



**HAL**  
open science

# Détermination expérimentale des champs d'anisotropie, des constantes d'anisotropie $K_1$ et $K_2$ , et des aimantations rémanentes de ferrites autopolarisés BaM codopés Zn-Ti et Co-Ti

Antoine Hoesz, Jean-Luc Mattei, Vincent Laur, Alexis Chevalier

## ► To cite this version:

Antoine Hoesz, Jean-Luc Mattei, Vincent Laur, Alexis Chevalier. Détermination expérimentale des champs d'anisotropie, des constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$ , et des aimantations rémanentes de ferrites autopolarisés BaM codopés Zn-Ti et Co-Ti. 17èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux (JCMM2023), Apr 2023, Tours, France. hal-04141458

**HAL Id: hal-04141458**

**<https://hal.science/hal-04141458>**

Submitted on 26 Jun 2023

**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.

# Détermination expérimentale des champs d'anisotropie, des constantes d'anisotropie $K_1$ et $K_2$ , et des aimantations rémanentes de ferrites autopolarisés BaM codopés Zn-Ti et Co-Ti

Antoine Hoez<sup>1</sup>, Jean-Luc Mattei<sup>1</sup>, Vincent Laur<sup>1</sup>, Alexis Chevalier<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>Lab-STICC, UMR 6285, CNRS, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France  
[Jean-luc.mattei@univ-brest.fr](mailto:Jean-luc.mattei@univ-brest.fr)

**Résumé**— Les ferrites de baryum hexagonaux de type M Ba(M<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>)Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> (M=Co ou Zn, x=0-0.5) ont été synthétisés par réaction topotactique. Des échantillons isotropes et des échantillons auto-polarisés ont été préparés. Les valeurs expérimentales des champs d'anisotropie, des constantes d'anisotropie d'ordre un et deux ( $K_1$  et  $K_2$ ), et des aimantations rémanentes ont été extraites en associant l'exploitation de cycles d'hystérésis et de mesures micro-ondes. Les valeurs de  $K_1$  et de  $K_2$  sont obtenues à l'aide d'une nouvelle méthode. Nous montrons que, par comparaison avec  $K_1$ ,  $K_2$  ne peut pas être négligé pour ces hexaferrites BaM codopées, même aux faibles niveaux de dopage. Les résultats montrent que les compositions Ba(Co<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>)Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> sont plus appropriées pour les applications MMW qui visent des applications à des fréquences entre 30GHz et 40GHz.

## I. INTRODUCTION

Les hexaferrites de baryum de type BaM ont depuis longtemps attiré l'attention pour les applications micro-ondes et ondes millimétriques (MMW) [1], [2]. L'intérêt des propriétés des matériaux BaM auto-polarisés est évident dans la conception de dispositifs MMW intégrés et miniatures tels que les circulateurs, dans lesquels l'aimant permanent externe serait éliminé [3]. La modélisation des dispositifs MMW qui utilisent des matériaux autopolarisés nécessite de connaître, entre autres, les valeurs de l'aimantation à saturation  $M_S$ , de l'aimantation rémanente  $M_R$  et du champ d'anisotropie magnétocristallin  $H_K$ . Pour le BaM non substitué,  $H_K=1360$  kA/m [4]. Cet article présente tout d'abord une méthode innovante de réalisation de ferrites de baryum autopolarisé. Ensuite une étude de la co-substitution équiatomique Co-Ti et Zn-Ti des ferrites de baryum hexagonaux de type M avec les compositions Ba(M<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>)Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> (M=Co ou Zn, x=0-0,5) est effectuée, avec un double objectif. D'une part, ajuster le champ d'anisotropie  $H_K$  pour répondre aux différentes exigences des applications MMW (réduction de la valeur de  $H_K$  afin d'abaisser la fréquence de fonctionnement, tout en maintenant une valeur de  $M_R/M_S$  proche de 0,8), et d'autre part déterminer les constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$  de chacune de ces compositions. La méthode de mesure simultanée de ces constantes est nouvelle. L'aimantation rémanente réduite ( $m_R=M_R/M_S$ ) est également rapportée. A notre connaissance, aucun travail publié précédemment n'a réalisé des études simultanées des variations des constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$ , de  $H_K$  et de  $M_R/M_S$  sur des ferrites BaM auto-polarisées.

## II. ELABORATION DES MATERIAUX, MOYENS DE MESURE

Deux types de matériaux de composition BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ont tout d'abord été préparés : un jeu de matériaux isotropes et un jeu de matériau anisotropes. Ils font l'objet des paragraphes IIa) et IIb) La différence entre ces préparations réside uniquement dans la forme de l'oxyde de fer utilisé comme précurseur : la goethite pour les échantillons anisotrope, l'hématite pour les échantillons isotropes. Ceci est résumé dans le tableau 1. Puis des matériaux BaM dopés, isotropes et anisotropes, de compositions Ba(M<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>)Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> ont été fabriqués, ceci est présenté dans le paragraphe IIc).

### II. a) Elaboration de BaM anisotropes, autopolarisés

Dans un premier temps des échantillons polycristallins anisotropes de ferrites de baryum de composition BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ont été fabriqués à partir de carbonate de baryum BaCO<sub>3</sub> (Acros-organics, Allemagne, 99%), et de goethite FeO(OH) synthétisée au laboratoire à partir de fer III hexahydraté (Sigma-Aldrich, USA, 98%). Pour des raisons de confidentialité, le processus de synthèse de la goethite n'est pas détaillé. Ces composants ont été soigneusement mélangés à l'aide d'un mortier manuel. Les mélanges obtenus ont été pressés en pastilles cylindriques (7 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur) à une pression de 320 (passage uniaxial). La direction de la pression appliquée définit l'axe  $c$ , normal à la face supérieure des pastilles. Les pastilles sont ensuite frittées à 1040 °C, sans palier. Les cristallites de goethite se présentent sous forme de lattes, avec un axe cristallographique [001] orienté perpendiculairement à la plus grande face du cristallite (Figure 1a). La pression appliquée lors de l'étape de moulage conduit à une naturellement à l'orientation préférentielle des cristallites de goethite, dont les axes [001] sont majoritairement parallèles à la direction de la pression appliquée (Figure 1b). Le diagramme de diffraction de rayons X de la goethite avant et après le processus de pressage confirme une orientation préférentielle : la direction [101], qui est la plus proche de [001] parmi celles qui contribuent au diagramme de diffraction, est clairement celle qui demeure avec une forte intensité (Figures 2b, 2d). Tous les autres pics de diffraction de Bragg qui existaient avant compaction sont éteints. La figure (2c) atteste l'effet de l'utilisation de la goethite sur l'orientation des cristaux de BaM.

### II.b) Elaboration de BaM isotropes, non polarisés

Dans un second temps, des échantillons polycristallins isotropes de ferrites de baryum de composition  $BaFe_{12}O_{19}$  ont été fabriqués à partir de carbonate de baryum  $BaCO_3$  (Acros-organics, Allemagne, 99%), et d'hématite  $Fe_2O_3$  (Sigma-Aldrich, USA, 98%). Le processus de fabrication reste celui schématisé sur la figure 1b), mais où les cristallites d'hématite (qui remplacent la goethite) sont de forme sphérique.

TABLEAU I. CARACTERISTIQUES DES PRECURSEURS ET TEXTURATIONS DES MATERIAUX OBTENUS DE COMPOSITION BaM (TABLEAU DU HAUT : MATERIAU ISOTROPE, TABLEAU DU BAS : MATERIAU ANISOTROPE)

Précurseurs	Carbonate de Baryum	Hématite
Formule chimique	$BaCO_3$	$Fe_2O_3$
Forme	Sphère	Sphère
Texturation du matériau $BaFe_{12}O_{19}$ obtenu après simple pressage	Pas de texturation. Matériau isotrope. Orientation aléatoire des particules de BaM (Figure 2a)	
Précurseurs	Carbonate de Baryum	Goethite
Formule chimique	$BaCO_3$	$FeO(OH)$
Forme	Sphère	Latte
Texturation du matériau $BaFe_{12}O_{19}$ obtenu après simple pressage	Texturation par empilement des particules de BaM. Matériau anisotrope (Figure 2c)	

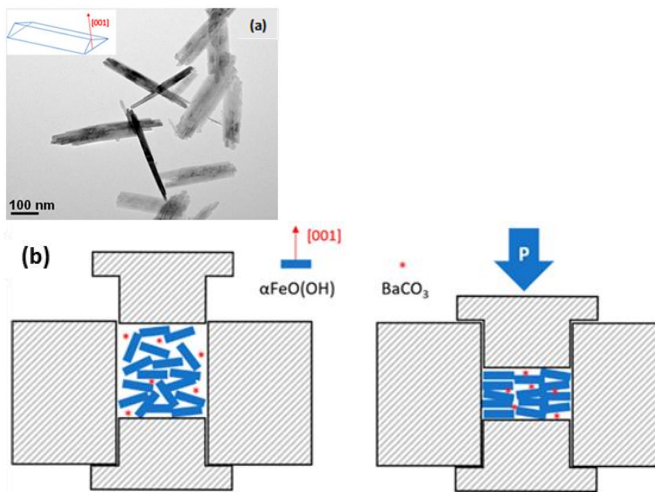


Figure 1. Cristallites de goethite ((a) et orientation par pressage uniaxial (b) d'un mélange goethite+carbonate de baryum, dans le but d'obtenir un matériau anisotrope.

## II. c) Elaboration de BaM isotropes et anisotropes, dopés.

La synthèse par voie chimique de deux types de ferrites de baryum co-dopés de compositions  $Ba(M_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$ , où M représente Co ou Zn, et avec  $x=0-0.5$ , a par la suite été réalisée avec une goethite dont les grains ont un rapport de forme  $\eta=0.15$ . Pour chacune de ces compositions, deux ensembles d'échantillons ont été préparés, en raison des différents types de mesures nécessaires à la caractérisation

des matériaux. Le premier ensemble est composé de matériaux polycristallins isotropes, constitués de particules dispersées de manière aléatoire. Les échantillons de cet ensemble sont notés TiM (M représente Co ou Zn)-x-R, où x représente la quantité de Co (ou de Zn) insérée dans la structure. Les échantillons formant le second ensemble sont fortement anisotropes, de type auto-polarisé. Ils ont été préparés par réaction topotactique contrôlée.

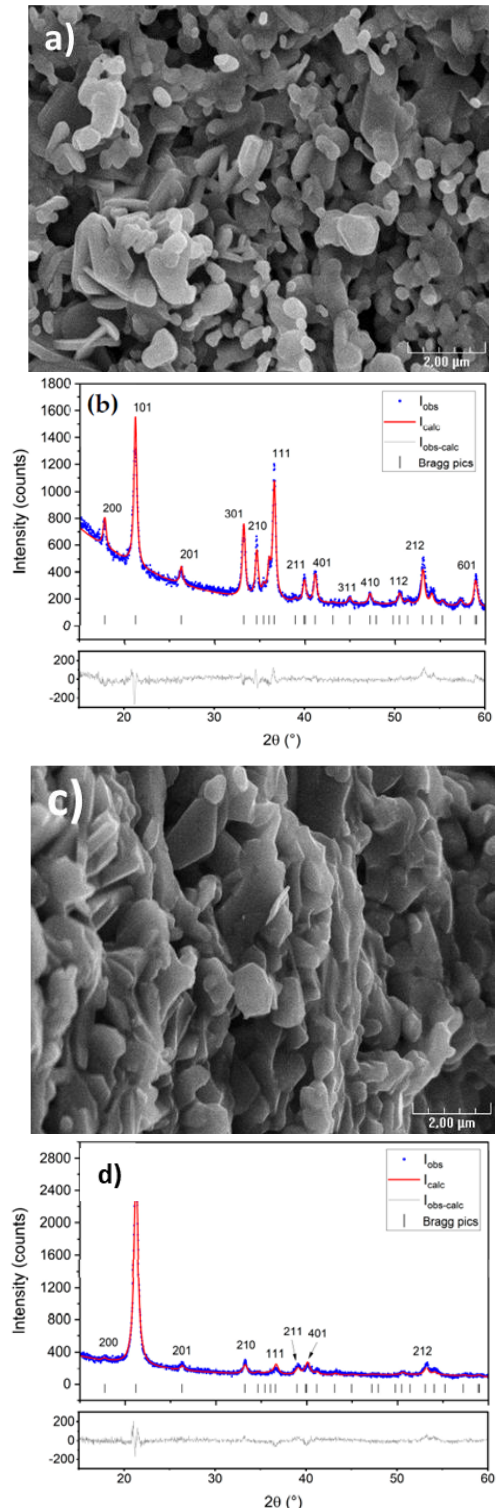


Figure 2. Images MEB et Diagrammes de diffraction X pour des

échantillons constitués de particules orientées aléatoirement (2a et 2b) ou constituant un empilement ordonné (2c et 2d)

Les échantillons de cet ensemble sont notés TiM(M représente Co ou Zn)-x-SP, où x a la même signification que précédemment. Les diagrammes de diffraction X et les images MEB présentées figure 2 permettent de confirmer la répartition aléatoire de particules d'hexaferrite lorsqu'il s'agit d'un échantillon de la série TiCo (ou Zn)-x-R (figures 2a et 2b), ainsi que l'empilement des particules lorsqu'il s'agit d'un échantillon de la série TiCo (ou Zn)-x-SP (figures 2c et 2d.) Les échantillons des deux ensembles sont de forme cylindrique (hauteur 1,6 mm et diamètre 6,8 mm).

Notre objectif suivant sera de déterminer les constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$  de chacune des compositions  $M(Ba(M_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19})$ . Pour ce faire, une loi d'approche de la saturation (LAS) a été utilisée, le champ d'anisotropie  $H_K$  étant préalablement déterminé à partir d'expériences micro-ondes. Les matériaux TiM-x-R ont été utilisés pour les mesures magnétiques (première courbe d'aimantation, valeurs de  $K_1$  et  $K_2$ ) et pour les mesures micro-ondes (valeurs de  $H_K$ ). Les TiM-x-SP ont été utilisés pour déterminer  $M_R/M_S$  à partir des cycles d'hystérésis. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un Panalytical Empyrean (rayonnement  $Cu K\alpha$ ). La méthode de Rietveld a montré que l'insertion des dopants dans la structure cristalline de BaM est effective à 10% près environ. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant EZ9 de MicroSense, avec une intensité de champ appliquée maximale de 1500kA/m. L'évolution en fréquence de la partie imaginaire de la perméabilité magnétique a été extraite à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel Rohde & Schwarz ZVA67 dans la bande de fréquence [10GHz-60GHz]. Pour chaque composition, les valeurs de  $H_K$  ont été mesurées en utilisant l'ensemble des échantillons TiM-x-R (Tableau 1). Dans ce but, les champs d'anisotropie  $H_K$  ont été déduits de la fréquence de résonance  $f_R$  déterminée par le maximum de la partie imaginaire  $\mu''$  de la perméabilité intrinsèque des échantillons de l'ensemble TiM-x-R. En effet, la relation entre  $H_K$  et  $f_R$  s'écrit  $f_R = \gamma H_K$ ,  $\gamma$  étant le rapport gyromagnétique ( $\gamma = 35.12 \cdot 10^{-3}$  MHz/A.m-1).

### III. MESURES D'AIMANTATION

Pour l'étude de l'aimantation rémanente, les cycles d'hystérésis ont été mesurés sur l'ensemble des échantillons TiM-x-R, dans les directions parallèles et perpendiculaires à leur plan de base. Ces cycles sont complètement identiques, avec  $m_R=0.5$ , démontrant l'isotropie des matériaux. Alors que, sur l'ensemble des échantillons TiM-x-R, ces boucles d'hystérésis sont sensiblement différentes, caractéristiques d'un matériau anisotrope.

La figure 3 montre, à titre d'exemple, les cycles d'hystérésis (en aimantation réduite) obtenus sur les matériaux dopés avec  $x=0.1$ , pour les échantillons dont les

particules sont: soit orientées, soit dispersées aléatoirement. Les fits de  $M(1/H_i^2)$  en champ fort sont présentés figure 4, pour  $x=0, 0.1, 0.3$  et  $0.5$  pour  $Ba(Co_xTi_x)Fe_{12-x}O_{19}$ . Ils concernent la courbe de première aimantation mesurée sur les matériaux à distribution aléatoire des partules. On observe une variation linéaire de  $M(1/H_i^2)$  dans cette gamme de champs.

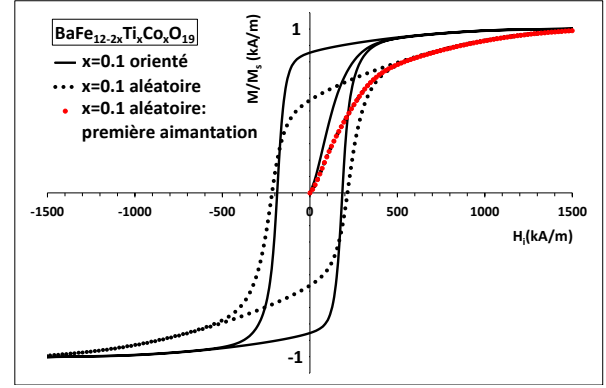


Figure 3. Cycles d'hystérésis du matériau  $Ba(Co_{0.1}Ti_{0.1})Fe_{11.8}O_{19}$ , selon qu'il est constitué de particules orientées aléatoirement (points noirs ; la courbe en points rouges est la courbe de première aimantation) ou bien de particules empilées (trait continu).

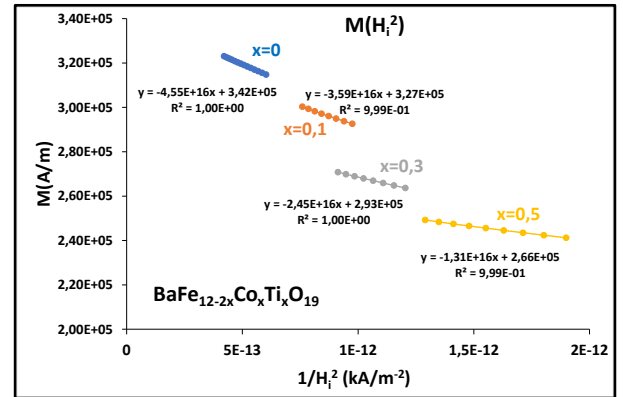


Figure 4. Variation linéaire de  $M(1/H_i^2)$  pour des matériaux de compositions  $Ba(Co_xTi_x)Fe_{12-x}O_{19}$ .

### IV. LA MESURE DES CONSTANTES $K_1$ ET $K_2$ . DISCUSSION ET CONCLUSION

La loi d'approche à saturation peut être utilisée afin d'estimer le champ d'anisotropie magnétique  $H_K$ . Pour un ferromagnétique polycristallin constitué de cristallites orientés aléatoirement, l'aimantation  $M(H)$  tend vers sa valeur de saturation  $M_S$  selon la loi :

$$M(H) = M_S(1 - a/H_i - b/H_i^2) + \chi_p H_i \quad (1)$$

où  $H_i = H_0 - H_d$ ,  $H_0$  est le champ appliqué et  $H_d$  est le champ démagnétisant. [5]. A l'intérieur d'une gamme de champs internes suffisamment élevés, l'aimantation  $M$  peut être décrite approximativement, et à partir de l'équation (1) par [6] :

$$M(H) = M_S(1 - b/H_i^2) \quad (2)$$



Le terme  $b/H_i^2$  provient de la réorientation des moments magnétiques lorsque l'axe d'anisotropie n'est pas aligné selon le champ. Pour les systèmes uniaxiaux tels que les particules BaM, l'expression de  $b$  est directement liée à l'anisotropie magnétocristalline par  $b = -H_K^2/15$  [6]. Le calcul de la constante d'anisotropie de premier ordre  $K_1$  est souvent effectué à partir de là, en utilisant alors la relation [7]:

$$H_K = (2K_1 + 4K_2) / (\mu_0 M_S) \quad (3)$$

Lorsque  $K_1 \gg K_2$ , cela conduit à  $b = -4K_1^2/15$ .

Cependant, cette hypothèse commune ne peut pas être admise pour les matériaux dopés avec  $x > 0$ , car la condition  $K_1 \gg K_2$  pourrait ne pas être satisfaite même pour de faibles valeurs de dopage. Les deux constantes peuvent être déduites du tracé de Sucksmith-Thompson de  $H/M$  en fonction de  $M^2$ , mais cette méthode développée pour les monocristaux ne convient pas aux matériaux polycristallins [8] car elle conduit à sous-estimer  $K_1$  et à surestimer  $K_2$ . Il est alors difficile d'obtenir distinctement les deux constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$  des échantillons polycristallins. Cependant, d'un autre côté, on peut montrer que le LAS écrit, pour des cristallites orientés aléatoirement avec une anisotropie uniaxiale, et en considérant les première et deuxième constante d'anisotropie :

$$M(H_i) = M_S \left( 1 - \frac{4}{315} \frac{21K_1^2 + 48K_1 K_2 + 32K_2^2}{(\mu_0 M_S^2)} \right) \frac{1}{H_i^2} \quad (4)$$

A partir des courbes de première aimantation, une variation linéaire de  $M$  vs  $1/H_i^2$  a été observée pour tous les échantillons dans la gamme de champ appropriée, après correction de l'effet démagnétisant (figure 4). Les coefficients de détermination dans les relations linéaires  $M$  vs  $1/H_i^2$  sont supérieurs à 0,999 dans tous les cas.

A partir des mesures de  $H_K$  utilisant des expériences par micro-ondes, et de sa relation avec  $K_1$  et  $K_2$  (éq.2), d'une part, et de la pente de la droite  $M(H_i)$  en fonction de  $1/H_i^2$  (éq.4), d'autre part,  $K_1$  et  $K_2$  ont été déterminés (Fig. 5).

TABLEAU I. AIMANTATIONS REMANENTES ET CHAMPS D'ANISOTROPIE

x	$M_R/M_S$		$H_K$ (kA/m)	
	(ZnTi)x	(CoTi)x	(ZnTi)x	(CoTi)x
0	0.92	0.92	1336	1336
0.1	0.84	0.86	1224	1288
0.2	0.77	0.82	1112	1208
0.3	0.73	0.80	1048	1088
0.4	0.72	0.77	968	928
0.5	0.70	0.75	888	824

La valeur de  $H_K$  pour  $x=0$  est proche de 1360 kA/m, qui est communément acceptée pour le BaM pur [4]. Une étude précédente a rapporté des valeurs  $K_1$  et  $K_2$  comparables,

bien que plus faibles, pour un monocristal de  $BaFe_{11.2}Co_{0.4}Ti_{0.4}O_{19}$  [9] :  $K_1 = 1.68 \cdot 10^5$  J/m<sup>3</sup> et  $K_2 = 7950$  J/m<sup>3</sup> (symboles gris sur la figure 5). Ces résultats démontrent clairement que, par rapport à  $K_1$ ,  $K_2$  ne peut pas être négligé, même pour de faibles niveaux de dopage.

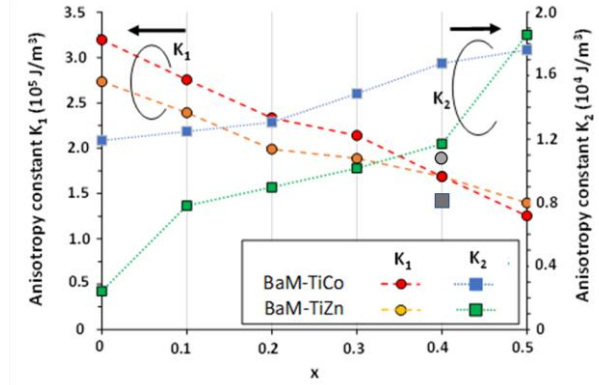


Figure 5. Constantes d'anisotropie du premier et du second ordre ( $K_1$  et  $K_2$ ) en fonction du niveau de dopage. Les symboles en gris sont des résultats donnés dans la littérature [9].

Les valeurs présentées Tableau 2 montrent que  $M_R/M_S$  et  $H_K$  diminuent avec l'augmentation du dopage pour les échantillons auto-polarisés  $Ba(M_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$ . Cependant, la diminution de  $H_K$  est plus rapide, et celle de  $M_R/M_S$  plus lente, pour  $Ba(Co_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$  que pour  $Ba(Zn_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$ . En particulier,  $Ba(Co_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$  avec  $x=0,3$  montre une valeur assez élevée  $M_R/M_S=0,77$ , ainsi que  $H_K=11,6$  kOe à laquelle correspond la fréquence de résonance  $f_R=32,5$  GHz. Ces caractéristiques rendent les compositions  $Ba(Co_xTi_x)Fe_{12-2x}O_{19}$  plus adaptées aux applications MMW.

## V. REFERENCES

- [1] V. G. Harris *et al.*, "Recent advances in processing and applications of microwave ferrites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 14, pp. 2035–2047, 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.01.004.
- [2] A. Geiler, A. Daigle, J. Wang, Y. Chen, C. Vittoria, and V. Harris, "Consequences of magnetic anisotropy in realizing practical microwave hexaferrite devices," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 21, pp. 3393–3397, 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.02.050.
- [3] T. Sakai *et al.*, "Textured Sc-Doped Barium – Ferrite Compacts for Microwave Applications Below 20 GHz," *October*, vol. 42, no. 10, pp. 3353–3355, 2006.
- [4] R. C. Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 7, pp. 1191–1334, 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
- [5] Z. W. Li *et al.*, "Static and dynamic magnetic properties of Co<sub>2</sub>Z barium ferrite nanoparticle composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 3, pp. 719–723, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-6312-y.
- [6] J. Herbst and F. Pinkerton, "Law of approach to saturation for polycrystalline ferromagnets: Remanent initial state," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, no. 17, pp. 10733–10739, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.10733.
- [7] W. Sucksmith and J. E. Thompson, "The magnetic anisotropy of cobalt," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 225, p. 362, 1954.

- [8] K. Y. Ho, X. Y. Xiong, J. Zhi, and L. Z. Cheng, "Measurement of effective magnetic anisotropy of nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B soft magnetic alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 11, pp. 6788–6790, 1993, doi: 10.1063/1.355078.
- [9] J. P. Kreisel; Vincent, H.; Tasset, F.; Paté M. and Ganne;, "An investigation of the magnetic anisotropy change in BaFe<sub>12</sub>-2xTixCoxO<sub>19</sub> single crystals," *J. Magn. Mater.*, vol. 24, pp. 17–29, 2001.