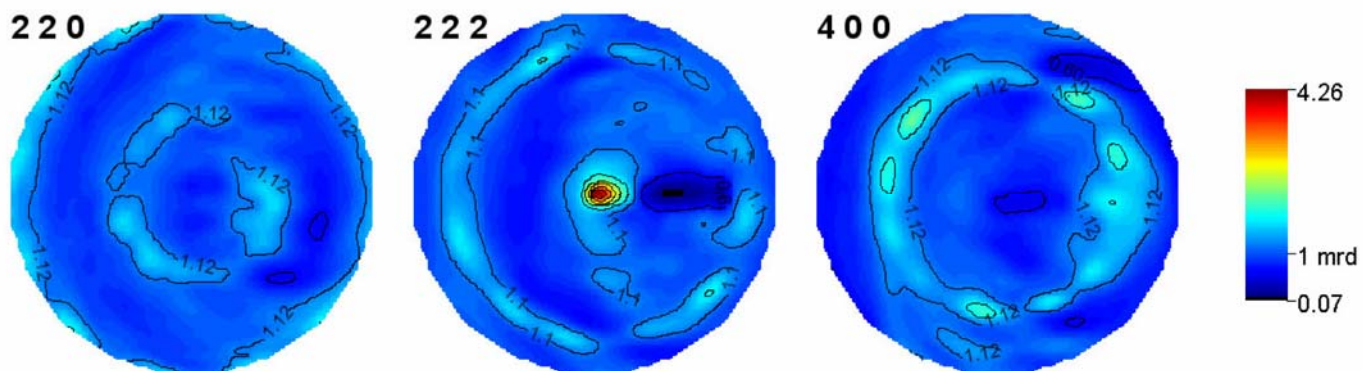


Figure IV-20. Figures de pôle calculées à partir de la fonction de distribution d'orientation obtenue après affinement des figures de pôle expérimentales

Pour tous les échantillons mesurés, les figures de pôles montrent une orientation prononcée des plans (111) perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les figures de pôle correspondant à ce plan cristallographique mettent toujours en évidence une intensité diffractée concentrée au milieu du stéréogramme, sur l'axe Z.

En observant les figures de pôles inverses (FPI) (Figure IV-21), on s'aperçoit que seule celle concernant la direction normale (ND) au plan de l'échantillon met en évidence une orientation préférentielle. Seuls les plans (111) sont renforcés dans cette direction. Pour les deux autres directions (RD et TD) qui définissent le plan XY de l'échantillon, aucune orientation préférentielle n'est observée. Il s'agit donc bien d'une texture de fibre. L'axe [111] est orienté

perpendiculairement au plan de l'échantillon suivant Z et les autres axes cristallographiques sont orientés aléatoirement dans le plan de l'échantillon.

La valeur maximale de la FPI (Max FPI) est un indicateur de la force de la texture et la valeur minimale des FPI (Min FPI) donne le pourcentage volumique de grains non orientés. Ces valeurs permettent donc de comparer le degré d'orientation des différents composites.

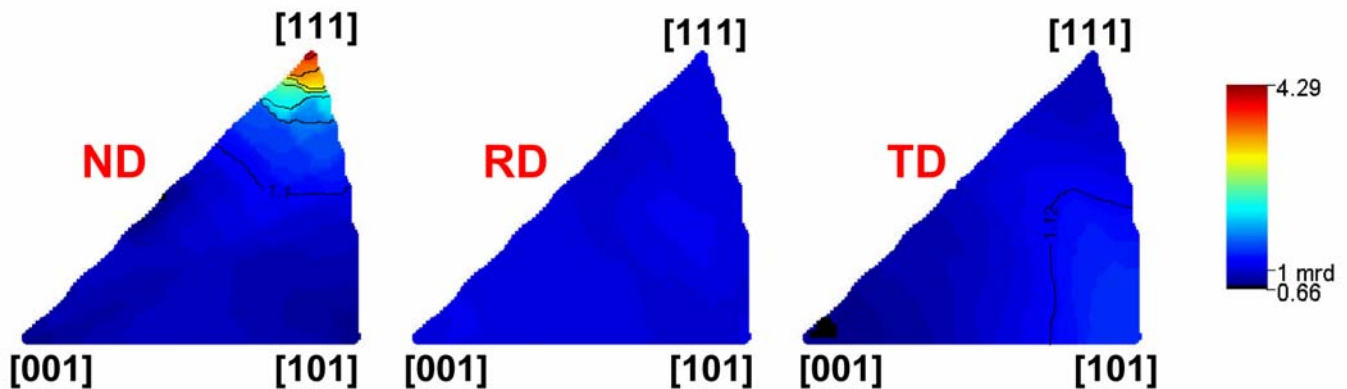


Figure IV-21. Figures de pôle inverses calculées à partir de la fonction de distribution d'orientation obtenue après affinement des figures de pôle expérimentales (ND : normal direction (Z), RD : rolling direction (Y) et TD : transverse direction (X))

### *(1) Effet du champ magnétique lors du coulage*

On observe un net renforcement de la texture des échantillons grâce à l'application du champ magnétique pendant le coulage des composites. En moyenne Tableau IV-3, le volume de matériau aléatoirement réparti donné par le minimum des figures de pôle inverses diminue de 57% à 51% pour les échantillons pressés et de 73 à 65% pour les échantillons non pressés. La variation des maxima des figures de pôle inverses (FPI) confirme le renforcement de texture grâce à l'application du champ. Les valeurs obtenues pour les composites préparés sous champ sont toujours supérieures à celles des échantillons obtenus dans les mêmes conditions mais coulés sans champ magnétique. Ce dernier permet d'augmenter la texture d'une quantité comprise entre 0,6 et 2,5 mrd.

**Tableau IV-3. Tableau récapitulatif des résultats obtenus par analyse de texture des échantillons composites (Max FPI : maximum de figure de pôle inverse, intensité de la texture et Min FPI : minimum de la figure de pôle inverse, proportion volumique de matériau aléatoirement réparti)**

T (°C)	taille (µm)	champ	pressage	Max FPI (mrd)	Min FPI (mrd)
1000	120	oui	non	4.29	0.66
1000	120	non	non	3.14	0.74
1200	300	oui	non	4.06	0.65
1200	300	non	non	3.52	0.57
1200	120	oui	oui	5.45	0.51
1200	120	non	oui	4.04	0.63
1200	165	oui	oui	5.84	0.54
1200	165	non	oui	5.05	0.53
1200	210	oui	oui	6.42	0.49
1200	210	non	oui	5.77	0.6
1200	300	oui	oui	6.89	0.52
1200	300	non	oui	4.65	0.5

### *(2) Taille des plaquettes*

En observant l'évolution des indicateurs de texture, on observe un renforcement progressif de la texture avec l'augmentation de la taille des particules de ferrite (Figure IV-22). Le maximum de FPI passe ainsi progressivement pour les échantillons coulés sous champ et pressés à chaud de 5,45 à 6,89 avec l'augmentation de la taille originale des plaquettes de 120 à 300 µm. En revanche, en ce qui concerne les échantillons coulés en l'absence de champ et pressés à chaud, on observe une soudaine diminution de texture pour les plaquettes les plus grandes. L'influence de la taille des plaquettes est beaucoup moins nette en ce qui concerne la texture des échantillons non pressés. Elle augmente légèrement de 3,0 à 3,5 pour les échantillons préparés en l'absence de champ extérieur. Elle est presque constante, légèrement supérieure à 4,0, pour ceux coulés sous champ magnétique. Cependant, il est impossible de conclure quant au comportement entre ces deux points extrêmes, les mesures intermédiaires n'ayant pas été faites.

### *(3) Pressage à chaud*

De la même manière que le champ magnétique, le pressage à chaud contribue à renforcer l'orientation des plaquettes. Pour les échantillons coulés sous champ, la texture passe de valeurs comprises entre 4,0 et 4,5 mrd à des valeurs comprises entre 5,5 et 6,9 mrd. Il en est de même pour les échantillons coulés sans champ. Les valeurs



augmentent de 3,0-3,5 mrd à 4,0-5,8 mrd. Le pressage à chaud met également en évidence les variations en fonction de la taille des plaquettes qui étaient peu visibles sur les échantillons non pressés. Cependant, le comportement en fonction de la granulométrie entre les deux points extrêmes est inconnu pour les échantillons non pressés.

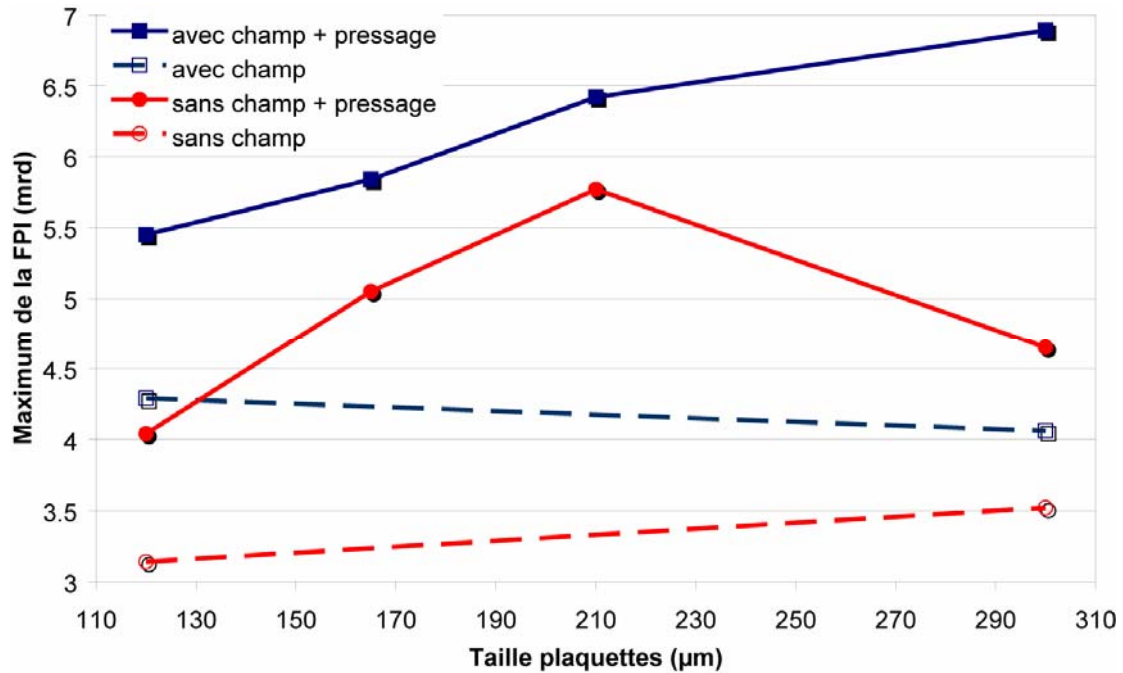


Figure IV-22. Maximum de la FPI en fonction de la taille des plaquettes pour des échantillons chargés à 65% en volume coulés avec ou sans champ magnétique et avec ou sans pressage à chaud

### 3. Analyse microstructurale

Les informations importantes sur la microstructure peuvent être déduites de la largeur des pics de diffraction. Un pic de diffraction peut être considéré comme le produit de convolution du signal échantillon  $g(x)$  et du signal instrumental  $f(x)$ . Le signal échantillon peut être composé de plusieurs contributions : la taille des domaines cohérents pour la diffraction, les micro-distorsions dues aux défauts étendus ou/et ponctuels, des hétérogénéités de composition... En utilisant un échantillon de référence de  $\text{LaB}_6$  polycristallin dont la taille des grains est connue égale à 2 µm, on peut déterminer la taille des cristallites contenues dans les composites. L'échantillon référence permet de fixer les paramètres de l'instrument de mesure et permet en s'appuyant sur cette calibration de calculer le diamètre du volume cristallin isotrope équivalent. On suppose pour cela que les cristallites sont sphériques dans l'approche de Popa [84]. Le calcul se fait pour chaque échantillon sur les 15 réflexions observées sur l'intervalle  $\theta$ - $2\theta$  mesuré et pour la totalité des angles  $\chi$  utilisés. Les résultats



obtenus mettent en évidence une croissance des domaines cristallins au sein des plaquettes de ferrite en fonction de la température de transformation (Figure IV-23). Dans cette figure, les résultats obtenus par cette approche (diamètre du volume isotrope) sont comparés à ceux obtenus par microscopie électronique (taille des côtés des triangles de surface).

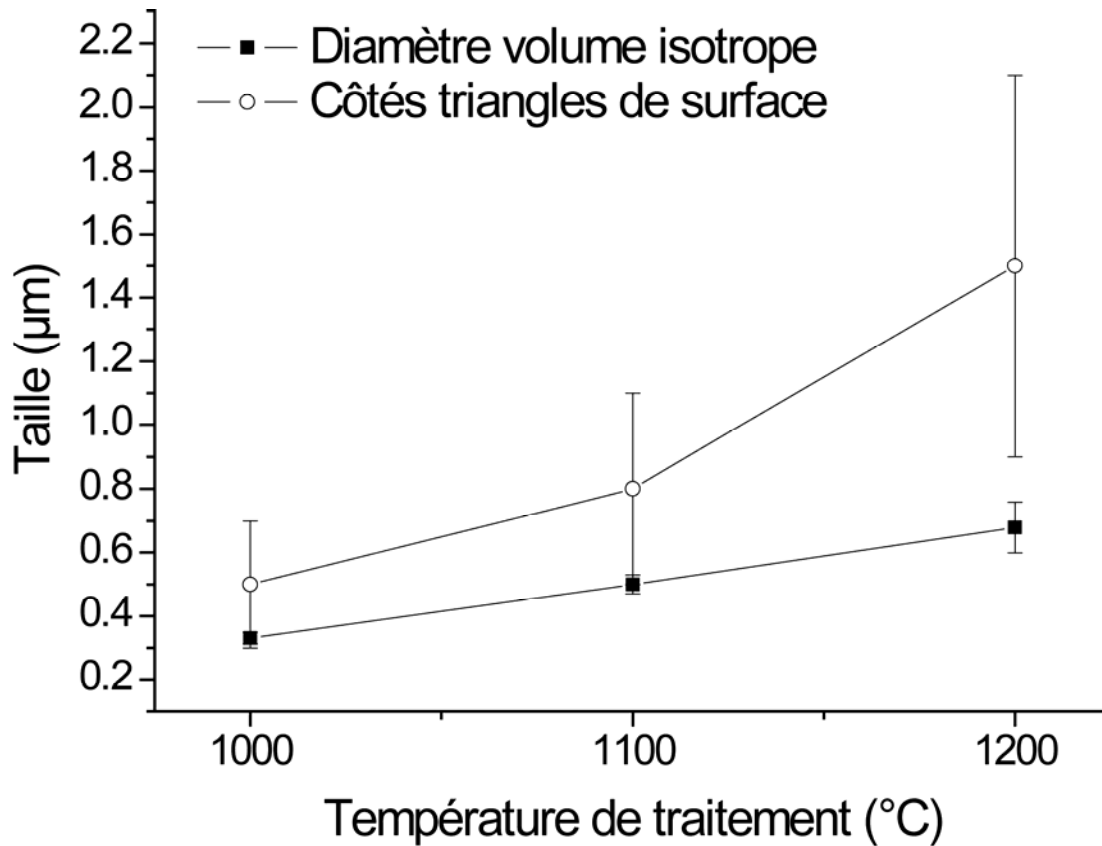


Figure IV-23. Evolution de la taille des cristallites composant les plaquettes de ferrite en fonction de la température de traitement. Représentation des résultats des mesures par MEB et diffraction des RX. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types.

Si les plaquettes étaient constituées d'octaèdres réguliers de côté égal à ceux mesurés en surface des plaquettes, la valeur du diamètre des volumes isotropes équivalents devrait être très proche de la taille des côtés mesurés par MEB. Or, même si la tendance dans les deux techniques est à l'augmentation du volume avec la température de traitement, les valeurs obtenues par l'exploitation des diagrammes RX sont 2 à 3 fois inférieures à celles correspondant à la taille des triangles de surface observés au MEB. Il est évident que l'approche considérant des cristallites sphériques est trop éloignée de la réalité pour pouvoir déterminer avec précision la taille des domaines cristallins composant les plaquettes. De plus, la taille des triangles de surface n'est peut-être pas représentative. Elle donne la taille pour un

octaèdre tronqué. Cependant, pour ces deux méthodes, on observe un net grossissement des domaines cristallins quand la température d'élaboration augmente.

### ***E. Elaboration d'échantillons frittés***

Afin de déterminer les propriétés électromagnétiques du ferrite massif, des échantillons frittés ont également été préparés à partir des composites coulées par la technique Butvar de tape casting. Les échantillons « crus » sont obtenus par empilement et pressage à chaud. Les produits organiques (solvants, dispersant, liant et plastifiant) nécessaires à la mise en forme doivent être entièrement éliminés au cours de la première étape de la calcination appelée dégourdi ou déliantage. En effet, la présence de résidus carbonés au moment du frittage nuit à la densification de la céramique et altère ses propriétés électriques.

#### **1. Traitement thermique**

Des analyses ATD-ATG ont été réalisées jusqu'à 1400°C (Figure IV-24) sur des composites chargés à 65% en volume afin de déterminer le profil thermique nécessaire à un bon déliantage. La température de fin d'élimination des produits organiques (liant + plastifiant) est comprise entre 450 et 500°C. Le profil de perte de masse présente deux zones distinctes. La première, à des températures inférieures à 300°C, correspond à l'élimination des produits organiques « libres », c'est-à-dire non-adsorbés. La seconde, entre 300 et 500°C, correspond à la calcination lente et progressive des produits organiques liés ou adsorbés aux particules. Ces deux étapes se traduisent chacune par un pic exothermique sur la courbe d'ATD correspondante.

De plus, on s'aperçoit, qu'au-delà de 1200°C, une nouvelle perte de masse intervient. Elle correspond à une perte d'oxygène et à une réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  [69]. Une autre raison de cette perte de masse tient aussi à une perte de zinc qui a tendance à se sublimer à partir de 1200°C.

En nous appuyant sur les résultats déjà obtenus par N. Chardon [80], le profil thermique de déliantage a été fixé à une montée à 20°C/h jusqu'à 500°C suivie d'un palier de 10h à 500°C. En ce qui concerne l'étape de frittage, la perte de masse observée au-delà de 1200°C nous conduit à limiter cette température afin de conserver la stoechiométrie en oxygène de départ. Le frittage a donc été réalisé à la suite à 1200°C pendant 10h.

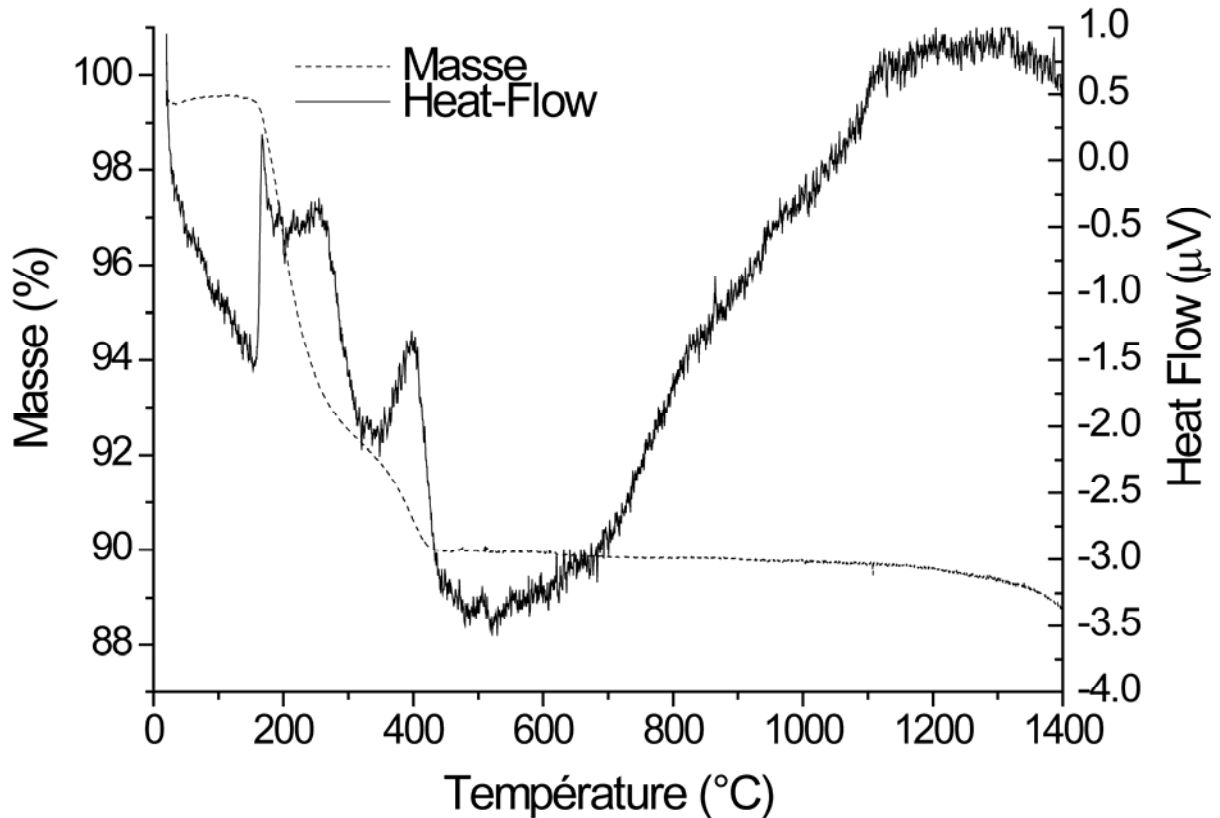


Figure IV-24. Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique d'une bande composite chargée à 65% en volume

## 2. Granulométrie des poudres

Il est bien évident que la forme en plaquette ici employée pour la réalisation d'échantillons céramiques n'est pas adaptée au phénomène du frittage. La poudre optimale qui se prête à cette technique est fine et sphérique. Cependant, l'objectif étant de conserver l'orientation cristallographique apportée par l'utilisation de plaquettes orientées, il nous fallait conserver cette morphologie. Différents essais ont été réalisés sur des empilements crus de 5 mm d'épaisseur dans le but d'obtenir un compromis entre morphologie et densité.

Un échantillon « cru » chargé à 100% de plaquettes de ferrite de nickel-zinc donne après déliantage-frittage une céramique extrêmement fragile. Un allongement du temps de frittage n'apporte pas d'amélioration notable.

Une autre technique a également été employée, le « reactive templated grain growth » [77, 85]. La charge qui compose le composite n'est plus composée de plaquettes de ferrite mais de plaquettes d'hématite ainsi que de poudre d'oxyde de nickel et de zinc en proportions stoechiométriques. L'objectif est de forcer l'orientation cristallographique par la présence des plaquettes d'hématite et de faciliter le frittage par apport d'une poudre fine. La transformation

en ferrite de nickel-zinc a donc lieu pendant l'étape de frittage. La tenue mécanique de ces échantillons est acceptable mais il est difficile d'obtenir un échantillon sans trace d'hématite. La transformation n'est pas totale.

Une autre voie a été explorée. Il s'agit de remplacer un certain pourcentage de plaquettes de ferrite par des plaquettes broyées. Les plaquettes restantes assurent l'orientation cristallographique tandis que la poudre permet une meilleure densification. Différents taux de « substitution » ont été utilisés et le plus faible donnant une tenue mécanique exploitable pour usinage est un mélange de 40% de plaquettes broyées avec 60% de plaquettes. Cependant, la densité apparente obtenue par cette technique reste faible, proche de 3,4 soit 65% de la densité théorique (5,33). Un allongement de la durée de frittage n'apporte pas d'améliorations. D'autres travaux visant également l'obtention de ferrite de nickel-zinc par frittage de plaquettes n'ont pas donné de meilleurs résultats même par frittage sous une charge de 1000 bars [41].

### ***F. Conclusion***

La technique de coulage en bande a été déclinée en plusieurs variantes afin d'observer l'effet de différents paramètres. La technique classique permet d'obtenir des bandes de composite souples après évaporation du solvant. Le taux de charge des barbotines a été ajusté entre 20 et 65% en volume. Cette méthode a de plus été couplée à un système de bobines magnétiques afin de couler les composites sous champ. La densité des bandes obtenues, quoique déjà élevée, peut être améliorée par pressage à chaud. De même, des échantillons d'épaisseur variable sont préparés par empilement et pressage à chaud. Cette étape a l'inconvénient de briser les plaquettes. C'est pourquoi la technique de solidification par polymérisation in situ a été développée. La solidification se fait par polymérisation radicalaire de butyl méthacrylate. Le monomère sert également de solvant et les taux de charge ne sont pas ajustables en dehors des bornes 30% et 40% en volume. En dehors de ces limites, les viscosités seraient alors inappropriées au coulage en bande.

Les mesures de textures faites sur les composites coulées par la méthode classique mettent en évidence le rôle positif du champ magnétique et du pressage sur l'orientation des plaquettes à plat dans les feuilles de composite. La texture est nettement renforcée grâce à l'utilisation de ces techniques. D'autre part, l'augmentation de la taille des plaquettes permet également d'améliorer leur orientation. Cependant, pour les échantillons coulés en l'absence de champ magnétique, la texture diminue brutalement avec l'utilisation des plus grandes

plaquettes (300  $\mu\text{m}$ ). Il se peut alors que leurs mouvements deviennent difficiles dans la barbotine du fait de leur taille. Ce qui les empêcherait de bien se positionner à plat sans l'aide d'un champ magnétique extérieur.

Enfin, des échantillons frittés ont été réalisés à partir de ces plaquettes de ferrite. Leur densification est très difficile à cause de leur forme peu appropriée. Ces difficultés de frittage peuvent également s'expliquer par la présence à la surface des plaquettes de charges électriques provoquant de fortes répulsions. La mise en forme a été faite par préparation de composite. Les meilleurs résultats de densification ont été obtenus en utilisant un mélange de plaquettes (60%) et de plaquettes broyées (40%).

# Chapitre V

## Caractérisations hyperfréquence

# Caractérisations hyperfréquence

## **A. Introduction**

Dans le but de contrôler les pertes électromagnétiques dans les matériaux absorbants, il est indispensable de connaître leurs propriétés électriques et magnétiques en fréquence [4, 86, 87]. En 1940, Von Hippel [88] définissait les techniques de mesure des matériaux homogènes. Elles sont nombreuses et comprennent les techniques guidées (guide rectangulaire, coaxial, microruban, triplaque...), les cavités, les résonateurs et les techniques en espace libre [89]. D'autres techniques répondant à des exigences particulières, principalement à la géométrie des échantillons comme la mesure en monospire, ont également été développées [90-92].

L'objectif de ces mesures est de connaître la perméabilité et/ou la permittivité des matériaux composites. Pour un matériau inconnu, les grandeurs électromagnétiques étant complexes, il faut effectuer deux mesures pour obtenir la perméabilité (en général, une mesure de phase et d'amplitude suffit) et deux mesures supplémentaires pour avoir accès à la permittivité. La mesure précise d'un matériau composite dans une bande de fréquences permet de valider ou non des modèles théoriques (lois de mélange, milieu effectif, théorie de percolation) [21, 23, 24] et permet de mettre en évidence des phénomènes particuliers d'absorption et de résonance dans les matériaux [12, 15, 93-95].

De nombreuses études sur échantillons frittés de ferrite ont déjà été produites. La dépendance des propriétés magnétiques en fréquence avec la granulométrie des échantillons [94], la température [27] ou la présence d'un champ magnétique extérieur [96, 97] a été observée. La compréhension des résultats se fait sur la base des mécanismes de précession de spin à haute fréquence et de mouvement de parois de domaines à plus basse fréquence présentés au chapitre I. Dans le cas de ferrite spinelle de nickel-zinc fritté, sa perméabilité réelle est élevée jusqu'à une région proche des 100 MHz ; c'est pourquoi il est largement utilisé en radio fréquence. Cependant, elle diminue rapidement avec l'augmentation de la fréquence et, du domaine des radio-fréquences jusqu'à celui des micro-ondes, le spectre de perméabilité est caractérisé par ces mécanismes d'aimantation. Dans le cas des matériaux composites, les fréquences de résonance de ces phénomènes sont décalées vers les hautes fréquences à cause du champ démagnétisant généré par la dispersion des particules et donc des pôles magnétiques [29, 98]. Des études systématiques portant sur des composites chargés en ferrite

spinelle de nickel-zinc ont été menées par Nakamura et Tsutaoka. L'effet du taux de charge, de l'application d'un champ magnétique extérieur et de la température a été observé. Un modèle phénoménologique impliquant déplacement de parois et rotation de spins a également été développé [26, 27, 29, 96-99] et nous l'appliquerons à nos résultats.

La grande majorité des matériaux composites déjà développés sont isotropes et peu de résultats sont disponibles sur des systèmes chargés en plaquettes orientées. La majorité concerne d'ailleurs des matériaux composites chargés en plaquettes métalliques [100, 101]. Cependant, la supériorité des plaquettes sur une morphologie sphéroïdale a été démontrée dans le cas de composites chargés en plaquettes de ferrite spinelle de manganèse-zinc [61]. Ils possèdent une plus haute perméabilité imaginaire à plus basse fréquence que leurs homologues chargés en particules sphéroïdales.

En ce qui concerne nos composites chargés en plaquettes de ferrite de nickel-zinc, leurs propriétés magnétiques dynamiques ont été mesurées grâce à deux techniques différentes. D'une part, la mesure en monospire a été utilisée pour déterminer la perméabilité en fréquence d'échantillons plans. D'autre part, la perméabilité et la permittivité d'échantillons toriques ont été déterminées par mesures en ligne coaxiale APC7. Dans les deux méthodes, le champ magnétique excitateur  $\vec{h}$  est orienté dans le plan des plaquettes de ferrite (Figure V-1).

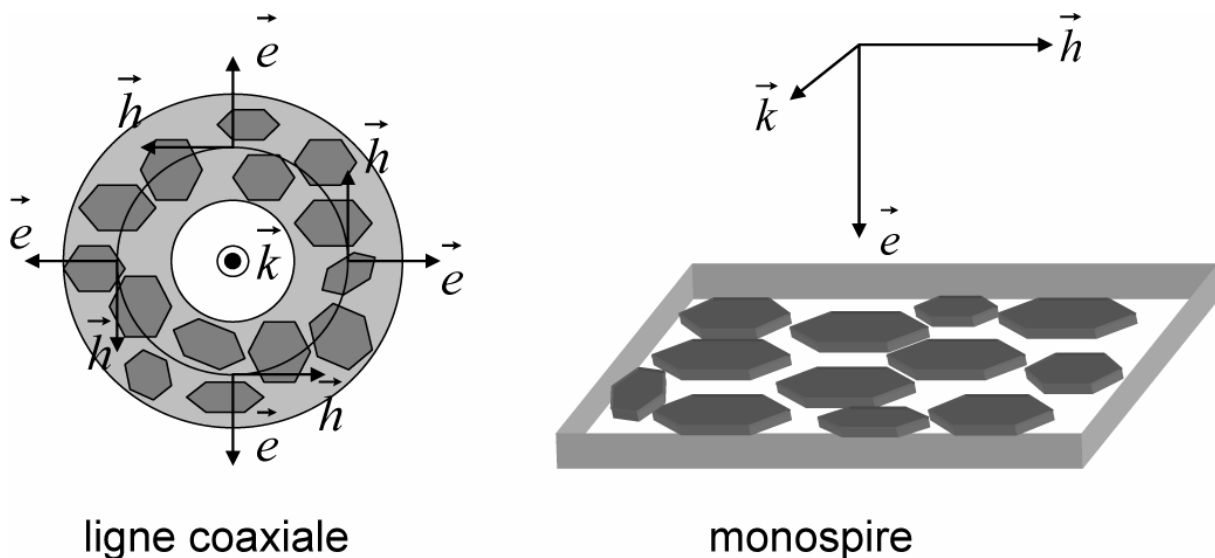


Figure V-1. Orientation des champs excitateurs par rapport aux axes des échantillons utilisés dans le cas des techniques en monospire et en ligne coaxiale



Ces techniques mesurent donc les propriétés électromagnétiques selon le même axe d'anisotropie. Les résultats obtenus sont présentés en fonction de la taille, de la température de préparation et de la stoechiométrie des plaquettes ainsi que de la texture et du taux de charge des composites.

### **B. Mesures en monospire**

La technique de mesure en monospire permet d'accéder à la perméabilité dynamique de films fins jusqu'à une fréquence de 6 GHz [102]. L'impédance d'une boucle est mesurée avec et sans l'échantillon. La perméabilité est déduite de l'impédance par le modèle du circuit électrique équivalent. Le calibrage s'effectue en utilisant un échantillon connu.

#### **1. Appareillage**

Les mesures ont été faites au laboratoire PhASe dans les locaux de l'ENSPS à Illkirch. La mise à disposition des moyens de mesure et l'interfaçage ont été assurés par Yann Leroy et Anne Sophie Cordan.

La cellule de mesure utilisée est constituée d'une boucle en cuivre (Figure V-2) équivalente à une ligne à bande de 9 mm de long et de large court-circuitée au plan de base.

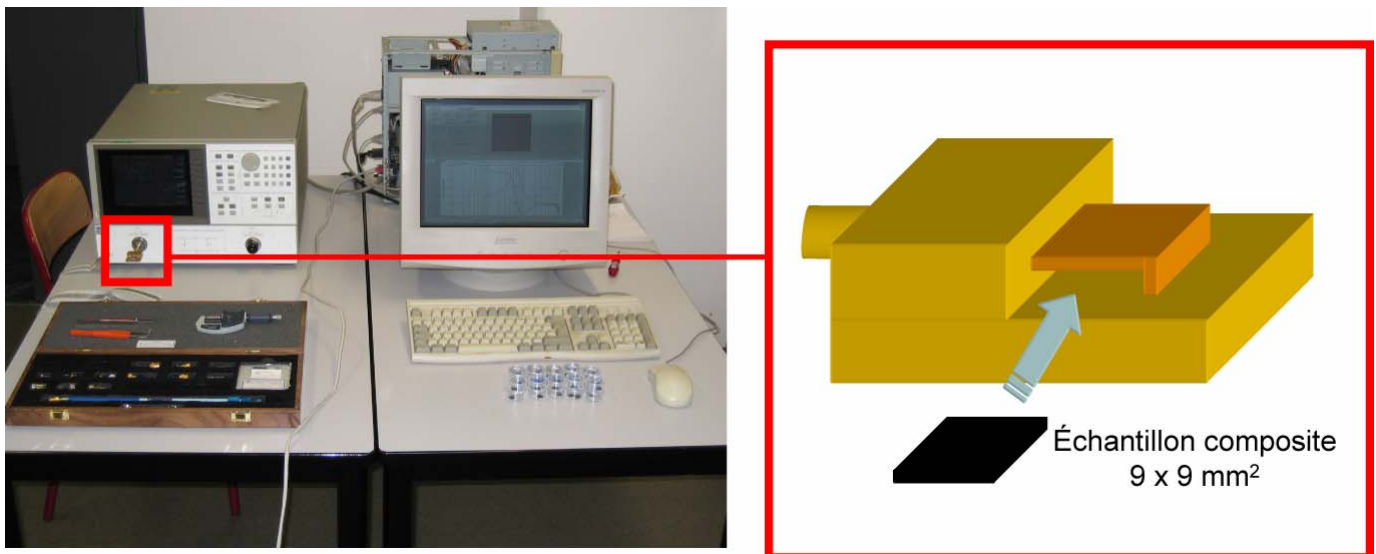


Figure V-2. Photo représentant l'analyseur de réseau, l'ordinateur utilisé pour l'acquisition, le kit de calibrage et la cellule de mesure accompagnée de son schéma explicatif

Elle est reliée à une extrémité à un connecteur coaxial et repose sur un support en laiton. Sa hauteur intérieure est de  $t_c=1,70$  mm. Cette boucle est modélisée pour assurer une impédance caractéristique de ligne  $Z_c=50 \Omega$ . Elle a été fabriquée par Jeannot Stoll à l'IPCMS. La longueur de la boucle est inférieure au quart d'une longueur d'onde dans le vide (12,5 mm à 6 GHz) dans l'intervalle de fréquence considéré, de 50 MHz à 6 GHz, afin d'éviter les modes d'ordre supérieur. Un analyseur de réseau HP mesure le coefficient de réflexion  $S_{11}$  de la boucle. L'impédance,  $Z_m$ , est obtenue simplement par

$$Z_m = Z_c \frac{1 + S_{11}}{1 - S_{11}} \quad (\text{Équation V-1})$$

L'étalonnage se fait en deux temps. Dans un premier temps, seul le substrat en verre de l'échantillon étalon est mesuré et dans le second l'échantillon étalon (substrat + dépôt magnétique) est mesuré. Les paramètres de la cellule nécessaires aux mesures de perméabilité sont extraits de ces résultats [91].

## 2. Modèle

L'interprétation des mesures est basée sur l'analyse de la perturbation de flux magnétique due à l'insertion d'un échantillon magnétique dans la spire [103]. A l'intérieur de celle-ci, le champ magnétique haute fréquence,  $h$ , n'est pas toujours constant. Cependant, on peut supposer que sa direction est colinéaire à l'axe de la spire. En effet, le champ électrique s'oriente dans le sens des potentiels décroissants et pointe vers le support en laiton qui fait masse (Figure V-3).

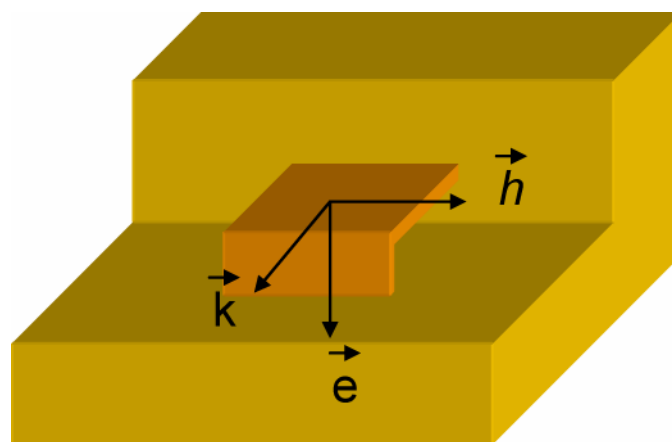


Figure V-3. Représentation schématique de la monopire et de l'orientation des champs magnétique  $\vec{h}$  et électrique  $\vec{e}$  générés par l'onde incidente de vecteur  $\vec{k}$

Le champ magnétique oscillant est noté :  $h = K \frac{i}{W}$  (Équation V-2)

où  $i$  est le courant haute fréquence,  $W$  la largeur de la boucle (9 mm) et  $K$  une constante déterminée à l'aide d'un échantillon de référence.

Quand un échantillon magnétique est introduit dans la cellule de mesure, la variation moyenne de flux induite est :

$$\Delta\Phi_s = \mu_0(\mu_r - 1)hWt_s \quad (\text{Équation V-3})$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $t_s$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\mu_r$  la perméabilité relative de l'échantillon selon l'axe du champ magnétique et donc dans le plan de l'échantillon. En appliquant la loi de Faraday, la variation complexe de la tension à l'entrée de la spire est donnée par :

$$\Delta v = j2\pi f\mu_0(\mu_r - 1)hWt_s \quad (\text{Équation V-4})$$

où  $f$  est la fréquence de  $h$ . En introduisant le champ magnétique oscillant de l'équation V-1 la variation d'impédance de la boucle est :

$$\Delta Z = j2\pi f\mu_0 K(\mu_r - 1)t_s \quad (\text{Équation V-5})$$

La perméabilité relative est donnée par :

$$\mu_r = 1 + \frac{\Delta Z}{j\mu_0 K t_s 2\pi f} \quad (\text{Équation V-6})$$

Afin de déterminer la valeur de  $\Delta Z$ , la cellule est décrite par un circuit RLC équivalent [104] (Figure V-4).

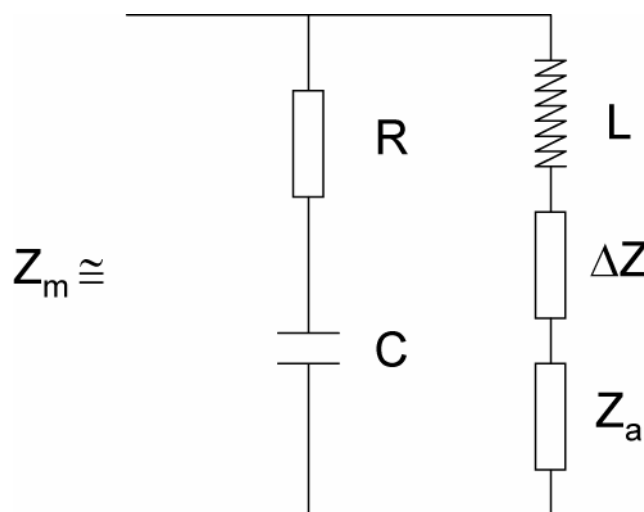


Figure V-4. Circuit électrique équivalent du modèle RLC.  $Z_a$  correspond à la correction d'impédance du substrat de l'échantillon étalon

On peut alors écrire : 
$$Z_m = \frac{\left( R + \frac{1}{j2\pi fC} \right) (Z_a + \Delta Z + j2\pi fL)}{R + \frac{1}{j2\pi fC} + j2\pi fL + Z_a + \Delta Z} \quad (\text{Équation V-7})$$

R, L et C sont déterminés à partir de la meilleure modélisation de la cellule chargée avec le substrat.  $\Delta Z$  est déduit de cette équation. Une première mesure du substrat seul de l'échantillon étalon ( $\Delta Z = 0$ ) donne  $Z_a$ . Une deuxième mesure avec l'échantillon étalon (substrat + couche magnétique) donne  $\Delta Z$  et donc K. Le spectre de perméabilité est alors déduit de l'équation V-6.

### 3. Influence de l'épaisseur

La technique de mesure en monospire est rapide et la préparation des échantillons simple. Des carrés de 9 mm de côté sont découpés dans des bandes crues ou pressées. Si les contraintes sur les dimensions latérales sont faibles, l'épaisseur de ces échantillons a cependant une forte influence sur leur spectre de perméabilité dynamique. En effet, à dimensions latérales égales, une augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation du champ démagnétisant dans le plan de l'échantillon.

Les facteurs démagnétisants de corps ellipsoïdaux et non ellipsoïdaux ont été étudiés depuis plus d'un siècle. Une partie du travail de Joseph et Schlömann [9] concerne les champs démagnétisants dans les prismes rectangulaires. Il est à noter que les champs démagnétisants au sein d'échantillons non ellipsoïdaux ne sont pas uniformes. Ils sont fonction des coordonnées spatiales au sein de l'échantillon. Ainsi, pour définir un facteur démagnétisant constant global qui ne dépende que de la géométrie, il est nécessaire d'effectuer un moyennage de ce champ. En considérant une particule ferromagnétique de la forme d'un prisme rectangulaire, on définit l'origine du système de coordonnées cartésiennes au centre du prisme. On suppose que le prisme s'étend sur le volume  $-a \leq x \leq a$ ,  $-b \leq y \leq b$  et  $-c \leq z \leq c$  (Figure V-5).

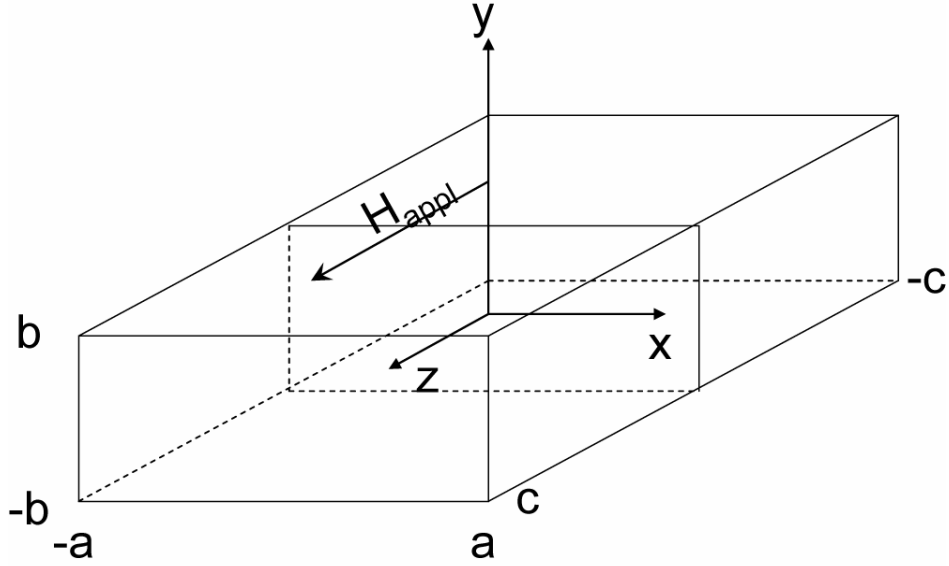


Figure V-5. Système de coordonnées utilisé pour le calcul du facteur démagnétisant d'un prisme rectangulaire. Son origine est au centre du prisme. Le champ  $H_{\text{appl}}$  est appliqué selon l'axe z.

Aharoni [8], en s'appuyant sur le même formalisme que Joseph et Schlömann, calcule par intégrales successives le champ démagnétisant et l'énergie magnétostatique de l'échantillon. Le facteur démagnétisant selon la direction z,  $N_z$ , est alors calculé par la définition de l'énergie magnétostatique propre par unité de volume égale à  $2\pi N_z M_s^2$ . Ces calculs conduisent à la formule suivante :

$$\begin{aligned} \pi N_z = & \frac{b^2 - c^2}{2bc} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + a} \right) + \frac{a^2 - c^2}{2ac} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - b}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + b} \right) + \frac{b}{2c} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{a^2 + b^2} - a} \right) + \frac{a}{2c} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + b}{\sqrt{a^2 + b^2} - b} \right) \\ & + \frac{c}{2a} \ln \left( \frac{\sqrt{b^2 + c^2} - b}{\sqrt{b^2 + c^2} + b} \right) + \frac{c}{2b} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + c^2} + a} \right) + 2 \arctan \left( \frac{ab}{c\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) + \frac{a^3 + b^3 - 2c^3}{3abc} \\ & + \frac{a^2 + b^2 - 2c^2}{3abc} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + \frac{c}{ab} (\sqrt{a^2 + c^2} + \sqrt{b^2 + c^2}) - \frac{(a^2 + b^2)^{3/2} + (b^2 + c^2)^{3/2} + (c^2 + a^2)^{3/2}}{3abc}. \end{aligned}$$

Équation V-8

On peut ainsi tracer l'évolution du paramètre  $N_z$  en fonction de l'épaisseur (b) dans le cas qui nous intéresse :  $a = c = 9 \text{ mm}$  (Figure V-6).

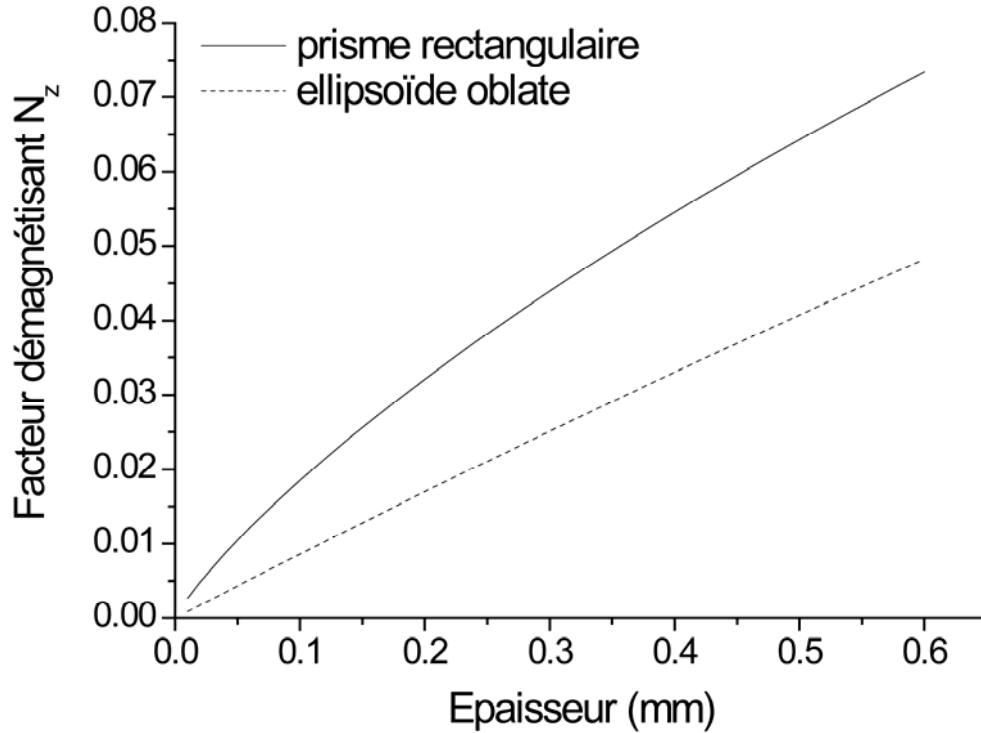


Figure V-6. Calcul du coefficient démagnétisant selon l'axe z d'un prisme à base carrée de côté  $a=c=9$  mm par modélisation du prisme rectangulaire ou par la simplification de l'ellipsoïde oblate

Un calcul d'approche plus simple qui consiste à modéliser le prisme rectangulaire par une ellipsoïde oblate ( $N_y = \frac{1+e^2}{e^3} [e - \arctan(e)]$ ,  $N_x = N_z = \frac{1}{2}(1 - N_y)$ ) (cf chapitre I) conduit à sous estimer le facteur démagnétisant dans le plan de l'échantillon.

En fait, le champ démagnétisant macroscopique varie selon :

$$H_d \propto N.M_s \quad (\text{Équation V-9})$$

avec  $M_s$  l'aimantation à saturation. Ainsi, non seulement le champ démagnétisant subi par l'échantillon dépend du facteur démagnétisant mais aussi de son aimantation à saturation et donc de son taux de charge. En supposant un mécanisme de résonance de spin, on obtient les dépendances suivantes de la susceptibilité  $\chi$  et de la fréquence de résonance  $f_r$  [105]:

$$2.\pi.f_r \propto \gamma.H_d \propto \gamma.N.M_s \quad (\text{Équation V-10})$$

$$1/\chi \propto H_d/M_s \propto N \quad (\text{Équation V-11})$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique. Les spectres de perméabilité vont donc évoluer avec l'épaisseur des échantillons. L'augmentation de l'épaisseur engendrant une augmentation du champ démagnétisant dans le plan de l'échantillon, on observera un décalage du spectre vers les hautes fréquences et une diminution des niveaux de perméabilité.

#### 4. Protocole expérimental

Afin de comparer les propriétés magnétiques dynamiques d'un échantillon à l'autre, il faut travailler à iso-épaisseur. Comme il est très difficile d'obtenir des épaisseurs identiques, il faut préparer des échantillons d'un même composite de plusieurs épaisseurs afin de modéliser les propriétés en fonction de l'épaisseur. Ainsi, pour chaque composite préparé, trois pressages différents ont été effectués : 1, 2 et 3 épaisseurs de bande. Les trois échantillons sont mesurés en monospire (Figure V-7). On observe effectivement un décalage progressif des spectres vers les hautes fréquences et une diminution des niveaux en raison de l'augmentation du champ démagnétisant.

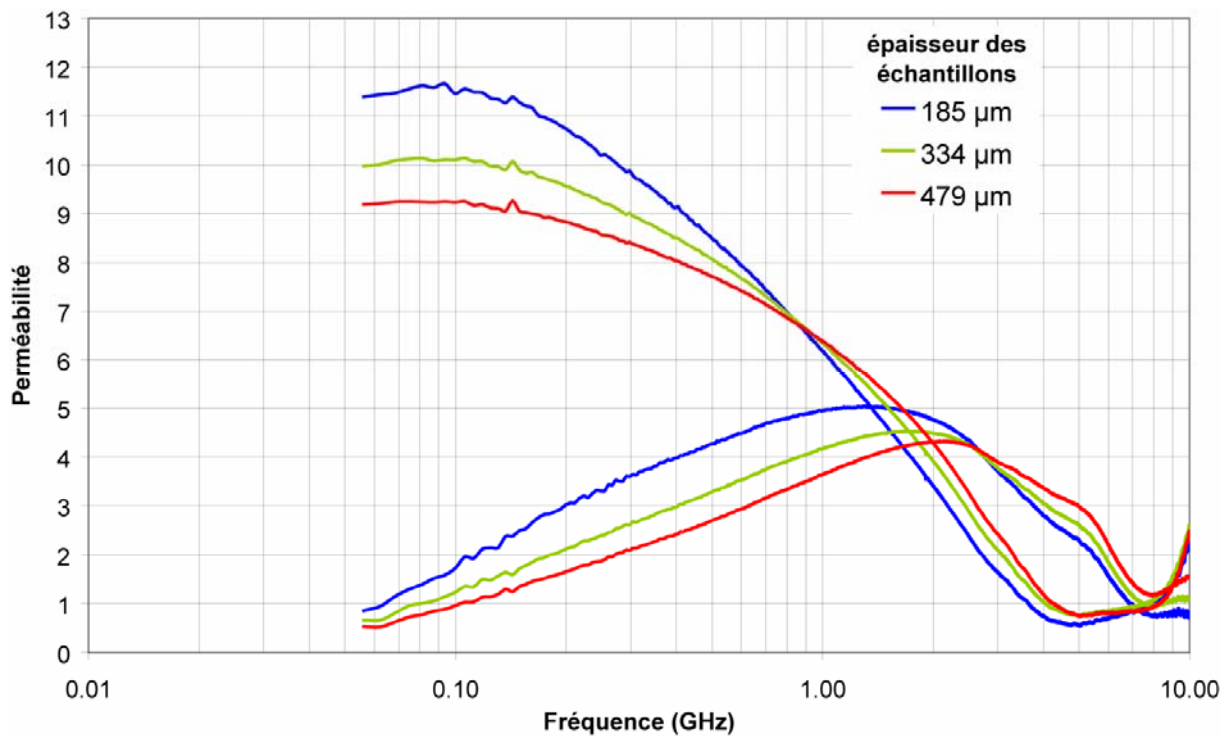


Figure V-7. Evolution des spectres de perméabilité réelle et imaginaire d'un échantillon chargé à 65% en plaquettes de 210 µm préparées à 1100°C et pressé à différentes épaisseurs

Les valeurs les plus caractéristiques des échantillons sont le maximum de perméabilité imaginaire ( $\mu''_{\max}$ ), la perméabilité réelle à 100 MHz ( $\mu'_{100 \text{ MHz}}$ ) et la fréquence de résonance ( $f_r$ ), fréquence qui correspond au maximum de  $\mu''$ . Elles dépendent toutes directement du facteur démagnétisant calculé par la formule de Aharoni (Eq. V-8) selon les équations V-10 et -11 (Figure V-8, Figure V-9).

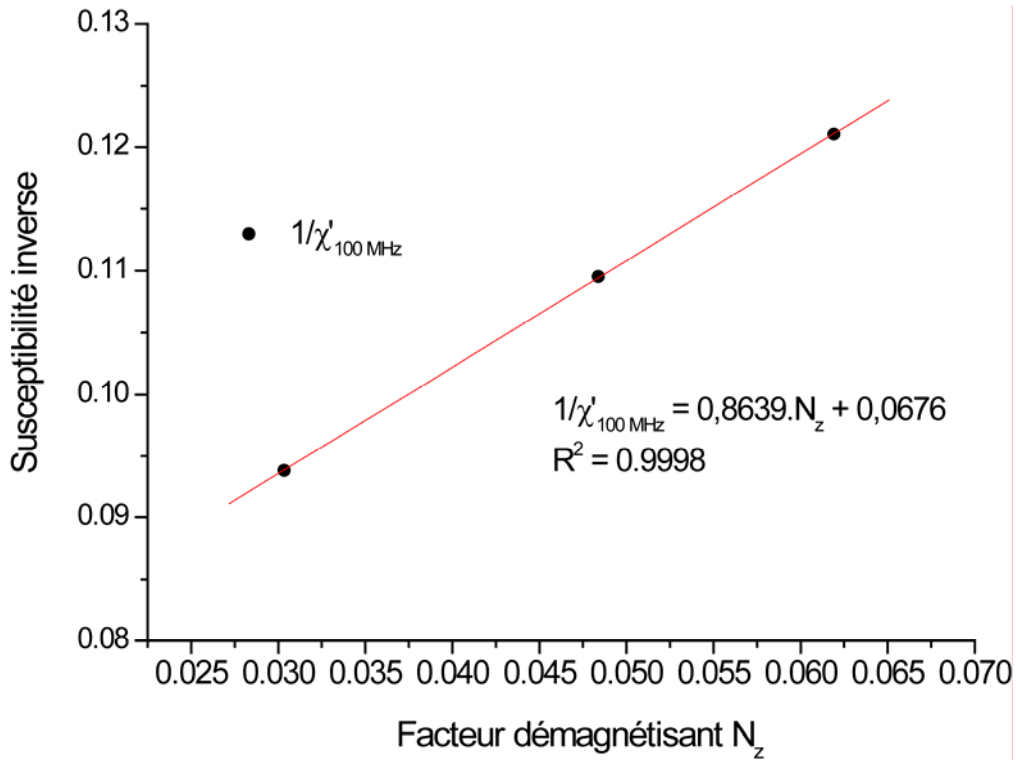


Figure V-8. Evolution de l'inverse de la susceptibilité réelle ( $1/\chi'$ ) d'un composite chargé à 65% en plaquettes de 210  $\mu\text{m}$  préparées à 1100°C et pressé à différentes épaisseurs en fonction de leur facteur démagnétisant

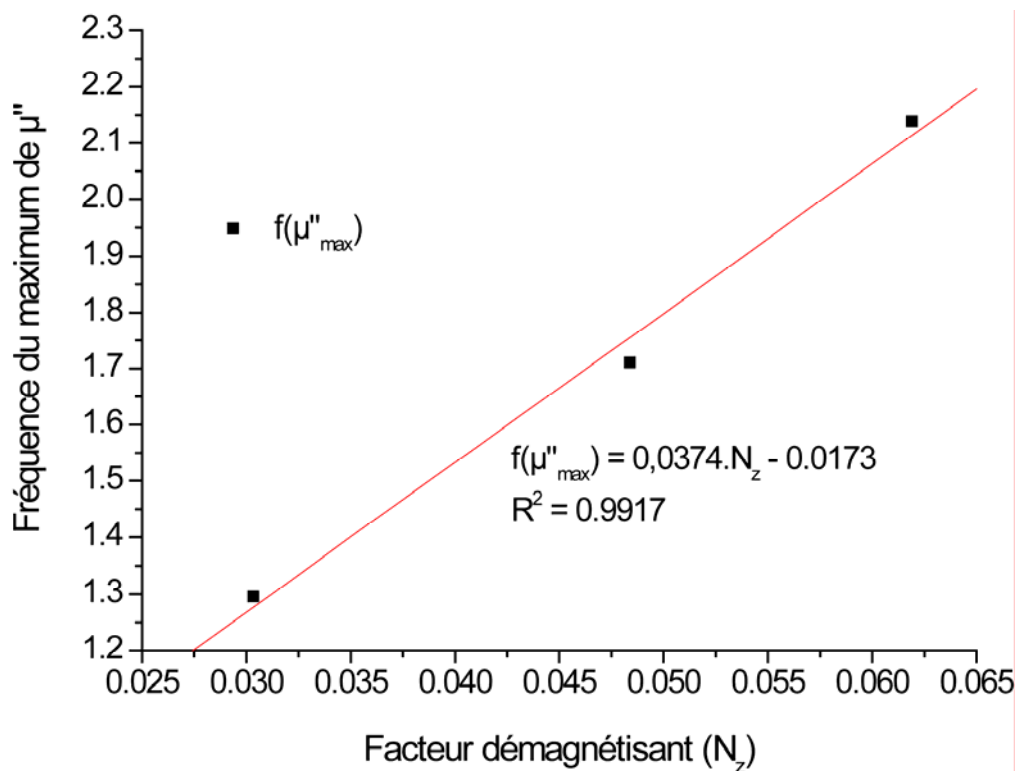


Figure V-9. Evolution de la fréquence du maximum de  $\mu''$  d'un composite chargé à 65% en plaquettes de 210  $\mu\text{m}$  préparées à 1100°C et pressé à différentes épaisseurs en fonction de leur facteur démagnétisant



Ainsi la fréquence de résonance passe de 1,29 GHz à 2,14 GHz lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente de 185  $\mu\text{m}$  ( $N_z=0,0303$ ) à 479  $\mu\text{m}$  ( $N_z=0,0619$ ). Dans le même temps, le maximum de la perméabilité imaginaire diminue de 5,0 à 4,3 et la perméabilité réelle à 100 MHz de 11,7 à 9,3. L'évolution de la fréquence de résonance et de l'inverse de la susceptibilité est linéaire en fonction de  $N_z$  et les coefficients de régression linéaire sont toujours proches de 0,99 quels que soient les composites mesurés.

Ainsi, pour comparer les différents composites entre eux, il faut se placer à iso-effet démagnétisant. C'est-à-dire que pour chaque composite, trois empilements différents ont été réalisés afin de déterminer leur comportement en fonction de l'épaisseur. Grâce aux régressions linéaires, il est alors possible d'extrapoler les valeurs de perméabilité et de fréquence de résonance pour une épaisseur donnée. Le choix s'est porté sur une épaisseur standard de 180  $\mu\text{m}$ , proche de celle d'une bande pressée. Tous les résultats qui vont suivre concernent donc des composites d'épaisseur 180  $\mu\text{m}$ .

### 5. Isotropie des échantillons

Afin de vérifier l'isotropie des composites, des mesures par rotation de 90° de l'échantillon dans la cellule de mesure ont été faites. Aucune différence significative n'a été mise en évidence. Les spectres obtenus dans les deux configurations de l'échantillon sont quasiment parfaitement superposables. Ce résultat correspond à celui obtenu par les mesures de texture qui démontrent l'absence d'orientation cristallographique dans le plan des échantillons. Il n'y a donc ni axe magnétique ni axe cristallographique privilégié dans le plan des échantillons.

### 6. Avantages du pressage à chaud

Des mesures de perméabilité réalisées sur les échantillons non pressés mettent en évidence plusieurs inconvénients de la technique de coulage en bande Butvar. Tout d'abord, la mesure de plusieurs échantillons issus d'une même bande de composite peut montrer des différences significatives en fonction de l'endroit du prélèvement. Les bords qui sèchent plus rapidement possèdent en général des perméabilités inférieures au centre de la bande qui met plus de temps à sécher. Cela démontre une certaine inhomogénéité du composite obtenu. Cependant, ce problème est gommé par l'étape du pressage qui rend les mesures quasiment indépendantes de l'endroit du prélèvement. De plus, cette étape permet d'accroître nettement les niveaux de perméabilité et d'abaisser la fréquence de résonance à iso effet démagnétisant malgré la fracture des plaquettes au sein des composites. Ce phénomène

met en évidence la porosité des échantillons non pressés qui est probablement plus élevée sur les bords qu'au centre. La vitesse d'évaporation y joue probablement un rôle important.

De plus, la difficile comparaison d'échantillons d'épaisseurs même légèrement différentes pousse à utiliser la technique de pressage à chaud sur les bandes de composite obtenues par la technique de coulage Butvar.

### C. Mesures en ligne coaxiale

La ligne coaxiale est aujourd'hui l'un des dispositifs de mesure les plus utilisés pour la caractérisation hyperfréquence. Le but est de remonter aux caractéristiques radioélectriques  $\epsilon$  et  $\mu$  d'un matériau en étudiant le comportement d'une onde électromagnétique qui traverse partiellement celui-ci. C'est une méthode réflexion-transmission qui a été utilisée. Elle est basée sur la mesure des coefficients de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  d'une onde incidente sur un échantillon, de quelques millimètres d'épaisseur, remplissant une section de la ligne coaxiale circulaire (Figure V-10).

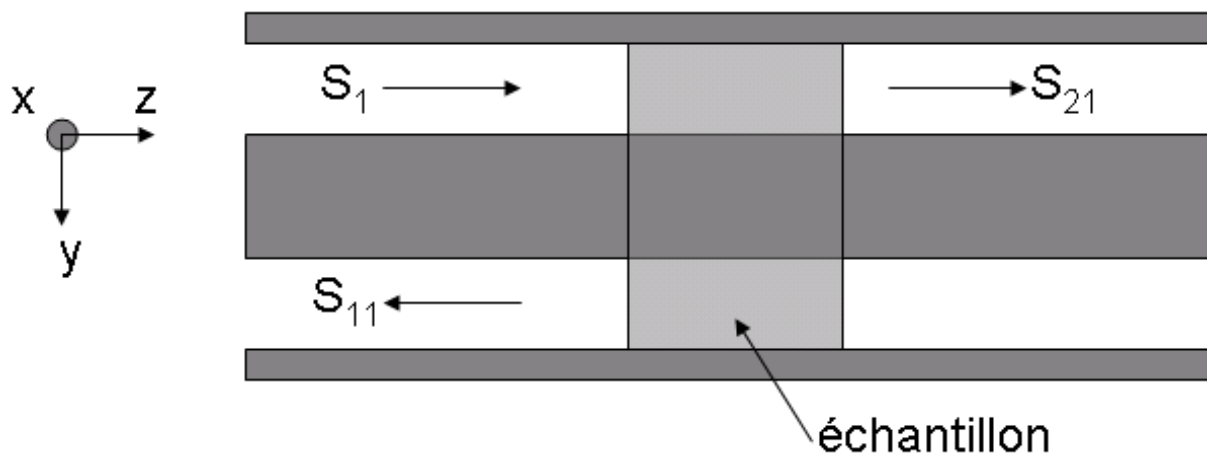


Figure V-10. Principe de la méthode de mesure standard en ligne coaxiale

Une source hyperfréquence émet une onde électromagnétique qui se propage dans la cellule de mesure. L'interaction de cette onde  $S_1$  avec l'échantillon à analyser induit l'apparition d'une onde réfléchie  $S_{11}$  et d'une onde transmise  $S_{21}$ .

La permittivité diélectrique et la perméabilité de l'échantillon peuvent alors être déterminées grâce aux équations de Nicholson et Weir. A partir des amplitudes de  $S_{11}$  et  $S_{21}$ , on calcule les coefficients  $\Gamma$  et  $T$  pour l'échantillon d'épaisseur  $e$ , à la fréquence  $f$  (Eq. V-12 et 13).

$$S_{11}(f) = \frac{(1-T^2)\Gamma}{1-T^2\Gamma^2} \quad (\text{Équation V-12}) \quad \text{et} \quad S_{21}(f) = \frac{(1-\Gamma^2)T}{1-T^2\Gamma^2} \quad (\text{Équation V-13})$$

On en déduit la perméabilité et la permittivité relatives du matériau étudié (Eq. V-14 et 15).

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} - 1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} + 1} \quad (\text{Équation V-14}) \quad \text{et} \quad T = \exp\left(-j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} e\right) \quad (\text{Équation V-15})$$

Les divers éléments constitutifs du système de mesure en ligne coaxiale de type APC7 sont un analyseur de réseau vectoriel HP8510C, qui correspond à l'émetteur et au récepteur, et une cellule de mesure. Cette dernière est une ligne à air coaxiale de diamètre interne 7 mm et d'âme centrale 3 mm (norme APC7). Les échantillons ont été préparés par empilement (pressage à chaud) et usinage afin de satisfaire à ces conditions géométriques. Seuls les composites préparés par la méthode de coulage classique ont pu être mesurés par cette technique. La forme torique des échantillons ainsi obtenus présente l'avantage d'être exempté de champs démagnétisants perturbant la mesure. On a alors accès aux propriétés dynamiques intrinsèques du matériau.

La fréquence de coupure d'une méthode de mesure en ligne coaxiale dépend des dimensions de la cellule de mesure. Dans le cas du standard APC7 elle est de 19,1 GHz. Les mesures ont été faites entre 100 MHz et 18 GHz.

L'étude des propriétés s'est concentrée sur deux granulométries de 100  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ . Comme pour les mesures en monospire, l'influence de la température de préparation des plaquettes, de la composition de la ferrite, du taux de charge et du champ lors du coulage a été étudiée.

## **D. Résultats, technique Butvar**

### **1. Composites chargés à 65% en volume**

Afin d'évaluer l'influence de la granulométrie des plaquettes de ferrite spinelle, de leur température de préparation, de la stoechiométrie en nickel et zinc ainsi que de l'application du champ pendant le coulage, une série d'échantillons chargés à 65% en volume a été préparée par la méthode « Butvar » de tape-casting. La taille des plaquettes varie de 120 à 300  $\mu\text{m}$  avant pressage à chaud et la température de préparation de 1000 à 1200°C.

#### **a) Influence de la température de préparation**

Les figures qui suivent (Figure V-11, Figure V-12, Figure V-13) représentent l'évolution des propriétés essentielles ( $\mu'_{100 \text{ MHz}}$ ,  $\mu''_{\text{max}}$  et  $f(\mu''_{\text{max}})$ ) des matériaux mesurées en APC7 et en monospire en fonction de la granulométrie initiale des plaquettes pour différentes températures de préparation. Trois températures ont été choisies pour la préparation de la charge des échantillons : 1000°C, 1100°C et 1200°C. Ces échantillons ont été coulés en l'absence de champ magnétique extérieur ( $H_{\text{app}} = 0 \text{ T}$ ) pour un ferrite de composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Sur les mesures en monospire, on observe un effet très positif de l'augmentation de la température de préparation des particules. En effet, quelle que soit la taille des plaquettes, l'augmentation de leur température de préparation entraîne un accroissement de la perméabilité réelle et imaginaire des composites. La perméabilité imaginaire maximale évolue ainsi de 3,7 à 5,3 pour un composite chargé avec des plaquettes de 210  $\mu\text{m}$  de diamètre grâce à une hausse de la température de préparation de 1000°C à 1200°C. La perméabilité réelle à 100 MHz passe, elle, de 9,1 à 12,2. On observe de plus une légère tendance à la diminution de la fréquence de résonance avec l'augmentation de la température de préparation. Celle-ci est surtout marquée pour les plaquettes les plus grandes. Pour les plaquettes de 300  $\mu\text{m}$ , la hausse de la température de préparation de 1000°C à 1200°C permet d'abaisser la fréquence du maximum de  $\mu''$  de 1,61 GHz à 1,47 GHz.

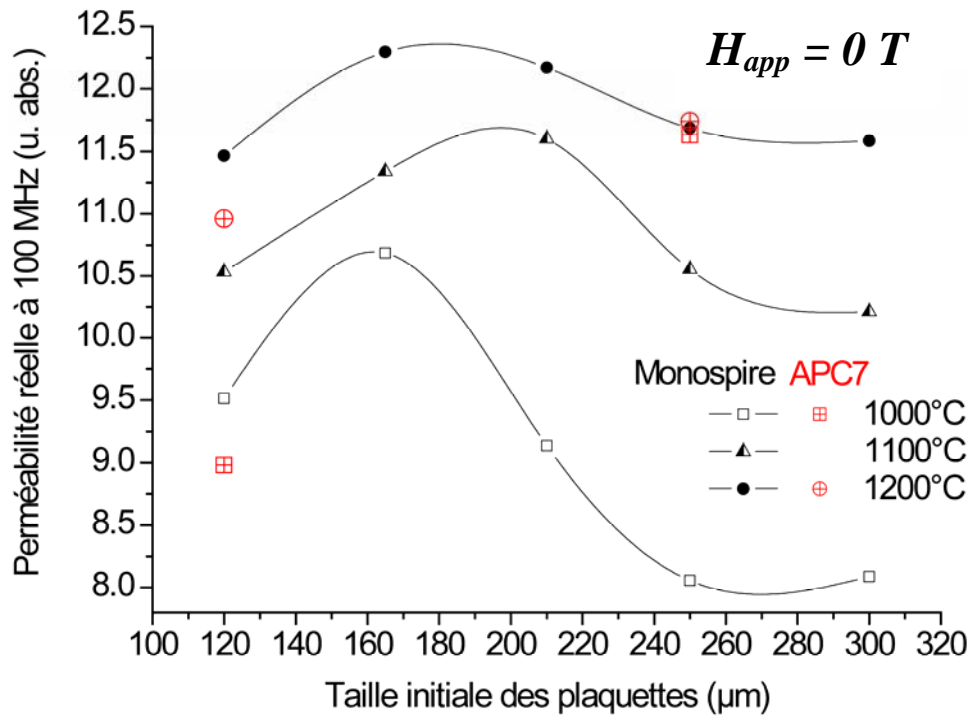


Figure V-11. Perméabilité réelle à 100 MHz mesurée en monospire et en APC7 de composites chargés à 65% en volume en fonction de la taille initiale des plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et de leur température de préparation

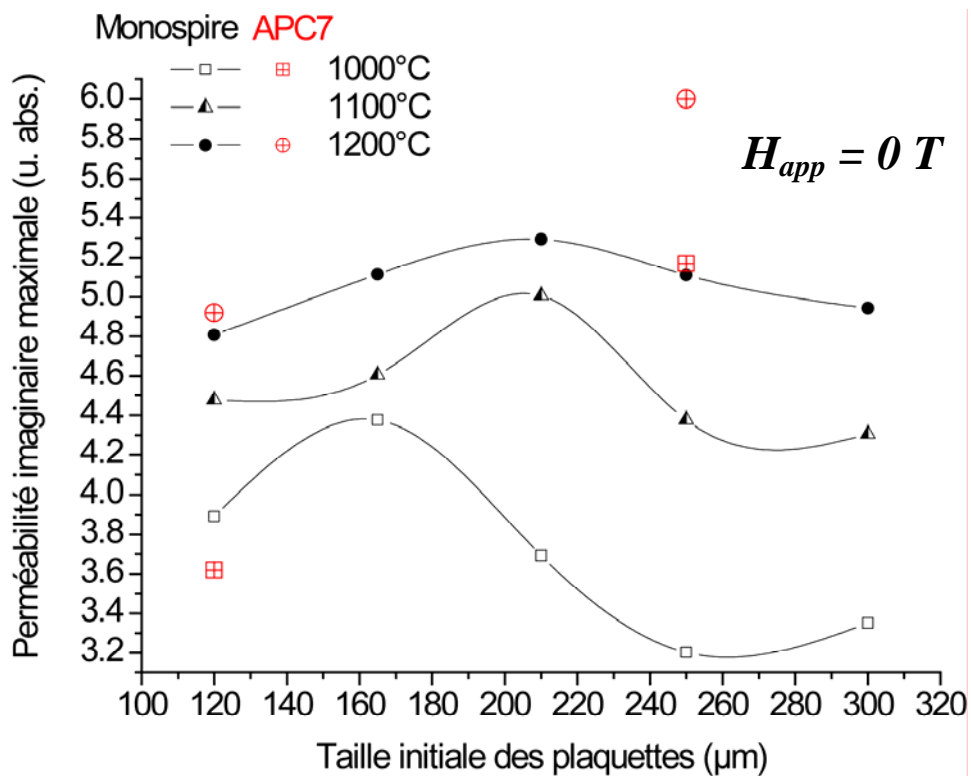


Figure V-12. Perméabilité imaginaire maximale mesurée en monospire et en APC7 de composites chargés à 65% en volume en fonction de la taille initiale des plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et de leur température de préparation

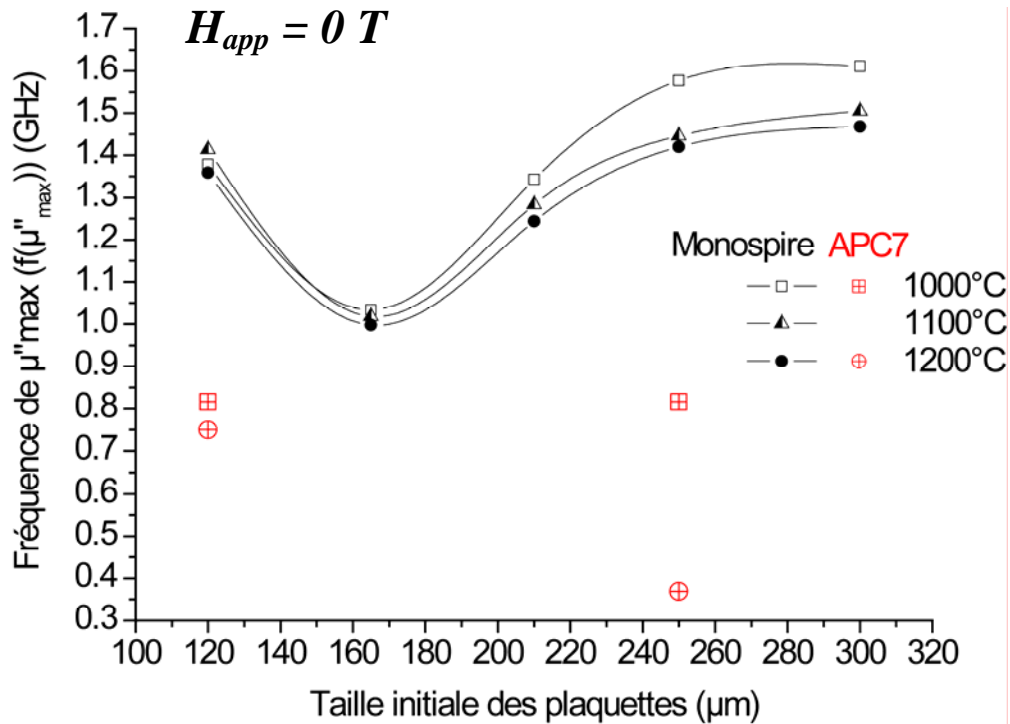


Figure V-13. Fréquence de résonance ( $f(\mu''_{\max})$ ) mesurée en monospire et en APC7 de composites chargés à 65% en volume en fonction de la taille initiale des plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et de leur température de préparation

En ce qui concerne les mesures en APC7, quelle que soit la granulométrie des plaquettes utilisées, l'augmentation de la température de préparation permet d'accroître les valeurs de perméabilité. Ainsi, pour une granulométrie de 100  $\mu\text{m}$ , la perméabilité réelle à 100 MHz passe de 9,0 à 11,0. De même pour le maximum de la perméabilité imaginaire qui s'accroît de 3,7 à 4,9. En ce qui concerne la fréquence de résonance, l'effet n'est visible que pour les plaquettes les plus grandes. La fréquence du maximum de perméabilité imaginaire passe ainsi de 820 MHz à 370 MHz pour le composite chargé en plaquettes de 250  $\mu\text{m}$  lorsque leur température de préparation augmente de 1000°C à 1200°C.

Comme on l'a démontré précédemment, la hausse de la température de préparation des plaquettes entraîne une augmentation de la taille des cristallites qui composent les plaquettes polycristallines. Ainsi, la baisse de la fréquence de résonance et l'augmentation des perméabilités réelle et imaginaire sont liées à l'accroissement de la taille des cristallites. Cette évolution est en accord avec le modèle de Globus [13] de déplacement de parois dépendant de la taille des grains présenté au chapitre 1.

**b) Influence de la texture**

Les échantillons préparés en l'absence de champ extérieur ont permis de déterminer la température optimale de préparation de la charge : 1200°C. Les fréquences de résonance sont en effet les plus faibles et les niveaux de perméabilité atteints sont les plus élevés. Afin d'évaluer l'effet du champ magnétique lors du coulage, des échantillons chargés à 65% en volume de plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  préparés à 1200°C de différentes tailles ont été coulés sous champ magnétique. L'évolution des propriétés a été observée dans ces conditions (Figure V-14, Figure V-15, Figure V-16).

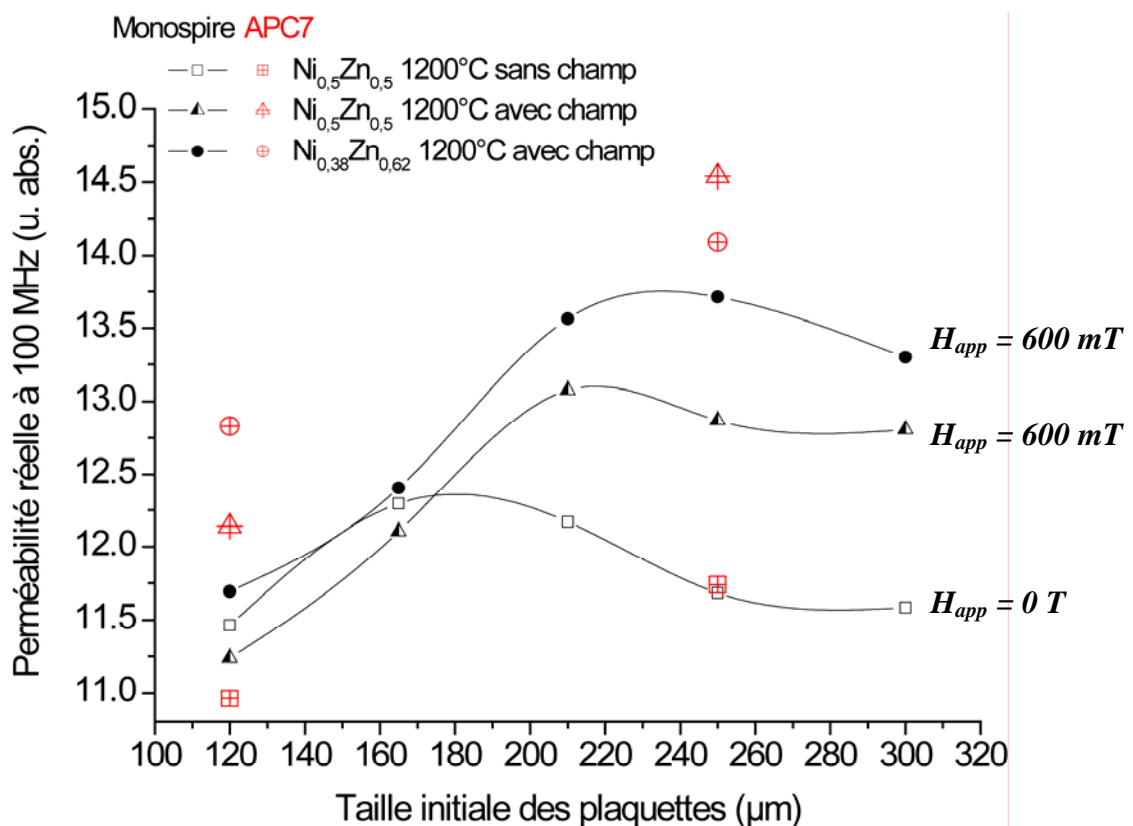


Figure V-14. Perméabilité réelle à 100 MHz mesurée en monospire et en APC7 de composites chargés à 65% en volume en fonction de la taille initiale des plaquettes préparées à 1200°C, de leur composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et de l'application ou non d'un champ magnétique pendant le coulage

On se rend compte que, pour toutes les granulométries considérées, l'application du champ magnétique lors du coulage modifie notablement les propriétés magnétiques dynamiques. Les fréquences de résonance sont abaissées et les valeurs de perméabilité accrues. Cet effet est d'autant plus fort que la taille des particules utilisées est élevée.

Sur les mesures en monospire, on observe ainsi pour les composites chargés en plaquettes de 300  $\mu\text{m}$  une augmentation de la perméabilité réelle à 100 MHz de 11,6 à 12,8. Il en est de même pour le maximum de perméabilité imaginaire qui passe de 4,9 à 5,8 grâce à l'application du champ lors du coulage. Pour ce qui est de la fréquence de résonance, encore une fois, l'effet du champ lors du coulage est le plus net pour les plaquettes les plus grandes. Pour une charge de 300  $\mu\text{m}$  l'application du champ permet quasiment de diviser par deux la fréquence de résonance en la diminuant de 1,5 à 0,8 GHz.

De même en APC7, l'application du champ magnétique lors du coulage des composites a une forte influence sur la perméabilité. En comparant des échantillons chargés en plaquettes de 250  $\mu\text{m}$  de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  préparées à 1200°C coulées avec ou sans champ, on s'aperçoit que l'application du champ permet d'augmenter le maximum de  $\mu''$  de 6,0 à 8,2. Sa fréquence quant à elle évolue peu autour de 400 MHz.

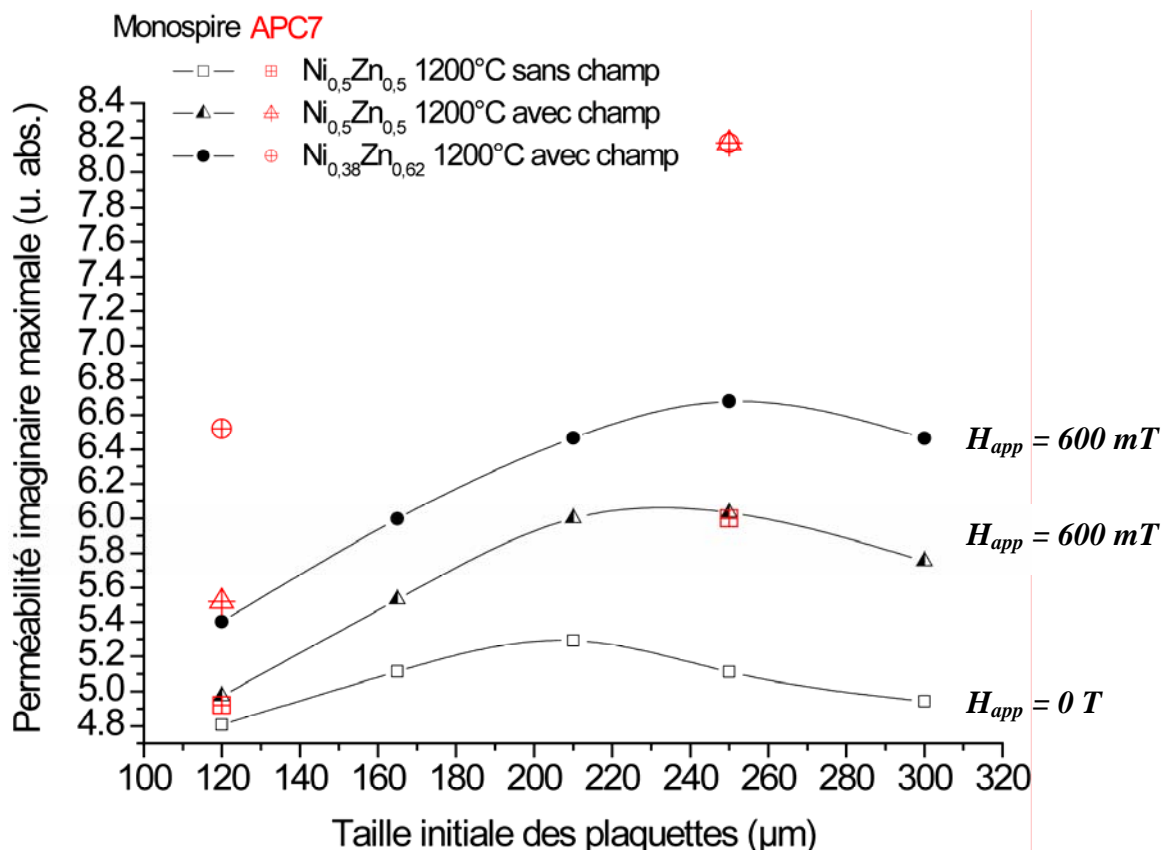


Figure V-15. Maximum de la perméabilité imaginaire mesurée en monospire et en APC7 de composites chargés à 65% en volume en fonction de la taille initiale des plaquettes préparées à 1200°C, de leur composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et de l'application ou non d'un champ magnétique pendant le coulage



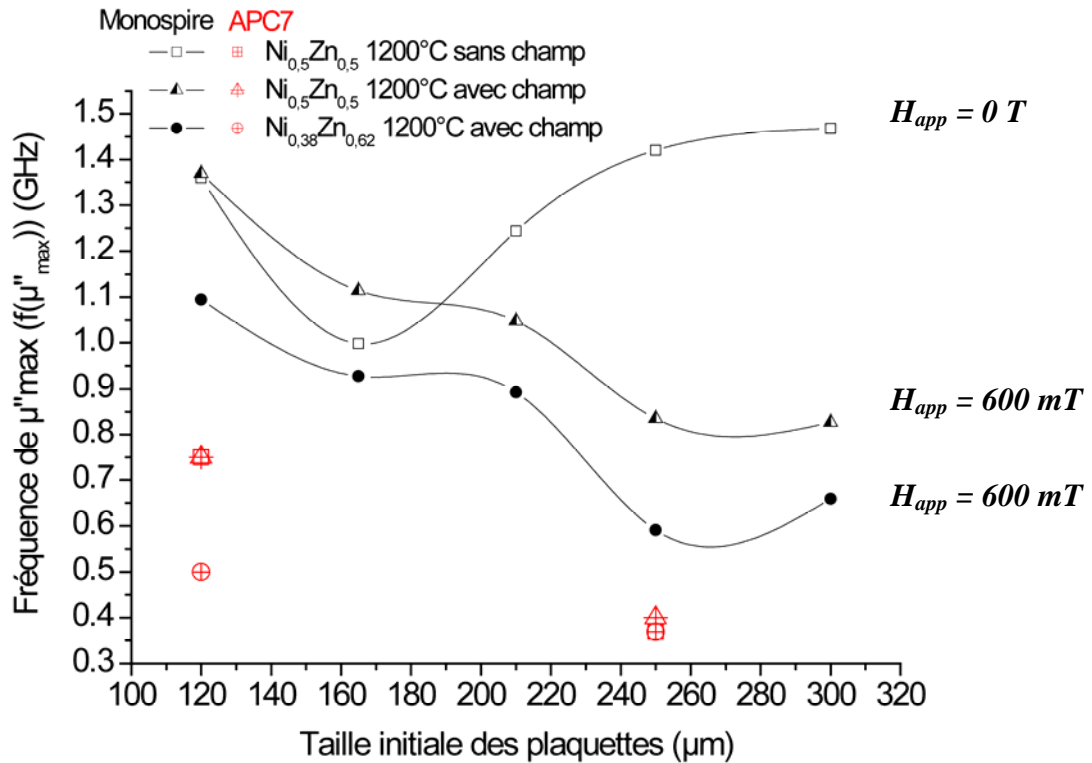


Figure V-16. Fréquence de résonance ( $f(\mu''_{\max})$ ) mesurée en monospire et en APC7 de composites chargés à 65% en volume en fonction de la taille initiale des plaquettes préparées à 1200°C, de leur composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et de l'application ou non d'un champ magnétique pendant le coulage

Comme les mesures de texture l'ont démontré, l'application du champ magnétique lors du coulage améliore l'orientation à plat des plaquettes au sein du composite. Cette amélioration de la texture s'accompagne d'une augmentation nette des valeurs de perméabilité et d'une baisse de la fréquence de résonance. La raison de cette amélioration tient probablement à ce que les plaquettes, plus à plat dans le plan de l'échantillon, présentent des dimensions plus grandes dans la direction du champ magnétique de l'onde incidente. Le mouvement des parois de domaines peut ainsi s'étendre sur de plus grandes dimensions. Ainsi, par amélioration de l'orientation des plaquettes, on augmente artificiellement la taille des inclusions vues par le champ magnétique.

### c) Influence de la composition du ferrite

A la vue des résultats exposés ci-dessus, les meilleurs résultats sont obtenus par coulage sous champ magnétique de composites chargés en plaquettes de ferrite préparées à 1200°C. Jusqu'à présent, nous n'avons discuté que le cas du ferrite spinelle de nickel-zinc de composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Des études systématiques sur échantillons massifs

démontrent que la composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  possède une plus grande perméabilité et une fréquence de résonance la plus faible [17]. Ainsi, une série d'échantillons chargés à 65% en volume avec des plaquettes préparées à 1200°C de composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a été coulée sous champ.

*Les mesures faites en monospire* confirment les tendances observées sur les échantillons massifs. Les valeurs de perméabilité sont accrues par rapport aux mêmes échantillons de composition 0,5-0,5 et leur fréquence de résonance abaissée d'environ 200 MHz. Le maximum de perméabilité imaginaire atteint ainsi des valeurs supérieures à 6,6 à une fréquence de résonance proche de 600 MHz pour une granulométrie de 250  $\mu\text{m}$ .

*Pour les mesures faites en APC7*, en ce qui concerne la plus faible granulométrie, la stoechiométrie  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  permet d'améliorer les niveaux de perméabilité et d'abaisser la fréquence de résonance. Ainsi le maximum de  $\mu''$  augmente de 5,5 à 6,5 et sa fréquence diminue de 820 MHz à 500 MHz. En revanche, la granulométrie la plus élevée ne permet pas d'observer de réelles différences entre les deux stoechiométries. Le maximum de  $\mu''$  est proche de 8,2 pour une fréquence de résonance de 400 MHz environ.

Globalement les mesures sont en accord avec des résultats déjà obtenus sur échantillons massifs à savoir que la composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  permet par rapport à la composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  d'atteindre des perméabilités plus élevées à plus basse fréquence.

### **d) Influence de la granulométrie**

Les tailles de plaquettes indiquées sur les figures ci-dessus correspondent aux tailles initiales. C'est-à-dire qu'elles correspondent aux tailles avant pressage (Chapitre 4 B 5-a).

*En analysant les mesures en monospire*, le comportement en fréquence de la perméabilité des composites en fonction de la granulométrie des plaquettes dépend fortement de leur texture. Il convient ainsi de considérer séparément les échantillons coulés avec et sans champ magnétique. En ce qui concerne les échantillons coulés en l'absence de champ, pour les charges préparées à 1100°C et 1200°C, les perméabilités réelles et imaginaires présentent un maximum pour des plaquettes de 210  $\mu\text{m}$  de diamètre. En revanche, celles préparées à 1000°C ont un maximum de perméabilité pour une taille de 165  $\mu\text{m}$ . Pour ce qui est de la fréquence de résonance, quelle que soit la température de préparation de la charge, elle est clairement minimale pour une granulométrie de 165  $\mu\text{m}$ . Elle diminue de 1,4 à 1,0 GHz quand

la granulométrie passe de 100 à 165  $\mu\text{m}$  puis remonte brutalement avec l'augmentation de la taille des plaquettes pour finir entre 1,4 et 1,6 GHz.

En ce qui concerne les échantillons coulés sous champ, les mesures en monospire montrent toujours un maximum des valeurs de perméabilité en fonction de la granulométrie, mais il est beaucoup moins marqué que pour les échantillons préparés en l'absence de champ magnétique. De plus, il a tendance à se décaler vers une granulométrie plus élevée (210-250  $\mu\text{m}$ ). En ce qui concerne la fréquence du maximum de perméabilité imaginaire, la décroissance est continue avec l'augmentation de la granulométrie. La fréquence de résonance diminue ainsi de 1,4 GHz à 0,8 GHz quand la taille initiale des plaquettes augmente de 100  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ .

**Les mesures en APC7** donnent un résultat plus tranché. Si on s'intéresse à l'évolution des propriétés en fonction de la granulométrie, on observe, quelles que soient les conditions de préparation, un avantage pour la granulométrie la plus élevée. En effet, avec ou sans champ appliqué, quelle que soit la composition de la ferrite ou sa température de préparation, les valeurs de perméabilité obtenues pour les échantillons chargés avec les plaquettes de 250  $\mu\text{m}$  sont supérieures à celles obtenues avec la granulométrie de 100  $\mu\text{m}$ . De même, la fréquence du maximum de perméabilité imaginaire est toujours plus basse pour la granulométrie la plus élevée.

### 2. Influence du taux de charge

Jusqu'ici, tous les résultats présentés concernent des échantillons chargés à 65% en volume. Afin d'évaluer l'influence de l'évolution du taux de charge sur les propriétés magnétiques des composites, des échantillons chargés en plaquettes  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de 100  $\mu\text{m}$  préparés à 1200°C ont été coulés avec des taux de charge variant de 20 à 65%.

#### a) Mesures en monospire

Les spectres de perméabilité obtenus par mesure en monospire d'échantillons pressés d'épaisseurs proches de 180  $\mu\text{m}$  montrent une nette décroissance des niveaux de perméabilité avec la baisse de taux de charge (Figure V-17). Une représentation de  $\mu''_{\text{max}}$  et de  $\mu'_{100\text{ MHz}}$  montre que cette évolution est linéaire (Figure V-18). La fréquence du maximum de perméabilité imaginaire évolue peu pour des taux de charge compris entre 65 et 30% et reste proche de 1,3-1,4 GHz. Pour le taux de charge le plus faible, elle augmente jusque 1,7 GHz.

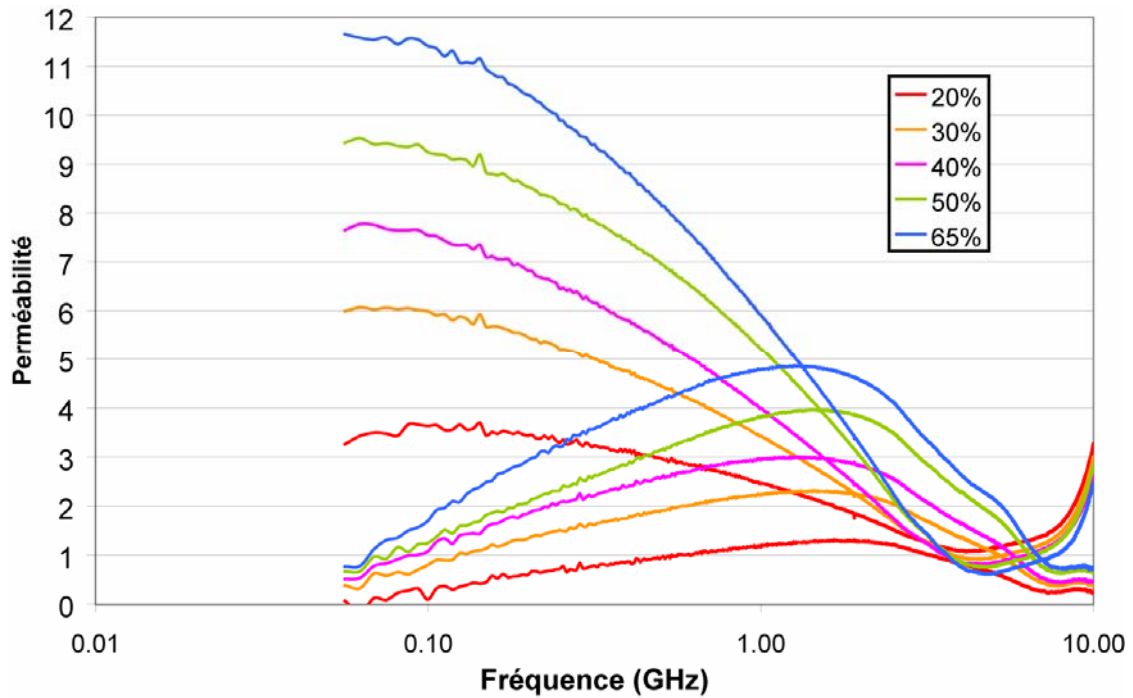


Figure V-17. Evolution des spectres de perméabilité réelle et imaginaire d'échantillons chargés à 20, 30, 40, 50 et 65% en volume en plaquettes de 100 µm préparées à 1200°C mesurées en monospire

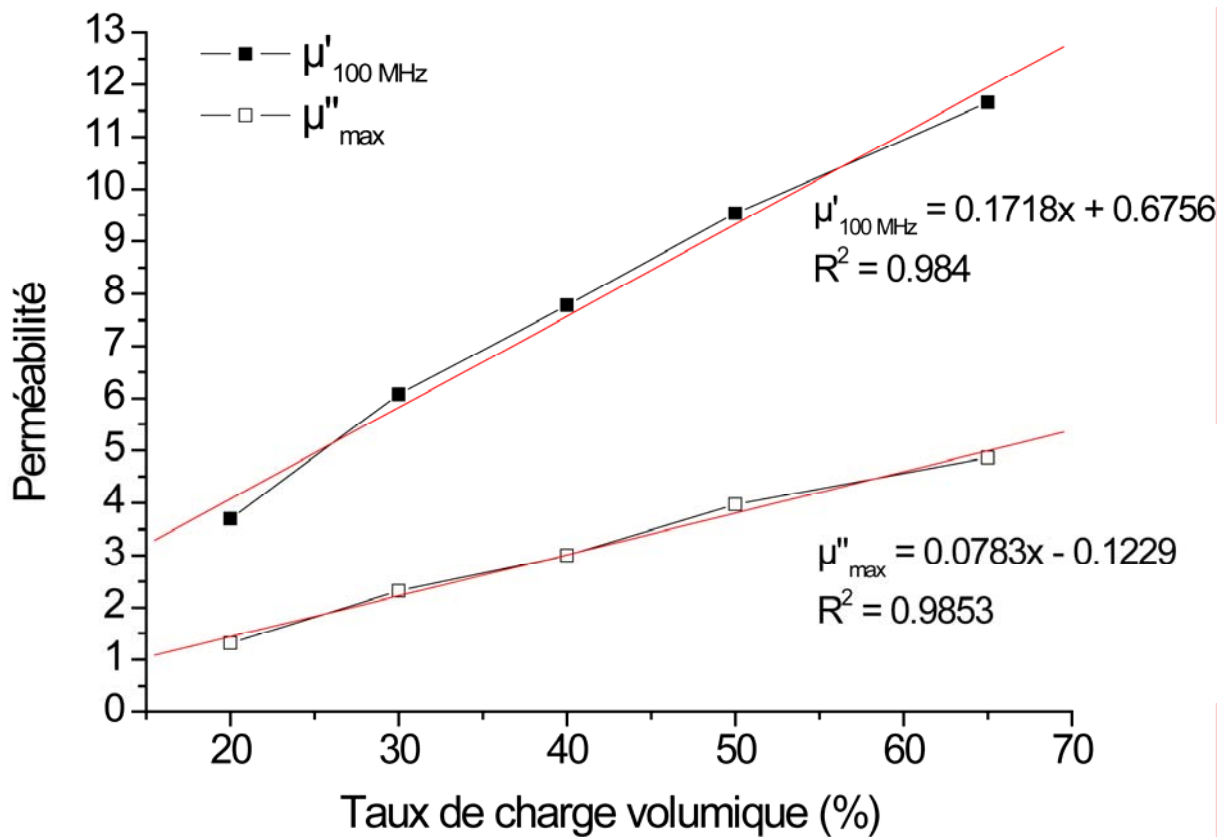


Figure V-18. Evolution avec le taux de charge volumique de la perméabilité réelle à 100 MHz et du maximum de perméabilité imaginaire pour des échantillons chargés en plaquettes de 100 µm préparés à 1200°C

On peut interpréter l'évolution des perméabilités réelle et imaginaire en fonction du taux de charge des composites par le modèle de Maxwell-Garnett appliqué à des inclusions en forme de plaquettes (Eq. I-43).

$$\mu_e = \varphi_i \mu_i + (1 - \varphi_i) \mu_m$$

On remonte ainsi à partir de la perméabilité effective  $\mu_e$  mesurée en fonction du taux de charge  $\varphi_i$  à la perméabilité des inclusions  $\mu_i$ . On obtient ainsi  $\mu''_{\max}=7,7$  et  $\mu'_{100\text{ MHz}}=17,9$ . De même, on trouve pour  $\varphi_i=0$  les valeurs correspondant à la matrice. Comme on s'y attend,  $\mu'$  est proche de 1 et  $\mu''$  proche de zéro.

### b) Mesures en ligne coaxiale

Les spectres de perméabilité obtenus par mesure en ligne coaxiale APC7 montrent également une nette décroissance des niveaux de perméabilité avec la baisse du taux de charge (Figure V-19). Une représentation de  $\mu''_{\max}$  et de  $\mu'_{100\text{ MHz}}$  montre que cette évolution est linéaire (Figure V-20). Par rapport aux mêmes mesures faites en monospire, les vitesses de décroissance sont les mêmes mais les valeurs de perméabilité réelle relevés par la technique coaxiale sont légèrement plus faibles. Cela s'explique aisément par le fait que la fréquence du maximum de perméabilité imaginaire est plus faible. A 100 MHz, la perméabilité réelle n'a pas encore atteint sa valeur plateau. La fréquence du maximum de perméabilité imaginaire évolue peu pour des taux de charge compris entre 65 et 30% et reste proche de 820 MHz contre 1,4 GHz mesuré par la technique monospire. Pour le taux de charge le plus faible, elle augmente jusque 1,5 GHz.

De la même façon qu'avec les résultats obtenus en monospire, on peut appliquer la loi de Maxwell-Garnett pour extraire les perméabilités des inclusions. Les valeurs obtenues sont très proches de celles trouvées en monospire. La régression linéaire permet d'obtenir les valeurs correspondant aux inclusions de  $\mu'_{100\text{ MHz}}=17,6$  et  $\mu''_{\max}=8,3$ . Dans le cas d'un taux de charge nul, les valeurs de perméabilité calculées ( $\mu'_{100\text{ MHz}} = -0,86$  et  $\mu''_{\max} = -1,02$ ) sont assez éloignées des valeurs théoriques attendues pour la matrice ( $\mu'_{100\text{ MHz}} = 1$  et  $\mu''_{\max} = 0$ ) contrairement à celles obtenues par la technique monospire.

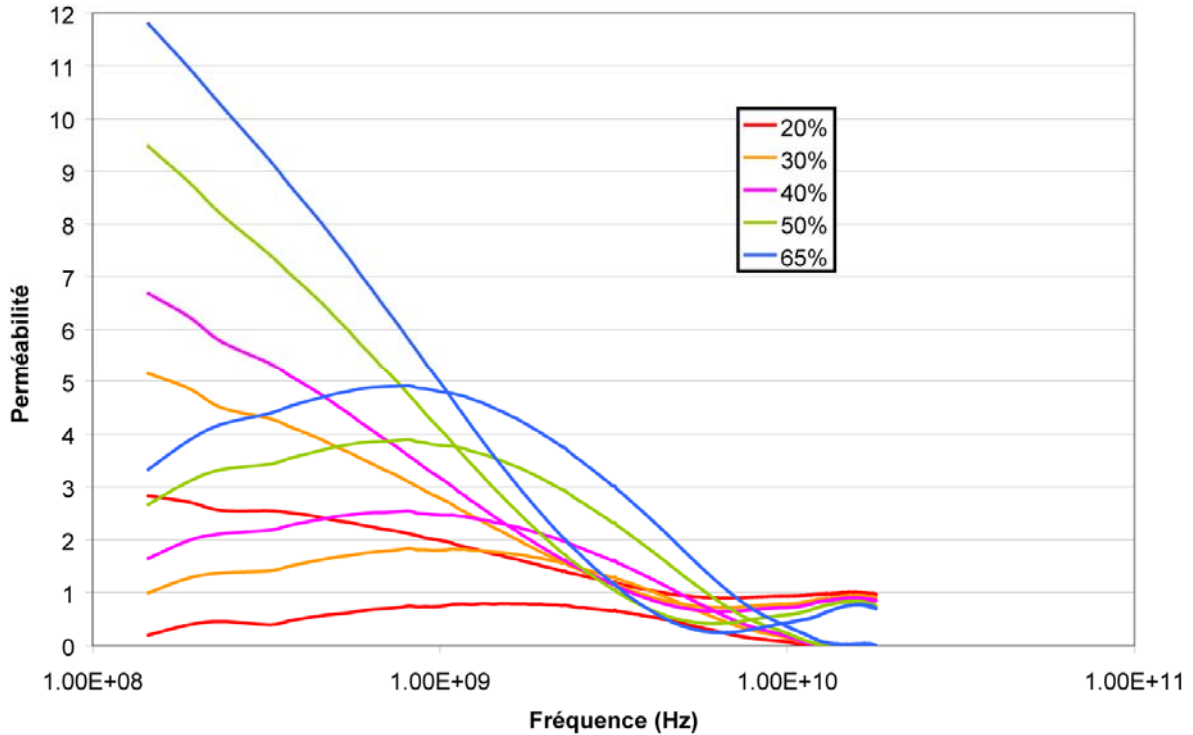


Figure V-19. Evolution des spectres de perméabilité réelle et imaginaire d'échantillons chargés à 20, 30, 40, 50 et 65% en volume en plaquettes de 100 µm préparées à 1200°C

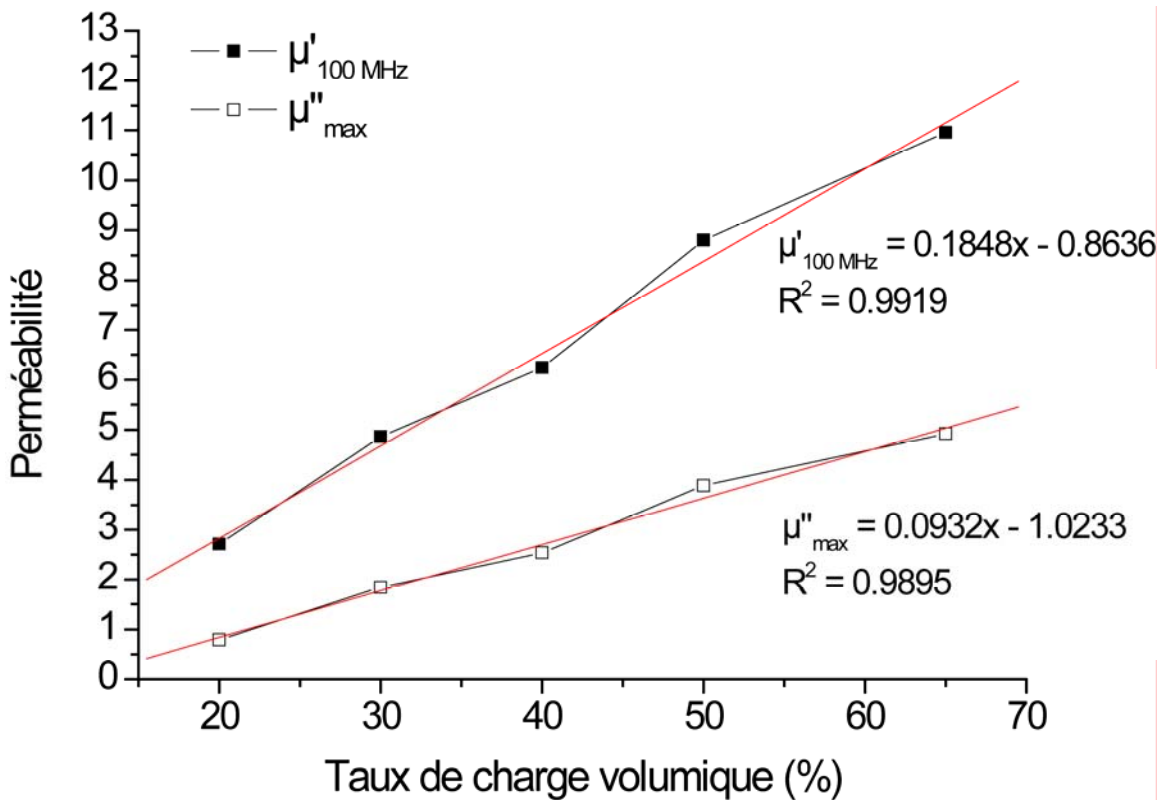


Figure V-20. Evolution avec le taux de charge volumique de la perméabilité réelle à 100 MHz et du maximum de perméabilité imaginaire pour des échantillons chargés en plaquettes de 100 µm préparées à 1200°C

Les mesures en ligne coaxiale présentent l'intérêt de pouvoir accéder aux valeurs non seulement de perméabilité mais aussi de permittivité dynamique. Cette dernière propriété a donc été mesurée sur les échantillons à taux de charge variable. On s'aperçoit sur la superposition des spectres (Figure V-21) que les permittivités réelle et imaginaire décroissent très progressivement avec l'augmentation de la fréquence. Avec la diminution du taux de charge, on observe une diminution linéaire des permittivités (Figure V-22). En appliquant le modèle de Maxwell-Garnett, on obtient la valeur de permittivité réelle pour le polymère pur, égale à  $\epsilon' = 2,6$ . Elle est très proche de la valeur donnée par le fabricant Monsanto :  $\epsilon' = 2,8$ . Les valeurs de permittivité imaginaire sont très faibles, de l'ordre de  $10^{-1}$  et indiquent probablement l'absence de fer de degré d'oxydation 2 dans la ferrite. En effet, la présence de  $Fe^{2+}$  entraînerait une hausse de la conductivité et donc de  $\epsilon''$ . En effet, on peut admettre  $\epsilon = \epsilon' - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$  [5] avec  $\sigma$  la conductivité et  $\omega$  la pulsation. Une valeur de  $\epsilon''$  faible implique donc une faible conductivité et une faible concentration en Fe(II).

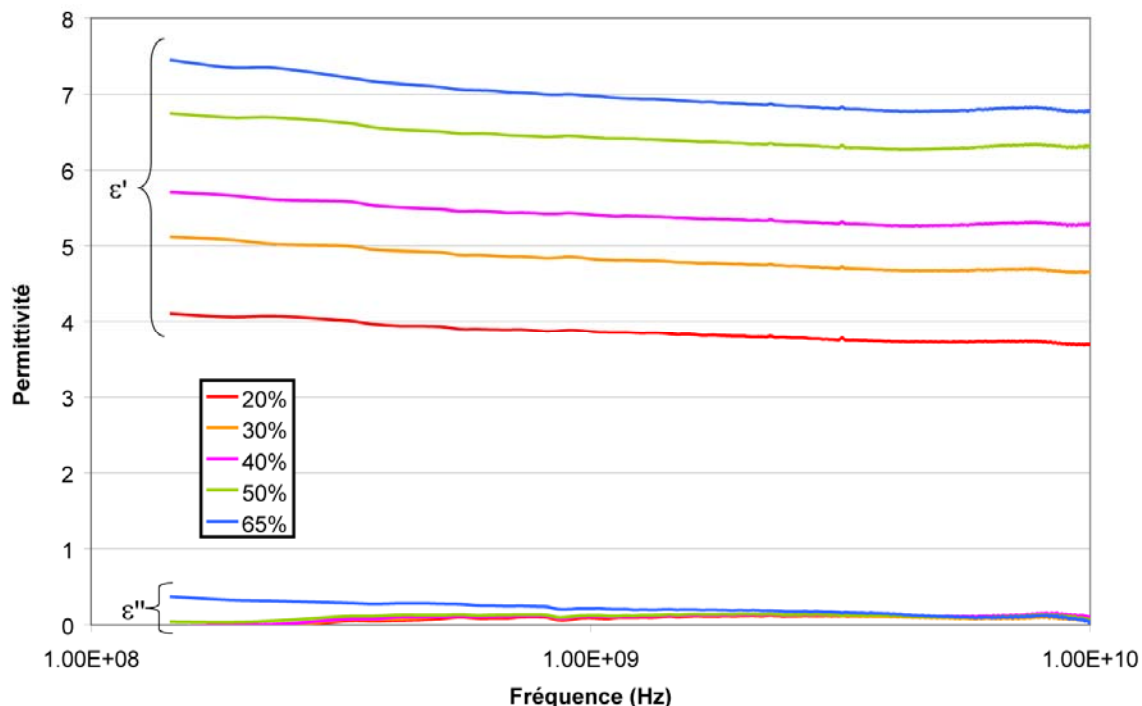


Figure V-21. Evolution des spectres de permittivités réelle et imaginaire d'échantillons chargés à 20, 30, 40, 50 et 65% en volume en plaquettes de 100 µm préparées à 1200°C

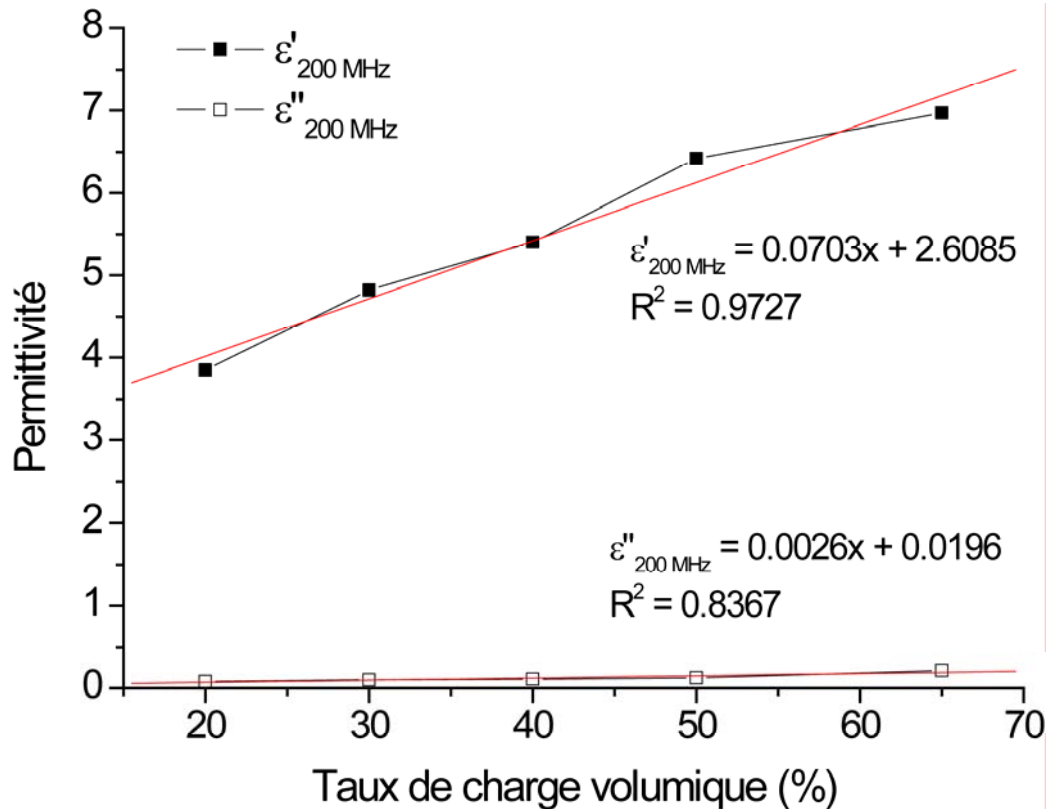


Figure V-22. Evolution avec le taux de charge volumique de la permittivité réelle et imaginaire à 200 MHz pour des échantillons chargés en plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  préparés à 1200°C

Ces mesures permettent également de remonter à la valeur de permittivité réelle de la ferrite. On trouve ainsi une valeur de  $\epsilon'$  égale à 9,6. Les valeurs habituellement obtenues sont de 11 à 12 [17].

### E. Résultats, polymérisation in-situ (PBMA)

Les échantillons composites obtenus par la technique de polymérisation in-situ ont également été mesurés en monospire. L'épaisseur de ces échantillons n'est pas ajustable par pressage puisqu'on veut préserver la taille des plaquettes. Le taux de charge est lui aussi fixé en raison de la composition de la barbotine à 40%. Les résultats obtenus pour les plaquettes les plus petites (100  $\mu\text{m}$ ) sont légèrement en retrait en ce qui concerne la fréquence de résonance par rapport à la technique « Butvar » suivie du pressage à chaud. En revanche, à épaisseur égale, les échantillons préparés par polymérisation in-situ ont des niveaux de perméabilité supérieurs à ceux mesurés sur des composites obtenus par la technique classique et non pressés (Tableau V-1). En effet, on obtient des niveaux de perméabilité similaires pour un échantillon préparé par polymérisation in-situ (PBMA) à ceux obtenus par coulage



classique et pressage à chaud :  $\mu''_{max} \approx 2,7$  et  $\mu'_{100MHz} \approx 6,1$ . La fréquence de résonance est cependant inférieure de 600 MHz dans le cas de la technique classique, 1,63 GHz contre 2,10 GHz. Par contre, en l'absence de pressage à chaud, les propriétés sont nettement moins bonnes et la fréquence de résonance devient supérieure à celle de l'échantillon PBMA.

**Tableau V-1. Tableau comparatif reprenant les perméabilités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance d'échantillons de 460  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chargés à 40% en plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C selon la technique de mise en forme utilisée**

	$\mu''_{max}$	$\mu'_{100MHz}$	$f(\mu''_{max})$ (GHz)
<b><i>PBMA</i></b>	<b>2,78</b>	<b>6,20</b>	<b>2,10</b>
<b><i>Butvar non-pressé</i></b>	<b>2,03</b>	<b>4,32</b>	<b>2,24</b>
<b><i>Butvar pressé</i></b>	<b>2,62</b>	<b>6,08</b>	<b>1,63</b>

Mais c'est sur les échantillons chargés avec les plaquettes les plus grandes que cette technique montre tout son avantage. Ainsi, un composite chargé à 40% vol. de plaquettes de 300  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C obtenu par polymérisation in-situ possède un spectre de perméabilité dynamique comparable au même composite chargé à 65% vol. préparé par la méthode classique et pressé à chaud (Figure V-23). On obtient un maximum de perméabilité imaginaire proche de 4,0 pour une fréquence de 1,2 GHz. Pour un échantillon identique préparé par la technique classique et pressé à chaud, les valeurs de perméabilité sont similaires mais le maximum de  $\mu''$  se situe à plus haute fréquence :  $\mu''_{max} \approx 4,1$  et  $f(\mu''_{max}) \approx 2,3$  GHz. On obtient donc à masse inférieure des propriétés magnétiques dynamiques de niveau similaire mais à plus basse fréquence.

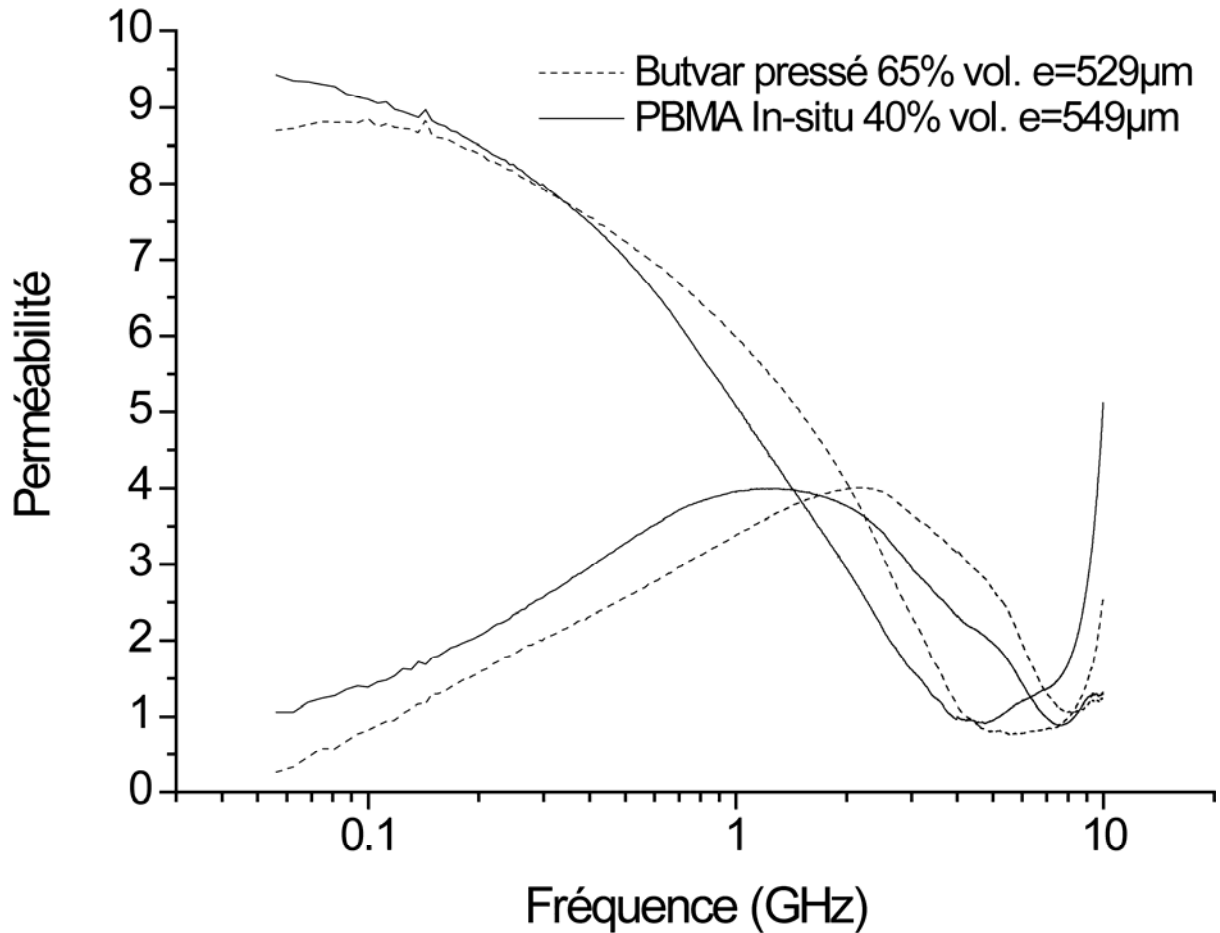


Figure V-23. Spectres de perméabilité obtenus par mesure en monospire d'échantillons composites chargés en plaquettes de  $300 \mu\text{m}$  de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  préparées à  $1200^\circ\text{C}$ . Comparaison entre un coulage Butvar d'un composite chargé à 65% vol. suivi d'un pressage avec la technique de polymérisation PBMA in-situ d'un échantillon chargé à 40% vol.

## F. Echantillons frittés

### 1. Mesures en monospire

Des échantillons frittés de géométrie adaptée à la mesure en monospire ont été réalisés selon le protocole décrit au chapitre 4. Des bandes chargées à 60% en plaquettes de ferrite et à 40% en plaquettes broyées ont été pressées à plusieurs épaisseurs, découpées sous forme de carrés de  $9 \times 9 \text{ mm}^2$  puis déliantées et frittées à  $1200^\circ\text{C}$ . Les échantillons obtenus sont très fragiles et la mesure de leur épaisseur est très délicate. Les spectres de perméabilité montrent un net décalage de la résonance vers les basses fréquences par rapport aux composites (Figure V-24). Un échantillon d'épaisseur  $e=180 \mu\text{m}$  aurait ainsi par extrapolation une fréquence de résonance de 350 MHz. La borne inférieure de la plage de fréquence observée n'étant pas assez basse, on n'observe pas de plateau pour la perméabilité réelle à

basse fréquence. Elle continue probablement d'augmenter en deçà de 60 MHz. Malgré la faible densité des échantillons frittés, les niveaux de perméabilité atteints sont assez élevés :  $\mu'_{100 \text{ MHz}} = 18,0$  et  $\mu''_{\text{max}} = 8,1$ . Ces valeurs sont très proches des valeurs calculées pour les inclusions par application du modèle de Maxwell-Garnett (17,7 et 7,9 respectivement) sur les mesures issues de l'évolution du taux de charge. Ce résultat peut également être comparé avec une mesure en monospire réalisée sur des échantillons frittés de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  réalisés à partir de poudre frittée à 1220°C pendant 15h [105]. Pour un échantillon de 9 x 9 mm<sup>2</sup> de côtés et d'épaisseur  $e = 287 \mu\text{m}$ , les valeurs obtenues sont les suivantes :  $\mu'_{100 \text{ MHz}} = 23$ ,  $\mu''_{\text{max}} = 12,5$  et  $f(\mu''_{\text{max}}) = 850 \text{ MHz}$ . Les valeurs de perméabilité sont nettement supérieures à celles obtenues sur nos échantillons frittés à partir de plaquettes ( $e = 280 \mu\text{m}$  :  $\mu'_{100 \text{ MHz}} = 15,5$  et  $\mu''_{\text{max}} = 6,4$ ). Evidemment, leur faible densité est à l'origine de cette différence. Cependant, la fréquence de résonance de notre échantillon de 280  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (700 MHz) est plus faible que celle de l'échantillon dense. Là encore, la plus faible densité de nos échantillons peut en être la cause puisque le champ démagnétisant associé sera lui aussi plus faible à cause du déficit de matière magnétique.

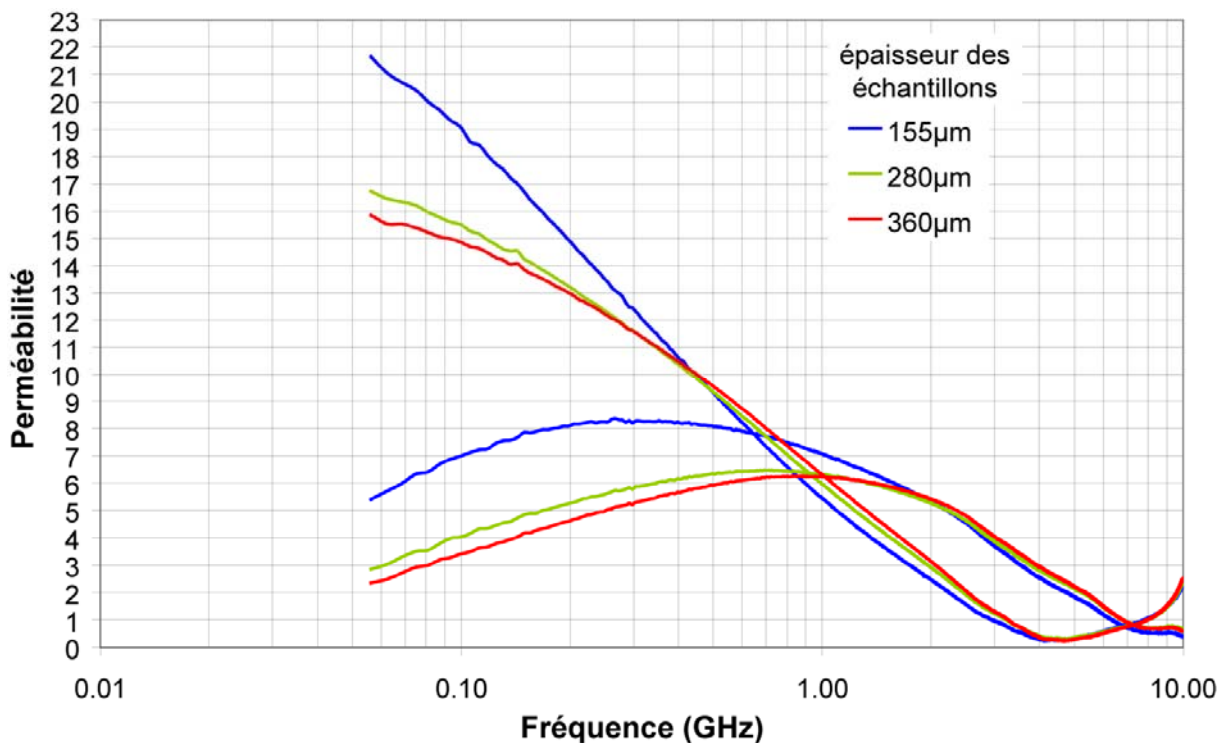


Figure V-24. Evolution des spectres de perméabilité réelle et imaginaire d'échantillons frittés à 1200°C mesurés en monospire selon leur épaisseur

## 2. Mesures en ligne coaxiale

Un échantillon fritté a été usiné au format APC7 et les spectres obtenus sont représentés ci-dessous (Figure V-25). Le domaine de fréquence observé ne permet pas de déterminer le maximum de perméabilité imaginaire. Il se situe à une fréquence légèrement inférieure à 100 MHz avec une valeur de  $\mu''$  proche de 14 mais n'est pas clairement identifiable sur le spectre de perméabilité dynamique. De même la perméabilité réelle n'atteint pas de plateau et augmente probablement encore sous les 100 MHz où elle atteint une valeur de 19. En comparaison, les valeurs atteintes par Smit et Wijn [17] sur des frittés de même composition sont très supérieures :  $\mu'_{100\text{ MHz}} > 200$ ,  $\mu''_{\text{max}} > 100$  et  $f(\mu''_{\text{max}}) = 15\text{ MHz}$ . Evidemment la faible densité de nos échantillons est responsable de cet écart.

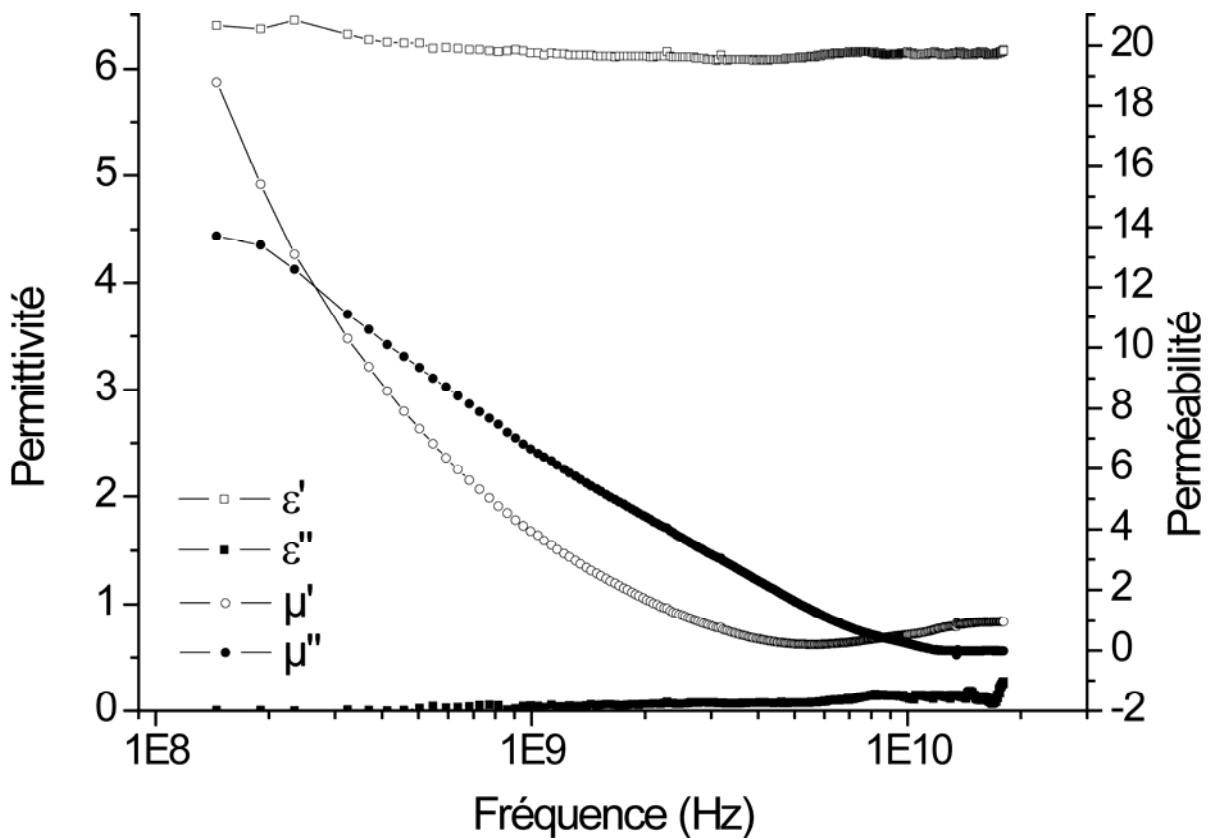


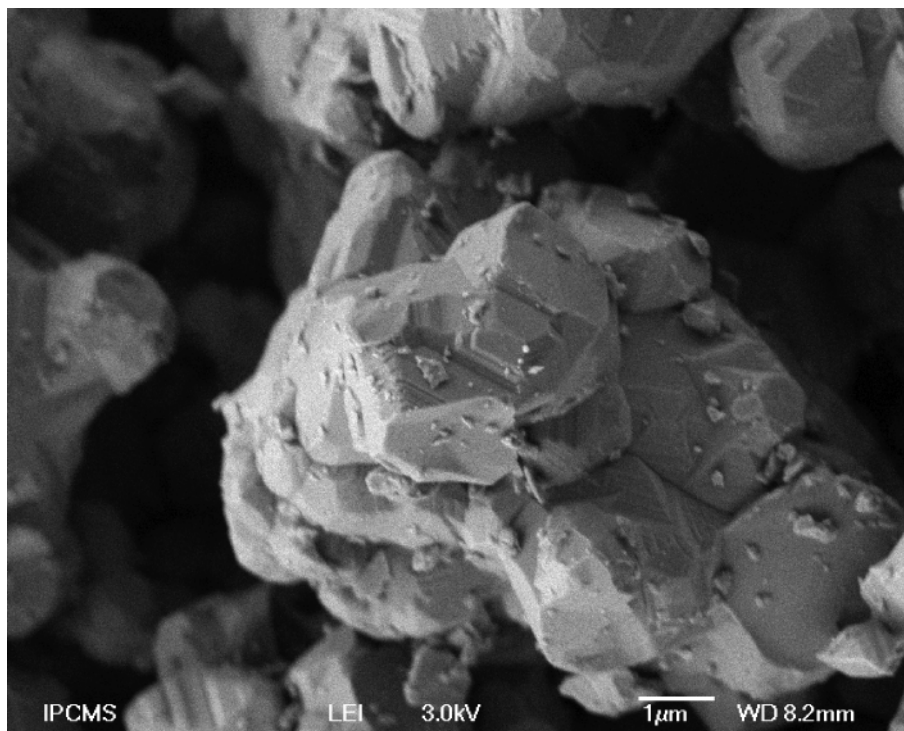
Figure V-25. Spectres de perméabilité et permittivité d'un échantillon fritté mesuré en ligne coaxiale APC7

La permittivité réelle est relativement constante avec une valeur proche de 6,2. La permittivité imaginaire est faible même à 1 GHz puisqu'égalée à 0,04. Cette mesure valide l'hypothèse d'absence de Fe(II) dans le ferrite synthétisé. On obtient des valeurs de permittivité réelle proches de 6,2 pour un échantillon massif de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Elles sont beaucoup plus faibles

que celles tabulées ( $\epsilon' \approx 11-12$ ) [17] ou même celles correspondant aux inclusions dans les composites (calculées par application du modèle de Maxwell-Garnett sur les mesures issues de l'évolution du taux de charge) ( $\epsilon' \approx 9,5-10,5$ ). La grande porosité de l'échantillon fritté (environ 35%) explique cette faible valeur de permittivité réelle. De la même façon, les valeurs de perméabilités réelle et imaginaire sont très en retrait par rapport à celles obtenus sur des échantillons de grande densité frittés à partir de poudre.

### ***G. Comparaison avec une charge sphéroïdale***

Afin d'évaluer l'effet de la morphologie des particules de ferrite, des échantillons ont été chargés avec des particules sphéroïdales. Cette poudre a été obtenue par la même technique de synthèse en sel fondu que les plaquettes afin de minimiser les variations possibles. Au lieu de plaquettes d'hématite, la réaction s'est faite à partir de poudre d'oxyde de fer commercial. On obtient ainsi des grains de ferrite (Figure V-26) d'une taille moyenne de 13  $\mu\text{m}$  mesurée au granulomètre laser. Cette taille est très proche du diamètre de la sphère équivalente correspondant à des plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  après pressage (diamètre plaquette  $\approx 34 \mu\text{m}$ , diamètre sphère équivalente  $\approx 12 \mu\text{m}$ ).



**Figure V-26. Image MEB d'un grain de poudre de ferrite obtenu par transformation en sel fondu d'une poudre d'oxyde de fer commerciale**

On obtient donc après coulage par la technique « Butvar » et pressage à chaud un système dont les particules ont la même aimantation, la même composition et le même volume que des plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  cassées mais de morphologie complètement différente. Les grains sont sphéroïdaux et visiblement polycristallins comme le sont les plaquettes.

Les mesures de perméabilité dynamique faites en monospire (Figure V-27) mettent en avant des valeurs de perméabilité réelle et imaginaire supérieures pour la morphologie plaquettaire. Les fréquences de résonance sont également légèrement inférieures grâce à l'utilisation de plaquettes.

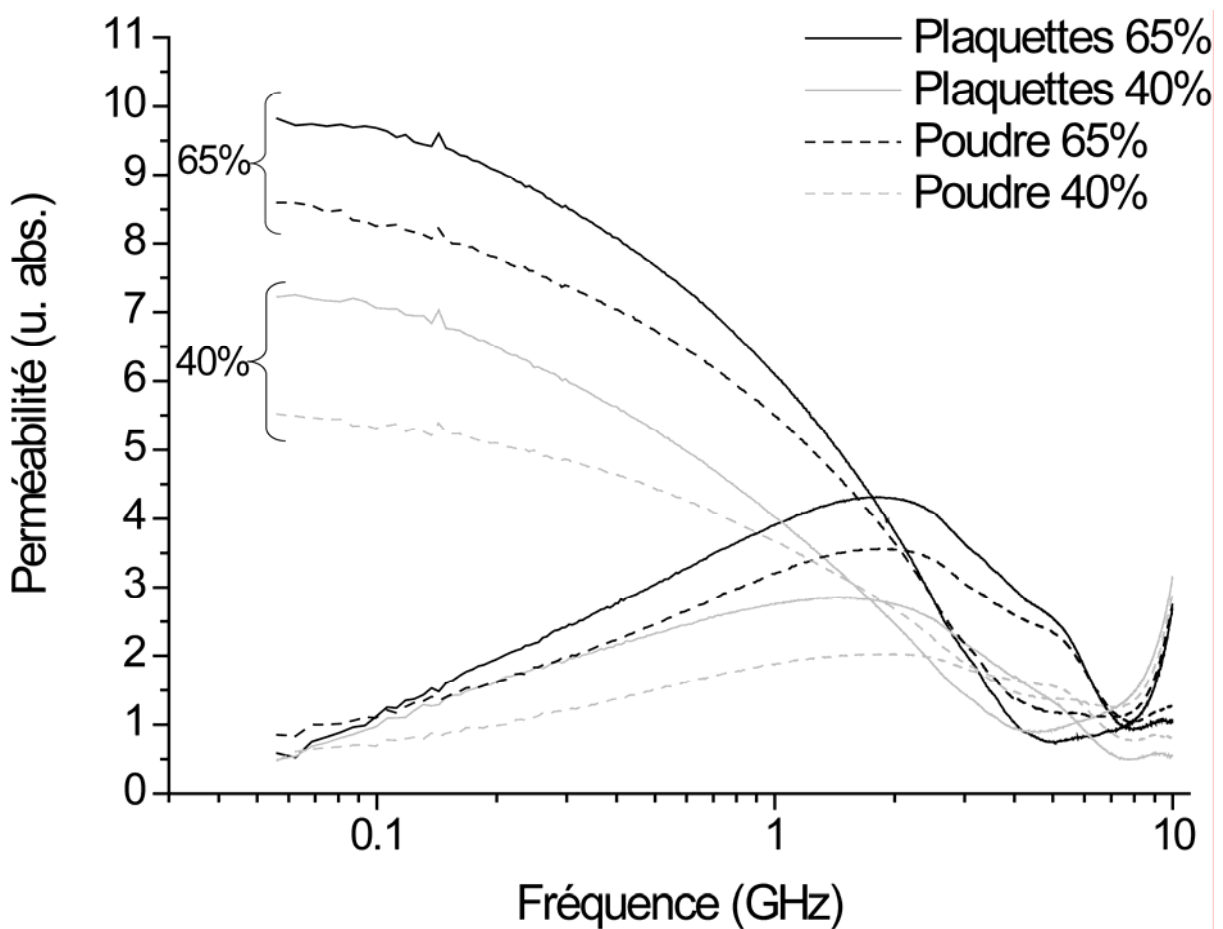


Figure V-27. Spectres de perméabilité mesurés en monospire d'échantillons d'environ 320  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chargés à 65% et 40% vol. en plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  ou de poudre de ferrite

On observe donc que toutes choses égales par ailleurs, l'introduction de la morphologie en plaquette permet d'augmenter les valeurs de perméabilité et de diminuer la fréquence de résonance. La raison de cette amélioration tient probablement à ce que les plaquettes, à plat dans le plan de l'échantillon, présentent, à volume égal, des dimensions plus grandes dans la

direction du champ magnétique de l'onde incidente que des particules sphéroïdales. Les plaquettes ont en effet leur grand axe colinéaire au champ magnétique. Le mouvement des parois de domaines peut ainsi s'étendre sur de plus grandes dimensions. Ainsi, par modification de la morphologie de la charge et son orientation, on augmente artificiellement la taille des inclusions vues par le champ magnétique.

### ***H. Traitement phénoménologique de la perméabilité imaginaire***

Afin de déterminer les contributions du mouvement des parois magnétiques et de la rotation de l'aimantation, une modélisation simple de la perméabilité imaginaire a été faite sur le modèle proposé par Tsutaoka et al [106].

#### **a) Contributions des parois de domaine et de la résonance de spin**

Dans les ferrites polycristallins, la perméabilité dynamique peut être caractérisée par la superposition de deux types de résonance magnétique (paroi de domaine et résonance de spin) et une relaxation de la rotation de l'aimantation. En l'absence de champ extérieur, une résonance gyromagnétique peut apparaître grâce aux champs magnétiques internes (champ démagnétisant, champ d'anisotropie magnétocristalline). Comme la résonance de spin peut également avoir un comportement relaxant à cause d'un fort amortissement, il est difficile de séparer les contributions de déplacement de parois et de résonance gyromagnétique. Ainsi, on peut utiliser une formule contenant deux composantes se référant aux mouvements de parois de domaines et à ceux gyromagnétiques de spin [29, 96, 98].

$$\mu = 1 + \chi_d + \chi_s \quad \text{(Équation V-16)}$$

$$\mu = 1 + \frac{\omega_d^2 \chi_{d0}}{\omega_d^2 - \omega^2 + i\omega\omega_d\beta} + \frac{(\omega_s + i\omega\alpha)\omega_s \chi_{s0}}{(\omega_s + i\omega\alpha)^2 - \omega^2} \quad \text{(Équation V-17)}$$

Ici,  $\chi_d$  et  $\chi_s$  sont les susceptibilités magnétiques correspondant respectivement aux mouvements de parois de domaines et de spins,  $\omega_d$  et  $\omega_s$  sont les fréquences de résonance des composantes de parois et de spins,  $\chi_{d0}$  et  $\chi_{s0}$  sont les susceptibilités magnétiques statiques de

chaque composante,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les facteurs d'amortissement respectifs et  $\omega$  la fréquence du champ magnétique extérieur.

Les parties réelle et imaginaire peuvent être obtenues à partir de la formule précédente :

$$\mu' = 1 + \frac{\omega_d^2 \chi_{d0} (\omega_d^2 + \omega^2)}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \omega_d^2 \beta^2} + \frac{\chi_{s0} \omega_s^2 [(\omega_s^2 + \omega^2) + \omega^2 \alpha^2]}{[\omega_s^2 - \omega^2 (1 + \alpha^2)]^2 + 4\omega^2 \omega_s^2 \alpha^2} \quad \text{(Équation V-18)}$$

$$\mu'' = \frac{\chi_{d0} \omega \beta \omega_d^3}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \omega_d^2 \beta^2} + \frac{\chi_{s0} \omega_s \omega \alpha [\omega_s^2 + \omega^2 (1 + \alpha^2)]}{[\omega_s^2 - \omega^2 (1 + \alpha^2)]^2 + 4\omega^2 \omega_s^2 \alpha^2} \quad \text{(Équation V-19)}$$

Ainsi, la perméabilité complexe mesurée peut être modélisée par cette formule en utilisant 6 variables  $\omega_d$ ,  $\omega_s$ ,  $\chi_{d0}$ ,  $\chi_{s0}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ .

### **b) Modélisation des spectres expérimentaux**

Afin de simplifier les calculs, seule la perméabilité imaginaire a été modélisée entre 60 MHz et 6 GHz. On peut voir sur la courbe ci-après (Figure V-28) la décomposition d'un spectre de perméabilité imaginaire en composantes de parois de domaines et de spin. Comme nous l'illustrons dans la figure V-28, l'accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale est bon. De façon générale, les coefficients de régression linéaire obtenus sont toujours proches de 0,99.

Les variations des paramètres  $\omega_d$ ,  $\omega_s$  d'une part et de  $\chi_{d0}$ ,  $\chi_{s0}$  d'autre part, en fonction de la granulométrie des plaquettes utilisées, n'apportent pas d'éléments d'interprétation nouveaux. Les fréquences de résonances et les susceptibilités associées aux deux contributions augmentent et diminuent parallèlement. Elles suivent respectivement les variations de  $f(\mu''_{\max})$  et de  $\mu'_{100 \text{ MHz}}$  déjà observées expérimentalement. Les comparaisons exposées ici concernent donc les conditions de préparation de composites chargés à 65% vol. : température de synthèse, composition chimique du ferrite et application du champ magnétique pendant le coulage. La taille des plaquettes n'étant pas un paramètre pertinent, les valeurs données correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour toutes les granulométries utilisées.



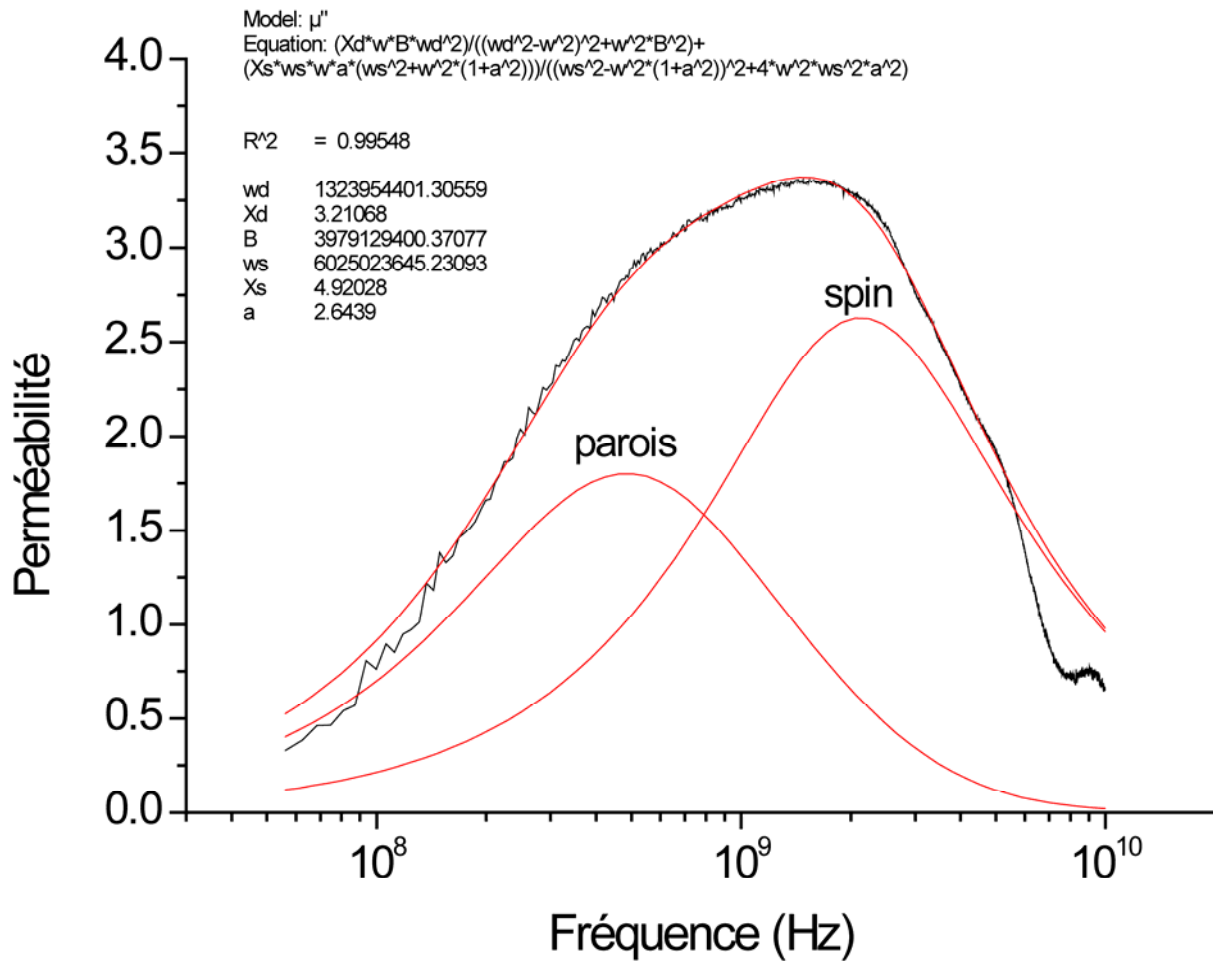


Figure V-28. Modélisation de la perméabilité imaginaire mesurée en monospire d'un échantillon de 180  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chargé en plaquettes de 250  $\mu\text{m}$  préparées à 1000°C et coulé par la méthode classique et pressé à chaud

### c) Déconvolution des spectres obtenus en monospire

Les déconvolutions des spectres obtenus en monospire permettent d'obtenir les paramètres des contributions de spins et de parois pour les différentes conditions de préparation des composites. On peut ainsi observer la variation des susceptibilités statiques (Figure V-29) et fréquences de résonance (Figure V-30) des deux contributions en fonction de la température de préparation des plaquettes, la stoechiométrie de la ferrite spinelle ou encore de l'application du champ magnétique lors du coulage. On remarque logiquement que les susceptibilités statiques calculées suivent les variations observées expérimentalement, de même pour les fréquences de résonance.

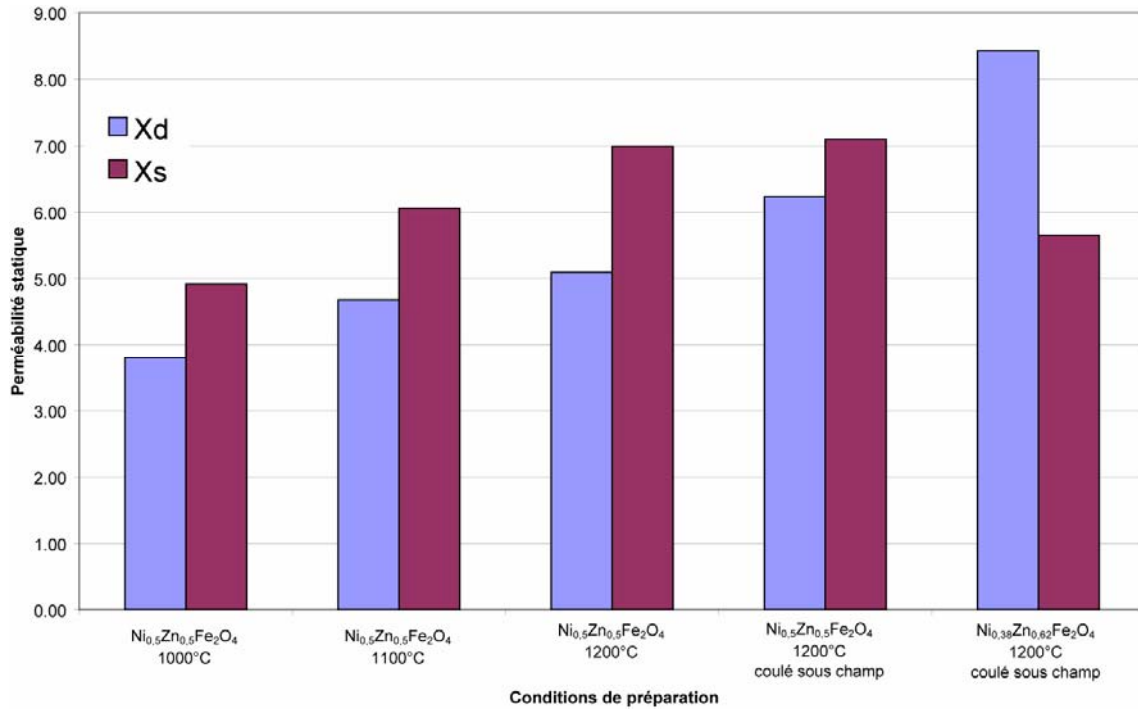


Figure V-29. Valeurs moyennes de perméabilité statique correspondant aux contributions de parois  $X_d$  et de spin  $X_s$  selon les conditions de préparation obtenues par déconvolution des spectres mesurés en monospire

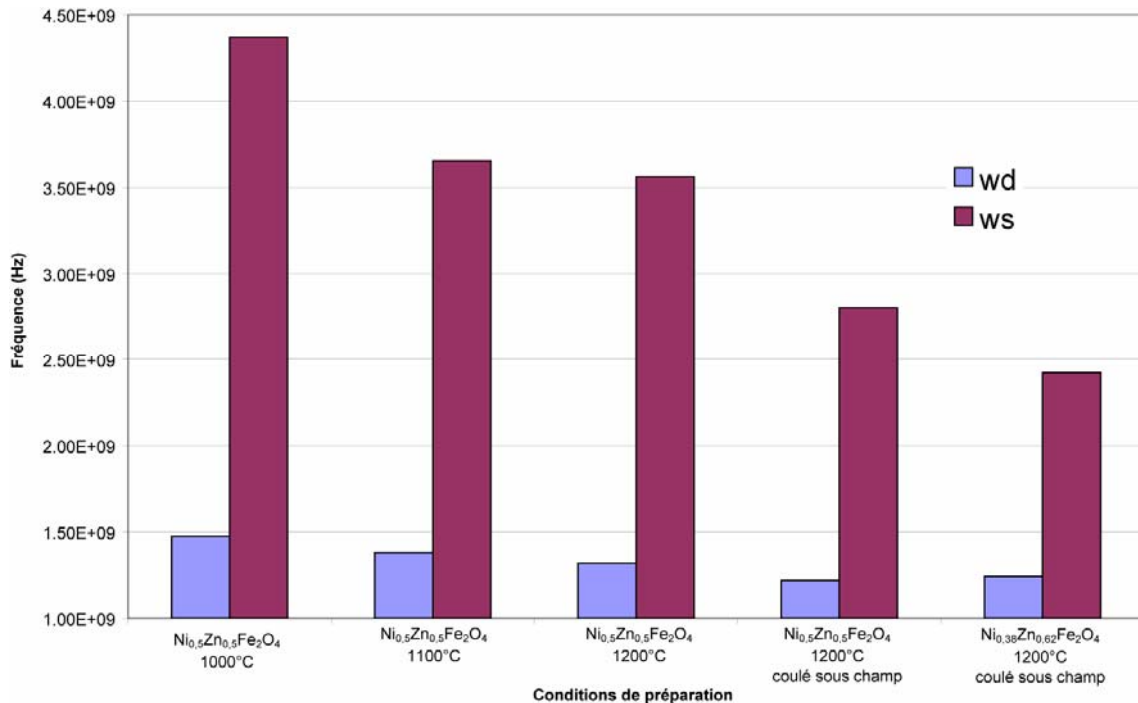


Figure V-30. Valeurs moyennes de fréquence de résonance correspondant aux contributions de parois  $\omega_d$  et de spin  $\omega_s$  selon les conditions de préparation obtenues par déconvolution des spectres mesurés en monospire

En comparant les paramètres propres à chaque contribution, on s'aperçoit que la fréquence de résonance du phénomène gyromagnétique est toujours beaucoup plus élevée que celle correspondant au déplacement de parois et ce, quelles que soient les conditions de préparation du composite considéré. En effet  $\omega_s$  est compris entre 2,5 GHz et 4,5 GHz tandis que  $\omega_d$  ne dépasse pas 1,5 GHz. Cette observation est parfaitement en accord avec la théorie et les résultats expérimentaux déjà obtenus [26, 27, 29, 66, 94, 96, 97, 98].

En ce qui concerne les valeurs de susceptibilité statique, on observe une différence de comportement selon la stoechiométrie du ferrite. En effet, pour la composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , la contribution du déplacement des parois est plus faible que celle correspondant au mécanisme gyromagnétique. Dans le cas de la composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , c'est l'inverse. La susceptibilité correspondant au déplacement de paroi est nettement plus élevée que celle de spin, 8,4 contre 5,7. L'augmentation de susceptibilité avec l'amélioration des conditions de préparation est similaire pour les deux composantes. Un seul paramètre semble réellement favoriser le déplacement des parois et ne pas avoir d'influence sur le mécanisme gyromagnétique. L'application du champ lors du coulage permet en effet d'augmenter significativement  $\chi_d$  de 5,1 à 6,2 sans modifier  $\chi_s$ .

La valeur du facteur d'amortissement  $\alpha$  correspondant au mécanisme gyromagnétique est relativement constante autour de 1,8-2,0. Le facteur  $\beta$  relatif aux mouvements de paroi reste lui aussi constant avec des valeurs proches de 4,0. On n'observe pas non plus d'évolution avec le taux de charge.

### **d) Déconvolution des spectres obtenus en ligne coaxiale**

De la même manière que pour les résultats obtenus en monospire, les différents paramètres calculés par déconvolution des spectres mesurés en ligne coaxiale ont été moyennés pour toutes les tailles de plaquettes. On peut ainsi observer la variation des susceptibilités statiques (Figure V-31) et fréquences de résonance (Figure V-32) des deux contributions en fonction de la température de préparation des plaquettes, la stoechiométrie du ferrite spinelle ou encore de l'application du champ magnétique lors du coulage. On remarque logiquement que les susceptibilités statiques calculées suivent les variations observées expérimentalement, de même pour les fréquences de résonance.

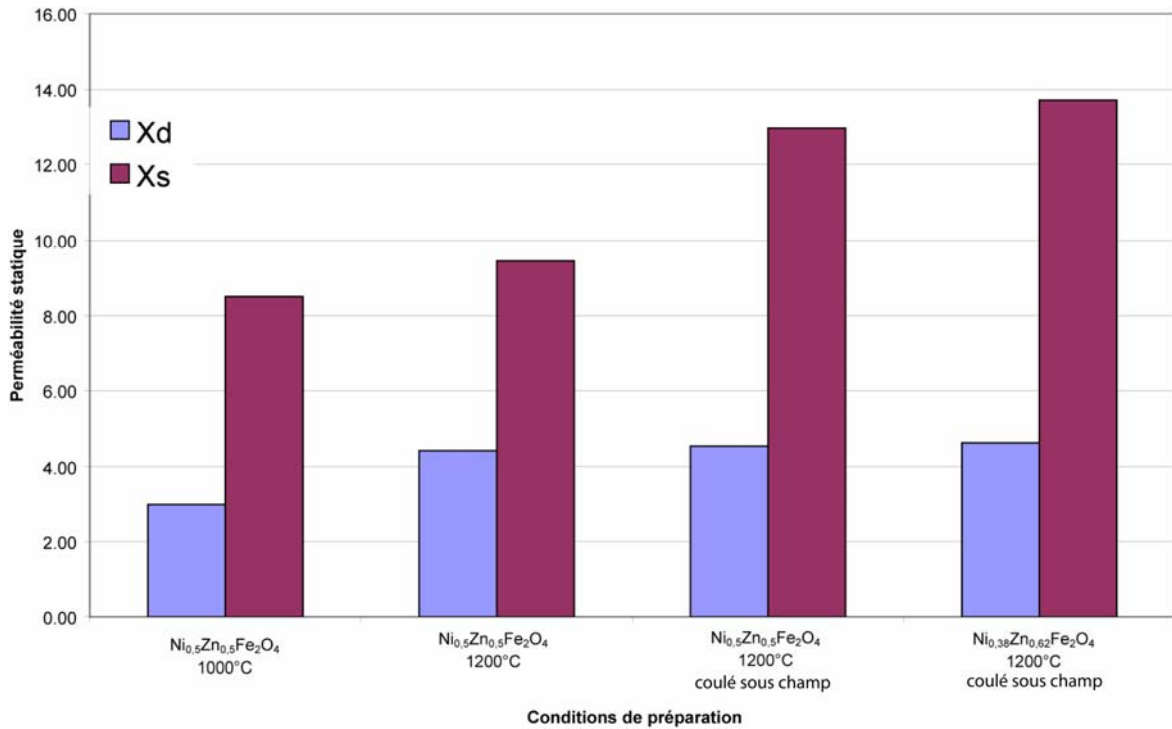


Figure V-31. Valeurs moyennes de perméabilité statique correspondant aux contributions de parois  $X_d$  et de spin  $X_s$  selon les conditions de préparation obtenues par déconvolution des spectres mesurés en ligne coaxiale APC7

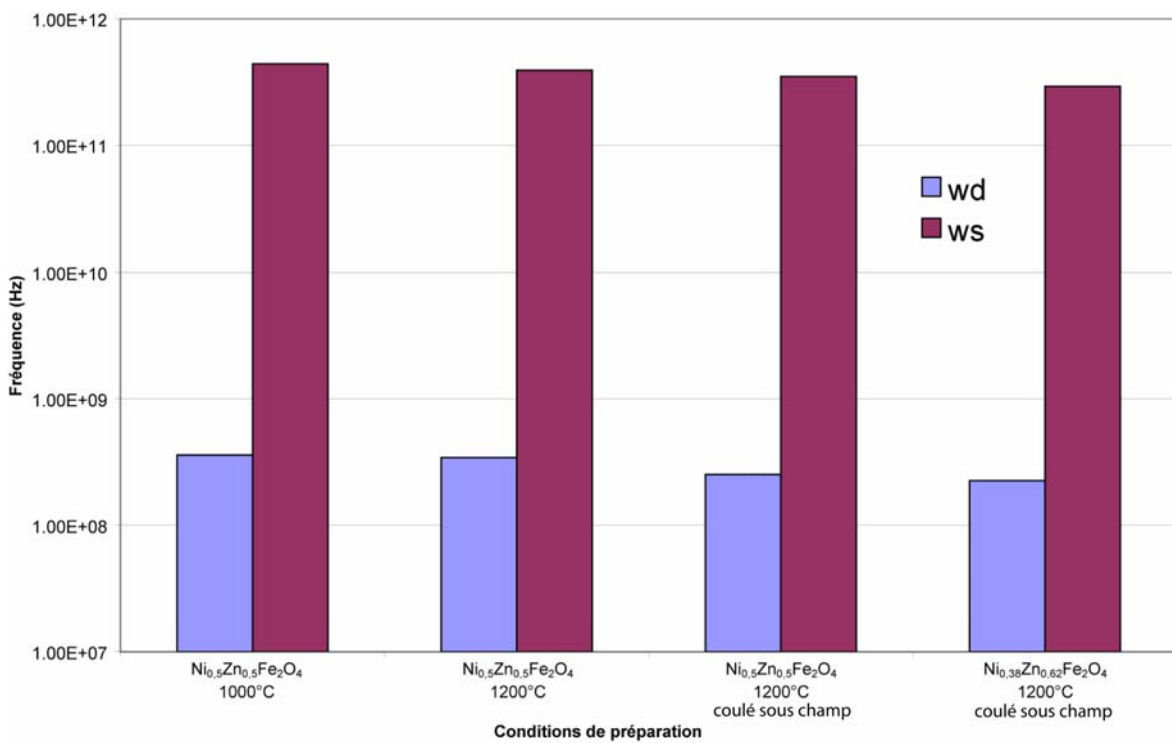


Figure V-32. Valeurs moyennes de fréquence de résonance correspondant aux contributions de parois  $\omega_d$  et de spin  $\omega_s$  selon les conditions de préparation obtenues par déconvolution des spectres mesurés en ligne coaxiale APC7

L'évolution des fréquences de résonance et susceptibilités statiques avec les conditions de préparation suit logiquement les remarques faites lors de l'exploitation des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne les fréquences de résonance des deux contributions, on observe comme pour les résultats obtenus en monospire que la contribution gyromagnétique résonne à plus haute fréquence que le mécanisme de mouvement de parois. Cependant, si d'une technique à l'autre  $\omega_d$  diminue légèrement de 1,5 GHz à 400-500 MHz,  $\omega_s$  augmente fortement de quelques GHz à plusieurs centaines de GHz.

La variation des susceptibilités statiques montre que quelles que soient les conditions de préparation, pour les deux compositions étudiées, la contribution des spins est supérieure à celle des déplacements de parois.

Les facteurs d'amortissement ont également des valeurs différentes de celles obtenues en monospire. Ainsi  $\alpha$  oscille autour de valeurs proches de 500 et  $\beta$  autour de  $5,5 \cdot 10^8$ .

Les valeurs de tous ces paramètres sont voisines de celles obtenues par Tsutaoka et al. [96] sur des composites chargés en particules sphéroïdales de  $\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_{2,04}\text{O}_4$  mesurés en ligne coaxiale.

### ***I. Discussion***

Les mesures de perméabilité dynamique, à la fois en monospire et en ligne coaxiale APC7, ont permis de déterminer l'impact des différentes conditions de préparations des composites sur leurs propriétés magnétiques. Tout d'abord, la température de préparation des plaquettes de ferrite a une forte influence sur les niveaux de perméabilité ainsi que sur la fréquence du maximum de  $\mu''$ . En effet, l'augmentation de cette température de 1000°C à 1200°C permet à la fois d'abaisser la fréquence de résonance tout en augmentant la perméabilité. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par les différences de microstructure et d'aimantation observée selon la température de transformation. La taille des cristallites qui composent les plaquettes augmentant avec leur température de préparation, la perméabilité relative aux déplacements de parois est accrue et la fréquence de résonance associée décroît logiquement. De plus, l'aimantation à saturation augmente très légèrement avec la température de préparation, ce qui implique une augmentation de la perméabilité gyromagnétique.

Un autre paramètre dont l'action apparaît nettement est l'application d'un champ magnétique lors du coulage du composite. Les mesures de texture (Chapitre 4) ont prouvé qu'il en résulte une amélioration de l'orientation des plaquettes au sein du composite. L'application du champ magnétique lors du coulage permet peut-être également d'obtenir une meilleure organisation des plaquettes les unes par rapport aux autres. Ce meilleur agencement pourrait permettre la formation de « ponts magnétiques » entre particules assurant ainsi la continuité magnétique au sein du composite. Ce phénomène permet ainsi d'accroître les niveaux de perméabilité. De plus, on s'aperçoit par observation au MEB que les plaquettes se positionnent soit à plat soit perpendiculairement au plan du composite. Lorsque l'orientation des plaquettes se détériore (forte granulométrie en l'absence de champ extérieur), le nombre de plaquettes orientées perpendiculairement augmente. Elle offre au champ magnétique oscillant des dimensions beaucoup plus faibles qu'à plat. Ce phénomène diminue la contribution de déplacement de parois, coincées dans l'épaisseur des plaquettes.

Si on représente les résultats des mesures hyperfréquence en monopole de composites coulés avec et sans champ chargés en plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de taille comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C en fonction de leur texture, on obtient la Figure V-33. La force de la texture  $y$  est exprimée par le maximum de la figure de pôle inverse (Tableau IV-3). On observe clairement l'augmentation des perméabilités réelle et imaginaire avec l'amélioration de la texture. En ce qui concerne la fréquence du maximum de  $\mu''$ , à l'exception d'un point situé à  $\text{max(FPI)}=5,05$  dont la fréquence est très basse, on observe bien une nette diminution avec le renforcement de la texture.

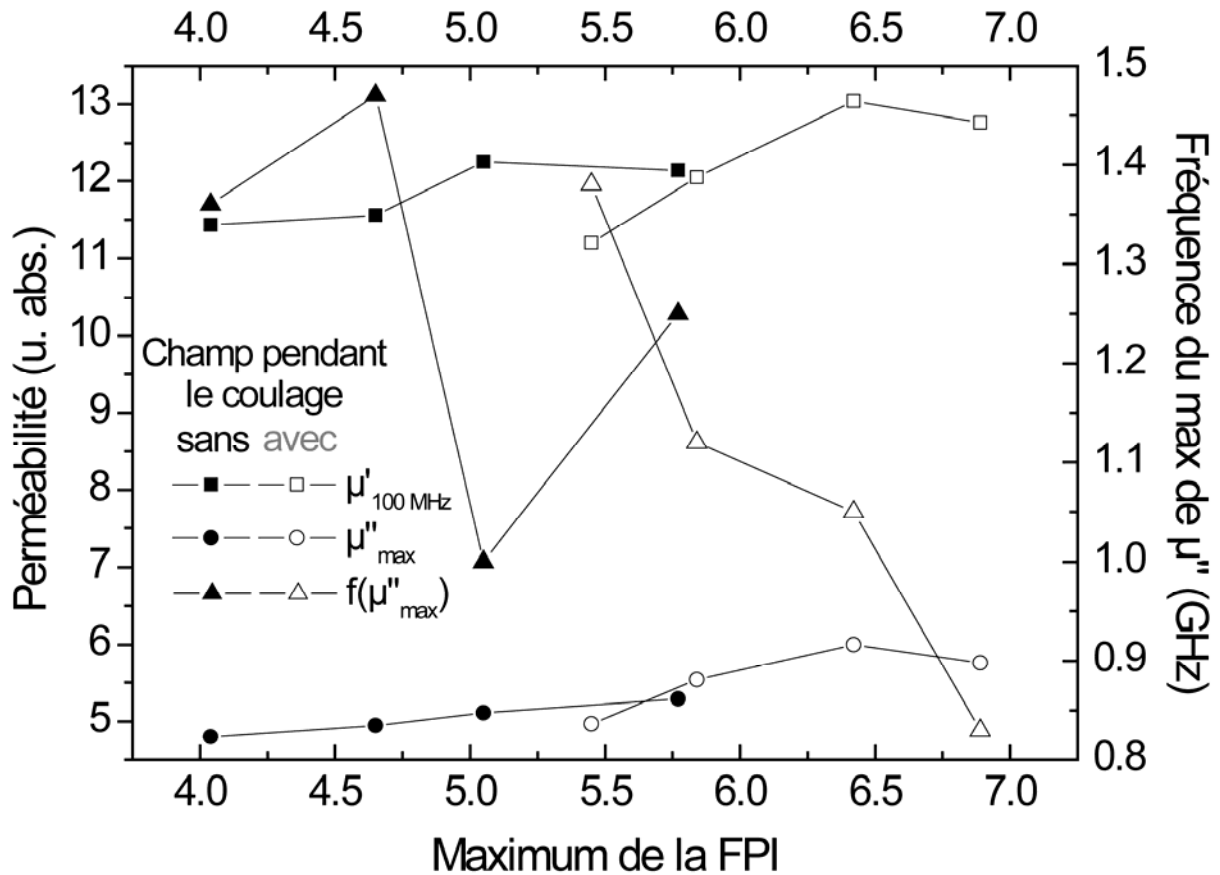


Figure V-33. Graphique récapitulatif représentant les perméabilités réelles et imaginaires ainsi que les fréquences des maxima de  $\mu''$  en fonction du maximum de la figure de pôle inverse pour tous les échantillons pressés dont la texture a été mesurée (composites coulés avec et sans champ chargés à 65% en plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de taille comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C)

La granulométrie des plaquettes utilisée a, elle aussi, une forte influence sur les propriétés finales. Pour étudier ce paramètre, il faut séparer les échantillons coulés sous champ des autres. En l'absence de champ lors du coulage, les performances optimales (fort  $\mu$  et faible  $\omega_r$ ) sont obtenues pour des plaquettes de 160  $\mu\text{m}$ . Pour des granulométries supérieures, la fréquence du maximum de  $\mu''$  augmente fortement. Cet effet est surtout visible sur les mesures réalisées en monopole. Les mesures réalisées en ligne coaxiale mettent, elles, en évidence l'avantage d'une charge de 250  $\mu\text{m}$  sur une de 100  $\mu\text{m}$ . La remontée de  $\omega_{\mu''_{\text{max}}}$  avec l'augmentation de la taille des plaquettes peut être reliée à la baisse de texture observée sur les échantillons chargés en grandes plaquettes coulés en l'absence de champ. De même, les valeurs de perméabilité ont tendance à décroître légèrement pour des granulométries au-delà de 160  $\mu\text{m}$ . Cet effet est très marqué pour les plaquettes obtenues à 1000°C. Cette température ne semble pas suffisante pour obtenir des grandes plaquettes de bonne qualité (aimantation à

saturation, microstructure...). Pour les températures supérieures, on peut de nouveau expliquer cette stagnation par l'orientation décroissante des plaquettes.

En ce qui concerne les échantillons coulés sous champ, les variations sont beaucoup plus régulières. On observe avec l'augmentation de la granulométrie de la charge un accroissement de la perméabilité et une décroissance continue de la fréquence du maximum de perméabilité imaginaire. Dans le même temps, la texture se renforce avec la hausse de la taille des plaquettes.

La technique de coulage par polymérisation in-situ a permis de se rendre compte des dégâts provoqués par le pressage à chaud. Cette méthode permet d'obtenir des composites de bonne densité sans passer par cette étape qui provoque la casse des plaquettes. Si l'effet est faible sur les faibles granulométries, les échantillons préparés avec des plaquettes de 300  $\mu\text{m}$  possèdent d'excellentes propriétés. Dans ce cas, un composite chargé à 40% en volume rivalise avec un composite classique pressé chargé à 65% vol. Cela permet un gain de masse considérable tout en conservant les propriétés souhaitées.

Enfin, il est intéressant de remarquer que dans la majorité des résultats les deux techniques utilisées sont concordantes. Cependant, la différence de géométrie des échantillons utilisés provoque des désaccords. Dans le cas de la ligne coaxiale, les échantillons sont toriques et on s'affranchit ainsi des champs démagnétisants pour obtenir les propriétés intrinsèques du matériau. A l'inverse, la technique de mesure en monospire nécessite des échantillons parallélépipédiques carrés. Cette géométrie donne naissance à des champs démagnétisants qui influencent la mesure. Ainsi, les mesures en monospire donnent un net avantage à la composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  par rapport à la composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Les résultats obtenus en ligne coaxiale, en revanche, ne les départagent pas aussi nettement. L'aimantation à saturation de la composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  est plus faible que celle de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 64  $\text{uem.g}^{-1}$  contre 78  $\text{uem.g}^{-1}$ . Cela entraîne un plus faible champ démagnétisant pour des échantillons identiques par ailleurs. Ainsi, les propriétés des composites chargés avec le ferrite de composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  se voient dopées artificiellement grâce à la géométrie utilisée.



### **J. Conclusion**

Pour conclure, on peut déterminer les différents paramètres qui influent sur les propriétés électromagnétiques. Tout d'abord, de façon générale, la variation du taux de charge permet de modifier les niveaux de perméabilité-permittivité ainsi que de décaler les spectres en fréquence. Ensuite, la densité des composites et la nature de la matrice qui enrobe la charge ont également une forte influence sur les propriétés observées. Une forte densité et une bonne homogénéité impliquent une plus forte perméabilité à plus basse fréquence grâce à la réduction de la porosité et donc des champs démagnétisants.

Les conditions de préparation de la charge impliquent également de fortes variations. Ainsi la microstructure des plaquettes, modifiable grâce à la température de réaction, permet d'atteindre de fortes perméabilités à plus faible fréquence lorsque les grains sont les plus gros (transformation à 1200°C). De la même façon, on s'aperçoit que les plus grandes plaquettes, si elles sont bien orientées à plat, donnent également les meilleurs résultats. Une forte texture, c'est-à-dire une bonne orientation des plaquettes à plat au sein du composite, permet également d'exalter les niveaux de perméabilité et de descendre en fréquence. Ces observations correspondent aux trois niveaux d'observation possibles du composite :

Microstructure des plaquettes, granulométrie des plaquettes et macrostructure (organisation des plaquettes). Tous les phénomènes qui permettent de faciliter le déplacement des parois de domaine (gros grains, grandes plaquettes et continuité magnétique) contribuent à l'augmentation de perméabilité ainsi qu'à la diminution des fréquences de résonance.

A ces trois niveaux d'observation s'ajoute la géométrie de l'échantillon mesuré. Selon la technique utilisée, la forme utilisée implique ou non l'existence de champs démagnétisants qui parasitent la mesure. Si la méthode en ligne coaxiale permet de remonter aux propriétés intrinsèques du composite, les mesures faites en monospire sont déformées par la présence de coefficients démagnétisants non nuls. Ainsi, la grande majorité des résultats sont concordants d'une technique à l'autre mais certains écarts existent. Par exemple, toutes conditions identiques par ailleurs, les performances de la stoechiométrie  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sont artificiellement améliorées en monospire grâce au plus faible champ démagnétisant qu'il génère (aimantation à saturation plus faible que la composition  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

# Chapitre VI

## Simulation numérique

# Simulation numérique

## **A. Introduction**

Les matériaux développés dans cette thèse doivent remplir le rôle de filtre dichroïque. Il est donc légitime de s'interroger quant à leurs performances en absorption électromagnétique. C'est dans ce but que des calculs de coefficient de réflexion ont été effectués à partir des valeurs de permittivité et perméabilité mesurées en ligne coaxiale. Afin de déterminer les empilements optimaux selon les plages de fréquence visées, des algorithmes génétiques et de recuit simulé ont été utilisés.

## **B. Détermination des meilleurs empilements**

### **1. Recuit simulé**

L'algorithme de recuit simulé permet de faire évoluer des paramètres en entrée d'un calcul de façon à conduire le résultat vers un objectif recherché. Les paramètres variables peuvent être toute donnée numérique en entrée du calcul : paramètres constitutifs (perméabilité, permittivité, coefficients d'une loi en fréquence...) ou paramètres géométriques (épaisseur d'une couche, déformation géométrique...).

Chaque résultat de calcul conduit à une valeur numérique à optimiser appelée « fonction coût ». Cette valeur est constituée à partir des résultats élémentaires, elle peut représenter un écart vis-à-vis de résultats de référence (fonction d'ajustement). L'algorithme cherche à faire décroître cette valeur.

Le principe de l'algorithme s'inspire du recuit métallurgique. Le processus est guidé par une « température ». C'est une variable que l'algorithme cherche à faire décroître. Plus la température est élevée, plus le système est excité et autorise de grandes libertés de variation des paramètres et des résultats éloignés de l'objectif recherché. Initialement, la température est portée à une valeur élevée et l'algorithme effectue une marche au hasard, explorant une grande étendue de variation des paramètres. Au cours du processus, la température décroît et les paramètres se figent autour de valeurs d'équilibre. La probabilité d'évoluer vers les configurations produisant des résultats s'écartant de l'objectif décroît.

## 2. Algo-génétique

Dans le cas de l'algo-génétique, il s'agit d'appliquer les concepts d'évolution et de simuler les opérateurs génétiques naturels sur des données numériques. Son principal avantage sur le recuit simulé est sa capacité à manipuler des variables discrètes (nature du matériau) en plus des variables continues (épaisseurs, coefficients d'une loi en fréquence...). Il permet ainsi d'explorer un plus grand nombre de solutions.

Un algorithme génétique a pour but de trouver la meilleure solution à un problème compliqué. Il opère sur des ensembles de données codées sous une forme déstructurée pour qu'elles puissent être traitées de manière similaire à un gène biologique formel, la simplicité de cet objet devant rendre efficace la recherche de solution. À chaque étape, le hasard (simulé par l'ordinateur) est sollicité pour explorer les solutions possibles, en diversifiant les choix afin d'éviter de rester « coincé » autour d'une solution pas forcément optimale. Les solutions sont ensuite comparées et éventuellement améliorées pour retenir la mieux adaptée. On utilise un vocabulaire issu de la génétique pour décrire ce procédé, car il en est inspiré. On parle de croisement et de mutation, qui sont des opérateurs d'exploration de l'espace, et de sélection, qui fait évoluer la « population » de solutions vers les optima d'un problème.

## C. Résultats

L'utilisation des algorithmes introduits succinctement ci-dessus a pour but de minimiser une fonction coût qui n'est autre que le coefficient de réflexion d'un plan métallique infini recouvert par un empilement de matériaux composites. Cette fonction prend en compte des angles de site compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  et des fréquences d'onde incidente comprises entre deux bornes à déterminer lors du calcul. Les propriétés magnétiques et diélectriques des matériaux composites synthétisés par la méthode « Butvar » sont entrées dans une banque de données matériaux dans laquelle l'algorithme viendra piocher.

### 1. Monocouche

Le calcul le plus simple consiste à choisir un matériau composite et déterminer l'épaisseur optimale à appliquer pour minimiser le coefficient de réflexion. Ce calcul peut être fait pour différents intervalles de fréquences. La borne inférieure est fixée à 0,1 GHz et la borne supérieure varie entre 2 GHz et 20 GHz. On s'aperçoit alors que l'épaisseur d'accord décroît avec l'élargissement de l'intervalle vers les hautes fréquences (Figure VI-1). Ainsi, plus la fréquence de l'onde que l'on veut atténuer est basse plus l'épaisseur de matériau

nécessaire est élevée. Cela s'explique par l'effet d'interférence destructive entre ondes réfléchies. Plus la longueur d'onde de l'onde incidente est élevée, plus l'épaisseur de la couche de composite doit être élevée pour rendre efficace ce processus.

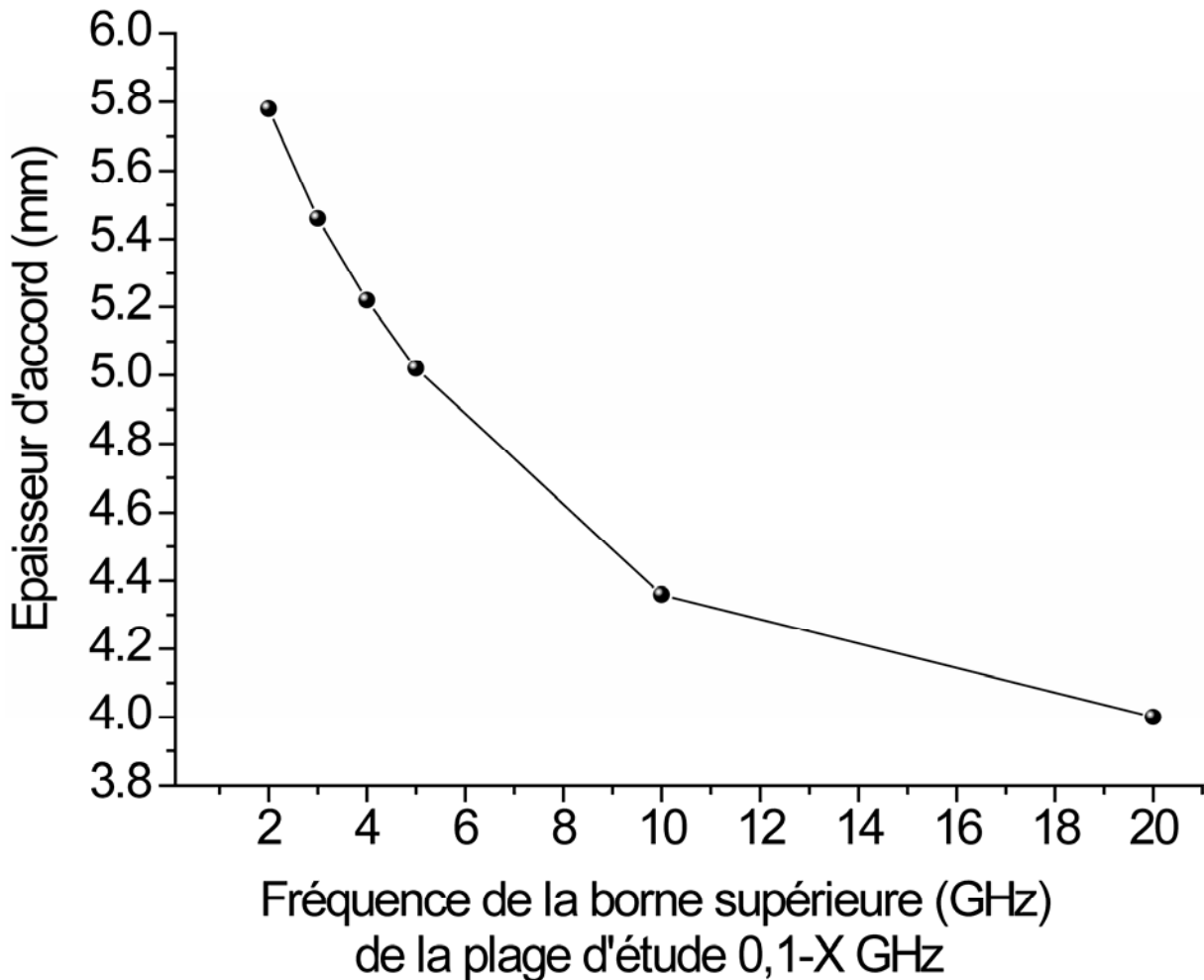


Figure VI-1. Evolution de l'épaisseur d'accord d'un composite (chargé à 65% vol. en plaquettes de  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de 100  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C) en fonction de la plage de fréquence utilisée pour l'optimisation

Le coefficient de réflexion peut être calculé à partir des équations de Nicholson et Weir. Ainsi, le profil de réflexion selon la fréquence pour différents angles de site d'un plan métallique recouvert d'une couche de 5,46 mm de composite, chargé à 65% en plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C, est donné (Figure VI-2). Cette configuration correspond à une absorption optimale sur l'intervalle 0,1-3 GHz. Elle est en effet très performante sur cette plage de fréquence avec un minimum de réflexion de -49 dB à 1,55 GHz. Avec un angle site de 60°, le minimum ne se décale pas et l'atténuation reste importante : -23 dB.

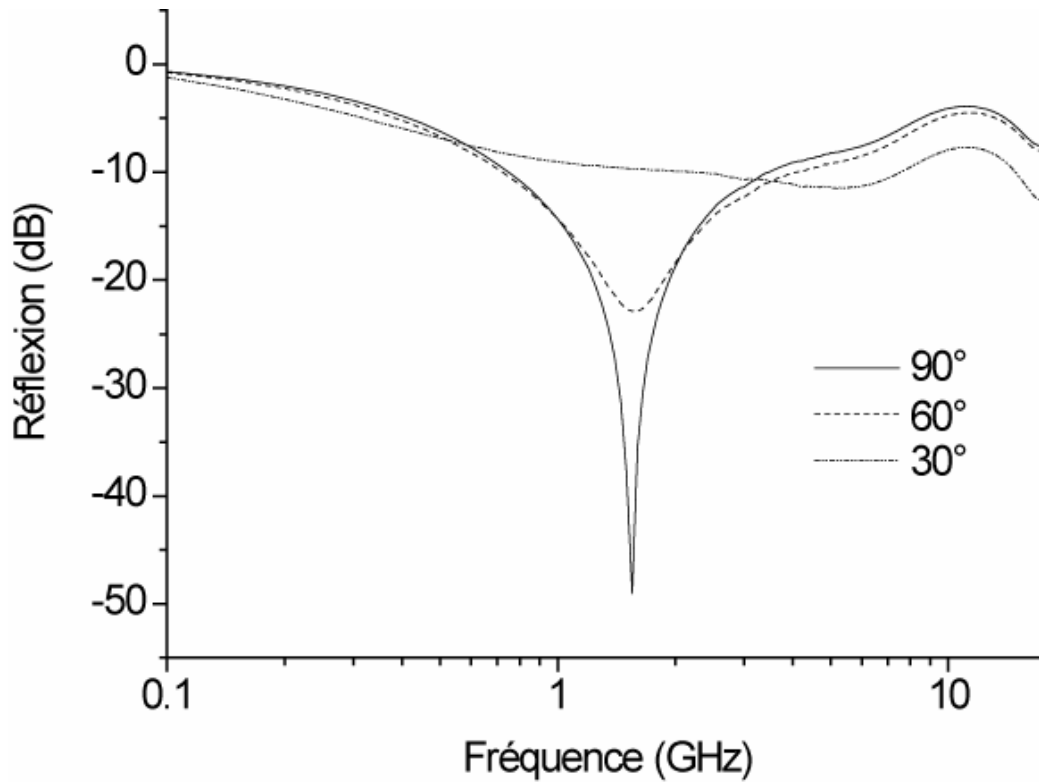


Figure VI-2. Réflexion d'une surface métallique recouverte de 5,46 mm de composite chargé à 65% en plaquettes de  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de 100  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C en fonction de la fréquence et pour trois angles de site : 90°, 60° et 30°

## 2. Bicouche

Afin d'élargir la plage de fréquence d'atténuation, il est possible d'empiler deux composites avec des zones d'efficacité différentes. L'optimisation d'un bicouche par algogénétique sur l'intervalle 0,1-12 GHz donne une combinaison de 2,47 mm de matériau chargé à 65% (plaquettes de  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de 100  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C), absorbant à plus basse fréquence, placé sur le plan métallique et de 0,86 mm de matériau chargé à 50% (plaquettes de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de 100  $\mu\text{m}$  préparées à 1200°C), absorbant à plus haute fréquence, par dessus. Le profil de réflexion obtenu est présenté en Figure VI-3. On observe une plage d'efficacité élargie puisque la réflexion reste en dessous de -20 dB entre 2,2 et 8,3 GHz.

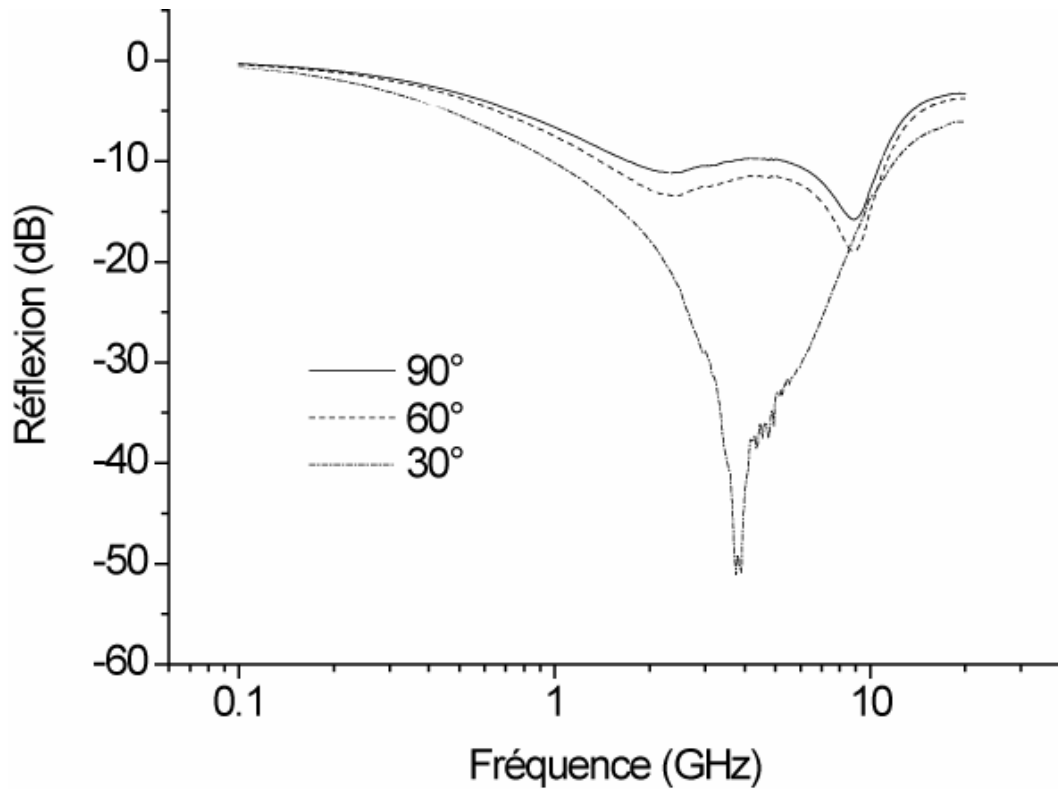


Figure VI-3. Réflexion d'une surface métallique recouverte de 2,47 mm de composite chargé à 65% et de 0,86 mm de composite chargé à 50% en fonction de la fréquence et pour trois angles de site : 90°, 60° et 30°

#### ***D. Conclusion***

On s'aperçoit donc que ces matériaux composites mis au point pour une utilisation à basse fréquence peuvent être également performants à plus haute fréquence. L'utilisation de composites à plus bas taux de charge permet en effet de couvrir des plages de fréquences plus élevées. La combinaison de différents composites élargit leur domaine d'efficacité.

# Conclusion générale



## Conclusion Générale

Compte tenu de leurs performances souvent très supérieures à celles de matériaux homogènes, les matériaux composites sont très largement utilisés de nos jours pour les applications optiques et hyperfréquences. En vue d'utilisation en tant que matériaux absorbant les ondes électromagnétiques, les systèmes présentant des pertes magnétiques non nulles se caractérisent par une forte perméabilité imaginaire. Parmi les divers matériaux possédant de telles caractéristiques, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'élaboration et à la caractérisation de composites chargés en particules de ferrite spinelle de nickel-zinc. La principale originalité de nos matériaux tient à ce que les particules utilisées ont une forme de plaquettes qu'il est possible d'orienter au sein de la matrice polymérique. Afin de contrôler au mieux les propriétés hyperfréquence de ces matériaux hétérogènes, l'accent a donc été mis sur le contrôle de la morphologie des particules lors de leur synthèse ainsi que sur leur organisation dans la matrice organique lors de l'élaboration du composite.

La synthèse des plaquettes de ferrite spinelle a été réalisée en deux étapes. La croissance cristalline du ferrite de nickel-zinc s'appuie sur l'obtention préalable de plaquettes monocristallines d'oxyde de fer  $\alpha$  (hématite). Elles ont été synthétisées par réaction en conditions hydrothermales d'une suspension basique de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanocristalline. Celle-ci est obtenue par précipitation d'une solution ferrique dans une solution chaude de soude très concentrée. Il est possible de contrôler la granulométrie des plaquettes ainsi obtenues en jouant essentiellement sur deux paramètres : les concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  et en  $\text{OH}^-$ . En fixant la concentration ferrique à  $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ , l'augmentation de la basicité de 11,3 N à 15,3 N permet d'ajuster le diamètre moyen des plaquettes entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ . Leur transformation en ferrite spinelle est effectuée en milieu sel fondu où des oxydes fins de NiO et ZnO réagissent avec les plaquettes d'oxyde de fer. Les plaquettes de ferrite obtenues sont polycristallines mais texturées avec l'axe [111] perpendiculaire à leur plan. Il est possible de contrôler la taille des cristallites qui les composent puisqu'elle augmente avec la température de réaction comprise entre 1000 et 1200°C. Le milieu salin le mieux adapté à notre synthèse a été déterminé comme étant KCl. Il préserve la taille et la morphologie des plaquettes de départ ainsi que la composition chimique du ferrite. Des plaquettes de compositions  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ont ainsi été réalisées.

Les composites ont ensuite été élaborés par coulage en bande. Deux techniques ont été développées. Dans la première, le composite est obtenu par évaporation d'un solvant après coulage. Dans la seconde, sa solidification intervient par polymérisation. Dans le premier cas, les composites sont ensuite pressés à chaud afin d'augmenter la densité et l'orientation des particules mais le pressage casse les plaquettes. De nombreux paramètres concernant les inclusions ont également été ajustés tels le taux de charge, la taille des plaquettes utilisées, leur composition chimique ou la taille des cristallites qui les composent. Leur orientation a pu être améliorée par application d'un champ magnétique externe lors du coulage des composites. Le degré d'organisation des plaquettes au sein du composite a d'ailleurs été déterminé quantitativement afin d'apprécier l'effet texturant de ce champ. L'orientation des plaquettes augmente également avec la taille des plaquettes utilisées sauf dans le cas d'absence de champ externe puisque l'amélioration de l'organisation chute brutalement pour les plaquettes les plus grandes.

Les mesures hyperfréquence ont été réalisées en monospire et en ligne coaxiale APC7. Les résultats obtenus par les deux techniques sont cohérents et les tendances se recoupent parfaitement. Globalement, les résultats peuvent être interprétés grâce à trois paramètres structuraux essentiels. Ils faut considérer d'une part la taille des cristallites qui composent les plaquettes, d'autre part la taille des plaquettes et enfin leur degré d'orientation dans le composite. On s'aperçoit alors que les valeurs de perméabilité se renforcent lorsque la taille des cristallites et des plaquettes augmentent ainsi que lorsque leur orientation s'améliore. Dans le même temps les fréquences de résonance sont abaissées. Une déconvolution des spectres obtenus montre que c'est principalement la perméabilité due aux mouvements des parois qui est exaltée grâce à l'orientation des particules. Par rapport au ferrite  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , la composition  $\text{Ni}_{0,38}\text{Zn}_{0,62}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a permis d'atteindre des valeurs de perméabilité imaginaire plus élevées à plus basse fréquence.

En ce qui concerne la technique de préparation des composites utilisée, la polymérisation in-situ permet d'obtenir des perméabilités plus élevées principalement grâce à la préservation de la taille des particules. Cependant, son utilisation est réduite à un faible taux de charge.

Afin de mesurer l'impact de la morphologie des inclusions sur les mesures de perméabilité, des composites chargés en particules sphéroïdales préparées de la même manière que les plaquettes ont été élaborés. On a pu ainsi s'apercevoir de l'avantage apporté

par les plaquettes qui permettent d'atteindre des perméabilités imaginaires plus élevées à plus basse fréquence.

Enfin, les performances d'absorption des composites ont été évaluées par simulation numérique. Les empilements optimaux ont été déterminés par algorithme génétique et recuit simulé. L'épaisseur d'accord sur la plage de fréquence 1-10 GHz est proche de 5 mm. Le calcul des coefficients de réflexion d'une feuille métallique recouverte par ces empilements démontre leur efficacité sur cette plage de fréquence. La combinaison de composites de taux de charge différent permet d'ailleurs d'élargir leur zone d'absorption.

# Annexes

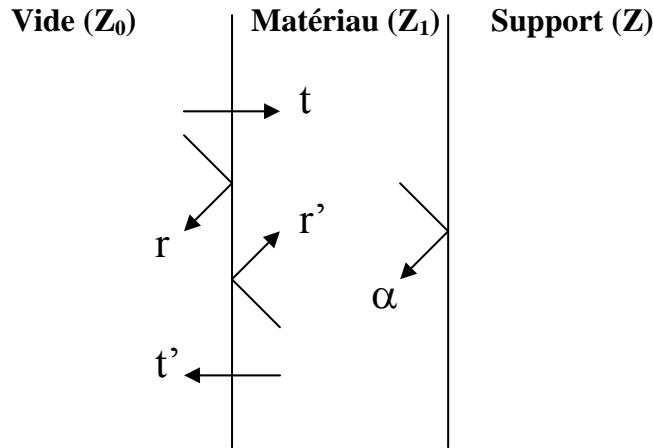
## Annexe 1 : Ondes réfléchies

Soit une onde électromagnétique plane caractérisée par  $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{H})$ , qui se propage vers l'empilement matériau/support avec le vecteur d'onde perpendiculaire à la surface. Soit  $a$  la valeur algébrique du champ électrique.

Soient

- $\beta$  le déphasage entre deux rayons réfléchis,
- $r$  le coefficient de réflexion de l'onde se propageant dans le vide sur l'interface vide/matériau,
- $r'$  le coefficient de réflexion de l'onde se propageant dans le matériau sur l'interface matériau/vide,
- $t$  le coefficient de transmission de l'onde se propageant dans le vide vers le matériau,
- $t'$  le coefficient de transmission de l'onde se propageant dans le matériau vers le vide,
- $\alpha$  le coefficient de réflexion de l'onde se propageant dans le matériau sur l'interface matériau/support.

L'onde réfléchie est décrite par l'équation A1.1.



$$a_{\text{réfléchié}} = a \left( r + tt' \alpha e^{-j\beta} \sum_{n=0}^{\infty} (r' \alpha e^{-j\beta})^{n-1} \right) \quad \text{avec } a_0 = a.r \text{ (Equation A1.1)}$$

Comme le coefficient de réflexion est le rapport entre les amplitudes des ondes réfléchié et incidente, on a l'équation A1.2 :

$$R = r + tt' \alpha e^{-j\beta} \sum_{n=0}^{\infty} (r' \alpha e^{-j\beta})^{n-1} \quad \text{(Equation A1.2)}$$

$$\text{Et comme } \sum_{k=0}^{\infty} x^k = \frac{1}{1-x}, \text{ on a } R = \frac{r - (rr' - tt') \alpha e^{-j\beta}}{1 - r' \alpha e^{-j\beta}} \quad \text{(Equation A1.3)}$$

On exprime les coefficients  $r, r', t, t', \alpha$  à partir des impédances caractéristiques de chaque milieu.

$$r = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0}, \quad r' = \frac{Z_0 - Z_1}{Z_1 + Z_0}, \quad t = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_0}, \quad t' = \frac{2Z_0}{Z_1 + Z_0} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{Z - Z_1}{Z_1 + Z}$$

Le coefficient de réflexion devient alors

$$R = \frac{Z_1 \left( \frac{1 + \alpha e^{-j\beta}}{1 - \alpha e^{-j\beta}} \right) - Z_0}{Z_1 \left( \frac{1 + \alpha e^{-j\beta}}{1 - \alpha e^{-j\beta}} \right) + Z_0} \quad (\text{Equation A1.4})$$

On exprime  $\alpha$  en fonction de  $\Psi_1$  tel que:

$$\alpha = \frac{Z - Z_1}{Z + Z_1} = \frac{th\Psi_1 - 1}{th\Psi_1 + 1} \quad \text{avec} \quad th\Psi_1 = \frac{Z}{Z_1} \quad (\text{Equation A1.5})$$

En insérant l'équation A1.5 dans l'équation A1.4, on retrouve la forme couramment utilisée du coefficient de réflexion du composite :

$$R = \frac{Z_1 th(\Psi_1 + j\beta/2) - Z_0}{Z_1 th(\Psi_1 + j\beta/2) + Z_0} \quad (\text{Equation A1.6})$$

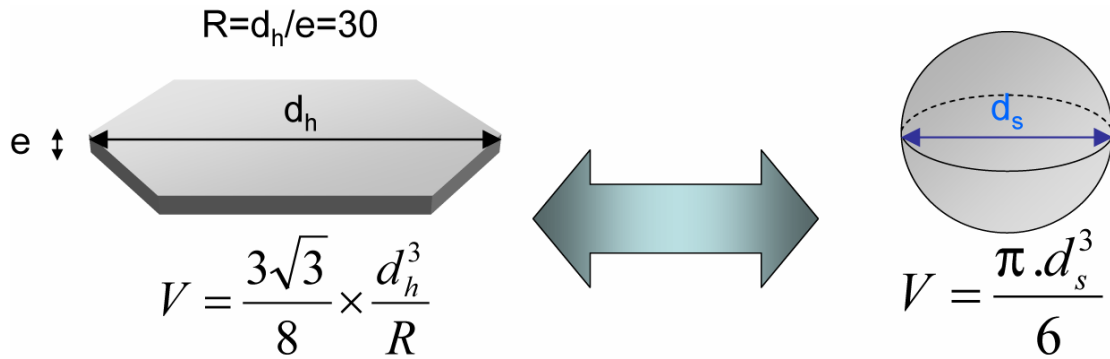
## Annexe 2 : Granulométrie laser

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que farines, poudres, sables... et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser.

Lorsque l'on souhaite définir la taille d'une particule, le problème de sa forme apparaît immédiatement. En effet, une particule non poreuse parfaitement sphérique peut être caractérisée par une seule grandeur : son rayon,  $r$ . De cette valeur, il sera possible de déterminer avec exactitude : son volume, sa surface... selon la grandeur qui sera la plus pertinente pour le système étudié. Par exemple, dans le cas des catalyseurs la surface développée par les particules sera primordiale alors que dans le cas de particules magnétiques, les propriétés sont essentiellement liées au volume des particules.

Mais si les particules ne sont pas sphériques, le nombre de paramètres permettant de définir la particule augmente rapidement. En effet, supposons que notre particule puisse être observée par microscopie. Cette technique nous donne une projection 2D de la particule. Si l'on souhaite toujours décrire notre particule avec un seul paramètre, il est possible de la décrire soit par la sphère de plus petit diamètre contenant la particule, soit par la sphère de plus grand diamètre inscrite dans la particule, soit dans une sphère dont la masse serait équivalente à celle de la particule... La granulométrie laser est sensible au volume des particules mesurées. Les résultats qu'elle produit correspondent donc au diamètre de la sphère de volume équivalent à la particule mesurée. Il est donc clair que la notion de taille devient ambiguë et il est important lors de toute détermination de bien le préciser.

Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit de la mesure granulométrique de plaquettes hexagonales de rapport diamètre ( $d$ ) / épaisseur ( $e$ ) =30. Afin de remonter à partir de la mesure de granulométrie laser aux diamètres des plaquettes, il faut donc raisonner en terme de volume équivalent. L'équivalence est donnée dans la figure A2-1.



$$d_h = 2,89 \cdot d_s$$

Figure A2-1. Relation entre le diamètre réel  $d$  d'une plaquette et le diamètre  $d$  d'une sphère de même volume

### A. La théorie de Fraunhofer

Pour l'application de cette théorie, les hypothèses suivantes sont nécessaires :

- particules sphériques, non poreuses et opaques,
- diamètre des particules supérieur à la longueur d'onde,
- particules suffisamment éloignées les unes des autres,
- mouvement aléatoire,
- toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.



Joseph von  
Fraunhofer  
(1787-1826)

Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau de lumière cohérente et monochromatique (Figure A2-2), il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres (Figure A2-3). Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules. L'angle de diffraction, défini par le premier point d'annulation, est d'autant plus grand que les particules sont petites.



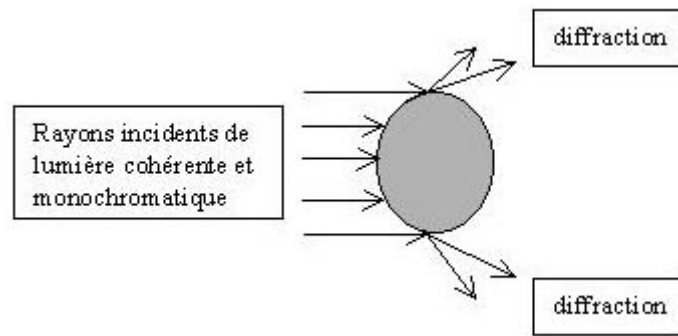


Figure A2-2 : Diffraction de la lumière par une particule.

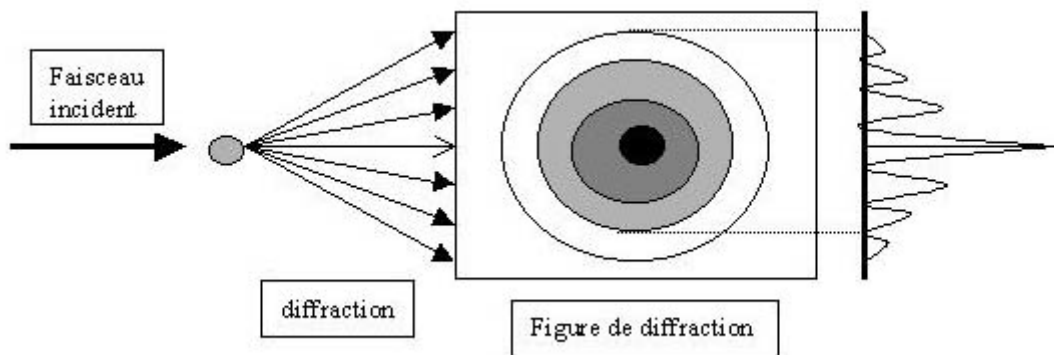


Figure A2-3 : Principe de la théorie de Fraunhofer.

Cette théorie constitue une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 microns mais est complètement fautive pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides de plus de 3 microns. Généralement, la limite de validité de cette théorie est atteinte pour des diamètres de particules de l'ordre de la longueur d'onde.

### ***B. La théorie de Mie***

Dès que le diamètre des particules est très inférieur à la longueur d'onde, la technique de diffraction laser doit céder la place à la spectrométrie par corrélation de photons qui utilise les approximations de **Rayleigh**. Pour des particules de taille proche de la longueur d'onde utilisée, la théorie de Mie (1908) apporte une précision indispensable.

En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, mais aussi réfléchi et diffusée. Cela signifie que le faisceau laser traversant la cellule d'analyse va se propager sans

déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice de la phase continue.

Ce changement d'indice va créer une réfraction du faisceau laser. Cette partie réfractée de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Le faisceau lumineux va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de son axe de propagation (Figure A2-4)



John W. S.  
Rayleigh  
(1842-1919)

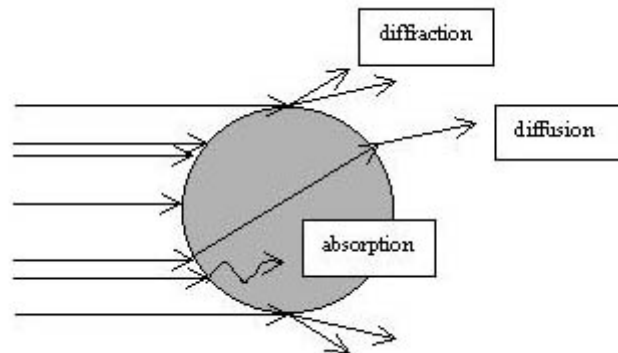


Figure A2-4 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.

Il est alors bien évident que l'application de la théorie de Mie nécessite la connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion. L'indice de réfraction est un nombre complexe, sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et la particule, sa partie imaginaire représente l'absorption du matériau.

### **Principe de mesure des appareils d'aujourd'hui et résultats :**

#### ***Description du dispositif expérimental :***

Le faisceau laser, agrandi et purifié par passage dans un filtre spatial, traverse l'échantillon dans lequel toutes les particules à mesurer doivent être bien séparées. Chacune fournit alors une image de diffraction qui ne dépend que de sa taille et de son indice optique (Figure A2-5).

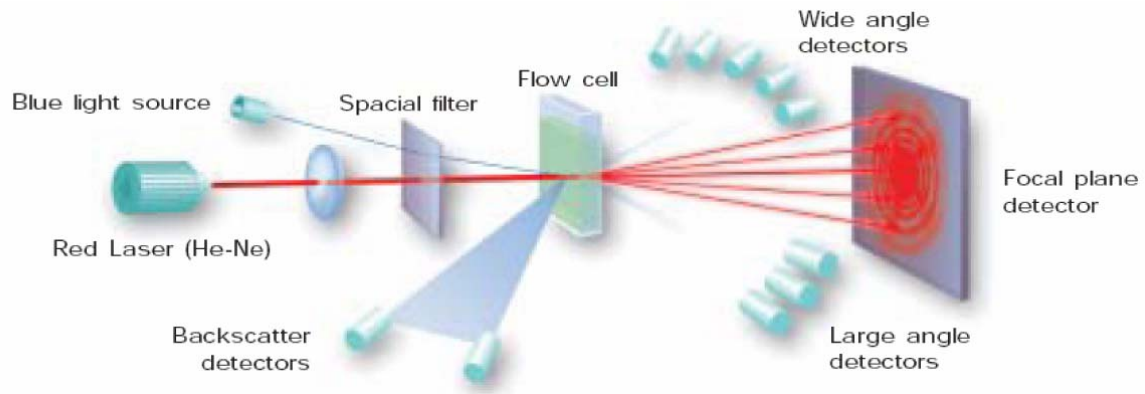


Figure A2-5. Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un granulomètre laser

***De l'intensité de sortie à l'histogramme de distribution de tailles :***

Dans la plupart des cas la représentation en coordonnées rectangulaires a été choisie. Les dimensions des grains sont marquées en abscisses et les fréquences en ordonnées. Ainsi, lorsque les fréquences de chaque classe granulométrique sont représentées, un histogramme est obtenu.

***Résultats obtenus :***

Les dispositifs actuels permettent aisément d'observer une gamme de taille allant de 0,02  $\mu\text{m}$  à 2000  $\mu\text{m}$  avec une précision de 1% sur le diamètre médian.

**Les précautions à prendre :**

Lors de l'utilisation d'un granulomètre laser, il faut toujours garder en mémoire les hypothèses des théories mises en œuvres, notamment l'hypothèse des particules sphériques. Par ailleurs, de manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des observations en microscopie électronique.

## Annexe 3 : Microscope électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

La figure A3-1 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

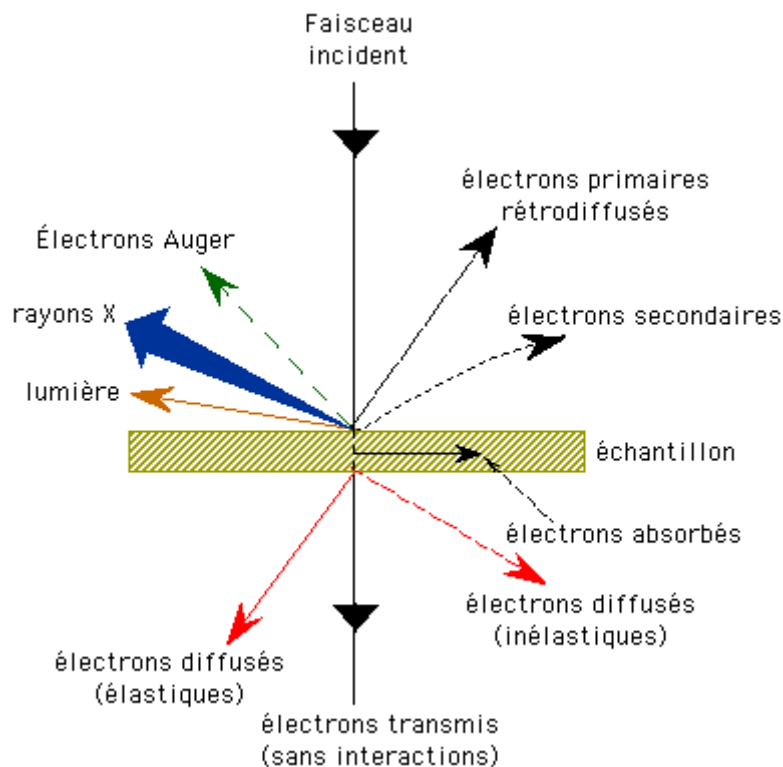


Figure A3-1 ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Le microscope JEOL utilisé possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

#### **Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

#### **Les électrons rétro-diffusés**

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

#### **Les Rayons X (ou photons X)**

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

## Annexe 4 : Superconducting Quantum Interference Device (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 faible 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.

B.D. Josephson a imaginé dès 1962 qu'un supracourant pouvait intervenir entre deux supraconducteurs séparés par une fine couche isolante. Depuis, il a été montré que l'amplitude de ce courant était affectée par un champ magnétique. Ainsi la jonction Josephson est elle devenue la structure de base du magnétomètre à SQUID.

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines captrices (gradientmètre), à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Les bobines du gradientmètre sont très exactement compensées. Lorsqu'on introduit un échantillon dans le gradientmètre, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant dans les bobines du gradientmètre. Ce courant ne peut s'amortir, car les fils sont supraconducteurs. On réalise ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre du gradientmètre, une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradientmètre au SQUID. Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est le détecteur de champ magnétique le plus sensible qui existe. C'est un convertisseur flux-tension. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

**Types de mesures :** aimantation, cycles d'hystérésis, mesures de susceptibilité, mesures de susceptibilité alternative

**Champ magnétique** (aimant supraconducteur) : +/- 5 Tesla

**Températures de mesure :** 1.8 K à 400 K

**Sensibilité :**  $10^{-8}$  uem / 1 Tesla    $10^{-7}$  uem / 2 Tesla    $5 \cdot 10^{-7}$  uem / 5 Tesla

# Bibliographie

---

## Bibliographie

- [1] C. Deleuze, A. Mathiot, P. Zamora, G. Zérah, *Matériaux pour la furtivité*. Chocs 6 (1992) 15-29.
- [2] P. Hartemann, M. Labeyrie, *Absorbants d'ondes électromagnétiques*. Revue technique Thomson CSF 19 (1987) 413-472.
- [3] A. Priou, in *Technique de l'ingénieur, traité Sciences fondamentales*. vol. AF 3.
- [4] Y. Hashimoto, Y. Narumiya, K. Ishino, Y. Shimizu, *Investigation on the lossy electromagnetic shielding materials by ferrite and resistive materials*. Adv. Ceram. 16 (1985) 477-482.
- [5] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod, ed. 7, 1998)
- [6] J. A. Osborn, *Demagnetizing factors of the general ellipsoid*. Phys. Rev. 67 (1945) 351-357.
- [7] L. Landau, E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus* (MIR, 1990)
- [8] A. Aharoni, *Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms*. J. Appl. Phys. 83 (1998) 3432-3434.
- [9] R. I. Joseph, E. Schlömann, *Demagnetizing field in nonellipsoidal bodies*. J. Appl. Phys. 36 (1965) 1579-1593.
- [10] J. H. Paterson, S. J. Cooke, A. D. R. Phelps, *Finite-difference calculation of demagnetizing factors for shapes with cylindrical symmetry*. J. Magn. Mater. 177-181 (1998) 1472-1473.
- [11] G. T. Rado, R. W. Wright, W. H. Emerson, *Ferromagnetism at very high frequencies III. Two mechanisms of dispersion in a ferrite*. Phys. Rev. 50 (1950) 273-280.
- [12] G. T. Rado, *Magnetic spectra of ferrites*. Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 81-87.
- [13] A. Globus, *Some physical considerations about the domain wall size theory of magnetization mechanisms*. J. Phys. I France C1 (1977) 1-15.
- [14] M. Guyot, V. Cagan, *Temperature dependence of the domain wall mobility in YIG, deduced from the frequency spectra of the initial susceptibility of polycrystals*. J. Magn. Mater. 27 (1982) 202-208.
- [15] D. Polder, J. Smit, *Resonance phenomena in ferrites*. Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 89-90.
- [16] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic materials : a handbook on the properties of magnetically ordered substances* (North Holland publishing company, 1980), vol. 2.
- [17] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrites : Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications* (Philips technical library, 1959)
- [18] L. G. v. Uiter, *DC resistivity in the nickel and nickel-zinc ferrite system*. J. Chem. Phys. 23 (1955) 1883-1887.
- [19] A. Globus, P. Duplex, paper presented at the ICM, Nottingham 1964.
- [20] F. Brown, C. L. Gravel, *Domain rotation in nickel ferrite*. Phys. Rev. 97 (1955) 55-59.
- [21] C. A. Grimes, D. M. Grimes, *The permeability of polycrystalline materials*. J. Appl. Phys. 69 (1991) 6186-6188.
- [22] H. How, C. Vittoria, *The permeability tensor of composite consisting of magnetic particles*. J. Appl. Phys. 69 (1991) 5138-5140.
- [23] D. Stroud, F. P. Pan, *Self-consistent approach to electromagnetic wave propagation in composite media : application to model granular metals*. Phys. Rev. B 17 (1978) 1602-1610.
- [24] W. T. Doyle, I. S. Jacobs, *The influence of particle shape on dielectric enhancement in metal-insulator composite*. J. Appl. Phys. 71 (1992) 3926-3936.



- 
- [25] P. M. Jacquart, PhD, *Etude et caractérisation hyperfréquence des propriétés électromagnétiques de matériaux inhomogènes très anisotropes : mélanges conducteurs-diélectriques*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1994).
- [26] T. Tsutaoka, H. Sugitani, Y. Tanaka, K. Hatakeyama, paper presented at the The Eighth International Conference on Ferrites (ICF8), Kyoto and Tokyo, Japan 2000.
- [27] T. Tsutaoka, M. Ueshima, T. Tokunaga, T. Nakamura, K. Hatakeyama, *Frequency dispersion and temperature variation of complex permeability of Ni-Zn ferrite composite materials*. J. Appl. Phys. 78 (1995) 3983-3991.
- [28] A. Verma, A. K. Saxena, D. C. Dube, *Microwave permittivity and permeability of ferrite-polymer thick films*. J. Magn. Magn. Mater 263 (2003) 228-234.
- [29] T. Nakamura, T. Tsutaoka, K. Hatakeyama, *Frequency dispersion of permeability in ferrite composite materials*. J. Magn. Magn. Mater 138 (1994) 319-328.
- [30] R. Vautier, *Influence des facteurs démagnétisants sur les conditions de résonance ferrimagnétique*. Le journal de physique et le radium 23 (1962) 543-545.
- [31] A. J. Berteaud, *Résonance ferrimagnétique observée sur des matériaux de formes différentes*. Le journal de physique et le radium 23 (1962) 546-552.
- [32] J. Bessières, R. Baro, *Détermination de la forme d'équilibre de cristaux d'hématite  $\alpha$ - $Fe_2O_3$* . Journal of Crystal Growth 19 (1973) 218-220.
- [33] R. S. Sapiieszko, E. Matijevic, *Preparation of well-defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates*. Journal of colloid and interface science 74 (1980) 405-422.
- [34] T. Sugimoto, S. Waki, H. Itoh, A. Muramatsu, *Preparation of monodisperse platelet-type hematite particles from a highly condensed  $\beta$ - $FeOOH$  suspension*. Colloids and Surfaces A 109 (1996) 155-165.
- [35] T. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata, D. Shindo, *Characterization of hematite particles of different shapes*. Journal of colloid and interface science 158 (1993) 420-428.
- [36] L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, N. Popescu-Pogriion, A. Totovina, I. Bibicu, *Hydrothermal synthesis and characterization of some polycrystalline  $\alpha$ -iron oxides*. Ceramics International 25 (1999) 689-692.
- [37] M. Niederberger, F. Krumeich, K. Hegetschweiler, R. Nesper, *An iron polyolate complex as a precursor for the controlled synthesis of monodispersed iron oxide colloids*. Chemistry of materials 14 (2002) 78-82.
- [38] T. Sugimoto, Y. Wang, *Mechanism of the shape and structure control of monodispersed  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  Particles by sulfate ions*. Journal of colloid and interface science 207 (1998) 137-149.
- [39] T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, *Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  particles*. Colloids and surfaces A 134 (1998) 265-279.
- [40] E. D. Kolb, A. J. Caporaso, R. A. Laudise, *Hydrothermal growth of hematite and magnetite*. Journal of Crystal Growth 19 (1973) 242-246.
- [41] R. Lebourgeois, PhD, *Elaboration et Caractérisations de ferrite spinelle de Nickel-Zinc sous forme de céramique et de monocristaux pour applications aux hyperfréquences*, Institut National Polytechnique de Grenoble (1989).
- [42] C. M. J. Flynn, *Hydrolysis of inorganic iron (III) salts*. Chemical reviews 84 (1984) 31-41.
- [43] J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde* (Savoirs actuels, InterEditions / CNRS Editions, 1994)
-

- 
- [44] J. Thery, *Alkali metal ferrates and their hydrolysis products*. Annales de Chimie 7 (1962) 207-238.
- [45] V. Bemmelen. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 18 (1890) 126.
- [46] E. Matijevic, P. Scheiner, *Ferric hydrous oxide sols. III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III) chloride, nitrate and perchlorate solutions*. Journal of colloid and interface science 63 (1978) 509-524.
- [47] G. Chaudron *et al.*, *Nouveau traité de chimie minérale* (Masson, Paris, 1967), vol. XVII premier fascicule : le fer.
- [48] D. Vollath, D. V. Szabo, R. D. Taylor, J. O. Willis, K. E. Sickafus, *Synthesis and properties of nanocrystalline superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. NanoStructured Materials 6 (1995) 941-944.
- [49] R. Berger, J. C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournès, *Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles*. Journal of magnetism and magnetic materials 234 (2001) 535-544.
- [50] X. Ye, D. Lin, Z. Jiao, L. Zhang, *The thermal stability of nanocrystalline maghemite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. journal of physics D 31 (1998) 2739-2744.
- [51] V. K. LaMer, R. H. Dinagar, *Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*. Journal of the american chemical society 72 (1950) 4847-4854.
- [52] J. P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks*. Chemical communications (2004) 481-487.
- [53] G. Bate, *Magnetic recording materials since 1975*. J. Magn. Mater. 100 (1991) 413-424.
- [54] M. Sugimoto, *The past, present and future of ferrites*. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 269-280.
- [55] G. B. McGarvey, G. G. Owen, *Control of the morphology and surface properties of nickel ferrite*. J. Mater. Sci. 33 (1998) 35-40.
- [56] E. E. Sileo, R. Rotelo, S. E. Jacobo, *Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method*. Physica B 320 (2002) 257-260.
- [57] L. Xiang, Y. P. Yin, Y. Jin, *Hydrothermal formation of Ni-Zn ferrite from heavy metal co-precipitates*. J. Mater. Sci. 37 (2002) 349-352.
- [58] H. Tamura, E. Matijevic, *Precipitation of cobalt ferrites*. J. Colloid Interface Sci. 90 (1982) 100-109.
- [59] T. T. Srinivasan *et al.*, *Studies on high density nickel zinc ferrites and its magnetic properties using novel hydrazine precursors*. J. Appl. Phys. 63 (1988) 3789-3791.
- [60] K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Lee, D. H. Kang, *Powder characteristics of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> prepared by molten salt synthesis*. J. Eur. Ceram. Soc. (1993).
- [61] S. Okamoto, Y. Narumiya, *Molten-salt synthesis of flaky MnZn ferrite powder for electromagnetic shielding applications*. Ceram. Int. 12 (1986) 209-212.
- [62] T. Kimura, T. Takahashi, T. Yamaguchi, *Preparation and characteristics of Ni-ferrite powders obtained in the presence of fused salt*. J. Mater. Sci. 15 (1980) 1491-1497.
- [63] T. Kimura, T. Kanazawa, T. Yamaguchi, *Preparation of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> powders in the presence of molten salt containing LiCl*. J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 597-600.
- [64] Y. Kan *et al.*, *Anisotropic grain growth of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> in molten salt fluxes*. Mater. Res. Bull. 38 (2003) 567-576.
- [65] Y. Hayashi, T. Kimura, T. Yamaguchi, *Preparation of acicular NiZn-ferrite powders*. J. Mater. Sci. 21 (1986) 2876-2880.
- [66] A. Globus, H. Pascard, V. Cagan, *Distance between magnetic ions and fundamental properties in ferrites*. J. Phys. I France 38 (1977) C1-163.
-

- 
- [67] J. Aarts, I. A. Shiekah, P. J. V. d. Zaag, *Domain structure in polycrystalline MnZn ferrite imaged by magnetic force microscopy*. J. Appl. Phys. 85 (1999) 7302-7309.
- [68] D. P. Yang, L. K. Lavoie, Y. Zhang, Z. Zhang, S. Ge, *Mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction studies of structural and magnetic properties of heat treated (Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. J. Appl. Phys. 93 (2003) 7492-7494.
- [69] J. W. Linnett, M. M. Rahman, *Mössbauer studies of Fe<sup>2+</sup> ions in Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>*. J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 1465-1473.
- [70] S. Tajima, T. Tani, S. Isobe, K. Koumoto, *Thermoelectric properties of highly textured NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics processed by the reactive templated grain growth (RTGG) method*. Materials Science and Engineering B 86 (2001) 20-25.
- [71] T. Tani, S. Isobe, S. Won-Seo, K. Koumoto, *Thermoelectric properties of highly textured (ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. Journal of materials chemistry 11 (2001) 2324-2328.
- [72] H. Watanabe, T. Kimura, T. Yamaguchi, *Particle orientation during tape casting in the fabrication of grain-oriented bismuth titanate*. Journal of the American Ceramic Society 72 (1989) 289-293.
- [73] D. B. Hovis, K. T. Faber, *Textured microstructures in barium hexaferrite by magnetic field assisted gelcasting and templated grain growth*. Scripta Materialia 44 (2001) 2525-2529.
- [74] T. Carisey, A. Laugier-Werth, D. G. Brandon, *Control of texture in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by gel casting*. Journal of the European Ceramic Society 15 (1995) 1-8.
- [75] T. Carisey, I. Levin, D. G. Brandon, *Microstructure and mechanical properties of textured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of the European Ceramic Society 15 (1995) 283-289.
- [76] K. Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito, S. Kanzaki, *processing strategy for producing highly anisotropic silicon nitride*. Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 1687-1690.
- [77] S. H. Hong, G. L. Messing, *Development of textured mullite by templated grain growth*. Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 867-872.
- [78] Y. Kan, P. Wang, Y. Li, Y. B. Cheng, D. Yan, *Fabrication of textured bismuth titanate by templated grain growth using aqueous tape casting*. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 2163-2169.
- [79] Y. T. Chou, Y. T. Ko, M. F. Yan, *Fluid flow model for ceramic tape casting*. Journal of the American Ceramic Society 70 (1987) 280-282.
- [80] N. Chardon, PhD, *Elaboration de substrats multicouches cordierite-cuivre*, Université Louis Pasteur de Strasbourg I (1989).
- [81] L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk, <http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud/>. National Research Council of Canada, Ottawa (1999).
- [82] S. Matthies, G. W. Vinel. Physica Status Solidi B 112 (1982) K111-K114.
- [83] D. Chateigner, *Combined Analysis*. <http://www.ensicaen.ismra.fr/~chateign/texture/combined.pdf> (2004).
- [84] N. C. Popa, *The (hkl) dependence of diffraction line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement*. Journal of applied crystallography 31 (1998) 176-180.
- [85] J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, S. T. McKinstry, *Templated grain growth of textured bismuth titanate*. Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 921-926.
- [86] K. Ishino, Y. Narumiya, *Development of magnetic ferrites : control and application of losses*. Ceram. Bull. 66 (1987) 1469-1474.
- [87] A. N. Yusoff *et al.*, *Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers*. J. Appl. Phys. 92 (2002) 876-882.
- [88] A. R. V. Hippel, *Dielectric materials and applications* (Wiley, New York, 1954)
-

- 
- [89] C. Jaussein, in *Chocs*. (1993), vol. 8, pp. 51-86.
- [90] M. Ledieu, O. Acher, *New achievement in high-frequency permeability measurements of magnetic materials*. J. Magn. Magn. Mater 258-259 (2003) 144-150.
- [91] D. Pain, M. Ledieu, O. Acher, A. L. Adenot, F. Duverger, *An improved permeameter for thin film measurements up to 6 GHz*. J. Appl. Phys. 85 (1999) 5151-5153.
- [92] M. Yamaguchi, O. Acher, Y. Miyazawa, K. I. Arai, M. Ledieu, *Cross measurements of thin-film permeability up to UHF range*. J. Magn. Magn. Mater 242-245 (2002) 970-972.
- [93] E. Schlömann, *Behaviour of ferrites in the microwave frequency range*. J. Phys. I France 32 (1971) 443-451.
- [94] M. Guyot, T. Merceron, V. Cagan, *The dynamic properties of domain walls from initial permeability frequency spectra of polycrystalline ferrimagnets*. Adv. Ceram. 15 (1985) 425-438.
- [95] M. Guyot, T. Merceron, V. Cagan, A. Messekher, *Mobility and /or damping of the domain wall*. Phys. Stat. Sol. A 106 (1988) 595-612.
- [96] T. Tsutaoka, *Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites and their composite materials*. J. Appl. Phys. 93 (2003) 2789-2796.
- [97] T. Tsutaoka, T. Kasagi, K. Hatakeyama, *Magnetic field effect on the complex permeability for a Mn-Zn ferrite and its composite materials*. J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1531-1535.
- [98] T. Nakamura *et al.*, paper presented at the Sixth International Conference on Ferrites, Tokyo and Kyoto, Japan 1992.
- [99] T. Tsutaoka, T. Nakamura, K. Hatakeyama, *Magnetic field effect on the complex permeability spectra in a Ni-Zn ferrite*. J. Appl. Phys. 82 (1997) 3068-3071.
- [100] F. Alves, C. Ramiarinjaona, S. Bérenguer, R. Lebourgeois, T. Waeckerlé, *High-frequency behavior of magnetic composites based on FeSiBCuNb particles for power electronics*. IEEE Trans. Magn. 38 (2002) 3135-3137.
- [101] S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara, Y. Shimada, *Permeability and electromagnetic interference characteristics of Fe-Si-Al alloy flakes-polymer composite*. J. Appl. Phys. 85 (1999) 4636-4638.
- [102] J. C. Peuzin, J. G. Gay, paper presented at the Journées d'études et caractérisation microonde des matériaux absorbants, Limoges 1991.
- [103] C. A. Grimes, J. V. Prodan, *Swept frequency permeameters for measuring the complex, off-diagonal permeability tensor components of anisotropic, thin magnetic films*. J. Appl. Phys. 73 (1993) 6989-6991.
- [104] J. C. Moulder, C. C. Tai, B. F. Larson, J. H. Rose, *Inductance of a coil on a thick ferromagnetic metal plate*. IEEE Trans. Magn. 34 (1998) 505-514.
- [105] P.-M. Jacquart *et al.*, paper presented at the International Conference on ferrites 9, San Francisco 2004.
- [106] T. Tsutaoka, K. Hatakeyama, T. Nakamura, *Complex permeability spectra of spinel ferrite composite materials*. Recent Res. Devel. Magnetism and Magnetic Mat. 1 (2003) 123-145.

## Résumé

### **« Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes »**

Dans ce travail, les propriétés électromagnétiques en fréquence de composites chargés en plaquettes de ferrite spinelle de nickel-zinc ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) ont été étudiées. Dans un premier temps la synthèse des plaquettes de ferrite spinelle a été mise au point. Elle s'effectue en deux étapes. Il s'agit tout d'abord d'obtenir par synthèse hydrothermale des plaquettes d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) monocristallines dont il est possible de contrôler le diamètre entre 30 et 300  $\mu\text{m}$ . Celles-ci subissent ensuite une transformation topotactique en ferrite spinelle par réaction en sel fondu. Les plaquettes obtenues sont polycristallines texturées. Il est possible d'accroître la taille des cristallites qui les composent en augmentant la température de réaction de 1000 à 1200°C.

Dans une deuxième partie, des bandes fines (250  $\mu\text{m}$ ) de composite sont obtenues par coulage en bande. Deux techniques ont été développées. L'une permet d'élaborer des composites à taux de charge variable grâce à la solidification de polyvinylbutyral par évaporation de solvant. L'autre est basée sur la polymérisation in-situ de butylméthacrylate. Des coulages ont également été effectués sous champ magnétique afin d'améliorer l'orientation à plat des particules. Des analyses quantitatives montrent l'effet texturant de ce champ et l'amélioration de l'orientation avec l'augmentation de la taille des plaquettes utilisées.

Enfin, les perméabilité et permittivité dynamiques des composites ont été mesurées en monospire et en ligne coaxiale. On a ainsi pu démontrer l'importance de la morphologie de la charge. Des plaquettes permettent ainsi d'atteindre des valeurs de perméabilité plus élevées et à plus basse fréquence qu'une charge équivalente de forme sphéroïdale. Globalement, l'augmentation de la taille des plaquettes, des cristallites qui les composent et l'amélioration de la texture des composites permettent d'obtenir des valeurs de perméabilité plus élevées et ce à plus basse fréquence.

### **Mots clés**

Ferrite, composite, plaquettes, perméabilité, hématite, hyperfréquence, spinelle, texture.

## **Abstract**

### **« Development and characterizations of composites loaded with morphology controlled spinel ferrite particles for microwaves applications »**

In this work, the dynamic electromagnetic properties of composite materials loaded with nickel-zinc spinel ferrite platelets ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) were studied. Firstly the synthesis of the ferrite platelets has been developed. It is carried out in two stages. Single crystal hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) platelets are initially obtained by hydrothermal treatment. It is possible to control their diameter between 30 and 300  $\mu\text{m}$ . In the second step, these particles undergo a topotactic transformation into spinel ferrite by molten salt reaction. The so obtained platelets are polycrystalline and textured. The size of the crystallites which compose them can be increased by rising the reaction temperature from 1000 to 1200°C.

In a second part, fine composite sheets (250  $\mu\text{m}$ ) are obtained by tape casting. Two techniques were developed. The first one makes it possible to work out composites at variable load factor thanks to the solidification of polyvinylbutyral by solvent evaporation. The other one is based on in-situ polymerization of butylméthacrylate. Castings were also carried out under magnetic field in order to improve the orientation of the particles. Quantitative analyses show the texturing effect of this field and the improvement of the orientation with the increase in the size of the platelets used as load.

Finally, the dynamic permeability and permittivity of the composites were measured in single coil and coaxial line. We have shown the importance of the load morphology. Platelets make it possible to reach higher permeability values at lower frequency than an equivalent load with spheroid form. All in all, the increase in the size of the platelets or of the crystallites which compose them and the improvement of the texture of the composites make it possible to obtain higher values of permeability at lower frequency.

### **Key words**

Ferrite, composite, platelets, permeability, hematite, hyperfrequency, spinel, texture.