



**HAL**  
open science

## **Pertes diélectriques/ magnétiques de ferrites spinelles NiZnCo dans la bande UHF. Influence des traitements thermiques**

Emmanuel Le Guen, Jean-Luc Mattei, Anne-Claude Tarot, Alexis Chevalier

### ► To cite this version:

Emmanuel Le Guen, Jean-Luc Mattei, Anne-Claude Tarot, Alexis Chevalier. Pertes diélectriques/ magnétiques de ferrites spinelles NiZnCo dans la bande UHF. Influence des traitements thermiques. 13<sup>e</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Mar 2014, Nantes, France. <hal-01121681>

**HAL Id: hal-01121681**

**<https://hal.science/hal-01121681v1>**

Submitted on 2 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# Pertes diélectriques/ magnétiques de ferrites spinelles NiZnCo dans la bande UHF. Influence des traitements thermiques.

Emmanuel Le Guen<sup>1,2</sup>, Jean-Luc Mattei<sup>1</sup>, Anne-Claude Tarot<sup>2</sup> et Alexis Chevalier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lab-STICC, Université de Bretagne Occidentale, Brest

<sup>2</sup> IETR, Université de Rennes 1, Rennes

contact. mattei@univ-brest.fr

**Résumé**— Des ferrites spinelles de type NiZnCo sur- et sous-stœchiométriques en fer sont synthétisés, et rendus à l'état de céramiques semi-massives par différents traitements thermiques. La perméabilité et la permittivité, ainsi que les pertes associées, mesurées jusqu'à 12 GHz, sont très sensibles au rapport des quantités d'ions  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , dont la valeur peut être contrôlée. Les performances d'antennes patch miniaturisées à l'aide de ces céramiques sont comparées (modélisation analytique). Des critères de sélection parmi les différents traitements thermiques et compositions sont proposés, en vue de l'élaboration d'une antenne patch.

**Mots clés**—Ferrites doux, stœchiométrie, pertes en UHF, miniaturisation d'antenne.

## I- INTRODUCTION

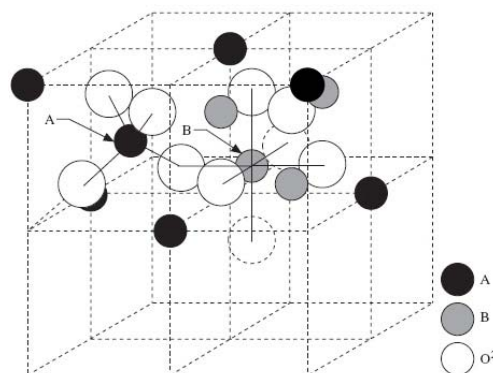
On sait que la miniaturisation d'antennes s'accompagne d'une dégradation des performances de celles-ci (bande passante, gain, efficacité), surtout si l'on utilise des diélectriques de forte permittivité. Ces matériaux ont en effet montré leurs limites. Pour relever le défi "intégration/performances", l'utilisation de nouveaux matériaux réalisés à partir de ferrites constituent une alternative prometteuse [1]. Nous proposons d'utiliser des matériaux magnétoélectriques afin d'étendre les performances de l'antenne. Pour des applications en bande UHF, les matériaux qui seront employés devront présenter un certain nombre de propriétés, dont les plus notables sont les suivantes : un produit permittivité par perméabilité suffisamment élevé, avec de préférence une perméabilité supérieure à la permittivité, et des tangentes de pertes totales inférieures à 0.1. Nous rechercherons également une solution qui propose un coût de revient suffisamment bas. Les ferrites de type spinelle peuvent satisfaire à ces conditions. Cependant, pour la bande visée (UHF) ces matériaux, lorsqu'ils sont employés sous la forme de céramique dense, sont habituellement limités à des fréquences de 400 MHz, où leurs pertes se manifestent, perturbant le rayonnement. Nous montrons que lorsqu'ils sont utilisés sous forme de céramiques semi-massives élaborées à l'aide de grains de ferrites nanométriques, ces matériaux présentent un potentiel d'utilisation pour des valeurs de fréquence qui s'étendent jusqu'à 1 GHz [2].

## II- LES FERRITES DE TYPE SPINELLE

### II-1- Propriétés générales des ferrites

Les éléments de la famille des oxydes de fer magnétiques (ferrites) trouvent de nombreuses applications dans le domaine UHF (300MHz-3GHz), en partie du fait de leur très grande résistivité électrique. Les pertes par courant de Foucault sont ainsi très limitées, et la pénétration du champ électromagnétique dans la matière est totale. De plus la composition d'une ferrite donné peut être fortement modifiée sans que la structure cristalline ne soit affectée. Ceci permet –pour un coût faible- un rapprochement assez aisé des propriétés magnétiques et diélec-

triques du matériau vers celles qui sont recherchées. Le terme « ferrites » inclut un large spectre de structures cristallines et de compositions, toutes ne présentant pas un intérêt similaire en vue d'une application donnée. On distingue trois types de ferrites, selon les symétries des réseaux cristallins, qui sont les ferrites de type spinelle, les ferrites hexagonales, et les grenats.. Leur caractère ferrimagnétique commun résulte de l'alignement antiparallèle des moments magnétiques des ions de transition métalliques, présents dans différents sous-réseaux magnétiques de la structure.



**Figure 1.** Deux octants de la cellule spinelle élémentaire. A et B représentent les sites de coordination tétraédrique et octaédrique, respectivement.

Les critères qui permettent d'orienter le choix vers l'une ou l'autre d'entre elles sont notamment, pour une bande de fréquence donnée, et pour des applications à des températures proches de l'ambiante •les valeurs de la perméabilité statique et celle de la permittivité (qui est généralement assez constante) •la valeur de la fréquence de résonance naturelle de spin (gyro-résonance) •la valeur de la fréquence de relaxation de parois magnétiques, lorsqu'elle existe (dans le cas des grains polydomaines la relaxation de parois ne se produit pas si les parois sont bloquées par la présence de défauts). Pour des applications de miniaturisation en bande UHF, nous nous sommes orientés vers la réalisation de ferrites spinelles sous forme de céramiques épaisses, et rendues semi-massives par l'application d'un traitement thermique approprié. Les propriétés magnétiques des spinelles sont grandement déterminées par la façon dont les ions se répartissent entre les deux sous-réseaux magnétiques de la structure (notés A et B, figure 1).

### II.2- Les compositions et les matériaux étudiés

Deux ferrites spinelles sous forme de poudres nanométriques ( $\Phi=25\text{nm}$ ) ont été synthétisées par co-précipitation [2, 3], avec les compositions suivantes (notées Fe1.98 et Fe2.3) :

Fe 1.98:  $Ni_{0.5}Zn_{0.3}Co_{0.2}Fe_{1.98}O_{4-x}$  (sous-stœchiométrique en fer)

Fe 2.3:  $Ni_{0.5}Zn_{0.3}Co_{0.2}Fe_{2.3}O_{4-y}$  (sur-stœchiométrique en fer)

(Les taux en Oxygène sont imposés par l'électroneutralité, ils ne sont donc pas obligatoirement égaux à 4; x et y peuvent prendre des valeurs positives comme des valeurs négatives). Des échantillons de forme torique ont été réalisés par pressage uniaxial de ces poudres, et soumis à un traitement thermique incluant un palier à la température  $T_{max}$  situé entre les rampes de montée et de descente en température. Un exemple des intérêts qu'il peut y avoir à limiter la valeur de la température  $T_{max}$  est présenté figure 2, et dans ce qui suit: la limitation de la densification du matériau qui préserve la dimension nanométrique des grains a pour conséquence l'existence d'une bande de fréquence non dispersive (due à l'absence de contributions de parois) et comprise schématiquement entre le statique et la fréquence de gyrorésonance  $f_{Rspin}$ . En contrepartie la perméabilité statique  $\mu_{st}$  de cette céramique modérément dense (il s'agit donc d'un milieu composite) est plus basse que celle du milieu massif de même composition (loi de Snoëk).

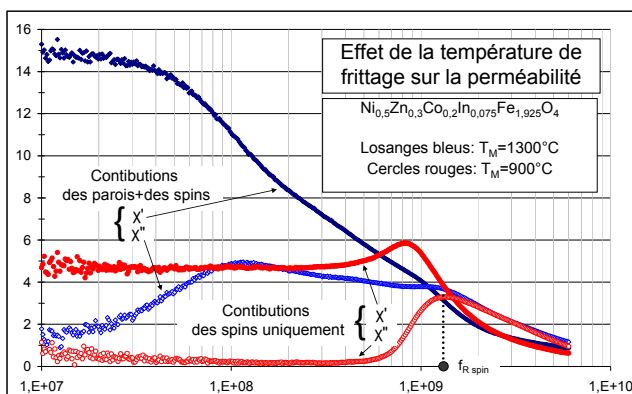


Figure 2: Effet de la valeur de  $T_M$  sur le spectre de perméabilité d'une ferrite spinelle de type NiZnCo.

### III-OXYDATION DU MATERIAU ET PERTES ELECTROMAGNETIQUES

Les principaux mécanismes à l'origine des pertes magnétiques dans les matériaux polycristallins sont à la fois de nature intrinsèque (une faible anisotropie magnétocristalline conduit à de faibles pertes magnétiques, ceci impose le choix de la structure cristalline et celui de la formule chimique) et de nature extrinsèque (via l'existence de champs démagnétisants locaux, eux-mêmes dus à l'existence de pores dans le matériau). Afin d'obtenir une diminution des pertes magnétiques, il faut également réduire l'amortissement du mouvement de précession des moments magnétiques. Ceci demande d'éliminer de la composition chimique les ions magnétiques relaxants (tels les ions  $Fe^{2+}$ ) afin de n'avoir finalement comme ions magnétiques que des ions  $Fe^{3+}$ , qui relaxent très peu à cause de l'absence de couplage spin-orbite. Ainsi, on constate (cf chapitre IV) qu'une importante proportion de  $Fe^{2+}$  conduit à une variation plus lente de  $\mu''$  avant la résonance de spin. Les pertes magnétiques se manifestent donc de façon d'autant plus précoce sur  $\mu''$  que la quantité présente de  $Fe^{2+}$  est plus importante.

En ce qui concerne les propriétés diélectriques, le  $Fe^{2+}$  étant d'avantage polarisable que le  $Fe^{3+}$  sa présence dans une composition se traduit par une augmentation de la polarisabilité et de la permittivité de la matière. Une part très importante des pertes diélectriques dans les ferrites spinelles polycristallins a également comme origine la présence simultanée d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  en site octaédrique (sites B). Leur concomitance favorise un phénomène de conduction par saut d'électrons  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ , se traduisant par une élévation de la conductivité  $\sigma$  ( $\sigma$  et  $\epsilon''$  étant liés par  $\sigma = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$ ). La présence de  $Fe^{2+}$  dans la composition est

donc indésirable. La quantité molaire d'ions  $Fe^{2+}$  (notée  $\delta$ ), qui permet de quantifier le degré d'oxydation du matériau, est directement liée à la valeur de la température  $T_M$  (plus le matériau est oxydé, moins il s'y trouve de  $Fe^{2+}$ ):  $\delta$  est d'autant plus faible que  $T_M$  est élevée.

### IV-EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LES PERFORMANCES ELECTROMAGNETIQUES ( $\mu$ ET $\epsilon$ ) DES ECHANTILLONS

Pour chacune des deux compositions ( $Fe$  1.98 et  $Fe$  2.3, voir paragraphe III) les valeurs de  $T_{max}$  ont été 500°C, 800°C, 900°C. Nous disposons donc de six échantillons. Les matériaux issus de ces traitements ne sont pas frittés, mais conservent une porosité comprise entre 15% et 25% selon la valeur de  $T_{max}$ . De ce fait, les valeurs des perméabilités et permittivités restent assez faibles, mais leur domaine d'utilisation en fréquence est en conséquence plus étendu [4]. La répartition supposée des ions sur les deux sous réseaux cristallographiques (correspondant aux sites tétraédriques et octaédriques [5]) est donnée dans le tableau 1, où  $\delta$  représente le nombre de cations  $Fe^{2+}$ , dont on sait qu'ils ne sont présents que dans les sites B. Les valeurs de  $\delta$  (mesurées au Service Central d'Analyse du CNRS) sont présentées dans le tableau 2.

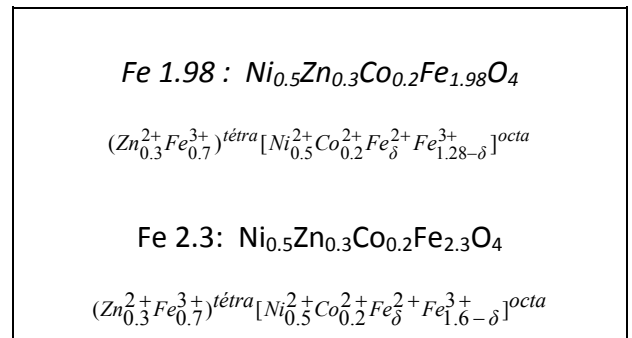


Tableau 1: Répartition des ions dans les sous réseaux pour les deux compositions étudiées.

|         | $T=500^{\circ}C$ | $T=800^{\circ}C$ | $T=900^{\circ}C$ |
|---------|------------------|------------------|------------------|
| Fe 1.98 | $\delta = 0,358$ | $\delta = 0,211$ | $\delta = 0,032$ |
| Fe 2.3  | $\delta = 0,285$ | $\delta = 0,214$ | $\delta = 0,136$ |

Tableau 2. Quantité molaire d'ions  $Fe^{2+}$  en fonction de la température de traitement thermique et de la stœchiométrie en Fer.

### V- PERMITTIVITES ET PERMEABILITES MESUREES

Les permittivités mesurées pour les deux compositions sont présentées figures 3 et 4.

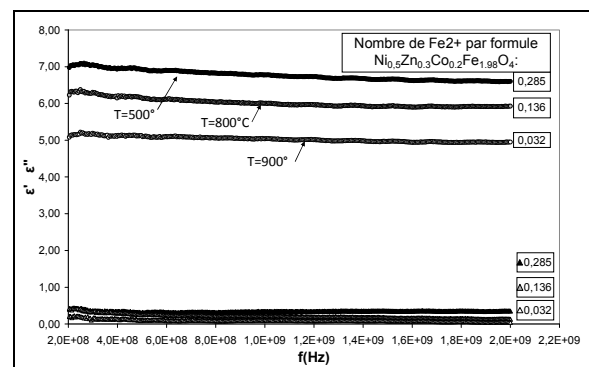


Figure 3. Permittivités mesurées, fonctions du nombre d'ions  $Fe^{2+}$  dans la composition  $Ni_{0.5}Zn_{0.3}Co_{0.2}Fe_{1.98}O_4$

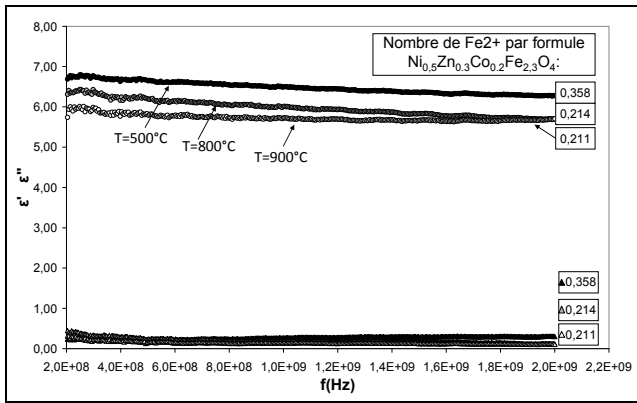


Figure 4. Permittivités mesurées, fonctions du nombre d'ions  $Fe^{2+}$  dans la composition  $Ni_{0.5}Zn_{0.3}Co_{0.2}Fe_{2.3}O_4$

Les perméabilités mesurées (un exemple est présenté figure 5) montrent des comportements dont le caractère est plus nettement relaxant pour la composition Fe2.3 que pour la composition Fe1.98, qui montre un caractère plutôt résonant. Ceci est attribué (voir tableaux 1 et 2) à la quantité relativement plus importante de  $Fe^{2+}$  (qui est un ion relaxant) dans Fe2.3, par rapport à celle de  $Fe^{3+}$  (qui est un ion résonant) dans Fe1.98. Notons que dans cet exemple la porosité est identique pour les deux échantillons. Les différences de comportement de  $\mu''$  (fig. 5) ne sont donc pas à attribuer à la porosité des échantillons. Aussi, afin d'opter pour un matériau qui présente des pertes magnétiques minimales, nous choisissons de retenir la composition Fe1.98 pour la réalisation du substrat.

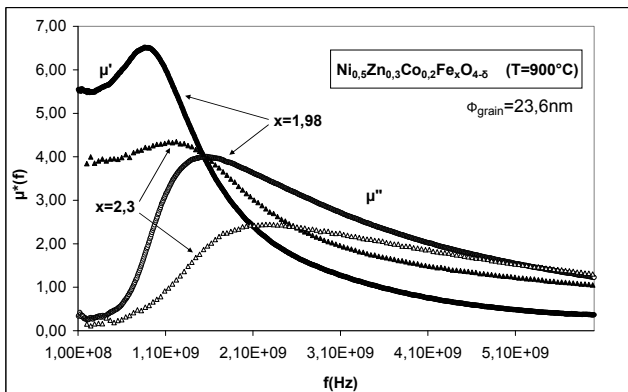


Figure 5. Perméabilités mesurées pour les 2 compositions

La figure 6 fournit un exemple des valeurs des pertes totales mesurées (composition Fe1.98,  $T_{max}=800^\circ C$ ).

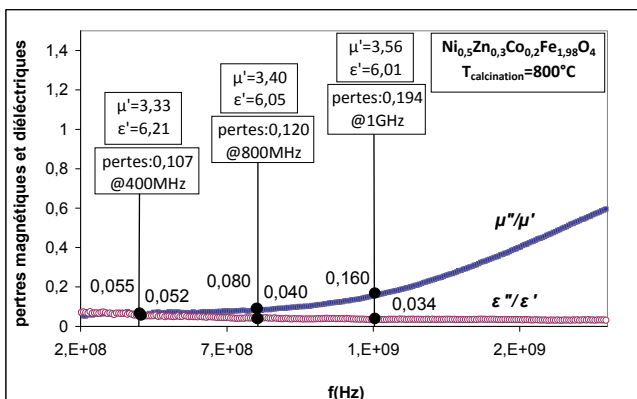


Figure 6. Pertes totales présentées par la composition  $Fe_{1.98}Ni_{0.5}Zn_{0.3}Co_{0.2}O_4$  traitée à  $T=800^\circ C$

VI- ORIENTATIONS POUR LE CHOIX DE LA COMPOSITION ET DE LA TEMPERATURE  $T_{MAX}$  EN VUE D'APPLICATIONS EN BANDE UHF.

Les performances d'une antenne déposée sur un substrat magnétoélectrique dépendent fortement de la valeur du rapport  $\mu/\epsilon$  ainsi que celle des pertes magnétiques et diélectriques. En effet, il a été démontré [8] que la largeur de bande passante (BP) d'une antenne patch déposée sur un substrat magnéto-diélectrique dispersif est de la forme :

$$BP = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (240 \frac{w}{d} \cdot G_r \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} + (tg\delta_\epsilon + tg\delta_\mu)) \quad (1)$$

De même l'efficacité s'écrit [8] :

$$\eta = \left[ 1 + \frac{(tg\delta_\epsilon + tg\delta_\mu)}{240 \cdot G_r} \cdot \frac{w}{d} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \right]^{-1} \quad (2)$$

La relation (1) établit que la BP est élargie à la fois par l'effet du rapport  $\sqrt{\mu/\epsilon}$  et par celui des pertes. La relation (2) montre que, si l'efficacité est atténuée par les pertes, cette atténuation peut être compensée (au moins partiellement) par un rapport  $\mu/\epsilon$  suffisamment élevé. La relation (2) conduit aux valeurs de l'efficacité présentées dans le tableau 2, aux fréquences de 400 MHz, 800 MHz et de 1 GHz, pour la composition Fe1.98 et pour les trois températures de calcination  $T_M$  employées (les valeurs pour  $800^\circ C$  sont celles présentées figure 6). La dimension  $w$  des substrats sont obtenues grâce à des simulations HFSS, pour une hauteur  $d=3mm$  constante; elles sont indiquée dans le tableau 3. On prend également  $G_r = 1/60 \cdot (w/\lambda_0)^2$ .

|                     | f=400 MHz        | f=800 MHz        | f=1GHz           |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| $T_M = 500^\circ C$ | 5.2<br>(w=95mm)  | 9.7<br>(w=46mm)  | 23.2<br>(w=35mm) |
| $T_M = 800^\circ C$ | 9.87<br>(w=99mm) | 16.3<br>(w=53mm) | 13.7<br>(w=42mm) |
| $T_M = 900^\circ C$ | 16.1<br>(w=80mm) | 13.4<br>(w=45mm) | 9.44<br>(w=35mm) |

Tableau 3. Valeur de l'efficacité pour une antenne patch (relation 2)

On constate sur le tableau 3 que la valeur de l'efficacité de l'antenne augmente avec la fréquence d'utilisation, lorsque le matériau magnéto-diélectrique a été traité à la température  $T_M=500^\circ C$ , alors qu'elle diminue avec la fréquence d'utilisation lorsque le matériau magnéto-diélectrique a été traité à la température  $T_M=900^\circ C$ . Le tableau 3 permet également d'identifier quelle valeur de température  $T_M$  à appliquer, pour une fréquence de fonctionnement visée. Pour ce seul exemple relatif à l'efficacité, les conclusions sont les suivantes : pour un fonctionnement à 400 MHz, c'est une calcination à  $900^\circ C$  qu'il est préférable d'appliquer. Si l'application est destinée à 800 MHz, la température la plus appropriée serait  $800^\circ C$  ; et elle devrait être de  $500^\circ C$  pour une fréquence de fonctionnement à 1 GHz. Le tableau 4 donne, de même, les valeurs de la BP. Un compromis pourrait ainsi être trouvé entre valeurs de la BP et de l'efficacité d'une part , et température de traitement des matériaux d'autre part

|                        | f=400 MHz | f=800 MHz | f=1GHz |
|------------------------|-----------|-----------|--------|
| T <sub>M</sub> = 500°C | 12        | 12.5      | 20.9   |
| T <sub>M</sub> = 800°C | 12.5      | 10.2      | 15.9   |
| T <sub>M</sub> = 900°C | 7.3       | 18.6      | 33.7   |

**Tableau 4.** Valeur de la BP pour une antenne patch (relation 1).

## VII. CONCLUSION

Les propriétés électromagnétiques des ferrites de Nickel-Zinc-Cobalt que nous avons étudiés sont sensibles à la présence de Fe<sup>2+</sup> dans la composition. Nous avons mis en évidence ces effets sur les variations avec la fréquence de la perméabilité et de la permittivité. Ces effets sont modulés par la valeur de la température appliquée lors du traitement thermique. Les valeurs caractéristiques des paramètres (perméabilité statique et fréquence de gyrorésonance, permittivité) qui décrivent les spectres des perméabilités et de permittivités mesurés ont été interprétés, elles sont dépendantes du rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> dans les compositions. Les valeurs prises par la bande passante et l'efficacité d'antennes patch dépendent également de ce rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

## Références

- [1] H. Mossallaei, K. Sarabandi "Design and modelling of patch antenna printed on magneto-dielectric embedded-circuit metasubstrate", IEEE Trans. Ant. And propag., vol.55, p.45, 2007
- [2] Emmanuel Le Guen, "Elaboration et réalisation de matériaux magnéto-diélectriques pour la miniaturisation d'antennes en bande UHF", Thèse de l'Univ. de Rennes 1, soutenue le 20/02/2014
- [3] A. Thakur, A. Chevalier, J-L Mattei, P. Queffelec "Low loss spinel nanoferrite with matchnig permeability and permittivity in the ultrahigh frequency range", J. Appl. Phys., vol. 108, 014301, 2010
- [4] J-L Mattei et al., "Suitability of Ni-Zn Ferrites Ceramics With Controlled porosity as Granular substrates for mobile handset miniaturized antennas", IEEE Trans. Mag., vol 47 p.3220, 2011
- [5] A. Verma, A.K. Saxena, et D.C. Dube, « Microwave permittivity and permeability of ferrite-polymer thick films », Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol. 263, no 1-2 (juillet 2003): 228-234
- [6] E. Rezlescu et al., « Effect of substitution of divalent ions on the electrical and magnetic properties of Ni-Zn- Me ferrites », IEEE Transactions on Magnetics vol. 36, no 6 (novembre 2000): 3962-3967
- [7] R.D. Shannon, "Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides", J. Appl. Phys., 73 (1), 348, 1993.
- [8] C. Niamien et al., « Compact Expressions for Efficiency and Bandwidth of Patch Antennas Over Lossy Magneto-Dielectric Materials », IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters vol. 10 (2011): 63-66.