

Composites multiferroïques appliqués aux capteurs de champ magnétique

Victor Morin¹, Vincent Loyau¹, Karim Zehani², Gerard Chaplier¹, Frédéric Mazaleyrat¹, Martino LoBue¹

¹ SATIE, ENS Cachan, CNRS, UniverSud, Cachan, 94230, France

²CMTR, ICMPE, CNRS- Université Paris Est Créteil, Thiais, France

Les composites magnétoélectriques (ME) constitués de couches magnétostrictives et piézoélectriques montrent des réponses magnétoélectriques importantes à température ambiante, permettant ainsi leur utilisation en tant que capteur de champ magnétique. Nous avons utilisé des ferrites de Ni-Co-Zn qui, compte tenu de leurs bonnes propriétés magnétomécaniques, permettent des utilisations de transducteur piézomagnétique. Le frittage a été réalisé par la technique du Spark Plasma Sintering. Le ferrite a été collé sur un matériau piézoélectrique. Dans cet article nous montrons aussi bien l'importance de l'amplitude du coefficient ME, que celle de l'étendue du champ magnétique pendant lequel l'effet est significatif, afin de produire des capteurs efficaces en termes de linéarité et de sensibilité. Dans le but de classer les différents échantillons nous avons établi un facteur de mérite.

Mots-clés—Composite, Ferrite, Capteur de courant, Magnétoélectrique.

1. INTRODUCTION

Les matériaux multiferroïques qui montrent au moins deux ordres ferroïques (ferroélectrique, ferromagnétique, ferroélastique...) ont suscité beaucoup d'intérêt de par leurs utilisations potentiels. L'effet magnétoélectrique (ME) est issu de l'interaction de plusieurs de ces ordres. La réponse ME consiste en une modification de la polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique (effet direct) ou bien en une modification de l'aimantation magnétique par application d'un champ électrique (effet indirect). Ces effets existent intrinsèquement dans certains matériaux. Cependant, les multiferroïques sont assez rares et leur effet est souvent faible à température ambiante [1]. Une autre manière d'obtenir un effet ME, consiste à utiliser des matériaux magnétostrictifs et piézoélectriques et de coupler les deux phases par le biais de contraintes mécaniques. Dans ce cas, l'application d'un champ magnétique va générer des déformations dues à l'effet magnétostrictif, les contraintes vont alors se propager et ainsi modifier la polarisation électrique par effet piézoélectrique. La manière la plus simple d'assembler ces deux phases est de les coller l'une à l'autre. Ces composites montrent une qualité de couplage ME telle que leur utilisation en tant que capteur de courant ou de champ magnétique [2] est possible. La qualité du couplage dépend des performances des deux phases, à savoir leurs propriétés électromécaniques et magnétomécaniques. Au cours des années 1960, les ferrites de nickel et de cobalt appliquées aux transducteurs ont été étudiées car elles montrent de bonnes propriétés piézomagnétiques [3]. Nous avons décidé de concentrer notre travail sur ce type de matériau.

L'objet de cet article est de montrer le potentiel d'utilisation des ferrites de Ni-Co-Zn frittées par Spark Plasma Sintering (S.P.S) dans des composants magnétoélectriques appliqués à des capteurs de courant, en établissant un critère de mérite basé sur la linéarité et la sensibilité.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Nous avons utilisé des poudres d'oxydes (Co_3O_4 , NiO , ZnO , Fe_2O_3) de tailles nanométriques (<80 nm) achetées chez Sigma Aldrich et SS Nano. Chaque poudre a été introduite en proportion stoechiométrique de manière à obtenir les phases suivantes $(\text{Ni}_{0.973}\text{Co}_{0.027})_y\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $y=1, 0.5$. La proportion en Co par rapport au Ni permet selon la littérature d'obtenir un fort coefficient magnétomécanique [3], et l'ajout de Zn permet d'obtenir des échantillons ayant une meilleure tenue mécanique. Chaque mélange a été moulu par 5 billes de 13 g pendant 30 min à 200 tr/min pour mélanger, puis une heure à 600 tr/min pour effectuer le broyage. Il a été introduit 5 mL d'éthanol dans les jarres de broyage pour servir de lubrifiant [4]. Le frittage a été réalisé par S.P.S [5]. Le mélange de poudre a été chargé dans un moule cylindrique en carbone de diamètre interne de 10 mm. La poudre a été séparée du moule par une feuille de carbone. Le chauffage, réalisé sous atmosphère d'argon, a été réalisé par le passage d'un courant continu à travers l'ensemble moule/poudre en maintenant une pression uni-axiale. Le cycle en température consiste en une montée de la température ambiante jusqu'à 650°C en 3 min, un maintien pendant 5 min pour une étape de réaction, une montée à 850°C en 3 min, puis un autre pallier de 3 min pour l'étape de frittage. La pression a été maintenue à 100 MPa pendant le chauffage jusqu'au refroidissement à température ambiante. Un recuit sous air à 700°C pendant 3 heures a ensuite été effectué afin de brûler le carbone et de ré-oxyder la ferrite car le S.P.S entraîne une réduction des ions Fe^{+3} en Fe^{2+} [4]. Afin de vérifier la formation correcte de la phase nous avons procédé à une diffraction par rayons X à la fois sur la poudre broyée et sur les échantillons frittés, avant et après le recuit.

L'échantillon fritté, d'un diamètre extérieur de 10 mm, a été poli et percé pour obtenir un anneau d'un diamètre intérieur de 4 mm. L'échantillon a enfin été collé à un anneau de céramique piézoélectrique (PIC 255) (Fig. 1). Nous avons utilisé une colle d'argent afin de pouvoir récupérer les contacts électriques aux bornes du matériau piézoélectrique. Les phases magnétique et piézoélectrique ont respectivement une épaisseur de 2 mm et 1 mm.

La mesure de l'effet magnétoélectrique a été réalisée à partir du banc de mesure proposé par Grossinger *et al* [6]. Un champ continu fixé par un électroaimant définit un point de polarisation. On vient superposer un petit champ alternatif (1 mT, 80 Hz) produit par des bobines d'Helmoltz. Une fréquence de 80 Hz a été utilisée afin de travailler dans un régime quasi-statique et d'éviter la résonance mécanique. La tension ME V_{ME} (récupérée aux bornes du matériau piézoélectrique) est mesurée à l'aide d'un amplificateur lock-in qui a une haute impédance d'entrée ($R=100\text{ M}\Omega$, $C=25\text{ pF}$). Le coefficient magnétoélectrique est donné par l'équation ;

$$\alpha = V_{ME}/(d.H_{AC}) \quad (1)$$

Avec H_{AC} le champ alternatif magnétique appliqué, d est l'épaisseur du matériau piézoélectrique et V_{ME} est la tension magnétoélectrique mesurée.

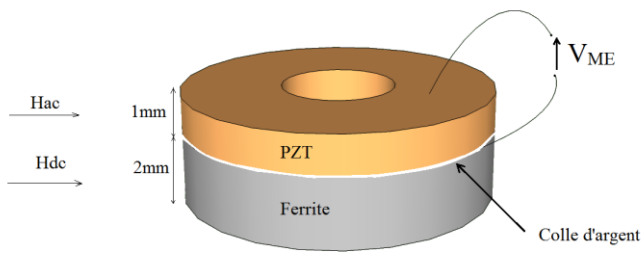


Fig.1 Représentation schématique de l'échantillon, du champ d'excitation et de la mesure de tension dans un couplage transverse.

3. CARACTÉRISATION DU COMPOSITE ET DISCUSSION

La figure 2 montre l'évolution du coefficient ME, en fonction du champ magnétique continu appliqué, pour les différentes compositions de ferrite de nickel ($y=1, 0.5$) et pour une ferrite commerciale de chez Ferroxcube (4A11), dont les dimensions et la forme sont les mêmes que celles des ferrites fabriquées et qui a aussi été collée à un anneau de piézoélectrique. Nous avons choisi un tel ferrite commerciale afin d'obtenir trois types d'évolution du coefficient ME bien distinct. La composition pour $y=1$ donne la sensibilité la plus haute. Le coefficient ME maximum diminue lorsque la proportion en Zn augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ion Zn^{2+} n'est pas magnétique et donc : (i) la saturation magnétique et la perméabilité augmentent avec le taux de Zn^{2+} induisant une diminution globale du champ magnétique interne, (ii) la magnétostriction à saturation λ_s diminue à cause de la dilution des ions ($Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) par les ions non magnétostrictifs Zn^{2+} . Cet effet est contrebalancé par l'augmentation de la perméabilité et éventuellement par un coefficient piezomagnétique à peine affecté [7].

Afin de vérifier le potentiel d'utilisation de ces composites en tant que capteur de courant, nous avons placé l'échantillon dans une bobine (2 couches de 10 tours) l'entourant et générant un faible champ magnétique alternatif. La bobine est excitée

par un courant triangulaire (voir la Fig. 1 pour l'orientation du champ). Nous avons choisi d'exciter l'échantillon par un signal triangulaire car il est le plus pertinent pour les mesures de non-linéarité. Le champ continu de polarisation (produit par l'électroaimant) est tel que le coefficient ME soit maximum. La tension de réponse magnétoélectrique V_{ME} et le courant, I , ont respectivement été mesurés par une sonde passive de tension d'impédance d'entrée $10\text{ M}\Omega$, et par une sonde active de courant Tektronic A622. Les signaux ont été enregistrés sur un oscilloscope Lecroy Waverunner 44Xi. La fréquence d'excitation était de 1kHz afin d'être loin de la fréquence de coupure du filtre passe haut (40Hz) que forment la capacité statique du piézoélectrique (0.43nF) et l'impédance d'entrée de la sonde de tension ($10\text{ M}\Omega$).

De manière à différencier les échantillons en terme de plage de linéarité, nous avons déterminé quel est le champ d'excitation maximum pour un même taux de déformation de la tension de réponse ME (6%), en prenant comme référence le

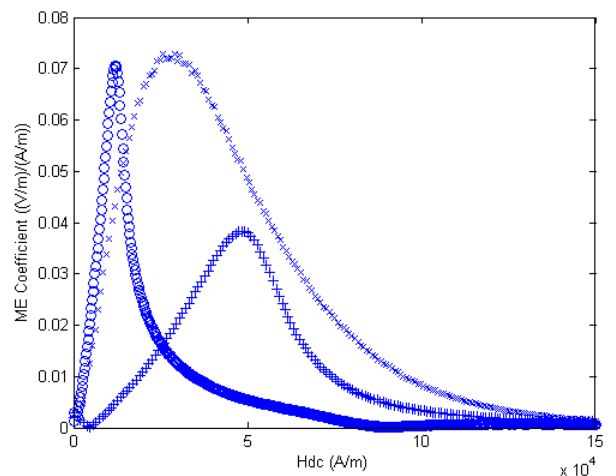


Fig.2 Evolution du coefficient magnétoélectrique pour les compositions $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_yZn_{1-y}Fe_2O_4$ avec $y=1$ (x), 0.5 (+) et du ferrite commerciale 4A11(o)

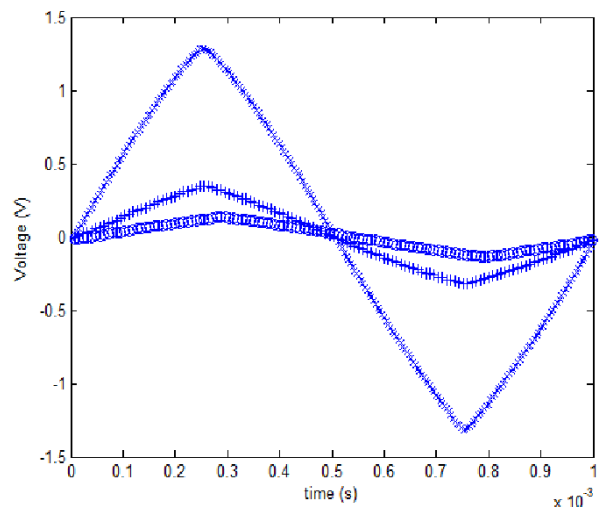


Fig.3. Tension de réponse ME pour un taux de déformation de 6% $y=1$ (x), 0.5 (+) et 4A11(o)

Tableau 1. Tableau résumant les principaux résultats ; le coefficient ME maximum, $\Delta H_{1/2}$, C_{ME} le critère de mérite et la tension à 6% de déformation

| Echantillon | α_{max} (V/m)/(A/m) | $\Delta H_{1/2}$ (A/m) | C_{ME} (V/mm) | 6% déformation (V) |
|---|----------------------------|------------------------|-----------------|--------------------|
| $Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$ | 0.0728 | $4.9524 \cdot 10^4$ | 3.607 | 1.28 |
| $(Ni_{0.973}Co_{0.027})_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ | 0.0383 | $3.49 \cdot 10^4$ | 1.338 | 0.349 |
| 4A11 (Ferrite commerciale) | 0.0705 | $9.707 \cdot 10^3$ | 0.6845 | 0.133 |

courant d'excitation. Le taux de déformation pour la tension échantillonnée a été calculé comme suit :

$$D = \frac{\sum_{j=1}^n (f_j^{ME} - f_j^I)^2}{\sum_{j=1}^n f_j^{I^2}} \quad (2)$$

Pour la tension de réponse ME et le courant d'excitation nous avons calculé une fonction d'onde normalisée f^{ME} , f^I en soustrayant la valeur moyenne et en divisant par l'amplitude du signal. Les indices supérieurs ME et I renvoient respectivement au signal ME et au courant d'excitation, et n correspond aux nombre d'échantillon par période. La figure 3 nous montre les réponses en tension ME, avec 6% de déformation, pour les différents échantillons.

En dépit de présenter une valeur maximum de α quasiment identique à l'échantillon sans Zn, le ferrite commercial montre le niveau de tension le plus faible à 6% de déformation. En effet le coefficient ME maximum ne peut pas à lui seul être un critère de mérite pour les applications capteurs. Le fait, selon la figure 3, que même la composition riche en Zn présente une excursion à taux de distorsion identique plus grande que l'échantillon 4A11, met en avant l'importance d'établir un critère prenant aussi en compte la plage de champ pendant laquelle l'effet est linéaire. L'efficacité d'un composite ME en tant que capteur dépend à la fois de l'amplitude du coefficient ME maximum, et de la largeur de champ magnétique couverte par un effet magnétoélectrique relativement constant.

Nous introduisons ainsi un critère de mérite C_{ME} , défini comme le produit du coefficient ME maximum (α_{max}) par la largeur à mi-hauteur ($\Delta H_{1/2}$) de la courbe $\alpha=f(H)$,

$$C_{ME} = \alpha_{max} \cdot \Delta H_{1/2} \quad (3)$$

Ce critère nous permet alors de caractériser en terme d'efficacité de capteur potentiel les échantillons en fonction de leur courbe d'évolution du coefficient ME vs le champs magnétique continu. La composition sans Zn donne le plus haut critère C_{ME} . La composition avec Zn donne un critère trois fois plus faible et la ferrite commerciale encore plus faible. Ainsi, alors que le composite au 4A11 a un pic ME avec une amplitude proche du composite au $Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$, sa convenance pour les applications de type capteur est faible car sa plage de linéarité est petite.

En guise d'exemple démonstratif de l'efficacité de la composition de ferrite $Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$, la figure 4 montre sa réponse ME pour une excitation de courant de 1.5 A pour un signal carré et de 12 A pour un signal triangulaire, à 1kHz.

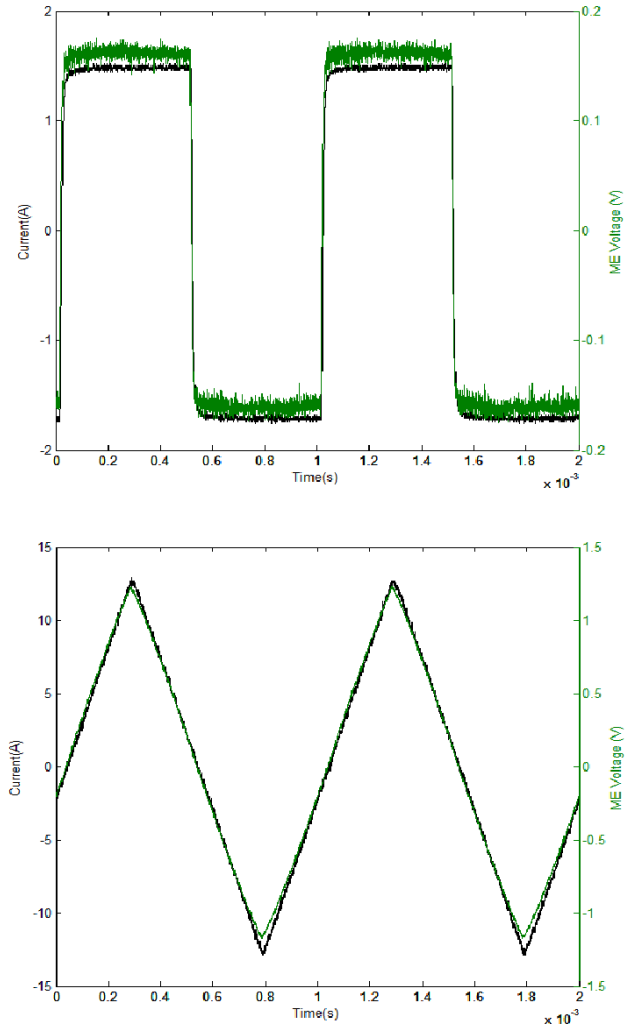


Fig.4. Formes d'onde triangulaire (12A) et carré (1.5A) du courant à 1 kHz et la tension de réponse ME pour la composition de $Ni_{0.973}Co_{0.027}Fe_2O_4$ collée à un anneau piézoélectrique (PIC 255)

4. CONCLUSIONS

Les ferrites issus de la synthèse par SPS nous permettent d'obtenir un matériau adéquat aux applications capteur de courant ou de champ magnétique. Nous avons mis en évidence que l'amplitude maximum du coefficient ME et la largeur de champ pendant laquelle l'effet ME était constant, sont déterminant pour la linéarité et la sensibilité. Le critère de mérite que nous proposons, C_{ME} nous permet de trier les meilleurs échantillons simplement en analysant leur courbe de coefficient ME.

5. REFERENCES

- [1] N.A. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics?" *The journal of physical Chemistry B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694-6709, 2000.
- [2] H.Wan *et al.* "Magnetolectric Effect in Ni/PZT laminate Composites", *Nano/micro engineered and Molecular Systems, 2006. NEMS'06. 1st IEEE international conference. IEEE, 2006. p. 287-290.*
- [3] S.Ferebee and C. Davis Jr, "Effect of divalent ion substitutions on the magnetomechanical properties of nickel ferrite", *The journal of the Acoustical Society of America*, vol. 30, no. 8, pp. 747-750, 2005.
- [4] K. Zehani, F. Mazaleyrat, V. Loyau, and E. Labouré, "Effect of the temperature and time on properties of spark plasma sintered Ni Cu Zn : Co ferrite", *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07A504, 2011.
- [5] K.Zehani *et al.* "Structural, dielectric, and magnetic properties of NiZnCu ferrites synthesized by reactive Spark Plasma Sintering process". IEEE, vol. 50, no. 4, 2014.
- [6] R. Grossinger, G. V. Duong, and R. Sato-Turtelli, "The physics of magnetolectric composites", *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 320, no. 14, pp. 1972-1977, 2008.
- [7] J. Smit, H.P.J.Wijn, Ferrites, Philips Technical Library, 1959.