

PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH

Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi University – Bordj Bou Arreridj

Faculty of Science and Technology

Electronics Department

Thesis

Presented for the award of

MASTER's degree

In: Electronics

Specialty: Microelectronics

By:

➤ **Lebgaa Ratiba**

Subject

Dielectric, electric and magnetic characterization and modeling of composite materials (RE-CaTiO₃-Fe₃O₄) in the band [DC - 30 GHz].

Defended on :/.../2025

Before the Jury composed of:

Mr. DIB Lyes

MCB

President

Univ-BBA

Mr. BRAHIMI Abdelhalim

MCB

Supervisor

Univ-BBA

Mr. ZOUACHE Rafik

MCB

Examiner

Univ-BBA

Academic Year 2024/2025

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département d'électronique

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Electronique

Spécialité : Microélectronique

Par

➤ **Lebgaa Ratiba**

Intitulé

Caractérisation et modélisation diélectrique, électrique et magnétique des matériaux composites (RE-CaTiO₃-Fe₃O₄) dans la bande [DC - 30 GHz].

Soutenu le :/.../2025

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M. DIB Lyes</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. BRAHIMI Abdelhalim</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. ZOUACHE Rafik</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2024/2025



REMERCIEMENTS

*Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir permis de mener à bien cette recherche scientifique et de m'avoir accordé santé, bien-être et détermination.
Louanges à Dieu.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le docteur **BRAHIMI Abdelhalim**, pour tous les précieux conseils et informations qu'il m'a prodigués, qui ont contribué à enrichir mon étude à divers égards. Je remercie également sincèrement les membres du comité de discussion.*

Merci à tous.

Lebgaa Ratiba



DEDICACES

Je dédie le fruit de mes humbles efforts à ceux qui m'ont donné vie et espoir, et qui m'ont nourri de la passion de l'apprentissage et du savoir. Ils m'ont appris à gravir les échelons de la vie avec sagesse et patience, avec gentillesse, bienveillance et loyauté mes chers père et mère.

À ceux que Dieu m'a bénis tout au long de ma vie, aux liens solides qui m'ont soutenu dans mon parcours de recherche, à mes frères et sœurs, à ceux qui m'ont soutenu dans mon cheminement vers la réussite universitaire, Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé et ont joué un rôle, direct ou indirect, dans la réalisation de cette étude.

Je demande à Dieu de récompenser chacun de la meilleure des récompenses ici-bas et dans l'au-delà. Enfin, à chaque étudiant en science qui s'est efforcé, par son savoir, de faire bénéficier l'islam et les musulmans de tout le savoir et de toute la sagesse que Dieu lui a donnés.

Résumé

Ce mémoire vise à caractériser, étudier et modéliser la dispersion diélectrique du composite ternaire RE-CT-FE sur une gamme de fréquences variée. Les propriétés diélectriques de ces mélanges ont été évaluées à l'aide de la technique de mesure de la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT). Cette étude est en fait divisée en trois parties distinctes, la première partie couvre une gamme de fréquences allant jusqu'à 30 GHz, où le phénomène de dispersion du composite a été étudié et le modèle de comportement de dispersion de la fréquence pour la permittivité complexe a été proposé pour améliorer l'efficacité du modèle fréquentiel prédictif par un meilleur choix du facteur d'amortissement et de rapprocher les résultats théoriques et expérimentaux. La comparaison de ces données montre que le modèle proposé est applicable aux combinaisons ternaires avec une grande précision. Alors que la seconde partie concerne la gamme de fréquences jusqu'à 5 GHz, dans cette section, l'accent est mis sur le comportement fréquentiel de la permittivité complexe et de la conductivité. Et la troisième partie celle des analyses des basses fréquences de 200 MHz, portant principalement sur l'effet Du CaTiO_3 et Fe_3O_4 sur les propriétés électromagnétiques du composite ternaire. En ce qui concerne la modélisation du comportement diélectrique du composites, les résultats obtenus dans cette étude nous ont permis de vérifier la validité de la loi de Lichtenecker modifiée (MLL) et d'autres modèles de prédiction basés sur les lois de mélange. Il a également été remarqué que toutes les lois de mélange utilisées pour cette modélisation fournissaient des valeurs de permittivité diélectrique situées entre les bornes supérieure et inférieure de Wiener.

Mots clés : caractérisation, modélisation, composite ternaire, spectroscopie en domaine temporel.

Abstract

This thesis aims to characterize, study, and model the dielectric dispersion of the RE-CT-FE ternary composite over a varied frequency range. The dielectric properties of these blends were evaluated using the time domain spectroscopy (TDS) measurement technique. This study is divided into three distinct parts. The first part covers a frequency range up to 30 GHz, where the dispersion phenomenon of the composite was studied, and the frequency dispersion behavior model for complex permittivity was proposed to improve the efficiency of the predictive frequency model by better selecting the damping factor and to reconcile theoretical and experimental results. Comparison of these data shows that the proposed model is applicable to ternary combinations with high accuracy. While the second part covers the frequency range up to 5 GHz, in this section, the focus is on the frequency behavior of complex permittivity and conductivity. The third part focuses on low-frequency analyses of 200 MHz, focusing primarily on the effect of CaTiO_3 and Fe_3O_4 on the electromagnetic properties of the ternary composite. Regarding the modeling of the composite's dielectric behavior, the results obtained in this study allowed us to verify the validity of the modified Lichtenecker law (MLL) and other prediction models based on mixing laws. It was also noted that all the mixing laws used for this modeling provided dielectric permittivity values located between the upper and lower Wiener bounds.

Keywords: characterization, modeling, ternary composite, time-domain spectroscopy.

ملخص

تهدف هذه الرسالة إلى توصيف ودراسة ونمذجة التشتت العازل للمركب الثلاثي راتنج إيبوكسي - تيتانات الكالسيوم - أكسيد الحديد عبر نطاق ترددي متنوع. قُيِّمت الخواص العازلة لهذه الخلطات باستخدام تقنية قياس الطيف في المجال الزمني تنقسم هذه الدراسة إلى ثلاثة أجزاء رئيسية. يغطي الجزء الأول نطاق ترددي يصل إلى 30 جيجاهرتز، حيث دُرست ظاهرة التشتت للمركب، واقترحت نموذج سلوك التشتت الترددي للنفاذية المركبة لتحسين كفاءة نموذج التردد التنبؤي من خلال اختيار أفضل لعامل التخميد والتوفيق بين النتائج النظرية والتجريبية. تُظهر مقارنة هذه البيانات أن النموذج المقترح قابل للتطبيق على التركيبات الثلاثية بدقة عالية. بينما يغطي الجزء الثاني نطاق ترددي يصل إلى 5 جيجاهرتز، يركز هذا القسم على السلوك الترددي للنفاذية المركبة والتوصيلية. يركز الجزء الثالث على تحليلات التردد المنخفض لتردد 200 ميجاهرتز، مع التركيز بشكل رئيسي على تأثير تيتانات الكالسيوم وأكسيد الحديد على الخواص الكهرومغناطيسية للمركب الثلاثي. وفيما يتعلق بنمذجة السلوك العازل للمركب، أتاحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة التحقق من صحة قانون ليشنتيكر المعدل ونماذج التنبؤ الأخرى القائمة على قوانين الخلط. كما لوحظ أن جميع قوانين الخلط المستخدمة في هذه النمذجة قدمت قيمًا لنفاذية العزل تقع بين حدي وينر العلوي والسفلي

الكلمات المفتاحية: التوصيف، النمذجة، المركب الثلاثي، التحليل الطيفي في المجال الزمني



Table des Matières

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

ملخص

Résumé

Abstract

Nomenclature

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale 1

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

1.1 Introduction:	3
1.2 Matériaux diélectriques :	3
1.3 Les dipôles électriques :	4
1.4 Phénomène de polarisation dans la matière :	5
1.4.1 La polarisation électronique :	6
1.4.2 La polarisation ionique :	6
1.4.3 La polarisation dipolaire :	7
1.4.4 La polarisation inter-faciale ou de charges d'espace:	8
1.5. Les équations de Maxwell:	9
1.6 Propriétés diélectriques :	11
1.6.1 La diélectricité:	11
1.6.2. La permittivité diélectrique (ϵr):	11
1.6.3. Pertes diélectriques:	12
1.6.4. Conductivité électrique :	12
1.6.5. Rigidité diélectrique:	12
1.6.6. Phénomènes de relaxation et de résonance:	13
1.7. Propriétés magnétiques:	15
1.7.1 Perméabilité magnétique:	15
1.8 Facteurs influençant les propriétés diélectriques des matériaux	15
1.8.1 La fréquence	15
1.8.2 La température.....	16
1.8.3 Humidité et autre impureté :	17
1.8.4 Structure physique et chimique :	17
1.8.5 Intensité du champ alternatif :	17

TABLE DES MATIÈRES

1.9 Conclusion :	17
CHAPITRE 02: Modélisation des propriétés diélectriques de matériaux composites	
2.1 Introduction :	18
2.2 Dépendance de la permittivité diélectrique à la fréquence :	19
2.3 Théorie dynamique des diélectriques et modèles fréquentiels :	20
2.3.1 Le modèle de Debye :	20
2.3.2. Modèle de Cole-Cole :	22
2.3.3 .Modèle de Davidson-Cole :	23
2.3.4. Modèle de Havriliak-Negami :	24
2.3.5 Comportement de relaxation et de résonance :	25
2.4 Homogénéisation de propriétés diélectriques dans les milieux hétérogènes :	27
2.4.1. Homogénéisation :	27
2.4.2 Théorie de Clausius Mossotti sur les mélanges hétérogènes :	28
2.4.3 Prédiction de la permittivité diélectrique :	29
2.5 .Conclusion :	33
CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation	
3.1 Introduction :	34
3.2 Les matériaux utilisés :	35
3.2.1 La résine époxy :	35
3.2.2 Ferroélectricité :	36
3.2.3 Magnétite (oxyde de fer noir) Fe_3O_4 :	38
3.2.4 Titanate de calcium ($CaTiO_3$):	39
3.3 Protocole de préparation des échantillons:	40
3.4 Procédé de mesure:	42
3.4.1 Analyse diélectrique à l'aide de spectroscopie temporelle:	42
3.4.2 Analyse magnétique à l'aide de magnétomètre à échantillon vibrant:	45
3.5 Analyse du comportement diélectrique:	46
3.5.1 Etude des propriétés temporelles et fréquentielles du composite:	46
3.5.2 Modélisation du comportement diélectrique dans la gamme [DC - 30 GHz]:	48
3.5.3 Analyse des propriétés diélectriques du composite:	50
3.5.4 Modélisation de la permittivité à l'aide des lois de mélange:	54
3.6 Analyse des propriétés magnétiques du composite RE-CT-FE:	56
3.6.1 Analyse du cycle d'hystérésis:	56

TABLE DES MATIÈRES

3.6.2 Analyse de la perméabilité magnétique des composites (RE-CT-FE) : 57

3.7 Conclusion:..... 58

Conclusion Générale 60

Bibliographie



Nomenclature

Nomenclature

Nomenclature

	Nomenclature
RE	Résine Epoxy
CaTiO₃	Titanate de Calcium
Fe₃O₄	Oxyde de Fer Noir
ABO₃	Formule générale du pérovskite
DC	Direct courant
P_e	Polarisation électronique
TFD	Transformation de Fourier discrète
P_i	Polarisation ionique
SDT	Spectroscopie en Domaine Temporel
P_o	Polarisation d'orientation
TDS	Time Domain Spectroscopy
P_c	Polarisation de charges d'espace
RDT	Réflexométrie en Domaine Temporel
P_t	Polarisation totale
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
MLL	Modified Lichtenecker law (Loi de Lichtenecker modifiée)
MEV	Magnétomètre à échantillon vibrant
BPA-ECH	BPA : Bisphénol A ECH : Épichlorhydrine



Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

CHAPITRE 1		
Figure 1.1	Dipôle électrique	4
Figure 1.2	Moment dipolaire	5
Figure 1.3	Types de polarisation en fonction de la fréquence	6
Figure 1.4	Représentation schématique de la polarisation électronique	6
Figure 1.5	Représentation schématique de la polarisation ionique	7
Figure 1.6	Représentation schématique de la polarisation dipolaire	8
Figure 1.7	Représentation schématique de la polarisation inter-faciale	8
Figure 1.8	La permittivité diélectrique	12
Figure 1.9	Phénomènes de dispersion diélectrique	14
Figure 1.10	Variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r (Loi de Debye)	14
Figure 1.11	Variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r (Loi de Debye)	15

CHAPITRE 2		
Figure 2.1	Permittivité complexe dépendante de la fréquence et différents mécanismes de polarisation associés	20
Figure 2.2	Représentation schématique des équations de Debye tracées en fonction de la fréquence	22
Figure 2.3	Diagramme de ϵ'' vs ϵ' affichant un demi-cercle pour les équations de Debye	22
Figure 2.4	Diagramme de ϵ'' vs ϵ' pour le modèle de Cole-Cole	23

Liste des figures

Figure 2.5	Permittivité complexe pour le modèle Debye (-----) et pour Cole-Cole ($\alpha = 0.5$) (—)	23
Figure 2.6	Diagramme de Cole-Cole avec différentes valeurs du paramètre de distribution symétrique (α)	24
Figure 2.7	Permittivité complexe et comportement de type Cole-Davidson avec ($\beta = 0.5$)	24
Figure 2.8	Diagramme de ϵ'' vs ϵ' pour le modèle de Cole–Davidson	25
Figure 2.9	Permittivité complexe et comportement de type Havriliak-Negami	25
Figure 2.10	Diagramme Cole-Cole pour le modèle de Havriliak-Negami	26
Figure 2.11	Illustration de l'homogénéisation d'un composite à deux phase	28
Figure 2.12	Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett	30
Figure 2.13	Cellule unité décrit par la théorie de Bruggeman	31

CHAPITRE 3		
Figure 3.1	Eventail des applications de résines époxy	36
Figure 3.2	Cycle d'hystérésis ferroélectrique	37
Figure 3.3	Représentation schématique des domaines ferroélectriques	37
Figure 3.4	Image de la magnétite naturelle	38
Figure 3.5	Structure cristalline d'oxyde de fer	39
Figure 3.6	Illustration de la structure cristalline de CaTiO_3	40
Figure 3.7	a) Type d'échantillon utilisé dans le banc TDS (b) Type d'échantillon utilisé dans le banc VSM	42
Figure 3.8	Le banc TDS: (a) Configuration expérimentale. (b) Schéma du circuit	43
Figure 3.9	Exemple de résultat brut de réponse TDR d'un échantillon	44
Figure 3.10	Exemple de représentation graphique de la permittivité réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') d'un échantillon	44

Liste des figures

Figure 3.11	(a) Le VSM utilisé dans cette recherche pour recueillir des courbes d'hystérésis d'échantillons. (b) Une disposition schématique du VSM	45
Figure 3.12	Les différentes réponses temporelles de la RDT en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau	46
Figure 3.13	Les réponses temporelles de la RDT en ligne adaptée pour le composite (RE-CT-FE)	47
Figure 3.14	Variation de la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la fréquence dans la bande [DC-30 GHz]	48
Figure 3.15	Comparaison des données expérimentales de permittivité complexe ϵ^* avec les valeurs du modèle proposé en fonction de la fréquence jusqu'à 30 GHz	50
Figure 3.16	Variation de la permittivité statique ϵ_s et de la fréquence de résonance f_R en fonction de la concentration du Fe_3O_4	50
Figure 3.17	Variation de la partie réelle de la permittivité complexe ϵ' en fonction de la fréquence	51
Figure 3.18	Variation de la partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ'' en fonction de la fréquence	52
Figure 3.19	Évolution de la conductivité σ en fonction de la fréquence	52
Figure 3.20	Variation de la permittivité statique ϵ_s en fonction des concentrations du titanate de calcium	53
Figure 3.21	Variation de la conductivité statique σ_s en fonction des concentrations du titanate de calcium	53
Figure 3.22	Les valeurs du facteur de forme en fonction des concentrations du titanate de calcium	54
Figure 3.23	Les valeurs du facteur de forme trouvées en utilisant l'approximation polynomiale	54
Figure 3.24	Modélisation de la permittivité utilisant une version modifiée de la loi de Lichtenecker	55
Figure 3.25	Variation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques prédites en utilisant différentes lois de mélange	56
Figure 3.26	La variation de la magnétisation (M en emu/g) en fonction du champ magnétique (H en Oe)	57
Figure 3.27	Résultats expérimentale de perméabilité (μ_r) de (RE-CT-FE) en fonction de la fraction volumique du FE	58



Liste des tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

	CHAPITRE 1	
Tableau 1.1	Synthèse des différents types de polarisation en fonction du domaine de fréquence	9

	CHAPITRE 3	
Tableau 3.1	Variation des fractions volumiques des constituants	41
Tableau 3.2	Les paramètres du modèle proposé	48
Tableau 3.3	Valeurs des erreurs trouvées	49
Tableau 3.4	Valeurs VSM pour le composite (RE-CT-FE)	56



*Introduction
générale*

Introduction Générale

Avec l'accélération de la transition mondiale vers les technologies haute fréquence et les applications intelligentes, le développement de matériaux multifonctionnels capables de fonctionner efficacement sur une large gamme de fréquences, du courant continu (DC) aux micro-ondes, devient de plus en plus nécessaire. Les matériaux combinant propriétés diélectriques et magnétiques figurent parmi les plus prometteurs pour la conception de composants électroniques avancés tels que les filtres accordables, les absorbeurs électromagnétiques, les résonateurs et les systèmes de protection contre les interférences électromagnétiques (EMI).

Parmi ces matériaux, les composés de titanate de calcium (CaTiO_3) dopés aux terres rares (TR) et au fer (Fe) apparaissent comme un candidat intéressant alliant stabilité structurelle, performances électriques élevées et réponse magnétique. Le CaTiO_3 est connu pour ses propriétés diélectriques stables et sa grande résistance à la chaleur, mais à l'état pur, il ne possède pas les propriétés magnétiques nécessaires. Par conséquent, l'oxyde de fer est ajouté pour créer des réponses magnétiques locales, tandis que les terres rares comme le lanthane (La), le néodyme (Nd) ou le samarium (Sm) ajustent la structure cristalline et améliorent le comportement diélectrique.

Ce dopage produit un composé multi-phase appelé $\text{RE-CaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, qui présente une interaction complexe entre conductivité électrique, polarisation diélectrique et réponse magnétique. L'oxyde de fer induit des domaines magnétiques microscopiques, tandis que les éléments RE contribuent au contrôle de la croissance des grains et de l'organisation structurale, ce qui produit une réponse électromagnétique réglable en fonction de la composition structurale et de la microstructure.

Cette étude vise à comprendre, analyser et interpréter les propriétés électriques, diélectriques et magnétiques des composites $\text{RE-CaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ sur une large gamme de fréquences [DC–30 GHz], et à déterminer la relation entre la composition et la microstructure du matériau d'une part, et sa réponse électromagnétique d'autre part, en mettant l'accent sur les applications des technologies hautes fréquence et micro-ondes.

Nous nous penchons également sur l'analyse et la modélisation du comportement diélectrique, dans le secteur des hyperfréquences, de différents composites ternaires élaborés à température ambiante et sous pression atmosphérique. L'analyse des matériaux composites grâce à leur modélisation permet une économie de temps et de coûts, ce qui revêt une grande importance sur le plan scientifique et industriel.

Introduction Générale

Le document est organisé en trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à l'étude des matériaux diélectriques et de leurs propriétés. Nous allons également étudier le phénomène de polarisation dans une étude théorique détaillée. Les équations de Maxwell seront exposées, en discutant des propriétés diélectriques et magnétiques, ainsi que certains des facteurs influençant les propriétés diélectriques des matériaux composites.

Le deuxième chapitre examine l'aspect fréquentiel de la permittivité complexe en présentant le modèle de Debye ainsi que d'autres modèles qui décrivent la variation de la permittivité en fonction de la fréquence. Par la suite, nous allons concentrer sur diverses théories et modèles relatifs au calcul de la permittivité effective des mélanges, dans le contexte de l'approche quasi-statique. Nous exposerons également diverses lois de mélange trouvées dans les publications, sans toutefois prétendre les avoir toutes couvertes.

Le chapitre trois est divisé en deux parties : préparation et mesure des échantillons, et discussion et analyse des résultats. La première partie présente les matériaux utilisés dans nos travaux, en termes de propriétés physiques et cristallographiques. Nous présenterons également le protocole expérimental de préparation des échantillons et, enfin, la phase de mesure des propriétés diélectrique à l'aide de spectroscopie temporelle et magnétique à l'aide de magnétomètre à échantillon vibrant. La dernière partie de notre travail consiste à présenter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors des mesures, en calculant les différents coefficients diélectriques du composite et en évaluant le facteur de forme et d'autres facteurs. Ensuite, une comparaison sera effectuée entre les différents modèles et les valeurs expérimentales, présentant leurs avantages et inconvénients.

Chapitre 01 :

*Généralités sur les
matériaux diélectriques*

CHAPITRE 01

Généralités sur les matériaux diélectriques

1.1 Introduction:

Les matériaux diélectriques connaissent une évolution de plus en plus croissante dans tous les domaines et plus particulièrement dans l'industrie de l'électronique. Les développements technologiques récents imposent une recherche, sans relâche, sur de nouveaux matériaux avec des caractéristiques spécifiques (permittivité élevée, perte diélectrique le moindre possible, stabilité,...) pour satisfaire des besoins spécifiques dans de nombreux domaines tels que la télécommunication (Les progrès récents des télécommunications par micro-ondes, de la diffusion par satellite et des systèmes de transport intelligents (STI) ont entraîné une demande croissante de résonateurs diélectriques (DR), des rondelles de céramique à faibles pertes utilisées principalement dans les dispositifs de communication sans fil) et la microélectronique (les condensateurs hyperfréquences et les transistors MOS).

Actuellement, les matériaux diélectriques hyperfréquences jouent un rôle clé dans la société mondiale. Ils sont des matériaux très prometteurs pour l'avenir. C'est pour ça, et afin de répondre aux exigences des systèmes actuels et futurs, des composants hyperfréquences améliorés ou nouveaux basés sur des matériaux diélectriques dédiés et de nouvelles conceptions sont nécessaires.

Ce chapitre fournit une brève introduction sur les matériaux diélectriques et ses propriétés. D'abord, on va donner une brève étude théorique qui est réservée aux phénomènes de polarisation en se basant sur les équations de Maxwell. Par la suite, on va présenter les propriétés et les spécificités des matériaux diélectriques afin de connaître les paramètres à ajuster pour améliorer les caractéristiques diélectriques et plus particulièrement la permittivité diélectrique pour terminer par les facteurs qui influent sur les propriétés diélectriques des matériaux.

1.2 Matériaux diélectriques :

Les matériaux diélectriques sont classiquement assimilés aux matériaux isolants. Les isolants sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (4 eV); l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est par conséquent insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés.

A la différence d'un métal ou d'un milieu conducteur contenant des charges libres, les isolants et les semi-conducteurs ont des charges liées qui sont susceptibles d'effectuer que de faible déplacement par rapport à leur position d'équilibre. Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation.

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

La polarisation diélectrique est, par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume. Tout matériau diélectrique, possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures d'un condensateur [1].

1.3 Les dipôles électriques :

L'état solide de la matière est défini lorsque les atomes constituant la matière possèdent des positions relatives fixes [1]. Un matériau diélectrique est une substance dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être polarisable dans un champ électrique. Il est caractérisé par son aptitude à emmagasiner l'énergie électrique. Il est considéré comme idéal si cette énergie reste conservée indéfiniment. Il est caractérisé d'un point de vue électrique par sa permittivité. En réalité, il est difficile de trouver des diélectriques parfaits mais ceux qui existent déjà offrent des propriétés et des caractéristiques pratiques plus ou moins satisfaisantes pour répondre aux différentes applications en électronique. Cependant, les recherches n'ont pas cessé depuis des décennies pour améliorer ces propriétés et atteindre les besoins technologiques qui sont toujours en croissance continue, particulièrement avec l'ère des télécommunications et du tout numérique. A l'intérieur de ces milieux matériels il existe des porteurs de charges électriques qui ne participent pas dans la conduction électrique. Toutefois, en présence d'un champ électrique externe ils vont être excités et vont manifester un certain déplacement. Ce dernier va créer une nouvelle configuration électrique due à une modification de la répartition des charges (positives et négatives) dans le matériau, ce qui conduira à la naissance de ce qu'on appelle : dipôles électriques.

Un dipôle électrique est donc une entité physique qui désigne un ensemble de deux charges électriques de signes différents, espacée l'une de l'autre par une distance d [2]. C'est ce déplacement qui est à l'origine de l'énergie stockée. La figure ci-dessous montre un dipôle composé de deux charges $+q$ et $-q$.

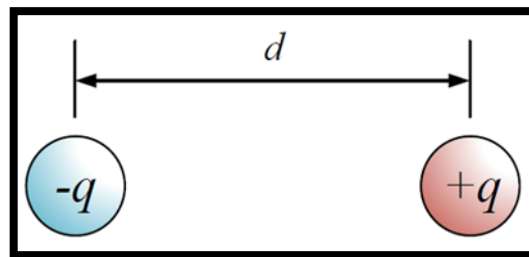


Figure 1.1 : Dipôle électrique.

En réalité, il en existe deux types : permanents et induits. Les dipôles dits « permanents » sont toujours présents même à l'état de repos (absence d'excitation externe). Ils sont dus à la dissymétrie qui existe au niveau moléculaire de certains matériaux, et qui aboutit au non coïncidence des barycentres des charges positives et négatives. Les dipôles induits n'apparaissent que sous l'effet d'un champ électrique externe appliqué sur le matériau diélectrique.

Chaque dipôle électrique est caractérisé par son moment dipolaire \vec{m} donné par:

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

$$\vec{m} = q \cdot d \cdot \vec{r} \quad (1.1)$$

où \vec{r} est un vecteur unitaire dirigé de $-q$ vers $+q$.

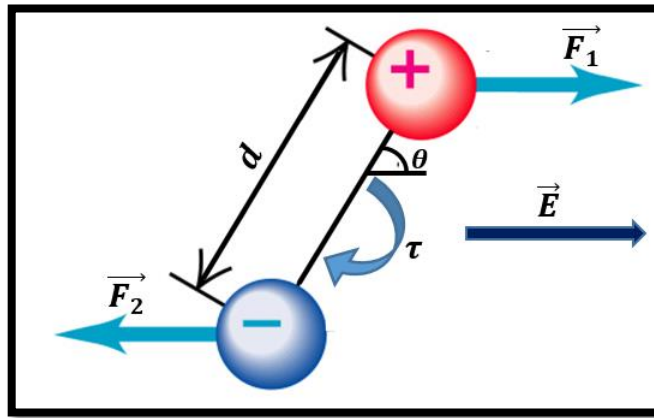


Figure 1.2: Moment dipolaire.

1.4 Phénomène de polarisation dans la matière :

Lors de l'application d'un champ électrique sur un matériau diélectrique, les charges liées qui constituent la matière se déplacent et provoquent ainsi un mécanisme de polarisation au sein du matériau [3].

L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. En effet, On peut distinguer principalement quatre types principaux de polarisation qui sont (Tableau 1.1) : électronique, ionique, dipolaire et inter-faciale ou de charges d'espace. Ces différentes polarisations peuvent coexister ou apparaître séparément, être spontanées ou induites. La polarisation totale est la contribution de plusieurs mécanismes distincts dus à des types de charge différents, qui se mettent en place sur des gammes de fréquence différentes. Autrement dit, la polarisation totale est la somme des différents types de polarisation telle que :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (1.2)$$

où P_e représente la polarisation électronique, P_i la polarisation ionique, P_o la polarisation d'orientation (ou dipolaire) et P_c la polarisation de charges d'espace ou inter-faciale.

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

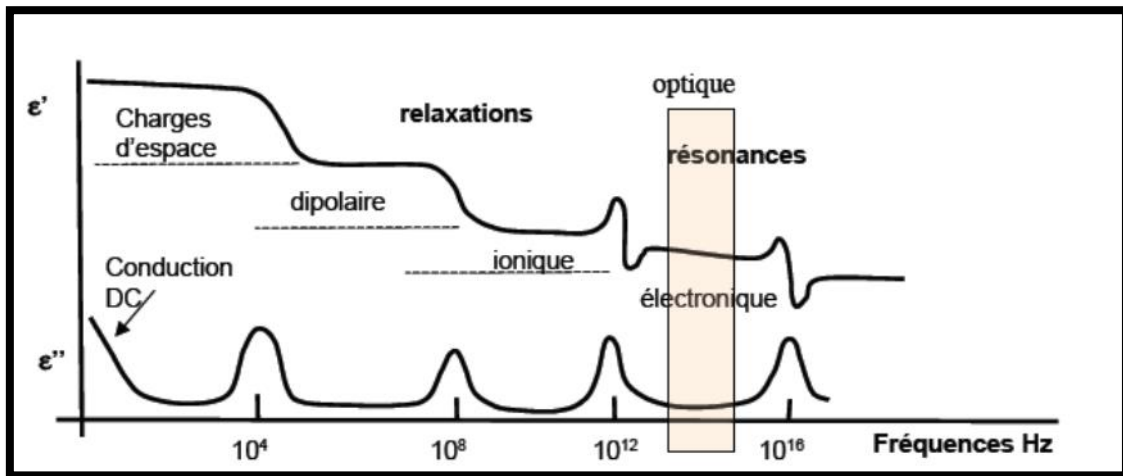


Figure 1.3 : Types de polarisation en fonction de la fréquence.

1.4.1 La polarisation électronique :

Elle caractérise tous les diélectriques, sans exception. Elle est due au déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau sous l'effet du champ électrique (Figure 1.4). La polarisation s'établit rapidement durant un bref moment, de l'ordre de 10^{-15} secondes, elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. L'application d'un champ électrique E sur le diélectrique, induit un léger déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes, créant ainsi un dipôle. La polarisation électronique se produit dans la gamme des fréquences des ultra-violets (entre 10^{14} et 10^{16} Hz). La déformation générée est élastique, c'est à dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur mais stocké dans le champ électrique. La suppression du champ électrique entraîne une disparition de la polarisation électronique ainsi que les dipôles induits.

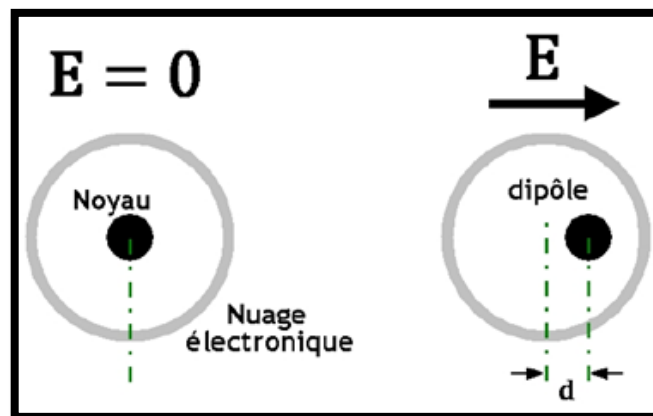


Figure 1.4 : Représentation schématique de la polarisation électronique.

1.4.2 La polarisation ionique :

La polarisation ionique (ou atomique) résulte du déplacement des atomes liés au sein des molécules par des liaisons ioniques sous l'action d'un champ électrique. Les liaisons ioniques sont rencontrées dans la

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

plupart des diélectriques solides non organiques avec une structure cristalline (exemple: un monocristal ionique de structure cubique simple). Par rapport aux électrons, les ions étant relativement lourds, la polarisation ionique s'établit en environ 10^{-13} s, donc plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion ainsi que des forces de liaisons ioniques mutuelles (Figure 1.5). Ce processus se produit dans la gamme des fréquences des infrarouges (10^{12} - 10^{16} Hz). De même que la polarisation électronique, Il y a donc naissance de dipôles induits. Ainsi, la polarisation ionique ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ électrique.

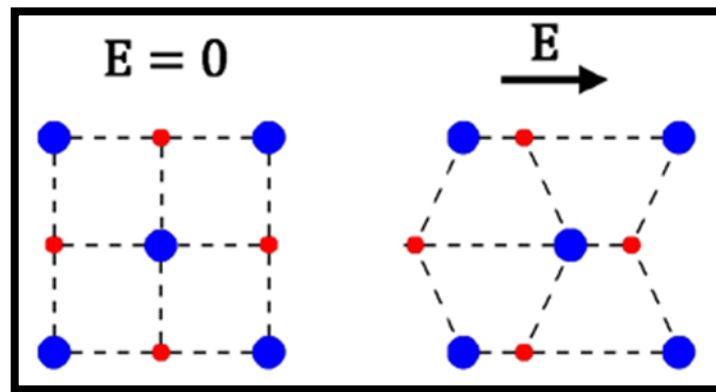


Figure 1.5 : Représentation schématique de la polarisation ionique.

1.4.3 La polarisation dipolaire :

La polarisation dipolaire (dite aussi d'orientation) consiste en l'orientation des molécules dipolaires sous l'action d'un champ électrique (c'est-à-dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent). En l'absence de champ électrique externe, les dipôles sont orientés aléatoirement, de telle façon que la polarisation globale soit pratiquement nulle. Mais, en présence d'une excitation, il y a une orientation privilégiée de ces derniers et la résultante n'est pas nulle. Dans ce cas il n'y a pas un déplacement mais tout simplement une orientation des dipôles. Pour cette raison, la polarisation d'orientation est influencée et liée avec l'agitation thermique des molécules, la température exerce un effet appréciable sur ce type de polarisation. Ce processus montre une forte dépendance avec la température car l'aspect aléatoire de l'orientation des dipôles est fonction des agitations thermiques. Le temps d'établissement de la polarisation dépend de la fréquence du champ appliqué et de la viscosité du milieu. La polarisation dipolaire peut exister seulement dans les gaz, les liquides et les corps amorphes très visqueux (dans lesquels les dipôles peuvent se mouvoir). Dans les matières solides, les dipôles sont « figés » et ne peuvent être orientés. Ce type de polarisation se produit dans la gamme des hautes fréquences, entre 10^8 et 10^{11} Hz (Figure 1.6).

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

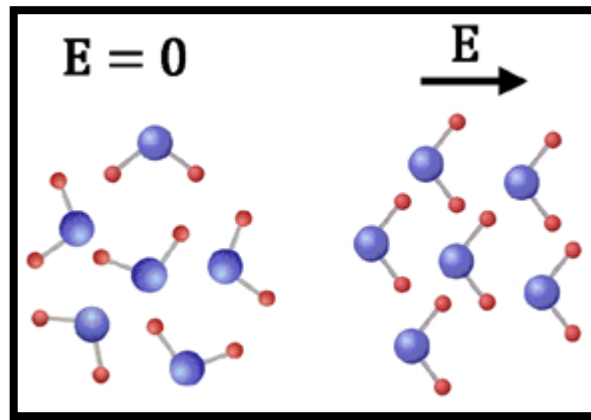


Figure 1.6 : Représentation schématique de la polarisation dipolaire.

1.4.4 La polarisation inter-faciale ou de charges d'espace:

La polarisation inter-faciale ou de charges d'espace se produit lors d'une accumulation de charges à l'interface de deux matériaux ou au sein d'un même matériau, c'est-à-dire à la frontière des deux milieux présentant une conductivité et/ou une permittivité diélectrique différentes (Figure 1.7). On parle de polarisation de charges d'espace lorsque les électrons ou les trous sont piégés autour des défauts (lacunes) dans le diélectrique. Lorsque le piégeage s'effectue à l'interface matériau / électrode, on parle plutôt de polarisation inter-faciale. Ce type de polarisation est caractérisé par le temps d'établissement le plus long, allant jusqu'à 10^{+3} s. Généralement, la polarisation inter-faciale s'affaiblit au voisinage des fréquences supérieures aux fréquences acoustiques dans les basses et moyennes fréquences, en dessous de 10^8 Hz. Les milieux hétérogènes (composés par exemple d'une matrice isolante et de particules conductrices) peuvent présenter de fortes polarisations dues à ces effets d'interface.

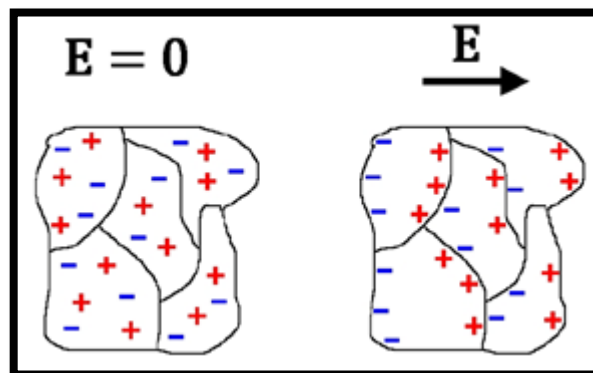


Figure 1.7 : Représentation schématique de la polarisation inter-faciale.

Remarque:

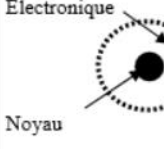

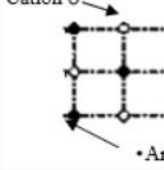



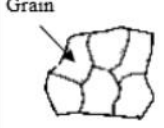

- En basses fréquences, tous ces phénomènes de polarisation (électronique, ionique, dipolaire, charges d'espace) sont présents, puisque toutes les charges liées, même les plus lourdes, peuvent suivre les variations du champ.

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

- Les processus de polarisation de charges d'espaces et de polarisation dipolaire sont des phénomènes de relaxation (la relaxation peut se résumer par un phénomène général qui consiste en l'existence d'un délai de réponse pour un système soumis à une excitation extérieure), mais les processus de polarisation atomique et électronique sont plutôt des phénomènes de résonance.

Ces différentes polarisations et leur domaine d'application sont présentés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1: Synthèse des différents types de polarisation en fonction du domaine de fréquence

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description	Fréquences
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage Electronique Noyau 	déformation d'une orbite [20] 	Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes	↑ Domaine de l'UV 10^{15} Hz
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation O^+ Anion O^- 		Création de dipôles due au déplacement d'ions de charge opposée les uns par rapport aux autres	Domaine de l'I.R. 10^{11} à 10^{12} Hz
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire 		Déplacement de dipôles permanents s'orientant pour être parallèles au champ	Domaine de l'M.W. 10^8 Hz (microonde)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain 		Polarisations au interfaces crée par le déplacement de porteurs libres se concentrant aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces ...	Domaine de l'RH 1 Hz à 10^3 Hz (Ondes radio)

1.5. Les équations de Maxwell:

L'idée de permittivité dans un matériau est associée à des phénomènes de polarisation ; c'est la réponse du matériau à une excitation électromagnétique. Dans ce passage, nous allons brièvement récapituler les concepts fondamentaux relatifs aux phénomènes de polarisation dans les matériaux diélectriques. Cela facilite une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui gouvernent le comportement électromagnétique des matériaux composites. On désigne sous le nom d'équations de Maxwell les équations qui modélisent la diffusion des ondes électromagnétiques (OEM) et leurs interactions avec la matière. On trouve leur description dans une multitude d'ouvrages .Nous allons rappeler certains résultats utiles pour comprendre ce travail. On peut exprimer les équations de Maxwell dans n'importe quel milieu .Les quatre équations essentielles de Maxwell sont celles qui illustrent le comportement des champs

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

magnétiques et électriques, ainsi que leur interaction avec la matière. Elles constituent le fondement de l'électromagnétisme classique et ont mené à la prédiction de la présence d'ondes électromagnétiques, y compris celle de la lumière [4]:

$$\text{Div } \vec{D} = \rho \quad (1.3)$$

$$\text{Div } \vec{B} = 0 \quad (1.4)$$

$$\text{Rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.5)$$

$$\text{Rot } \vec{H} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{J} \quad (1.6)$$

avec : \vec{E} le champs électrique, \vec{B} le champs magnétique, \vec{H} vecteur induction magnétique, vecteur induction (excitation) électrique et \vec{J} vecteur densité du courant. Les relations constitutives entre \vec{D} et \vec{E} et \vec{H} , et \vec{J} sont définies par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.7)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.8)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.9)$$

où ϵ , μ et σ sont respectivement la permittivité diélectrique, la perméabilité magnétique et la conductivité électrique. Dans le vide, ces dernières relations s'écrivent :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (1.10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.11)$$

Avec, respectivement, ϵ_0 et μ_0 permittivité et perméabilité du vide dont les valeurs sont :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0} \quad (1.12)$$

$$\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} [\text{H. m}^{-1}] \quad (1.13)$$

Dans la matière, le vecteur de déplacement est beaucoup plus grand que celui du vide, et devient :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.14)$$

Où \vec{P} est la densité du moment dipolaire qui représente la polarisation moyenne. Pour un matériau diélectrique linéaire et isotropique, la polarisation est proportionnelle au champ électrique:

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (1.15)$$

χ_e est la susceptibilité électrique.

La permittivité ϵ , ou la constante diélectrique, relie le vecteur densité du flux (déplacement) et le vecteur champ électrique par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.16)$$

Elle est liée à la susceptibilité électrique χ_e par la relation suivante :

Avec, ϵ_r la permittivité relative du milieu. Les matériaux de l'électronique et plus particulièrement les matériaux hyperfréquences, sont des matériaux amagnétiques, et leur perméabilité magnétique est égale à celle du vide ($\mu = \mu_0 = 4\pi * 10^{-7}[\text{H} \cdot \text{m}^{-1}]$). Par contre, ϵ_r dépend du milieu et varie en fonction de la fréquence. Par la suite, nous allons expliquer le sens physique traduit par ces deux paramètres.

1.6 Propriétés diélectriques :

1.6.1 La diélectricité:

Un matériau est diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [5]. Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons :

- permittivité diélectrique et facteur de pertes.
- rigidité diélectrique.
- Résistivité

1.6.2. La permittivité diélectrique (ϵ_r):

La permittivité diélectrique ϵ_r représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (Figure 1.8). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [6].

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

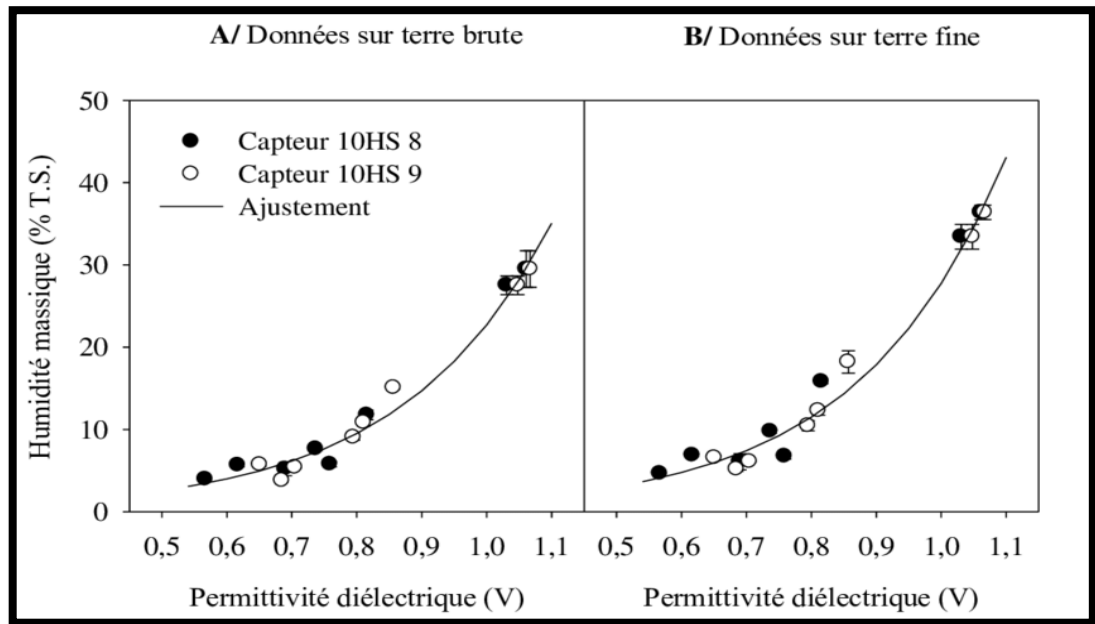


Figure 1.8: La permittivité diélectrique.

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation:

$$C = \varepsilon (S/d) \quad (1.17)$$

Dans cette expression, S représente la surface des armatures et d la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide de constante diélectrique ε_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m) et donc de capacité:

$$c_0 = \varepsilon_0 (S/d) \quad (1.18)$$

En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur de la constante diélectrique relative du matériau :

$$c_0/C = \varepsilon_r \quad (1.19)$$

La constante diélectrique ε_r symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique, plus sa constante diélectrique est élevée. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' + i \cdot \varepsilon_r'' \quad (1.20)$$

ε_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ε_r'' est liée aux pertes du système.

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

1.6.3. Pertes diélectriques:

Les pertes diélectriques sont généralement exprimées en fonction de la tangente de perte diélectrique définie comme le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité complexe ε^* [7]:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (1.21)$$

où δ représente aussi l'angle de déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte. Ces pertes sont exprimées aussi par le facteur de qualité Q :

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} \quad (1.22)$$

1.6.4. Conductivité électrique :

La conductivité électrique σ [8] est la grandeur caractérisant l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique, c'est-à-dire à permettre aux charges électriques (charges libres) de se déplacer dans un sens donné au sein de ce dernier lors de l'application d'un champ électrique. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' par la relation suivante :

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega \quad (1.23)$$

avec ω : pulsation.

1.6.5. Rigidité diélectrique:

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation si le champ dépasse une valeur critique à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale du diélectrique à utiliser, sous une tension donnée, pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers le diélectrique), quand la température augmente, la tension de claquage diminue. La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains [9].

1.6.6. Phénomènes de relaxation et de résonance:

On peut obtenir des renseignements cruciaux en analysant les interactions entre une onde électromagnétique à fréquence variable et le matériau. Plus précisément, les fluctuations de la permittivité complexe en fonction de la fréquence (Figure 1.9) [10].

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

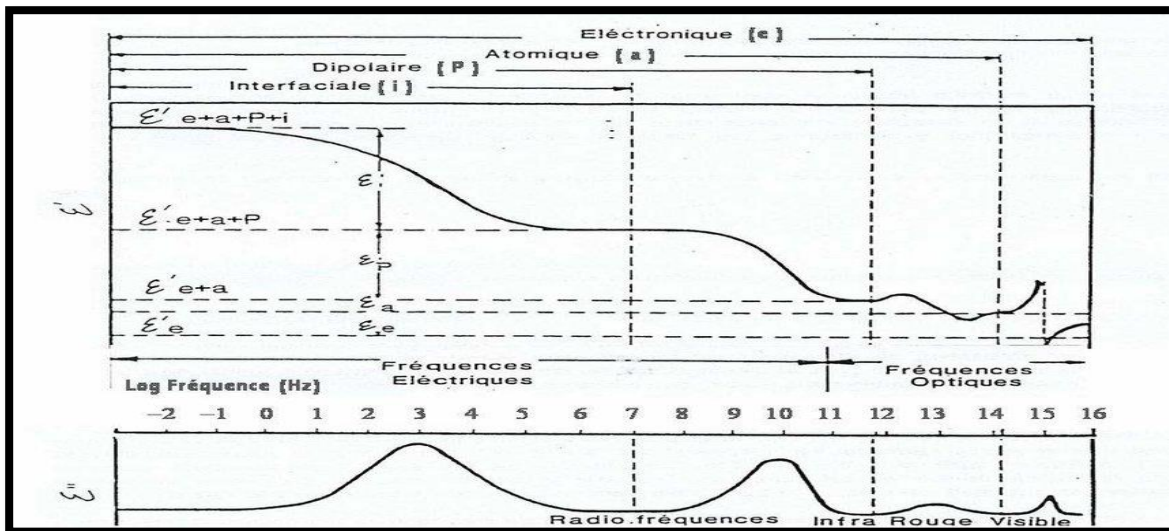


Figure 1.9 : Phénomènes de dispersion diélectrique.

Pour ce qui est de la polarisation électronique et ionique, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs mouvements sont envisagées comme des oscillateurs harmoniques. Ces déplacements localisés de charges sont associés à des résonances, connues sous le nom de dispersions. En revanche, dans les deux autres mécanismes de polarisation : dipolaire et interfaciale ou de charges d'espace, les particules sont également exposées à des forces de résistance de nature visqueuse. Les dispersions associées se répartissent donc sur une plage de fréquences plus étendue, et sont désignées sous le terme de relaxation.

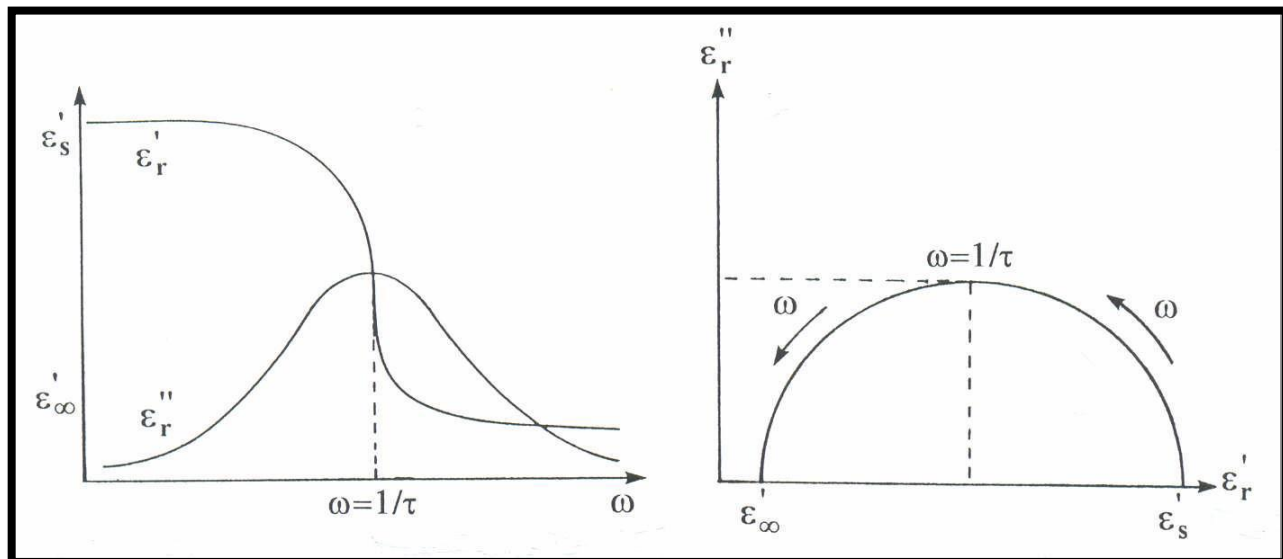


Figure 1.10: Variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r (Loi de Debye).

Le processus de relaxation diélectrique est attribué aux vibrations des dipôles ou des charges d'espace. Le modèle de relaxation diélectrique Debye se distingue par une valeur constante de ϵ'_r qui est suivie d'une décroissance abrupte, tandis que ϵ''_r dévoile un pic étendu atteignant son apogée à la fréquence de

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

relaxation f_r . La représentation de ϵ_r'' par rapport à ϵ_r' se présente sous la forme d'un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses (Figure 1.11).

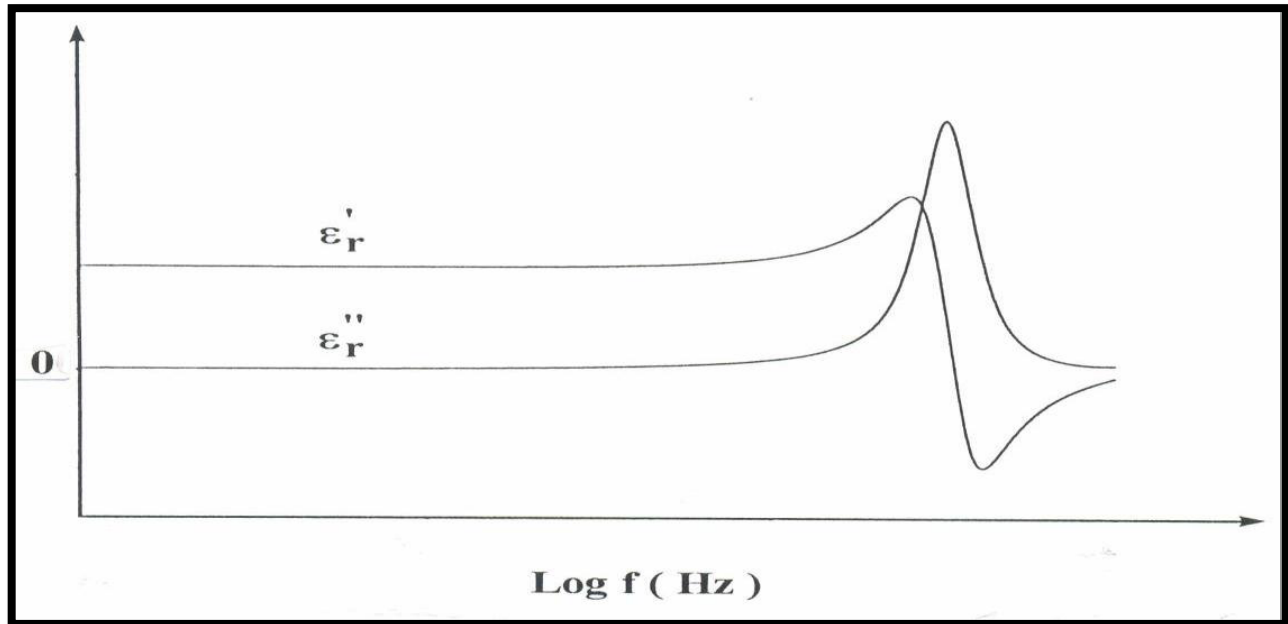


Figure 1.11: Variation de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence et de ϵ_r'' en fonction de ϵ_r' (Loi de Debye).

1.7. Propriétés magnétiques:

1.7.1 Perméabilité magnétique:

En plus de la permittivité diélectrique et la conductivité électrique, la perméabilité magnétique est l'un des trois paramètres à définir les propriétés électromagnétiques d'un matériau diélectrique. De la même manière comme la permittivité diélectrique avec l'apparition d'un moment magnétique par unité de volume, \vec{M} , à l'intérieur d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ magnétique extérieure traduisant la polarisation magnétique du milieu. Par définition on écrit [11] :

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (1.24)$$

\vec{H} : vecteur excitation magnétique [A/m].

\vec{B} : champ magnétique [T],

μ_0 : Perméabilité magnétique du vide : $4\pi * 10^{-7}$ [H/m]

\vec{M} : moment magnétique par unité de volume [A/m].

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

Dans le cas de milieux linéaires et isotropes, le moment magnétique est proportionnel au vecteur d'excitation magnétique par la relation:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (1.25)$$

χ_m : Susceptibilité magnétique [sans dimension]

. Ce qui permet d'écrire la relation suivante de proportionnalité entre les champs \vec{B} et \vec{M} .

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (1.26)$$

μ_r : Perméabilité magnétique relative du milieu de propagation [sans dimension] et

μ : Perméabilité magnétique du milieu de propagation [H/m]

1.8 Facteurs influençant les propriétés diélectriques des matériaux

La permittivité et le facteur de dissipation diélectriques mesurés d'un matériau sont affectés par divers paramètres physiques externes ou internes tels que fréquence, température, intensité du champ électrique, rayonnements ionisants, humidité et chimique [12-13].

1.8.1 La fréquence

En général, les propriétés diélectriques des matériaux varient considérablement avec la fréquence du champ électrique appliquée. L'apparition des pertes diélectriques peut être expliquée comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique – aucune énergie n'est perdue dans le milieu. Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Le facteur de pertes atteint une valeur maximale à une fréquence f_m , liée au temps de relaxation caractéristique par la relation :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (1.27)$$

La permittivité et la polarisation de relaxation dépendent du temps ; on distingue deux états d'équilibre pour chacune de ses caractéristiques. Dans un champ statique ($\omega \rightarrow 0$), la permittivité diélectrique vaut ϵ_s , et dans les fréquences optiques ($\omega \rightarrow \omega_{op}$), elle vaut ϵ_∞ . L'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique est l'équation de dispersion de Debye :

$$\epsilon = \epsilon_s + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (1.28)$$

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

L'équation de Debye peut être écrite sous différentes formes selon la caractéristique expérimentale cherchée. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation et omet les interactions moléculaires alors que les diélectriques dipolaires réels correspondent rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation, comme c'est le cas par exemple des substances macromoléculaires, et des composites. Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération.

Néanmoins, toutes ces tentatives de description des phénomènes de dispersion et de relaxation diélectrique n'expliquent pas la complexité des phénomènes et relations observés pour un grand nombre de corps solides, surtout dans le spectre des basses fréquences. Il semble que les processus résultant des interactions entre plusieurs molécules chargées et responsables de la polarisation du diélectrique, jouent un rôle fondamental. Par conséquent, la description des mécanismes physiques (à l'échelle microscopique) impliqués dans les propriétés diélectriques des matériaux demeure toujours ouverte.

1.8.2 La température

L'aptitude d'un matériau diélectrique à être polarisé dépend également de la température. Par conséquent, les fréquences correspondant aux maximum de l'indice de pertes (et ainsi à ceux du facteur de dissipation diélectrique) varient avec la température. Il s'ensuit que le coefficient de température de l'indice de pertes peut être positif ou négatif selon la position du maximum de l'indice de pertes par rapport à la température de mesure.

1.8.3 Humidité et autre impureté :

Le degré de polarisation est augmenté par l'absorption d'eau ou la formation d'une pellicule d'eau à la surface du diélectrique, ce qui affecte la permittivité, le facteur de dissipation et la conductivité en courant continu. Le conditionnement des éprouvettes est, de ce fait, d'une importance capitale et la régulation du degré d'humidité, tant avant que pendant l'essai, est indispensable pour l'interprétation correcte des résultats d'essai.

Le degré de polarisation dépend aussi des impuretés introduites par contamination physique ou par des ingrédients chimiques, par exemple solvants ou plastifiants. Par conséquent, on doit s'assurer que le matériau à essayer n'est pas affecté ou ne l'est que de façon connue par les opérations de prélèvement d'éprouvettes ou bien par des traitements appliqués ensuite, par exemple à des températures élevées.

1.8.4 Structure physique et chimique :

La direction du vecteur polarisation du champ électromagnétique par rapport à la structure de l'éprouvette exerce une forte influence sur le résultat de mesure. Des résultats de mesure différents peuvent être obtenus à cause du manque d'homogénéité (comme dans les stratifiés) ou de l'anisotropie, par exemple dans le cas des cristaux, sauf si toutes les mesures sur les éprouvettes sont effectuées en étant rapportées de la même façon à une caractéristique identifiable du matériau.

CHAPITRE 01: Généralités sur les matériaux diélectriques

Des éprouvettes ayant la même composition chimique mais de structures chimiques différentes comme des résines durcissables soumises à des conditions différentes de durcissement ou de polymères polymérisés à des degrés différents donneront également des résultats différents.

1.8.5 Intensité du champ alternatif :

Généralement la permittivité et le facteur de dissipation diélectrique ne dépendent pas de l'intensité du champ tant qu'aucune décharge partielle ne se produit dans le diélectrique. Toutefois dans le cas des matériaux ferroélectriques, un effet de variation en fonction du champ peut encore être observable aux fréquences inférieures du spectre hyperfréquence, mais il disparaît rapidement lorsque la fréquence croît.

1.9 Conclusion :

Dans ce chapitre, les concepts de base nécessaires à la compréhension de l'origine de la permittivité diélectrique ont été introduits. D'abord, les différents mécanismes intervenant dans le phénomène de polarisation des diélectriques ont été décrits. Par la suite, quelques propriétés diélectriques et magnétiques ainsi que les facteurs influençant sur les propriétés diélectriques de matériaux ont été exposés.

Dans le chapitre suivant, on va aborder le caractère fréquentielle de la permittivité complexe en exposant le modèle de Debye et même quelques autres modèles de la variation fréquentielle de la permittivité qui sont dérivées du dit modèle, ainsi que les différents modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de l'approximation quasi-statique. Nous présenterons aussi les différentes lois de mélange rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites.

Chapitre 02 :

*Modélisation des
propriétés diélectriques
de matériaux composites*

CHAPITRE 02

Modélisation des propriétés diélectriques de matériaux composites

2.1 Introduction :

La permittivité diélectrique (ϵ') et les pertes diélectriques (ϵ'') sont des propriétés importantes qui intéressent les ingénieurs électriciens, car ces deux paramètres, entre autres, déterminent l'adéquation d'un matériau à une application donnée. La relation entre la constante diélectrique et la polarisabilité a été discutée de manière suffisamment détaillée dans le chapitre précédent. Dans la première partie de ce chapitre, après l'introduction de la théorie moléculaire de Clausius-Mossotti qui explique le comportement diélectrique macroscopique à partir des considérations moléculaires, nous allons décrire les modèles et lois de mélanges pour prédire le comportement diélectrique des matériaux composites. Le but des lois de mélange est l'estimation du comportement diélectrique de la totalité d'un matériau composite, connaissant les propriétés des différentes phases qui le constituent.

La permittivité diélectrique est une description macroscopique de nombreux processus considérés à ce même niveau descriptif, tels que la relaxation dipolaire, la vibration du réseau et la polarisation électronique. Ces processus prennent effet à différentes plages de fréquences. Dans la deuxième partie de ce chapitre, la consécration est faite à l'étude de la dépendance de la permittivité diélectrique en fréquence. Une analyse de l'accumulation de polarisation conduit aux importantes équations de Debye. Le phénomène de relaxation de Debye est comparé à d'autres fonctions de relaxation dues aux théories de relaxation de Cole-Cole, Davidson-Cole et Havriliak-Negami (H-N). Nous présenterons également quelques modèles proposés qui décrivent également le phénomène de résonance dans les matériaux composites, à travers lesquels nous avons testé un modèle proposé sur le comportement de nos échantillons dans le quatrième et dernier chapitre.

2.2 Dépendance de la permittivité diélectrique à la fréquence :

Dans le cas idéal d'un matériau diélectrique, sa permittivité ϵ est un chiffre réel. Cependant, dans la réalité, pour tout type de matériau, une composante imaginaire associée aux pertes existe également. En raison de la conductivité significative du matériau, ϵ est désignée comme permittivité complexe absolue, notée aussi ϵ^* . Elle illustre l'interaction totale des matériaux diélectriques soumis à un champ électrique variable. L'association de la dépendance de la permittivité diélectrique à la polarisation qui se produit dans chaque plage de fréquences est illustrée par la Figure 2.1.

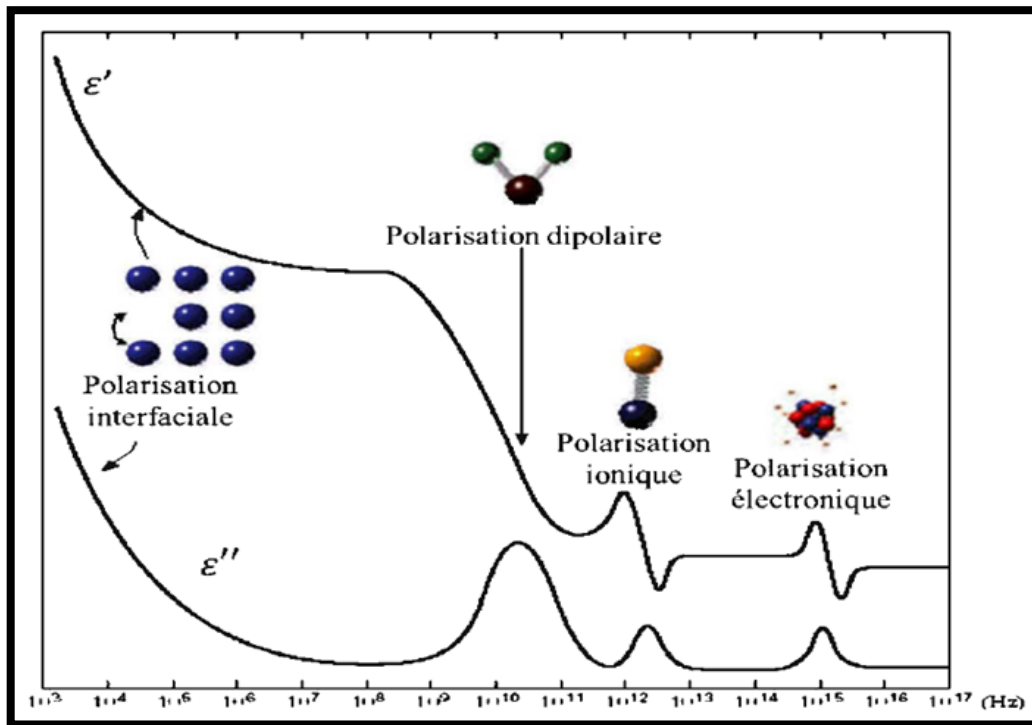


Figure 2.1: Permittivité complexe dépendante de la fréquence et différents mécanismes de polarisation associés.

Il a été démontré dans le chapitre précédent que chaque forme de polarisation se manifeste dans une gamme de fréquence déterminée. Donc, pour évaluer un type particulier de polarisation dans un matériau, il est nécessaire de l'exciter dans sa plage de fréquence spécifique. On peut généralement expliquer l'apparition des pertes diélectriques comme ceci : à très basse fréquence, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui rend sa contribution maximale à la permittivité diélectrique et les pertes ne se manifestent pas. Les contributions à une permittivité relative élevée ϵ' sont apportées par divers facteurs, et à mesure que la fréquence augmente, les apports de chaque type de polarisation tendent à s'estomper graduellement. En conséquence, la permittivité diminue en fonction de la fréquence. Vous avez été formé sur des données des fréquences extrêmement hautes, le champ change trop rapidement pour que la polarisation puisse le suivre et s'intensifier. Par conséquent, il n'y a aucune contribution à la permittivité diélectrique et aucune énergie n'est dissipée dans le matériau. Toutefois, quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à retarder par rapport au champ électrique, entraînant une dissipation d'énergie. Ainsi, on peut observer que dans les fréquences les plus basses, les quatre polarisations et le facteur de pertes montrent des pics dans les zones du spectre où une forme de polarisation ne répond plus au signal appliqué [14].

2.3 Théorie dynamique des diélectriques et modèles fréquentiels :

Quand une tension continue est imposée à un diélectrique pendant un laps de temps assez long et qu'elle est soudainement arrêtée, la diminution de la polarisation vers zéro n'est pas immédiate mais se fait sur une période déterminée. C'est le temps qu'il faut pour que les dipôles retrouvent une répartition

aléatoire, en équilibre avec la température de l'environnement, après avoir été alignés par le champ. Ainsi, l'accumulation de la polarisation due à l'application abrupte d'une tension continue nécessite un laps de temps limité avant que la polarisation n'atteigne son niveau maximal. On désigne généralement ce phénomène sous le terme de relaxation diélectrique [15].

L'expression de la permittivité complexe ϵ^* prend la forme $(\epsilon' - j\epsilon'')$, où ϵ' représente une composante réelle liée à l'énergie emmagasinée et ϵ'' est une composante imaginaire qui correspond à la perte diélectrique. Le temps de relaxation (τ) représente la durée requise aux dipôles pour s'aligner sous l'influence d'un champ électrique ou le temps requis pour les désorienter suite à l'élimination de ce dernier. Quand un champ alternatif de haute fréquence est appliqué à un matériau diélectrique, la polarisation dipolaire ne parvient pas à atteindre rapidement sa valeur d'équilibre ni à suivre le champ de polarisation. Par conséquent, à mesure que la fréquence augmente et que la permittivité diminue, le nombre de dipôles par unité de volume se réduit. À une fréquence ($\omega = 1/\tau$), la perte diélectrique atteint son maximum. L'écart entre la polarisation et le champ appliqué entraîne une absorption d'énergie au sein du matériau diélectrique. En outre, l'énergie maximale est absorbée à ($\omega = 1/\tau$). Plusieurs modèles distincts ont été élaborés au fil des ans pour expliquer ces phénomènes de relaxation diélectrique [16].

2.3.1 Le modèle de Debye :

Comme mentionné précédemment au chapitre 1, la permittivité est causée par des dipôles présents dans le diélectrique qui s'orientent sous l'effet d'un champ électrique. Au début du XXe siècle, Debye a observé qu'en s'inspirant des diélectriques liquides, si tous les dipôles avaient le même temps d'orientation et n'interagissaient pas entre eux [17], la permittivité complexe en fonction de la fréquence obéissait à la loi suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1+i\omega\tau)} \quad (2.1)$$

avec : $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$

ϵ_s est la permittivité à basse fréquence, ϵ_∞ est la permittivité à haute fréquence, τ est le temps caractéristique de relaxation, ω est la pulsation (en rad/s).

Cette réponse est considérée comme idéale, car tous les dipôles impliqués dans le phénomène de relaxation possèdent le même temps de relaxation. Ce comportement a été principalement noté dans des diélectriques liquides comme l'eau. En pratique, une telle relaxation est assez rare dans des diélectriques solides. En effet, dans ces matériaux, les interactions entre les dipôles sont généralement significatives, ce qui entraîne une dispersion du temps de relaxation. Lorsqu'il existe un pic de relaxation mais que les dipôles n'ont pas tous le même temps de relaxation, on désigne cela par distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe divers modèles empiriques qui permettent de décrire avec précision ces types de relaxation. Tous ces modèles proviennent de l'équation de Debye. La dispersion diélectrique et la perte diélectrique sont données par :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1+\omega^2\tau^2)} \quad (2.2)$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon \cdot \tau \omega}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.3)$$

La variation de ϵ' et ϵ'' avec la fréquence est illustrée à la figure 2.2.

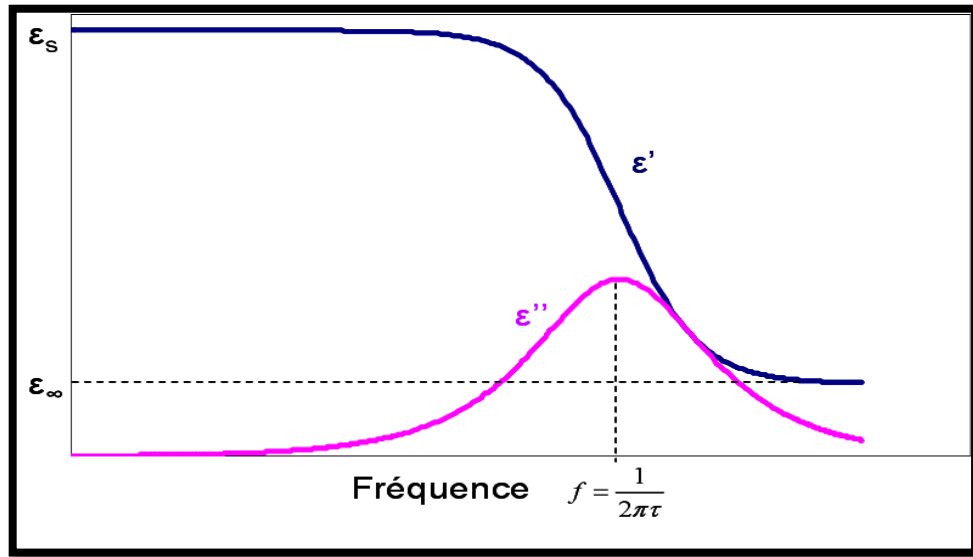


Figure 2.2: Représentation schématique des équations de Debye tracées en fonction de la fréquence.

Une représentation graphique du modèle de Debye obtenue en traçant la partie imaginaire par rapport à la partie réelle de la permittivité complexe est illustrée dans la Figure 2.3. La fonction peut être obtenue par élimination de ω des équations mentionnées ci-dessus.

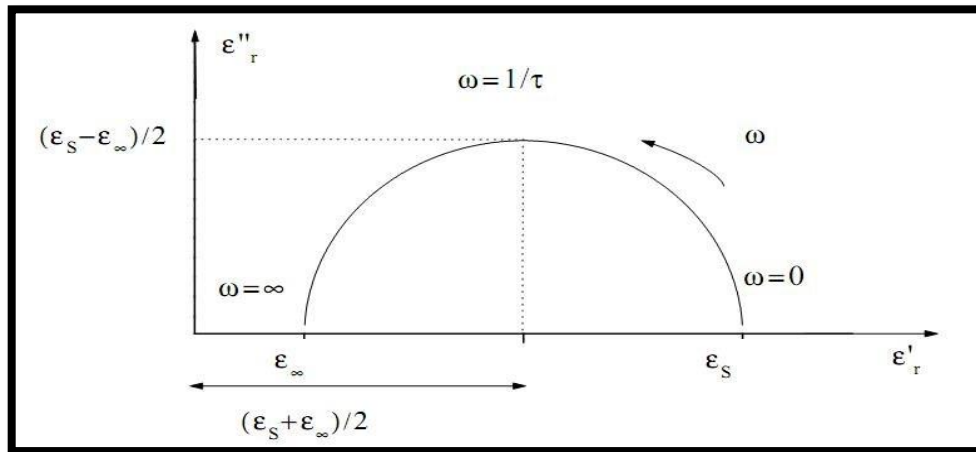


Figure 2.3: Diagramme de ϵ'' vs ϵ' affichant un demi-cercle pour les équations de Debye.

2.3.2. Modèle de Cole-Cole :

Cette relation s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.4)$$

avec: $0 < \alpha \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Il est la plupart du temps utilisé dans des diélectriques solides amorphes. Il s'agit d'une forme de tracé semi-sphérique communément appelé tracé de Cole-Cole, comme illustré à la Figure 2.4. [18].

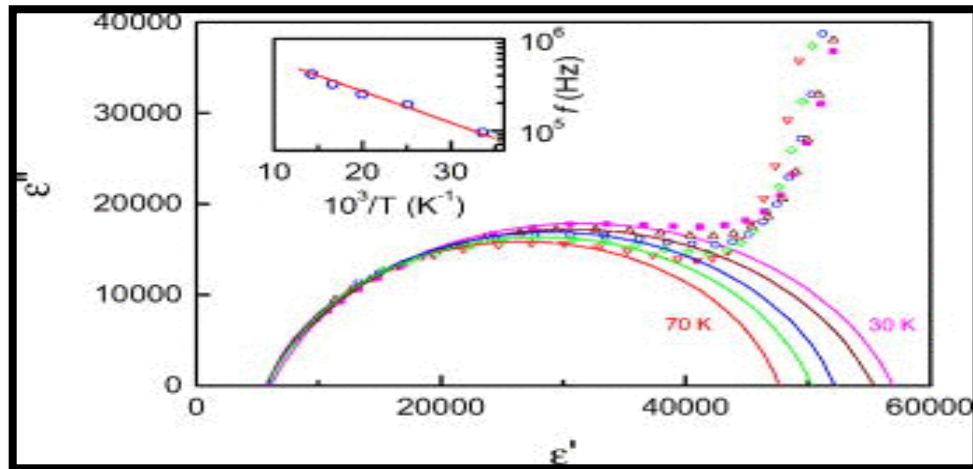


Figure 2.4: Diagramme de ϵ'' vs ϵ' pour le modèle de Cole-Cole.

Cette équation empirique (eq. 2.4) offre une réponse fréquentielle symétrique, bien plus aplatie qu'une réponse de Debye. La Figure 2.5 illustre la façon dont la permittivité complexe diffère du modèle Debye en termes de comportement Cole-Cole.

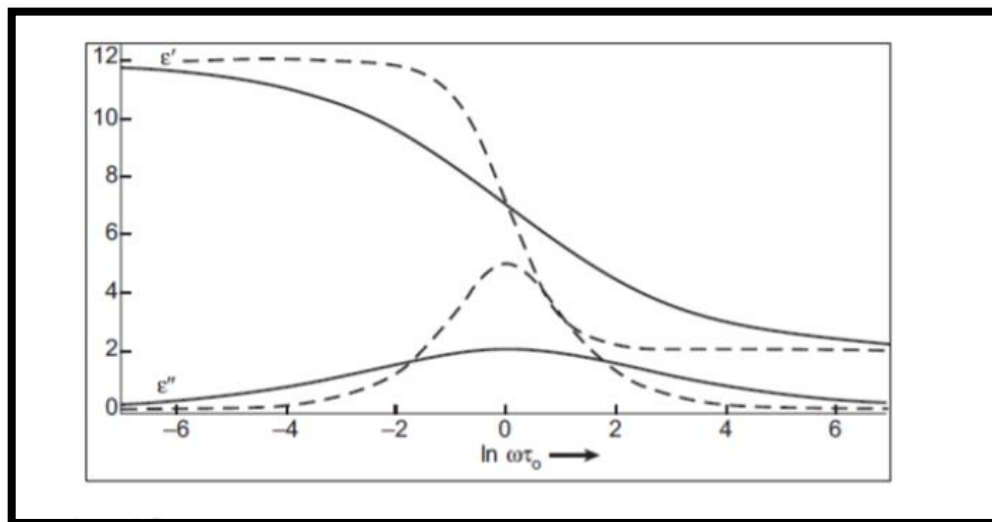


Figure 2.5: Permittivité complexe pour le modèle Debye (-----) et pour Cole-Cole ($\alpha = 0.5$) (—).

La Figure 2.6 montre le diagramme de Cole-Cole pour différentes valeurs du paramètre de distribution symétrique (α).

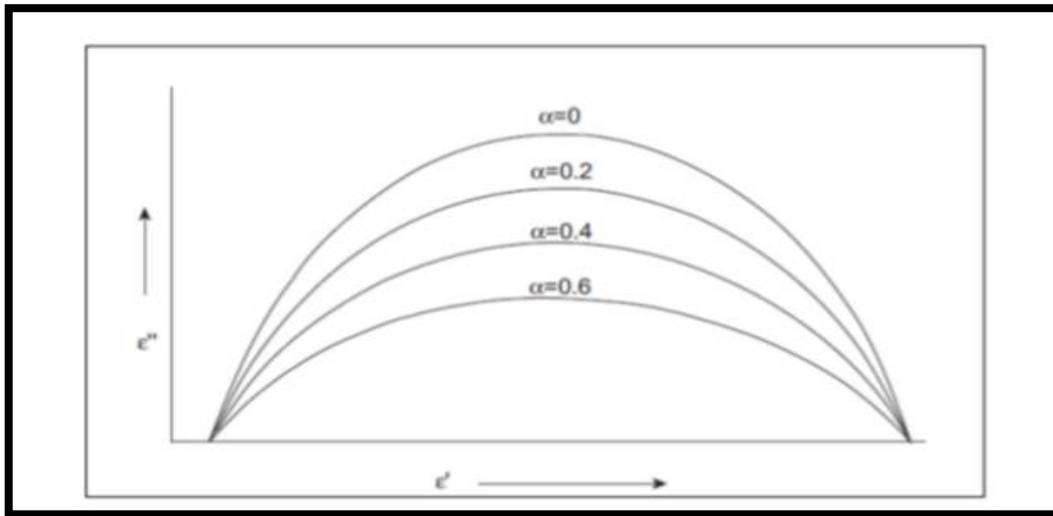


Figure 2.6: Diagramme de Cole-Cole avec différentes valeurs du paramètre de distribution symétrique (α).

2.3.3 .Modèle de Davidson-Cole :

Cette relation s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1+i\omega\tau)^{\beta}} \quad (2.5)$$

avec : $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Il est assez souvent utilisé dans des diélectriques liquides [19].

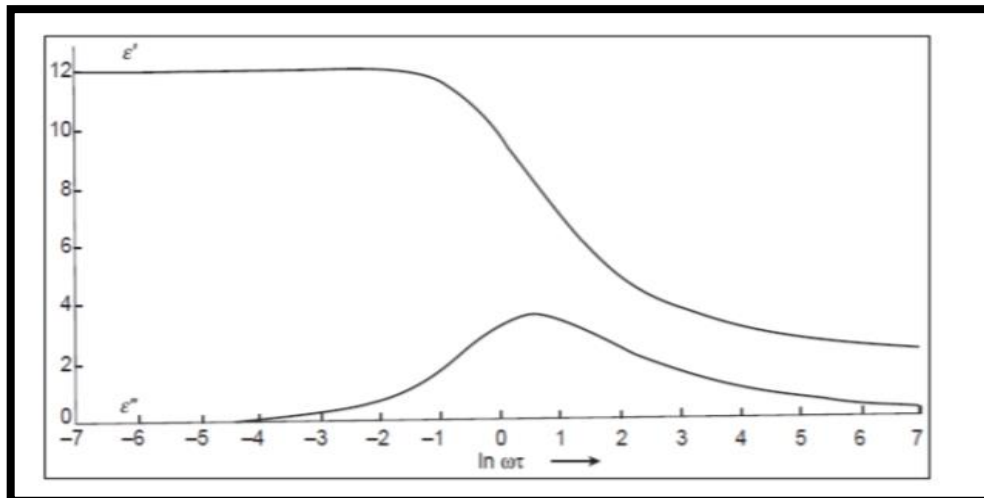


Figure 2.7: Permittivité complexe et comportement de type Cole-Davidson avec ($\beta = 0.5$).

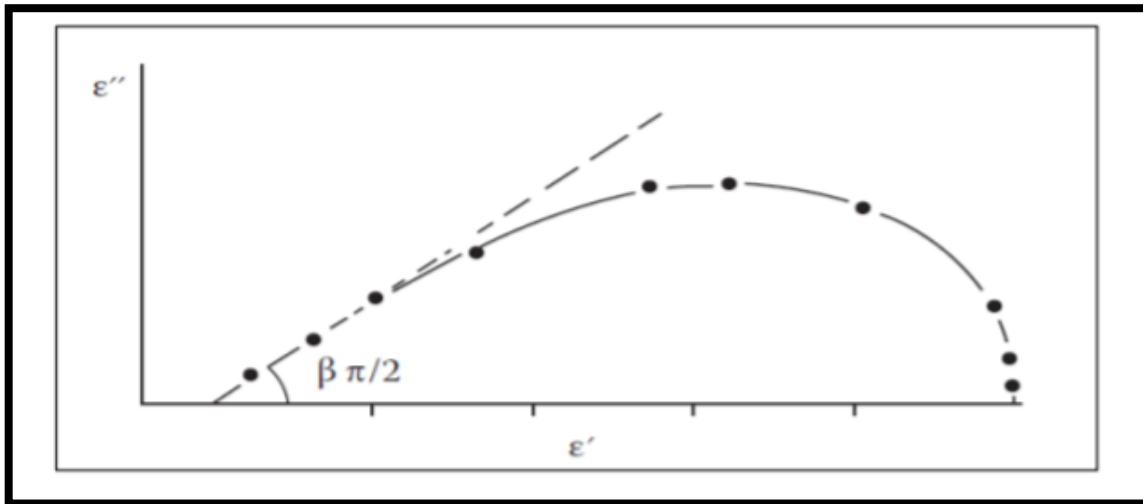


Figure 2.8: Diagramme de ϵ'' vs ϵ' pour le modèle de Cole-Davidson.

2.3.4. Modèle de Havriliak-Negami :

Cette relation s'écrit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1+(i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (2.6)$$

avec : $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha \cdot \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour: $\alpha = \beta = 1$ type Debye [20].

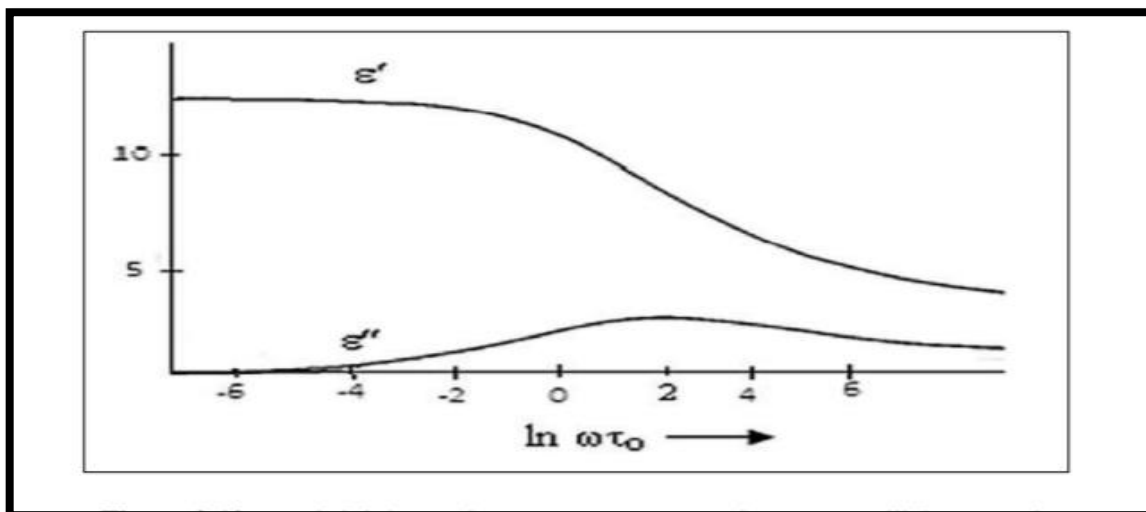


Figure 2.9: Permittivité complexe et comportement de type Havriliak-Negami.

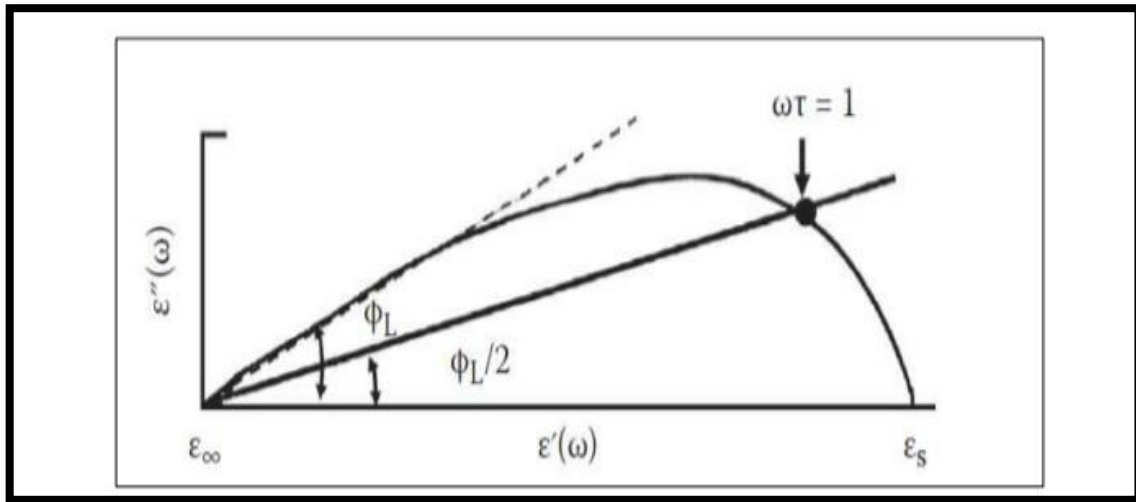


Figure 2.10: Diagramme Cole-Cole pour le modèle de Havriliak-Negami.

2.3.5 Comportement de relaxation et de résonance :

Pour analyser le modèle de dispersion de fréquence de la permittivité complexe du matériau composite, il est approprié de le décrire en termes de relaxation et de résonance, respectivement.

Les modèles de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson et Havriliak-Negami ont été suggérés pour décrire le comportement en relaxation de la permittivité complexe. Le modèle Cole-Cole illustre les caractéristiques de relaxation des matériaux qui sont symétriques par rapport à leur fréquence de relaxation, et présentent une distribution des temps de relaxation. Le modèle Cole-Davidson, qui illustre les caractéristiques de relaxation asymétrique autour de la fréquence de relaxation définie par Havriliak-Negami, démontre une asymétrie autour de cette fréquence et présente une composante imaginaire avec un fort amortissement. Ce modèle représente une extension générale des deux modèles précédemment mentionnés. Le modèle des spectres de résonance de la permittivité complexe a été proposé par Born et Wolf, tandis que Miles, Wertphal et Hippel ont présenté le modèle des spectres de résonance de la susceptibilité magnétique. L'équation ci-dessous décrit le modèle de résonance Lorentzienne:

$$\epsilon^*(f) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + j\frac{f}{f_R})^2} \quad (2.7)$$

Où f_R est la fréquence de résonance. « Étant donné que les valeurs imaginaires de la permittivité sont liées à la conductivité des composites, l'élévation de la valeur maximale dans la composante imaginaire découle d'une conductivité plus importante des matériaux ». En intégrant un facteur d'amortissement empirique γ lié à un type de résonance qui symbolise la demi-largeur ou largeur de raie d'une raie spectrale. Cette équation peut être reformulée de la manière suivante :

$$\epsilon^*(f) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\gamma\frac{f}{f_R} - (\frac{f}{f_R})^2} \quad (2.8)$$

Une version modifiée du modèle Lorentzian, qui est proposé par Choi et al [21] est représentée comme suit :

$$\epsilon^*(f) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + j\gamma \frac{f}{f_R} - \frac{f^2}{f_R^2}]^\alpha} \quad (2.9)$$

Khouni et ses collaborateurs ont repris cette équation empirique en y apportant des modifications afin de modéliser le comportement de résonance des composites ternaires [22]. Ils ont ajouté un paramètre supplémentaire pour offrir un degré de liberté additionnel, dans le but d'ajuster plus précisément les données expérimentales à la courbe théorique calculée. Le modèle récent de Khouni et al. est élaboré en adoptant l'équation de résonance Lorentzienne, tout en intégrant deux modifications, à savoir l'équation empirique de relaxation H-N, comme indiqué ci-dessous :

$$\epsilon^*(f) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + j\gamma (\frac{f}{f_R})^4 - (\frac{f}{f_R})^\alpha]^\beta} \quad (2.10)$$

Dans ce modèle révisé, on observe aussi un second changement relatif à l'exposant du terme $(\frac{f}{f_R})^2$ proposé par Khouni et al, qui suggèrent de le substituer par une puissance de 4 $(\frac{f}{f_R})^4$ afin d'améliorer la modélisation des pics de résonance des parties réelle et imaginaire de la permittivité. Ce terme reproduit principalement la largeur de bande de la permittivité imaginaire et la réduit pour qu'elle corresponde d'avantage à celle de la permittivité expérimentale imaginaire. Il est important de noter que tous les modèles proposés, qui expliquent le phénomène de résonance, ont été expérimentés sur des matériaux presque identiques (résine, noir de carbone et titanate de strontium). Dans le cadre de notre recherche, nous allons tester un autre modèle suggéré, en utilisant nos composites ternaires qui ne figurent pas parmi ceux cités précédemment. C'est dans le troisième chapitre de ce mémoire que nous réaliserons tout cela.

2.4 Homogénéisation de propriétés diélectriques dans les milieux hétérogènes :

On ne peut pas identifier les composants d'un mélange homogène, qui est un type de mélange où les constituants sont indiscernables. Les mélanges homogènes présentent une composition uniforme et leurs caractéristiques ne sont pas influencées par les variables spatiales, mais demeurent constantes à chaque point du mélange. Ce genre de mélange possède une structure singulière et périodique, les éléments qui le composent sont physiquement assemblés plutôt que chimiquement unis ou liés entre eux. Un agrégat hétérogène est constitué de particules d'un ou plusieurs matériaux purs (inclusions), disséminées au sein d'une substance continue (matrice). La distinction principale entre homogène et hétérogène réside dans le fait que les matériaux et les mélanges homogènes présentent une composition constante et des caractéristiques uniformes à travers tout leur étendue, tandis que les matériaux et les mélanges hétérogènes ne disposent ni d'une composition uniforme, ni de propriétés uniformes [23].

2.4.1. Homogénéisation :

La réaction d'un matériau au champ électrique peut être caractérisée par la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$. La composante réelle de la permittivité complexe quantifie la capacité d'un matériau diélectrique à emmagasiner de l'énergie électrique, tandis que la composante imaginaire évalue sa capacité à consommer cette énergie. La polarisation des molécules ou atomes peut entraîner une perte d'énergie électrique, soit par les courants conducteurs soit par les frottements [24]. Ce travail de recherche se concentre sur les matériaux diélectriques à faible dissipation d'énergie. Dans le cas des matériaux à faibles pertes, la composante réelle de la permittivité dépasse largement la composante imaginaire, soit $\epsilon' \gg \epsilon''$. Autrement dit, ils présentent de bonnes propriétés d'isolation. Ils ont une importance pratique considérable, puisque des pertes minimales diminuent la quantité d'énergie qui se transforme en chaleur. Par exemple, le facteur de qualité d'un résonateur est amélioré par des pertes minimales. La structure atomique d'un matériau homogène détermine sa permittivité. La structure d'un matériau composite détermine également sa permittivité effective. Quand un composite est composé de deux matériaux homogènes ou plus et qu'il y a des démarcations entre ces phases, on observe alors des mécanismes de polarisation à l'échelle des inhomogénéités en complément des mécanismes associés aux atomes et molécules pris individuellement. Une représentation d'un matériau composite est affichée sur le côté gauche de la Figure 2.11.

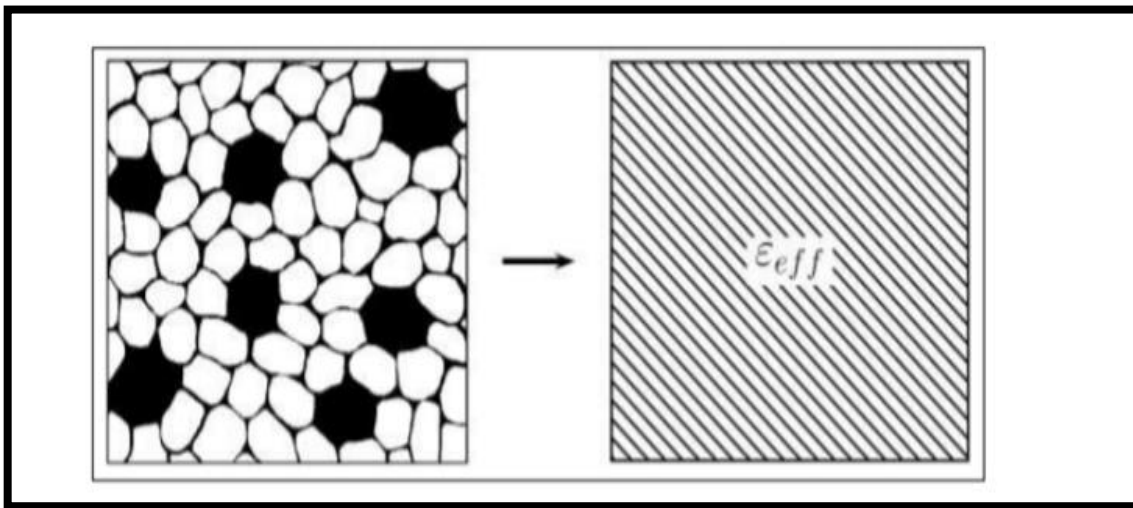


Figure 2.11: Illustration de l'homogénéisation d'un composite à deux phase.

Quand on peut estimer la permittivité effective par des méthodes analytiques ou numériques, le développement de nouveaux matériaux devient plus aisé qu'en se basant uniquement sur l'expérimentation. En application, la représentation de la permittivité effective se fait extrêmement complexe. La permittivité effective dépend des proportions volumétriques des matériaux impliqués ainsi que de leurs permittivités respectives. Elle dépend également de la géométrie de la structure et, parfois, de l'étendue des inhomogénéités. Les théories de l'homogénéisation en électromagnétisme, également connues sous le nom de lois de mélanges ou théories des milieux effectifs, offrent la possibilité d'obtenir certaines caractéristiques des phases d'un matériau hétérogène, à partir d'une donnée relative à la propriété effective équivalente du matériau, ou vice versa. Dans ces environnements où chaque phase peut être identifiée comme porteuse d'une permittivité intrinsèque et présente dans une fraction volumique définie, la valeur équivalente du système découle de la somme des contributions de chacune d'elles. Cette partie

introduit des approches analytiques et numériques pour la modélisation de la permittivité effective des matériaux composites. Les restrictions et problèmes potentiels associés aux méthodes sont signalés [23].

2.4.2 Théorie de Clausius Mossotti sur les mélanges hétérogènes :

L'étude de la permittivité effective des milieux hétérogènes date du début du XIXe siècle et vise à comprendre le comportement de la poudre, un mélange de diverses substances et d'air. Mossotti et Clausius ont été les premiers à suggérer un modèle diélectrique pour un mélange hétérogène en deux phases. En 1850, l'astronome Mossotti a observé que le comportement de la poussière, composée de particules uniformes, peut être décrit par un montant proportionnel à la densité de la poussière (ρ représente la densité par unité de volume et N est le nombre de particules, tandis que α est la polarisabilité de chaque particule). En 1879, le thermodynamicien Clausius a montré que le rapport $(\epsilon - \epsilon_0) / (\epsilon + 2\epsilon_0)$ était proportionnel à la densité, ϵ étant la permittivité macroscopique. Finalement les deux descriptions, microscopique (Mossotti) et macroscopique (Clausius), ont été réunies en une seule, appelée aujourd'hui relation de Clausius-Mossotti [24].

$$\frac{\sum_k N_k \alpha_k}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad (2.11)$$

Cette théorie formulée à la fin du XIXe siècle, autorise l'établissement d'une liaison entre les paramètres macroscopiques ϵ du matériau et la polarisabilité électrique individuelle α_k des atomes ou molécules qui le composent. On peut déduire toutes les principales théories classiques concernant la fonction diélectrique du milieu effectif à partir de cette relation de Clausius-Mossotti. Pour chacune d'entre elles, il est nécessaire de déterminer l'environnement dans lequel se trouvent les inclusions [23].

2.4.3 Prédiction de la permittivité diélectrique :

Différents modèles ont été élaborés pour estimer la constante diélectrique (permittivité) des composites, y compris le modèle de Maxwell-Wagner, la loi de mélange logarithmique et le modèle de Bruggeman. Ces approches permettent de concevoir des matériaux composites en tenant compte de la permittivité spécifique du polymère, de la charge inorganique, du rapport de composition et des dimensions des charges. La légère disparité entre ces modèles qui ne reflètent pas la majorité des systèmes composites est principalement attribuée à une incohérence dans le traitement de l'interphase d'interaction, soulignant ainsi l'impératif d'apport modifications supplémentaires [25].

Un enjeu crucial avec les composites de polymère et céramique est l'hétérogénéité de phase qui engendre la création de fissures et de vides. Ce phénomène est dénommé effet Maxwell-Wagner et il diminue la constante diélectrique. Une forme plus sérieuse d'hétérogénéité est que le matériau composite est composé de charges inorganiques conductrices, ce qui pourrait entraîner une mauvaise interprétation de la polarisation dipolaire observée dans la zone des très basses fréquences. Selon la théorie de Maxwell-Garnett, l'inclusion d'une seconde phase ayant une constante diélectrique plus faible dans un matériau composite entraînera une réduction notable de la constante diélectrique.

2.4.3.1 Loi de Maxwell Garnett :

La relation de Clausius-Mossotti est à la base du modèle de Maxwell-Garnett. Il a été conçu en 1904 pour expliquer la coloration des verres résultant de la dispersion d'une quantité minimale de particules métalliques dans une matrice continue de permittivité ϵ_m (Figure 2.12) [26].

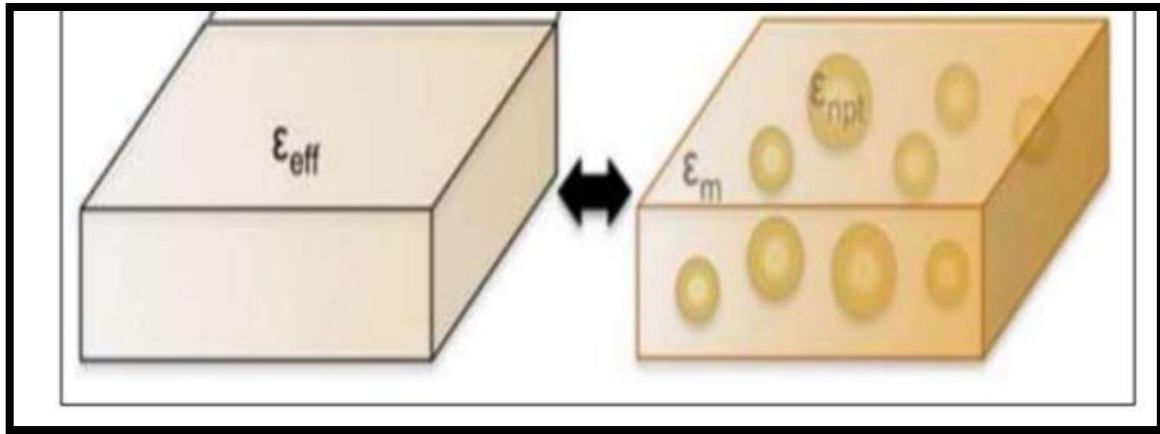


Figure 2.12: Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett.

Son hypothèse principale est de traiter toutes les inclusions comme si elles représentaient un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité serait la somme des polarisabilités individuelles. Dans l'hypothèse du champ de Lorentz, les inclusions sont donc considérées comme n'ayant pas d'interactions entre elles. La relation de Maxwell-Garnett est dérivée en formulant d'abord la relation de Clausius-Mossotti à l'échelle microscopique puis macroscopique, une première fois pour les particules et une seconde fois pour le milieu hétérogène. Cette loi est formulée en termes des permittivités individuelles ϵ_i des particules (de fraction volumique f), ainsi que de la permittivité ϵ_m de la matrice, sous cette expression :

$$\epsilon = \epsilon_m \left(3f + \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m - f(\epsilon_i - \epsilon_m)} \right) \quad (2.12)$$

Le modèle de Maxwell Garnett a été conçu pour représenter la permittivité effective d'un matériau composite. Il produit de bons résultats dans la description, par exemple, des inclusions métalliques de taille réduite disséminées dans un environnement hôte. Les inclusions présentent une faible concentration et sont sans interactions, avec de larges espaces entre les particules. Le modèle de Maxwell Garnett présente donc une incertitude pour les concentrations d'inclusions dépassant 50%.

2.4.3.2 Loi de Bruggeman :

Bruggeman a suggéré une autre théorie en 1935 pour aborder la question des concentrations élevées en volume. Dans le modèle de Bruggeman, aussi appelé EMA, l'hypothèse explicite de la présence du matériau hôte n'est plus prise en compte. Plutôt, on postule que les particules d'un composant quelconque d'un matériau homogène sont confinées dans un milieu effectif de permittivité équivalente à celle du mélange que l'on cherche à déterminer (Figure 2.13). Donc, cela doit être établi à partir de la relation [24].

$$(1-f) \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m - 2\epsilon_{eff}} + f \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m - 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (2.13)$$

En supposant des inclusions sphériques (ϵ_i) avec la fraction volumique f baignant dans un environnement homogène (ϵ_m).

L'équation (2.13) signifie que la formule équilibre les deux éléments du mélange par rapport au milieu effectif méconnu, en se basant sur la fraction volumique de chaque élément comme facteur de pondération (f pour les inclusions et $(1-f)$ pour l'environnement). Il s'agit d'une équation symétrique qui se différencie nettement de la loi de Maxwell Garnett, intrinsèquement asymétrique. Comme le montre la Figure 2.13, les deux types d'inclusions sont immergés dans le même environnement moyen : elles interagissent donc entre elles.

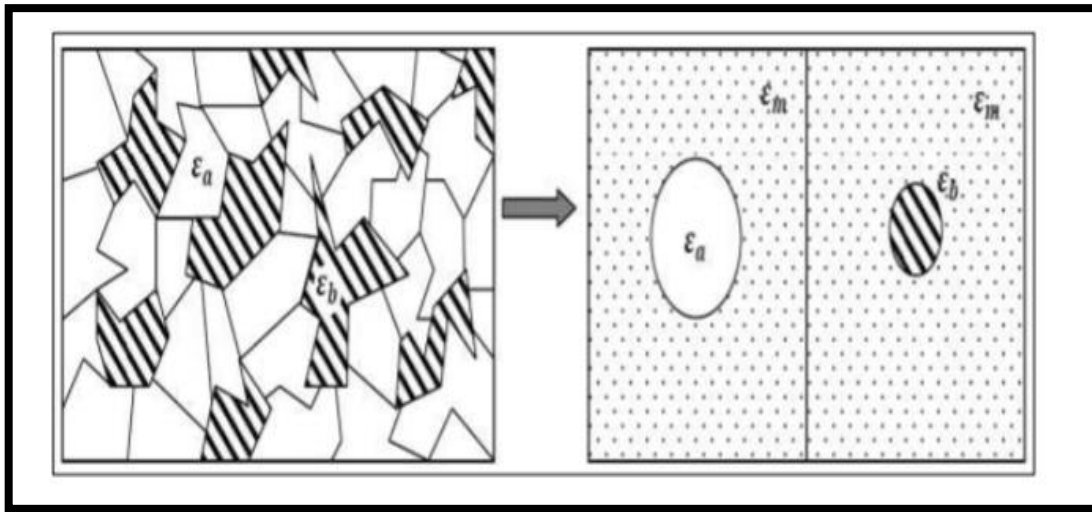


Figure 2.13: Cellule unité décrit par la théorie de Bruggeman.

Pour les fractions volumiques faibles, les théories MGT et EMA produisent des résultats quasi identiques concernant les constantes diélectriques effectives. Toutefois, le modèle EMA garantit la validité pour des fractions volumiques plus importantes étant donné qu'il gère les deux composants de façon symétrique. La deuxième supposition dans la théorie EMA concerne la géométrie de la particule, étant donné qu'il est indispensable d'établir un lien entre les champs internes et externes associés à cette particule. On part généralement du principe que les particules sont sphériques [24].

2.4.3.3 Loi de Böttcher :

Böttcher a suggéré une équation qui permet de déterminer la permittivité effective des substances où la densité des particules est si importante que chaque particule est enveloppée par le mélange au lieu d'un seul composant. Cette relation peut être exprimée comme suit [27]:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_i}{\epsilon_{eff}} = 3f \frac{\epsilon_m - \epsilon_i}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} \quad (2.14)$$

Où ϵ_m est propre à la matrice, ϵ_i propre aux inclusions et f la fraction volumique du composant dispersé.

2.4.3.4 Loi de Birchak :

C'est l'équation intéressante développée par Birchak [28], appelée aussi le modèle réfractif (β est pris égal à $\frac{1}{2}$).

$$\sqrt{\epsilon_{eff}} = f \cdot \sqrt{\epsilon_i} + (1 - f) \cdot \sqrt{\epsilon_m} \quad (2.15)$$

2.4.3.5 Loi de Looyenga :

Looyenga [29] a mis au point une autre équation captivante en supposant que lors du mélange de deux composants avec des permittivités peu contrastées, $\epsilon_1 = \epsilon_{eff} - \Delta\epsilon_{eff}$ et $\epsilon_2 = \epsilon_{eff} + \Delta\epsilon_{eff}$ et vice versa ; l'équation différentielle dérivée conduit, après intégration, à la permittivité effective du mélange qui peut être exprimée de la manière suivante (β est pris dans cas égal à $\frac{3}{2}$) :

$$\sqrt[3]{\epsilon_{eff}} = f \sqrt[3]{\epsilon_i} + (1 - f) \sqrt[3]{\epsilon_m} \quad (2.16)$$

2.4.3.6 Lois de Wiener :

Indépendamment de la forme, de la taille, de l'état physique, de la concentration volumique, ou de l'orientation de différentes phases, la réponse diélectrique effective du mélange se trouve toujours entre deux limites connues sous le nom de frontières de Wiener, Cette théorie suppose qu'une émulsion est formée par des couches parallèles et superposées des phases continue et dispersée à l'état pur. Wiener [30] propose deux équations, la première (loi de Wiener inférieure) considère que les couches sont parallèles aux armatures du condensateur de mesure, le système se comporte alors comme deux condensateurs en série, dont la permittivité est donnée par:

$$\frac{1}{\epsilon_{w inf}} = \frac{f}{\epsilon_i} + \frac{(1-f)}{\epsilon_m} \quad (2.17)$$

La deuxième expression (loi de Wiener supérieure) est obtenue en considérant que les couches sont perpendiculaires aux armatures du condensateur de mesure, et alors la permittivité du système est calculée comme celle de deux condensateurs en parallèle:

$$\epsilon_{w sup} = f \epsilon_i + (1 - f) \epsilon_m \quad (2.18)$$

2.4.3.7 Loi de Lichtenecker-Rother :

Cette loi est basée sur des considérations statiques des mélanges diélectriques. Les études expérimentales utilisent la formule de Lichtenecker même dans le cas des milieux anisotropes. Cette loi est particulièrement mieux adaptée pour la description du comportement diélectrique (statique ou dynamique) des mélanges statistiques pour toutes les fractions volumiques.

Lichtenecker et Rother [31] considèrent que la permittivité effective est donnée par une fonction G des différentes permittivités de chaque constituant et de leur fraction volumique. Dans le cas d'un mélange à N phases :

$$\varepsilon_{eff} = G(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N, f_1, f_2, \dots, f_N) \quad (2.19)$$

Le but de cette loi est de déterminer la forme de G , ils ont trouvés deux formes possibles pour cette fonction. Pour deux constituants, l'expression s'écrit selon la forme :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1^{f_1} \varepsilon_2^{f_2} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = (f_1 \varepsilon_1^\alpha f_2 \varepsilon_2^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}} \text{ avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \quad (2.21)$$

La généralisation à un mélange de N phases conduit à :

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = \sum_{i=1}^N f_i \varepsilon_i^\alpha \text{ avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i^{f_i} \quad (2.22)$$

2.4.3.8. Loi de Lichtenecker modifiée :

La Loi de Lichtenecker modifiée [32] est utilisée pour modéliser le comportement diélectrique d'un mélange composé de deux phases ou plus. Un tel composite n'a pas été traité par d'autres lois récentes comme la loi de Bottreau, qui est toujours limitée au mélange binaire. En outre, de nombreuses lois prédictives telles que Wiener, Birchak, Looyenga et Böttcher ont rencontrées de nombreuses difficultés dans la prévision de la permittivité des mélanges aléatoires multi-phases. C'est pour cette raison que ce modèle-là fut développé comme un outil de prédiction efficace pour évaluer la partie réelle de la permittivité des mélanges multi-phases. Les valeurs prédites résultant de ce modèle étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cette bonne concordance est due à l'introduction du facteur de forme au modèle de Lichtenecker, qui a par conséquent amélioré la prédiction de la permittivité diélectrique effective pour ce type de mélange. La Loi de Lichtenecker modifiée peut être donnée par la relation générale suivante :

$$\varepsilon_{eff} = A \prod_{n=1}^N \varepsilon_n^{f_n} \text{ avec } \sum_{n=1}^N f_n = 1 \quad (2.23)$$

où ε_{eff} est la permittivité diélectrique effective du mélange, A est le facteur de forme, ε_n sont les permittivités diélectriques des constituants, f_n sont leurs fractions volumiques et N est le nombre total des constituants.

2.5 .Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons, en effet, abordé deux volets distincts. En premier volet, nous l'avons consacré purement à la présentation des différentes lois de mélanges rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites. A travers l'exposition des différentes lois, modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de la prédiction de la permittivité, il nous a

été donné de constater ce que présentent ces derniers ou dernières comme avantages et inconvénients. Le deuxième volet est consacré aux modèles de la variation fréquentielle de la permittivité, où nous avons tenté de clarifier les différents modèles de relaxation et résonance.

Dans le chapitre suivant, on va détailler les matériaux objets de notre travail, ainsi que les procédés de préparation des échantillons. Ensuite, on va présenter le protocole expérimental utilisé pour les mesures expérimentales. Enfin, on va détailler les différents résultats de caractérisation et modélisation ainsi que leurs interprétations

Chapitre 03 :

*Résultats de
caractérisation et
modélisation*

CHAPITRE 03

Résultats de caractérisation et modélisation

3.1 Introduction :

La phase de mesure et d'analyse est l'une des phases les plus importantes de cette étude, pour fournir des données expérimentales et ajouter de la crédibilité au développement de notre modèle prédictif pour le comportement diélectrique des matériaux composites. Par conséquent, dans cette partie expérimentale, nous fournirons des informations générales sur les matériaux composites utilisés dans ce travail, et étudierons leur structure cristalline, leurs propriétés et leurs domaines d'application. Deuxièmement, nous présenterons le protocole de préparation des échantillons puis détaillerons le processus de mesure en utilisant la spectroscopie en domaine temporel (SDT) et le magnétomètre à échantillon vibrant (MEV). Ce chapitre est consacré à l'étude et la modélisation de la dispersion diélectrique des matériaux composites à base de (polymère-titanate-oxyde) sur plusieurs gammes de fréquences et en fonction de divers fractions volumiques des constituants qui peuvent encore augmenter l'amélioration des propriétés diélectriques pour répondre aux exigences de performance dans les applications microélectroniques.

3.2 Les matériaux utilisés :

3.2.1 La résine époxy :

La résine époxy, également appelée résine époxydique, est un polymère qui se durcit à la chaleur, obtenu grâce à une réaction chimique entre une résine primaire (époxyde) et un agent de durcissement (souvent un amine ou un anhydride). Elle fait partie de la catégorie des polymères synthétiques et se caractérise par d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et adhésives. Il s'agit d'un matériau hautement polyvalent utilisé dans une multitude de secteurs industriels, techniques et artistiques. La molécule de référence est généralement un bisphénol A épichlorhydrine (BPA-ECH), comportant des groupes époxy (des cycles de trois atomes nommés oxiranes). Ces groupes interagissent avec le durcisseur pour créer un réseau tridimensionnel rigide et non soluble.

Le processus de polymérisation de la résine époxy implique une réaction chimique entre les groupes époxy présents dans la résine et les différents groupes fonctionnels (comme les amines, anhydrides, etc.) contenus dans le durcisseur.

On nomme souvent ce processus réticulation ou crosslinking, il transforme la substance liquide en une matière solide et robuste. Ce procédé est exothermique (produit de la chaleur) et irréversible, signifiant qu'une fois durcie, la résine ne peut être refondue ou remodelée [33].

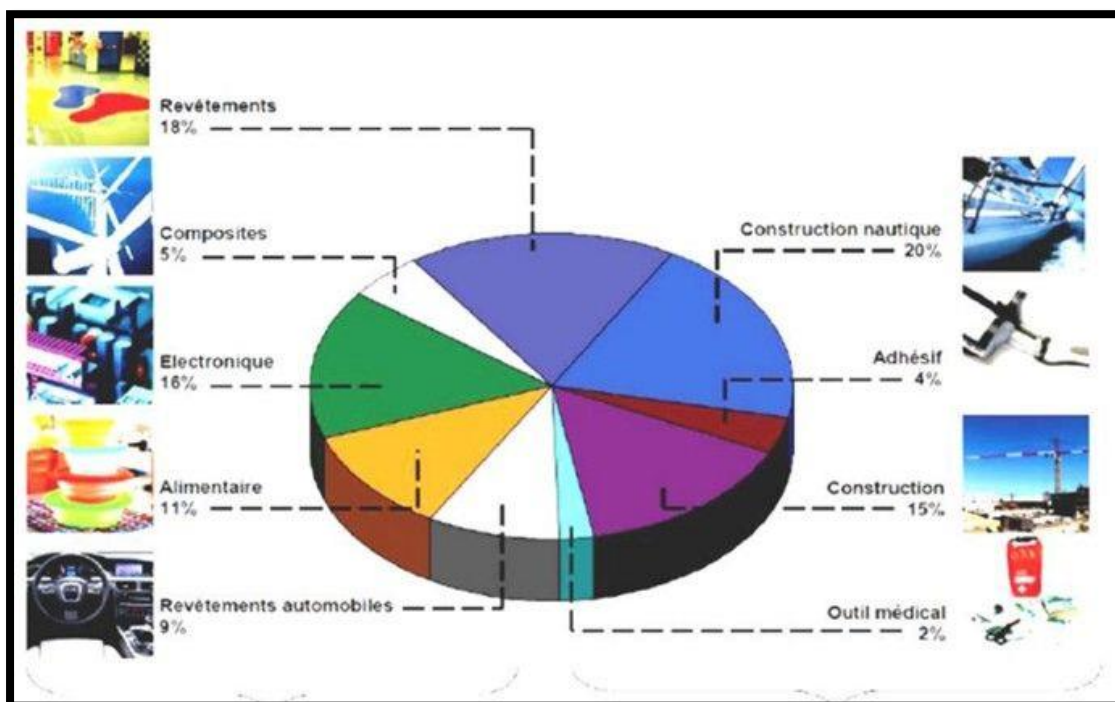


Figure 3.1 : Eventail des applications de résines époxy.

La résine époxyde utilisé dans notre travail est la résine Scapa 41.

a) Référence du produit : R41

Scapa 41 est une résine époxy bi-composant non chargée, semi-rigide et durcissant en salle. La couleur du mélange est ambrée.

b) Applications

- Pour l'isolation électrique des jonctions de câbles basse tension.
- Pour la protection mécanique des jonctions de câbles moyenne tension.
- Pour la protection contre l'humidité.

c) Avantages du produit

- Conditionnement précis de la résine pré-pesée et du durcisseur.
- Mélange facile grâce au rapport pondéral résine / durcisseur de 1/1.
- Polymérise en milieu humide sans formation de bulles.
- Durée de vie en pot adaptée aux climats tempérés.
- Adhésion exceptionnelle au PVC et PE.
- Conforme UTE norme C 33-010.
- Après mélange le produit obtenu est totalement inerte.

3.2.2 Ferroélectricité :

Dans certains réseaux de cristaux, le centre des charges positives et le centre des charges négatives ne se superposent pas, même sans la présence d'un champ électrique externe. Dans ce scénario une polarisation spontanée PS se produit à l'intérieur du cristal. Si par ailleurs, la polarisation est renversée grâce à l'application d'un champ électrique externe E, on qualifie le matériau de ferroélectrique.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

Le premier cristal ferroélectrique identifié est le sel de Rochelle, également connu sous le nom de sel de Seignette, avec la formule chimique $KN_aC_4H_4O_6, 4H_2O$.

Au-delà d'une certaine température nommée température de Curie ferroélectrique T_C , la ferroélectricité s'évanouit et le cristal se transforme en para-électrique. La transition de la phase ferroélectrique vers la phase para-électrique se manifeste par un pic dans la permittivité relative réelle ϵ_r' [33].

- Cycle d'hystérésis :

Les ferroélectriques se distinguent des diélectriques à propriétés linéaires par le phénomène d'hystérésis. En appliquant un champ électrique alternatif, un matériau ferroélectrique présente une polarisation qui décrit un cycle d'hystérésis (Figure 3.2).

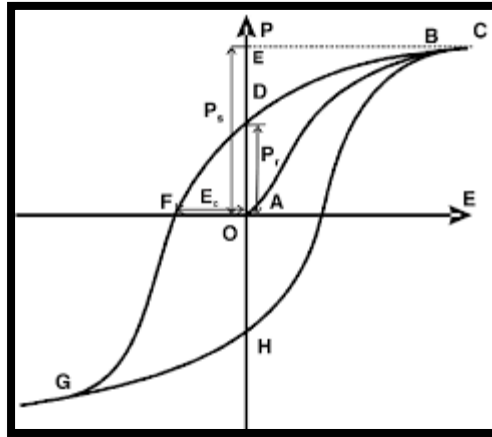


Figure 3.2 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

La branche linéaire BC correspond à la saturation : tous les dipôles sont alignés dans le même sens et la variation de polarisation en fonction du champ appliqué devient linéaire, comme dans un diélectrique normal. Le segment OD représente la polarisation rémanente (P_r), OS la polarisation spontanée (P_s) et OF le champ coercitif (E_c) nécessaire pour annuler la polarisation rémanente. Le phénomène d'hystérésis constitue la marque d'un état ferroélectrique [33].

- Domaines ferroélectriques :

Un matériau ferroélectrique est constitué de régions homogènes appelées : domaines. Ces domaines sont séparés par des parois.

Chaque domaine est caractérisé par son orientation. En effet, la direction de polarisation est la même dans chaque domaine, mais différente des domaines adjacents (Figure 3.3).

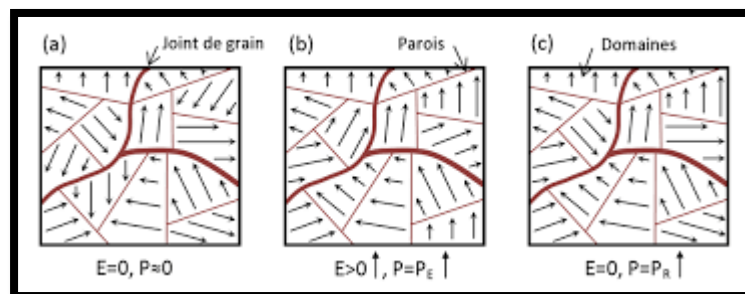


Figure 3.3 : Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

- Les ferrites ont les principales propriétés physiques suivantes :

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

- Haute résistivité électrique (de 10^5 à 10^6 M Ω .m).
- Constante diélectrique relative de 11 à 17.
- Faibles pertes diélectriques (de $2 \cdot 10^{-4}$ à $15 \cdot 10^{-4}$).
- Une susceptibilité magnétique élevée.
- Une température de Curie de 200°C à 560°.
- Une aimantation à saturation de 80 kA/m à 400 kA/m.

En règle générale, les matériaux ferrimagnétiques ont une température de Curie inférieure à celle des matériaux ferromagnétiques. Des exemples de matériaux ferrimagnétiques incluent la magnétite (Fe_3O_4) et les grenats magnétiques tels que le YIG (grenat d'yttrium et de fer).

3.2.3 Magnétite (oxyde de fer noir) Fe_3O_4 :

La magnétite (Fe_3O_4) est un minéral naturel et constitue le premier matériau magnétique identifié par l'humanité. Dès le 4^{ème} siècle en Chine, on avait déjà découvert que la magnétite avait la capacité de s'orienter selon l'axe nord-sud. Les Chinois employaient la magnétite dans la confection de boussoles au cours du douzième siècle. Actuellement, la magnétite est fréquemment présente dans les roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires. Des réserves significatives de sable contenant 10 % de magnétite ont été trouvées dans les dunes du Pérou en juin 2005. On trouve aussi la magnétite dans des êtres vivants, comme les bactéries (*Aquaspirillum magnetotacticum*), les abeilles, les termites et les pigeons.

Ce minéral magnétique confère aux êtres vivants une aptitude innée à se diriger. La Figure 3.4 présente une illustration de la magnétite dans son état naturel.



Figure 3.4: Image de la magnétite naturelle.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

La magnétite fait partie d'un groupe de céramiques magnétiques dénommées ferrites, dont la formule générale est $MO \cdot Fe_2O_3$, avec M pouvant être Fe, Ni, Co, Mn ou Cu [34]. Les ferrites possèdent soit la structure spinelle normale, soit la structure spinelle inverse ; cependant, dans les deux situations, 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques sont remplis. La Figure 3.5 montre un diagramme d'une structure cristalline générale de ferrite.

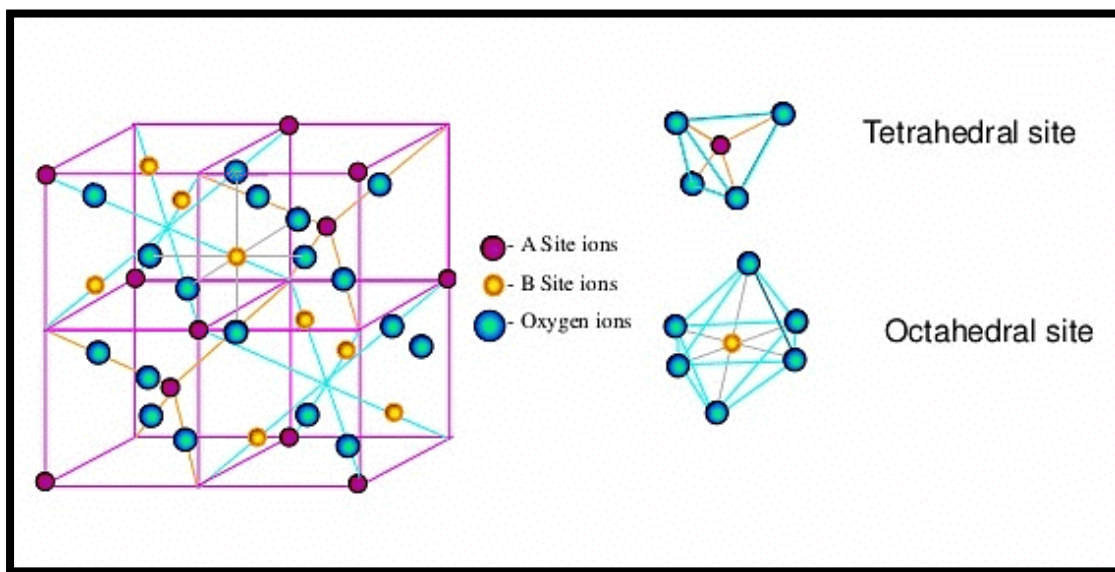


Figure 3.5: Structure cristalline d'oxyde de fer.

Dans une structure de spinelle normale, les ions trivalents se logent aux emplacements octaédriques alors que les ions divalents se trouvent aux emplacements tétraédriques. Dans la configuration de la spinelle inverse, les ions de valence deux occupent des positions octaédriques aux côtés de huit ions de valence trois, tandis que les ions de valence trois restants se situent dans les emplacements tétraédriques. La magnétite possède une structure cristalline de spinelle inverse, avec un réseau cubique à faces centrées (FCC) comportant 8 unités de formule par cellule unitaire. Dans la magnétite, le fer(III) se situe dans les positions tétraédriques ainsi que dans la moitié des positions octaédriques, alors que le fer(II) occupe les sites octaédriques restants. La magnétite est une substance ferrimagnétique.

La magnétite Fe_3O_4 , grâce à ses caractéristiques magnétiques et électriques, est un des matériaux de remplissage les plus appréciés et bien définis. Elle est associée à des polymères, soit pour être utilisée dans les supports d'enregistrement, soit dans le domaine médical. Par ailleurs, on utilise la magnétite dans l'industrie de la construction pour des produits magnétiques destinés à absorber les radiations X et autres rayonnements durs, ou comme absorbants de micro-ondes (blindage électromagnétique) dans divers produits civils et militaires. Fe_3O_4 possède des caractéristiques distinctives du fait qu'il s'agit d'un oxyde ayant une saturation de magnétisation extrêmement élevée (92-100 emu/g) et une résistivité générale étonnamment basse $1,068 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot cm$. Ainsi, la magnétite peut potentiellement offrir les caractéristiques magnétiques et électriques désirées au produit composite final.

3.2.4 Titanate de calcium ($CaTiO_3$):

Le titanate de calcium, aussi appelé oxyde de calcium et de titane, est un composé inorganique dont la formule chimique est $CaTiO_3$. On désigne ce minéral sous le nom de pérovskite, en hommage au

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

minéralogiste russe L. A. Perovski (1792-1856). Il s'agit d'un diamagnétique solide incolore, bien que sa couleur soit souvent altérée par des impuretés présentes dans le minéral.

La formule standard pour les pérovskites est ABO_3 , où A représente un métal rare ou alcalino-terreux et B désigne un métal de transition de la première ligne. Le $CaTiO_3$, ou titanate de calcium, reconnu comme le « père fondateur » de la famille des pérovskites et des photocatalyseurs titrés à base d'oxyde de type pérovskite, suscite un intérêt grandissant. La Figure 3.6 présente une esquisse de la structure cristalline.

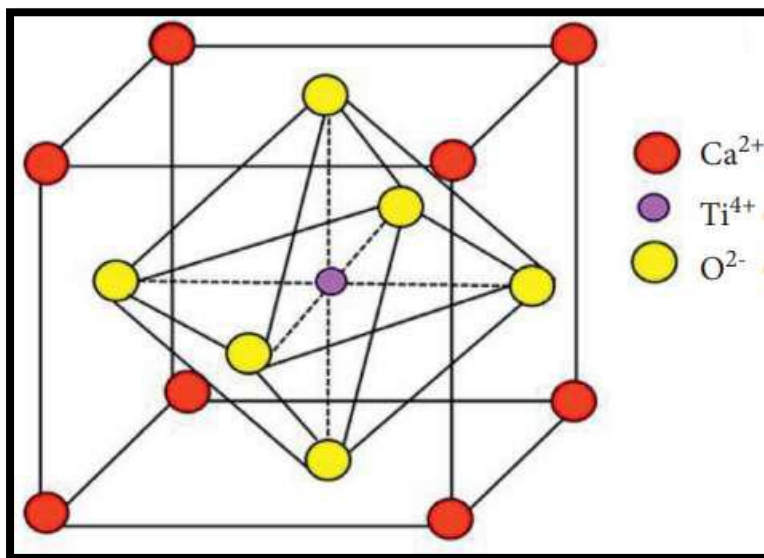


Figure 3.6: Illustration de la structure cristalline de $CaTiO_3$.

Le $CaTiO_3$ est un titanate de métal alcalino-terreux constitué d'éléments non toxiques en grande quantité. Il est conçu en utilisant différentes techniques, comme les méthodes en phase solide, la coprécipitation, les procédés mécano-chimiques, sol-gel, hydrothermiques et solvothermiques. Le procédé sol-gel est la technique la plus couramment employée parmi celles-ci. Le $CaTiO_3$ est un matériau multifonctionnel de qualité supérieure, possédant des caractéristiques telles qu'une forte permittivité diélectrique, une stabilité chimique, une faible perte diélectrique, une ferroélectricité, un coût réduit et une conformité écologique. On a étudié différentes caractéristiques du $CaTiO_3$ en raison de ses nombreuses utilisations. Lorsque $CaTiO_3$ est utilisé dans des dispositifs électroniques comme des condensateurs et des thermistances, il manifeste des caractéristiques électriques. Donc, il a été largement étudié en tant que matériau électro-céramique. Par ailleurs, c'est ce qu'on appelle la céramique micro-onde, en raison de sa réaction diélectrique dans le spectre des micro-ondes [35].

3.3 Protocole de préparation des échantillons:

La méthode de préparation des matériaux composites utilisée dans ce projet de recherche est depuis longtemps considérée comme polyvalente, car elle permet d'obtenir de nouveaux matériaux offrant d'avantage de propriétés que les méthodes synthétiques pour la réalisation de matériaux artificiels basés sur un arrangement atomique ou moléculaire spécifique. La méthode de préparation des échantillons composites est très simple : une résine époxy non polymérisée est utilisée comme matrice, mélangée à deux charges : le titanate de calcium (CT ou $CaTiO_3$) et l'oxyde de fer (FE ou Fe_3O_4). La fraction volumique de la résine est fixée à 70 % afin d'éviter les problèmes de viscosité rencontrés lors de la préparation du

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

mélange. Les 30 % restants sont répartis entre le titanate et l'oxyde, par paliers de 2,5 %. Les proportions sont obtenues par pesée et transformées en fraction volumique pour appliquer les lois de mélange effectives. Le tableau 3.1 indique la désignation et la composition des échantillons. La poudre et la résine époxy sont mélangées intimement afin d'enrober tous les grains de poudre avant d'être coulées dans des moules. Le mélange est préparé à pression atmosphérique et température ambiante, puis maintenu pendant 48 h jusqu'à polymérisation complète du composite. Les composites obtenus sont ensuite usinés aux dimensions de la cellule de mesure coaxiale de forme toroïdale (compatible avec l'APC-7 mm) pour le banc TDS, comme illustré à la figure 3.7.(a), et d'une autre en forme de disque (8 × 2 mm) pour le banc VSM, comme illustré à la figure 3.7.(b).

Tableau 3.1. Variation des fractions volumiques des constituants.

Échantillons	Fractions volumiques (%)		
	Résine époxy (RE)	Oxyde de fer (Fe₃O₄)	Titanate de calcium (CaTiO₃)
01	70%	0%	30%
02	70%	2.5%	27.5%
03	70%	5%	25%
04	70%	7.5%	22.5%
05	70%	10%	20%
06	70%	12.5%	17.5%
07	70%	15%	15%
08	70%	17.5%	12.5%
09	70%	20%	10%
10	70%	22.5%	7.5%
11	70%	25%	5%
12	70%	27.5%	2.5%
13	70%	30%	0%

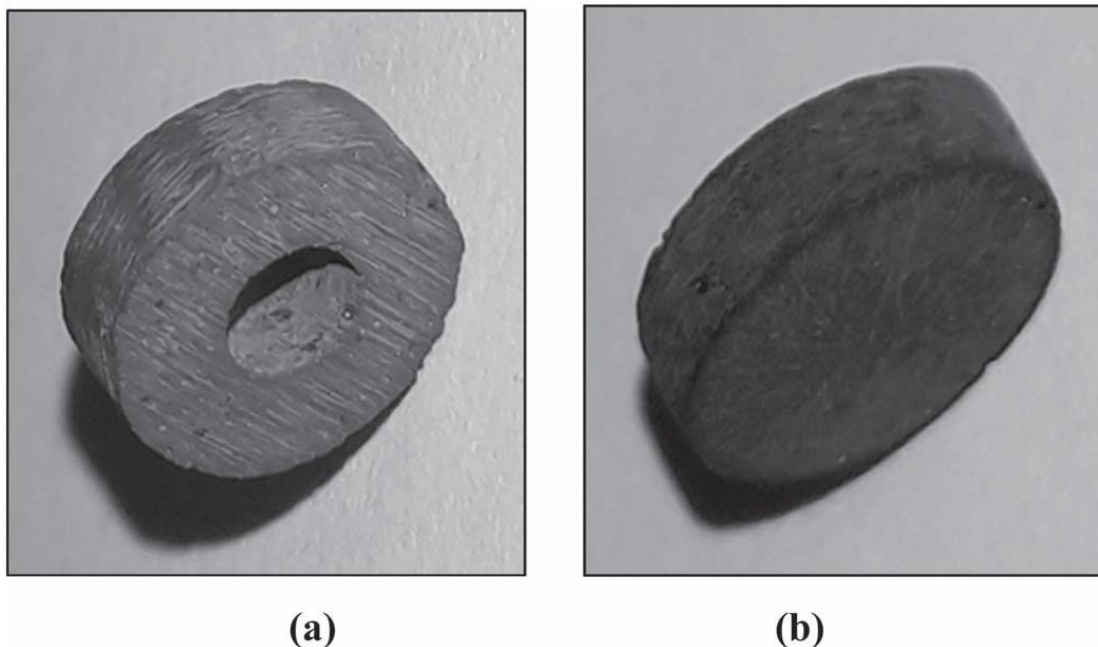


Figure 3.7: (a) Type d'échantillon utilisé dans le banc TDS. (b) Type d'échantillon utilisé dans le banc VSM.

3.4 Procédé de mesure:

3.4.1 Analyse diélectrique à l'aide de spectroscopie temporelle:

Les mesures diélectriques ont été obtenues par spectroscopie en domaine temporel (SDT) [36]. Un déroulement en deux étapes est effectué :

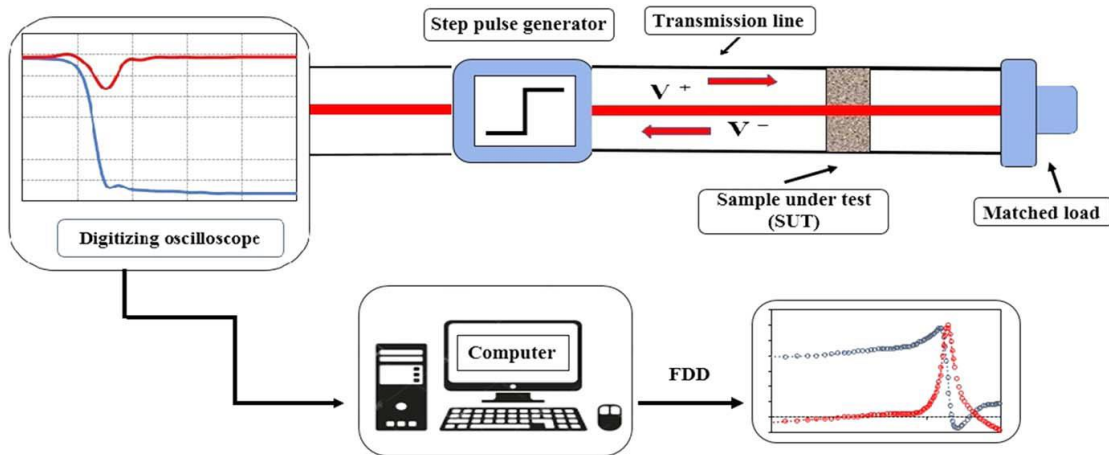
- ✓ Mesure (temporelle) : la première étape est assumée par la méthode de réflectométrie en domaine temporelle (RDT) ou Time Domain Reflectometry (TDR).
- ✓ En seconde étape (analyse fréquentielle) : les données issues de l'étape précédente - qui sont de nature temporelle - sont traitées par un programme de calcul adéquat afin de les transformer vers le domaine fréquentiel puis d'en tirer les paramètres recherchés.

Cette technique de mesure, qui a prouvé sa crédibilité depuis des décennies, est basée autour d'un système composé d'un générateur d'échelon (modèle HP 54121) ayant un niveau d'amplitude de 200mV et un temps de montée de 35ps avec une tête d'échantillonnage incorporée, associée à un oscilloscope numérique mainframe (modèle HP54120B). Le signal issu du générateur d'échelon se propage le long d'une ligne coaxiale standard de précision de type APC-7mm et d'impédance caractéristique égale à 50Ω . Cette ligne est connectée à une sonde APC-7mm / 50Ω , dans laquelle nous plaçons à son entrée notre échantillon de forme tubulaire, et sur l'autre bout (terminaison) nous plaçons une charge adaptée (50Ω) pour supprimer les réflexions non désirées d'après la méthode de mesure « ligne adaptée » choisie dans notre étude. Cet équipement nécessite en plus un système numérique d'acquisition, de stockage et de traitement des données temporelles expérimentales. Un simple micro-ordinateur avec les logiciels appropriés peut assurer ces différentes tâches [37]. Un tel système est représenté par la figure 3.8.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation



(a)



(b)

Figure 3.8: Le banc TDS : (a) Configuration expérimentale. (b) Schéma du circuit.

En spectroscopie temporelle, les propriétés diélectriques d'un échantillon sont déterminées par la réponse qu'il donne d'un signal incident en forme d'échelon. Les variations de la permittivité complexe en fonction de la fréquence sont obtenues après transformation de Fourier discrète (TFD) des signaux incident et réfléchi par l'échantillon. En utilisant la réflectométrie en domaine temporelle (RDT) on obtient pour chaque échantillon des courbes temporelles traduisant le comportement diélectrique du matériau sous test. La caractérisation par le banc de mesure TDR nous donne deux courbes temporelles : une du court-circuit et une de l'échantillon à caractériser. On donne sur la figure suivante un exemple de résultat brut de mesures effectuées par réflectométrie temporelle.

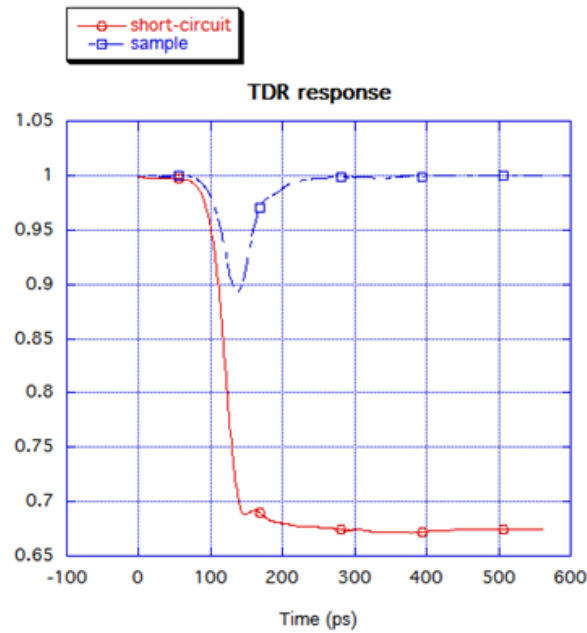


Figure 3.9 : Exemple de résultat brut de réponse TDR d'un échantillon.

Ensuite, les courbes issues du banc de la réflectométrie en domaine temporelle (RDT) subissent un traitement numérique par un programme de calcul basée sur la transformation de Fourier discrète (DFT) des signaux implémenté au niveau du logiciel PCM-TDR (Cette approche de calcul est basée sur la méthode de Samulon qui convient à notre cas d'étude) qui permet de les transformer vers le domaine fréquentiel puis d'en tirer les permittivités diélectriques du matériau de quelques dizaines de MHz jusqu'à plusieurs GHz [37].

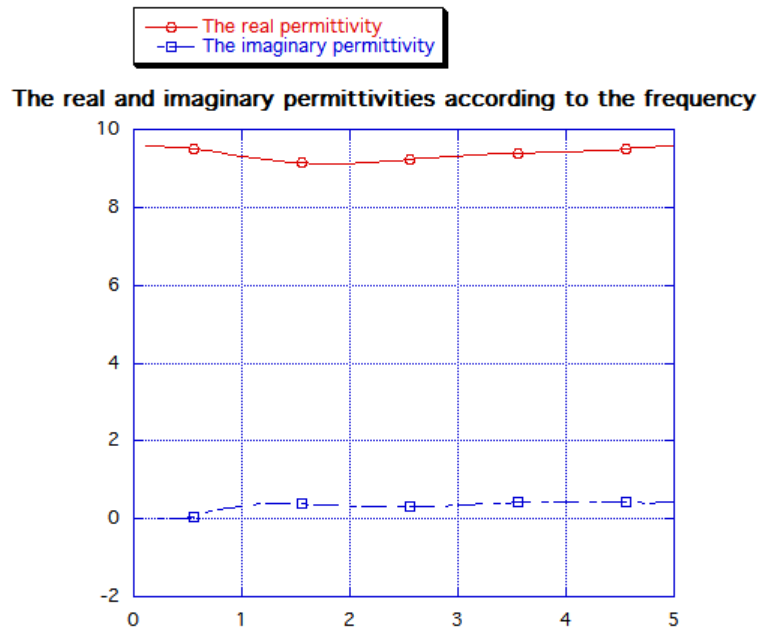


Figure 3.10: Exemple de représentation graphique de la permittivité réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') d'un échantillon.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

Cette opération s'est produite pour l'ensemble des échantillons, ce qui nous permet de représenter la permittivité en fonction de la concentration des constituants du composite afin de déterminer l'influence du degré des inclusions sur les paramètres diélectriques.

3.4.2 Analyse magnétique à l'aide de magnétomètre à échantillon vibrant:

Un magnétomètre à échantillon vibrant (MEV) EZ-7 de Microsense a été utilisé pour mesurer les caractéristiques magnétiques de nos matériaux composites. À l'aide de ruban adhésif double face, un échantillon de disque (8 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) a été placé sur un porte-échantillon non magnétique de manière à ce que sa direction perpendiculaire soit hors du plan du porte-échantillon. Pour maintenir l'échantillon en place pendant les vibrations, l'échantillon et le porte-échantillon ont ensuite été recouverts de ruban Téflon. Avant les tests, tous les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance numérique. Le graphique d'hystérésis a été enregistré en appliquant un champ magnétique statique variant de -3000 à $+3000$ Örsted [38]. Le VSM utilisé dans cette étude est illustré ci-dessous à la figure 3.11.

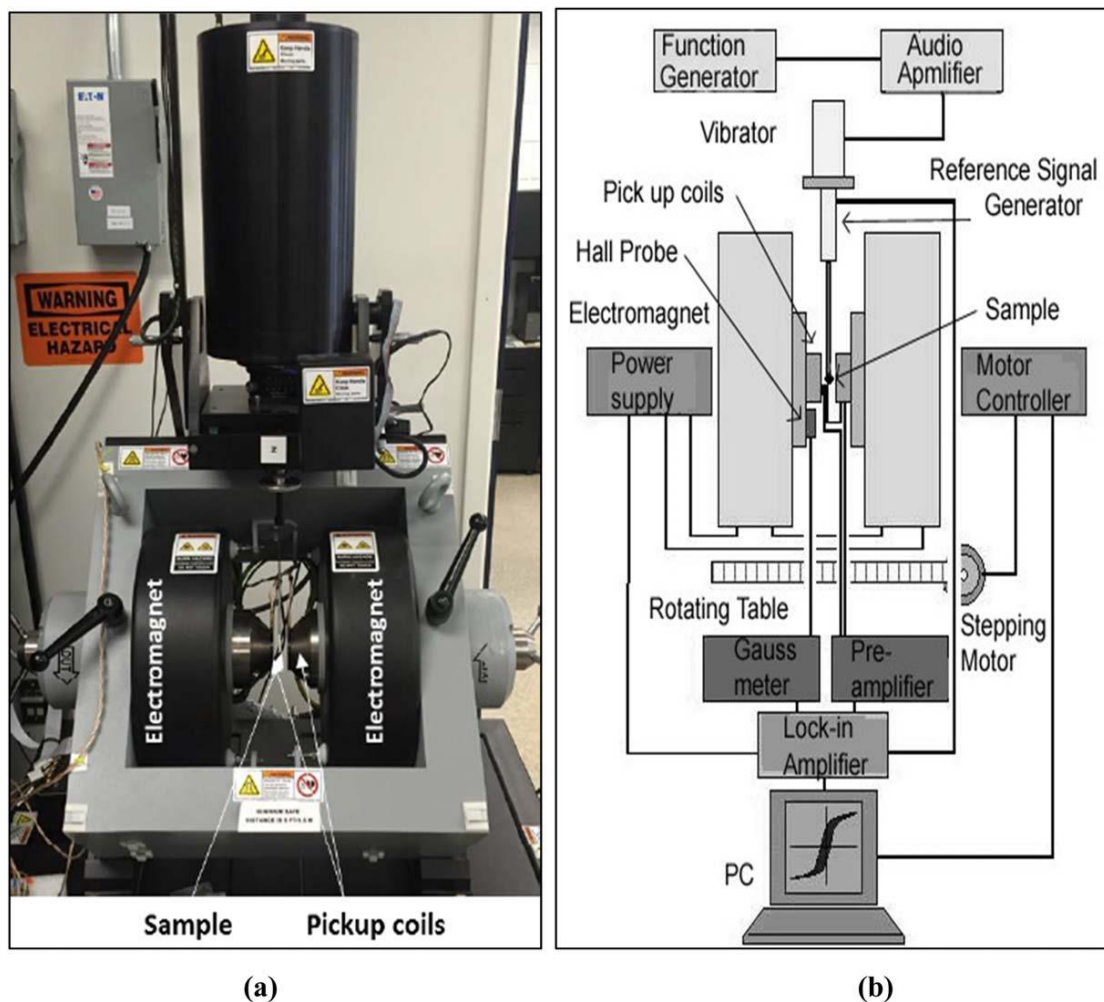


Figure 3.11 : (a) Le VSM utilisé dans cette recherche pour recueillir des courbes d'hystérésis d'échantillons. (b) Une disposition schématique du VSM.

3.5 Analyse du comportement diélectrique:

3.5.1 Etude des propriétés temporelles et fréquentielles du composite:

L'avantage du TDS réside dans la détection de la nature de l'élément testé, comme illustré à la figure 3.12, que nous utiliserons dans cette étude. La caractérisation par réflectométrie temporelle (TDR) permet de visualiser les signaux en temps réel sur l'oscilloscope d'échantillonnage et de déterminer la nature du composite.

Dans ce passage, les résultats bruts obtenus par TDR ont été passés en revue. Il est à noter que la figure ci-dessous présente deux courbes : la première (en trait continu) correspond au court-circuit placé à l'extrémité de la cellule de mesure, tandis que la seconde (en trait discontinu) représente l'échantillon à mesurer.

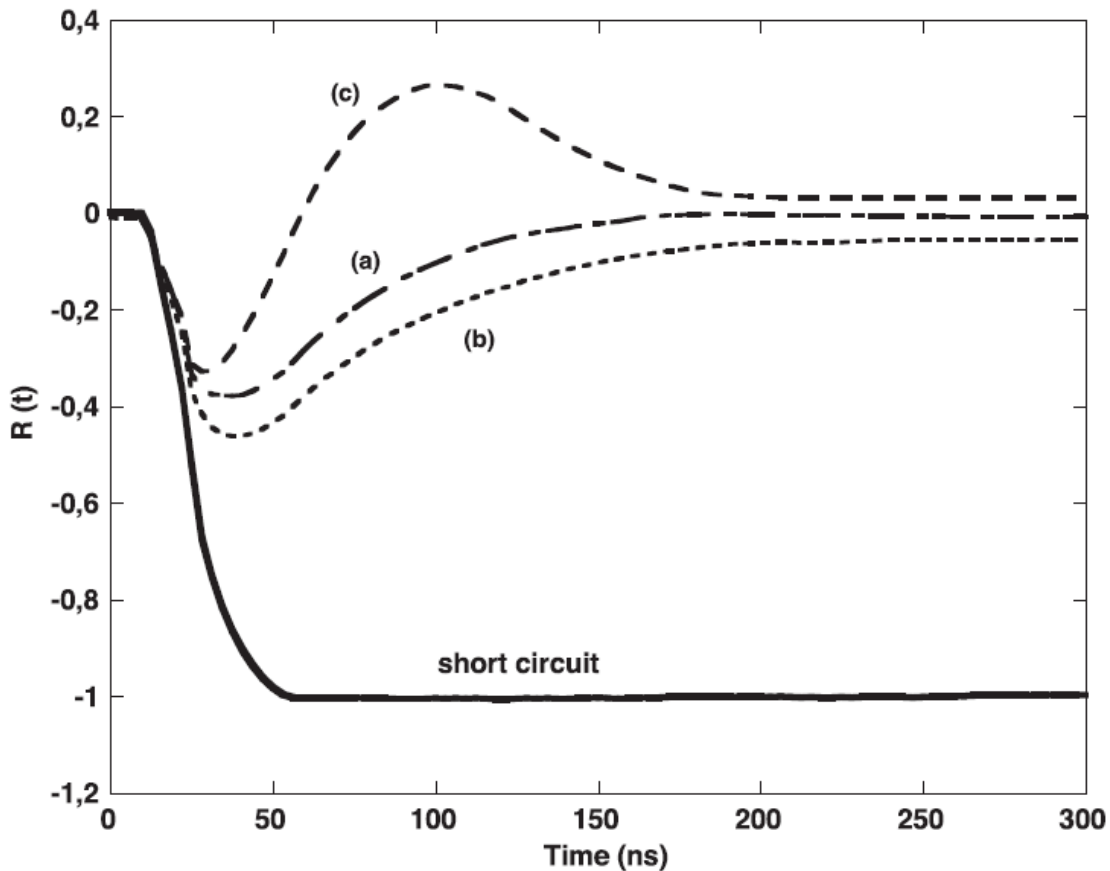


Figure 3.12: Les différentes réponses temporelles de la RDT en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau.

L'examen de la Figure 3.13 montre clairement que la réponse TDR de l'échantillon est typique des matériaux composites à caractère diélectrique. De plus, cette courbe TDR présente des valeurs minimales qui varient en fonction des concentrations des différents composants. Il convient de noter que les ondulations en trait plein sur les courbes, liées aux réponses TDR aux courts-circuits, sont principalement dues soit à l'accumulation de charges statiques sur les court-circuit susmentionnés situés à l'extrémité de la cellule de mesure, soit à un mauvais contact entre les différentes connexions le long de la ligne de mesure. D'après la courbe de résolution temporelle du composite obtenue sur l'écran de l'oscilloscope (Figure 3.13),

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

le composite s'avère être un matériau diélectrique et l'effet magnétique n'est pas évident dans les réponses de l'échantillon ($\mu \approx 1$).

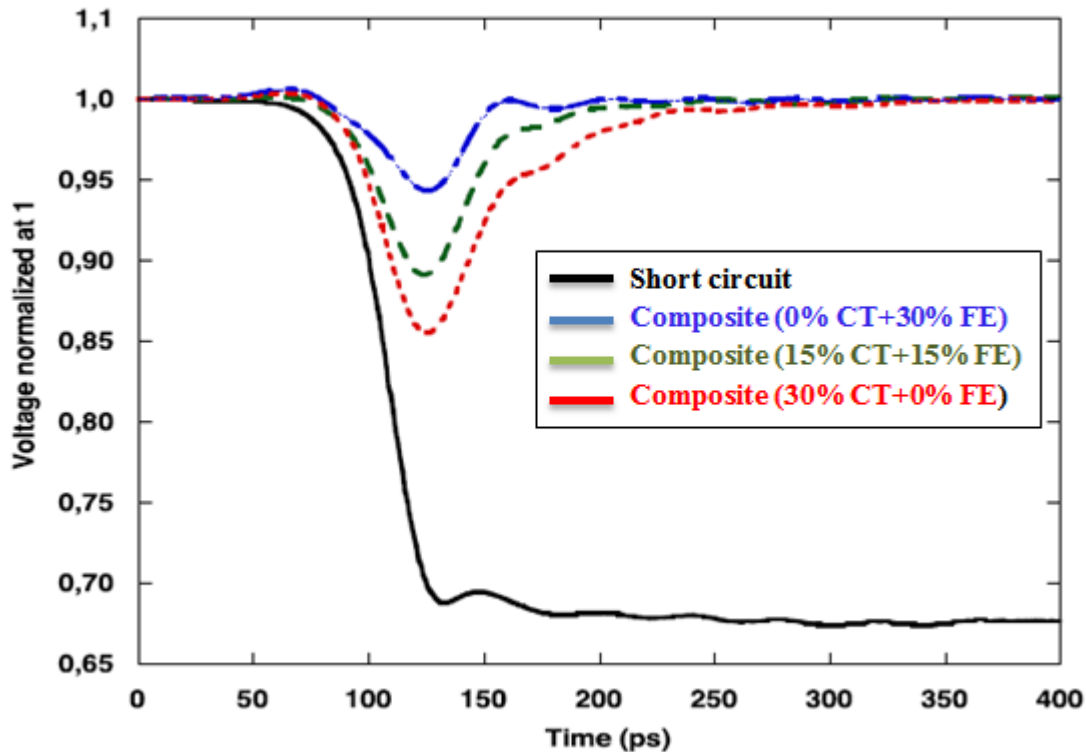


Figure 3.13: Les réponses temporelles de la RDT en ligne adaptée pour le composite (RE-CT-FE).

La figure 3.14 illustre l'évolution de la dispersion fréquentielle de la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la concentration en titanates (CaTiO_3) dans la bande [DC-30 GHz]. Les courbes représentent un phénomène de résonance caractérisé par un pic étroit de (ϵ'') dont le maximum correspond à la fréquence de résonance f_R . Quant à la variation de (ϵ') avec la fréquence, la courbe croît de manière hyperbolique jusqu'à un maximum, puis chute brusquement, atteint un minimum et croît à nouveau asymptotiquement. On peut déduire de cette figure que le point d'inflexion de (ϵ') correspond à f_R , ce comportement pouvant être lié à une modification de la structure cristallographique des phases constitutives. D'après les courbes de permittivité imaginaires, les pics maximaux présentent des spectres de résonance se décalant légèrement vers les basses fréquences, tandis que la concentration en titanates (CaTiO_3) augmente. Cette tendance à l'effet de résonance est inverse à celle observée dans d'autres travaux de recherche [39] et pourrait être due à l'ajout de Fe_3O_4 . On constate que les fréquences de résonance enregistrées pour le composite avec des fractions volumiques de CaTiO_3 de 5 % et 17,5 % sont respectivement de 21,25 GHz et 16,2 GHz.

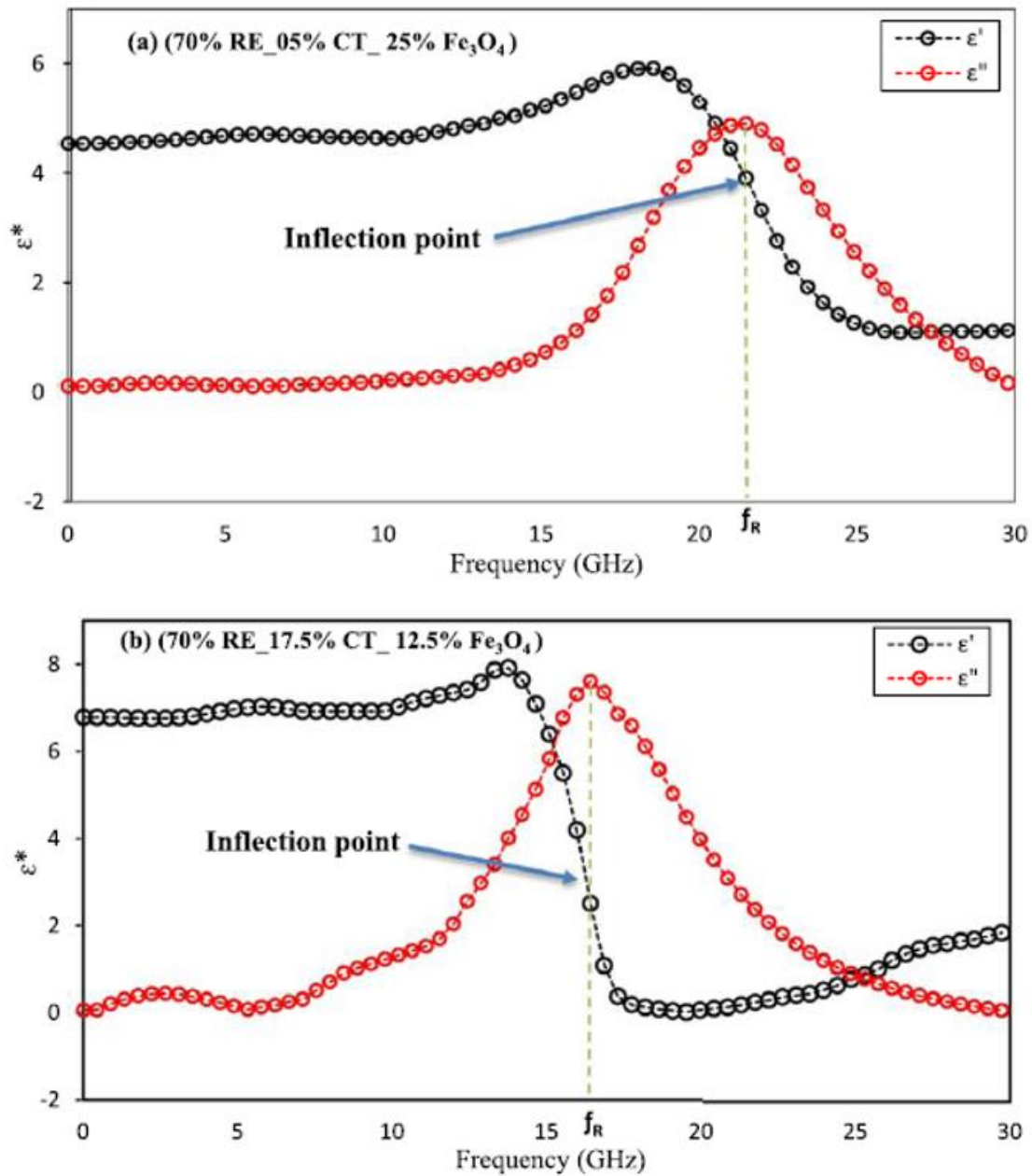


Figure 3.14: Variation de la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la fréquence dans la bande [DC-30 GHz].

3.5.2 Modélisation du comportement diélectrique dans la gamme [DC - 30 GHz]:

Après avoir terminé la phase de caractérisation, nous passons maintenant à l'évaluation du processus de modélisation. Le modèle proposé ci-dessus a démontré une bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les composites ternaires. Il a été possible de rapprocher le modèle théorique des résultats expérimentaux grâce aux paramètres de distribution du modèle (ϵ_∞ , ϵ_s , $\Delta\epsilon$, γ , f_R). Le tableau 3.2 présente les paramètres suggérés.

Tableau 3.2. Les paramètres du modèle proposé.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

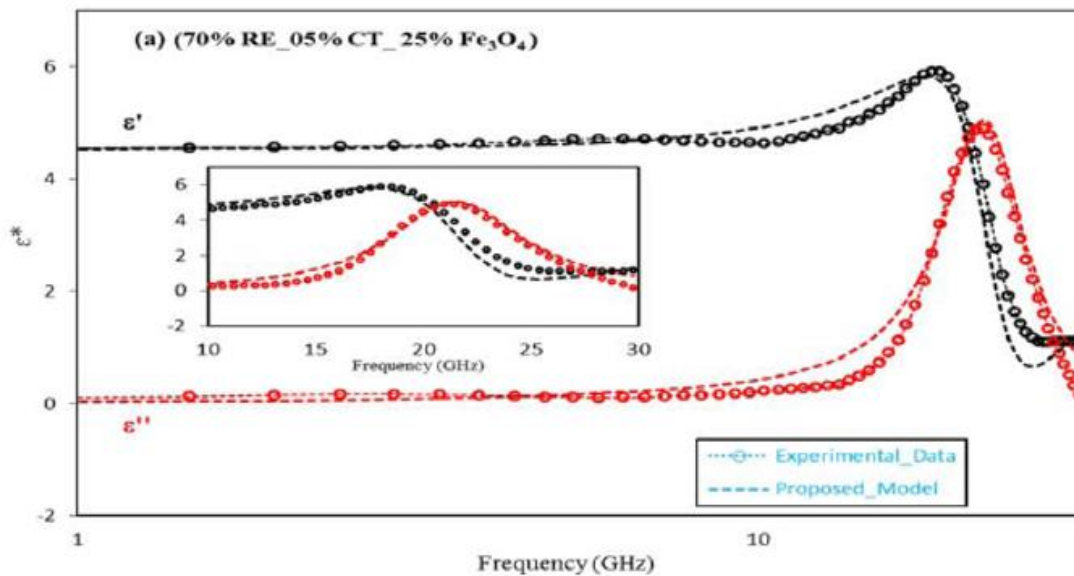
Composite	ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	γ	f_R
70% RE_05% CT_ 25% Fe₃O₄	4.53	2.8	1.73	5.8	21.25
70% RE_17.5% CT_ 12.5% Fe₃O₄	6.78	3	3.78	8.3	16.2

Les résultats obtenus à l'aide du modèle proposé sont présentés à la figure 3.15. Les courbes de permittivité complexe théorique du composite concordent bien avec les courbes expérimentales, comme le montrent les graphiques. Cela est dû à la constante empirique γ , appelée facteur d'amortissement, qui a été intégrée à cette loi de fréquence pour améliorer la précision. Cet aspect nous permet d'établir une bonne concordance entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Pour évaluer plus quantitativement l'erreur entre les permittivités diélectriques théorique et expérimentale, comme indiqué dans le tableau 3.3, nous calculons l'erreur suivante :

$$\epsilon^*_{error} = \frac{|\epsilon^*_{exp} - \epsilon^*_{model}|}{\epsilon^*_{model}} \quad (3.1)$$

Tableau 3.3. Valeurs des erreurs trouvées.

Composite	$E_{error}(\epsilon')$	$E_{error}(\epsilon'')$
70% RE_05% CT_ 25% Fe₃O₄	0.0212	0.1474
70% RE_17.5% CT_ 12.5% Fe₃O₄	0.043	0.2458



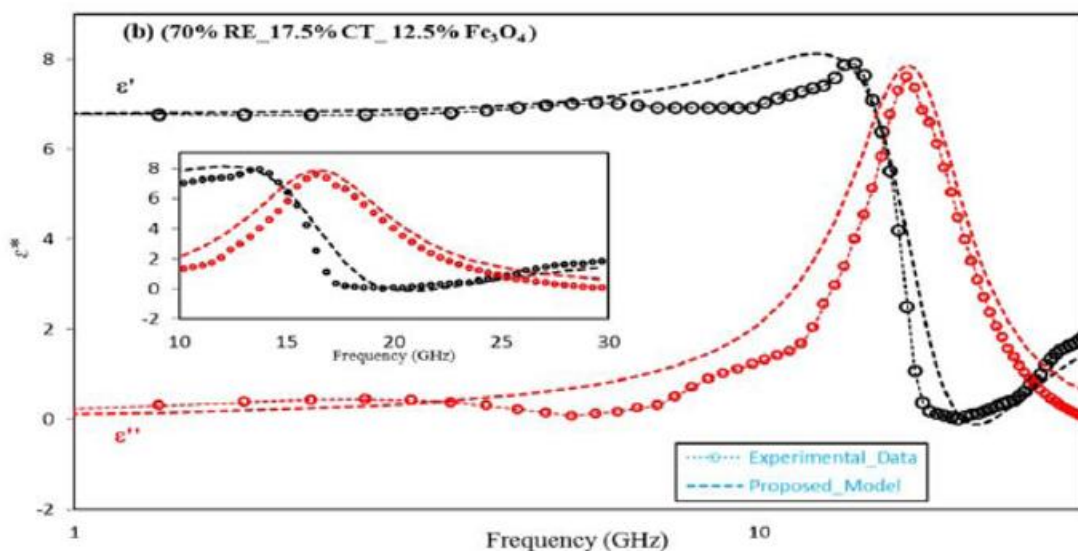


Figure 3.15: Comparaison des données expérimentales de permittivité complexe ϵ^* avec les valeurs calculées du modèle proposé en fonction de la fréquence jusqu'à 30 GHz.

3.5.3 Analyse des propriétés diélectriques du composite:

La figure 3.16 montre la variation de la permittivité statique (ϵ_s) et de la fréquence de résonance (f_R) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 . L'examen des résultats graphiques révèle une fonction quasi linéaire décroissante de (ϵ_s) pour des fractions volumiques de Fe_3O_4 croissantes. En revanche, concernant (f_R), l'inclusion de Fe_3O_4 a provoqué l'effet inverse. Autrement dit, l'inclusion d'une quantité croissante de Fe_3O_4 a entraîné une croissance quasi linéaire de (f_R), atteignant ainsi une valeur maximale à des concentrations en Fe_3O_4 de 30 %.

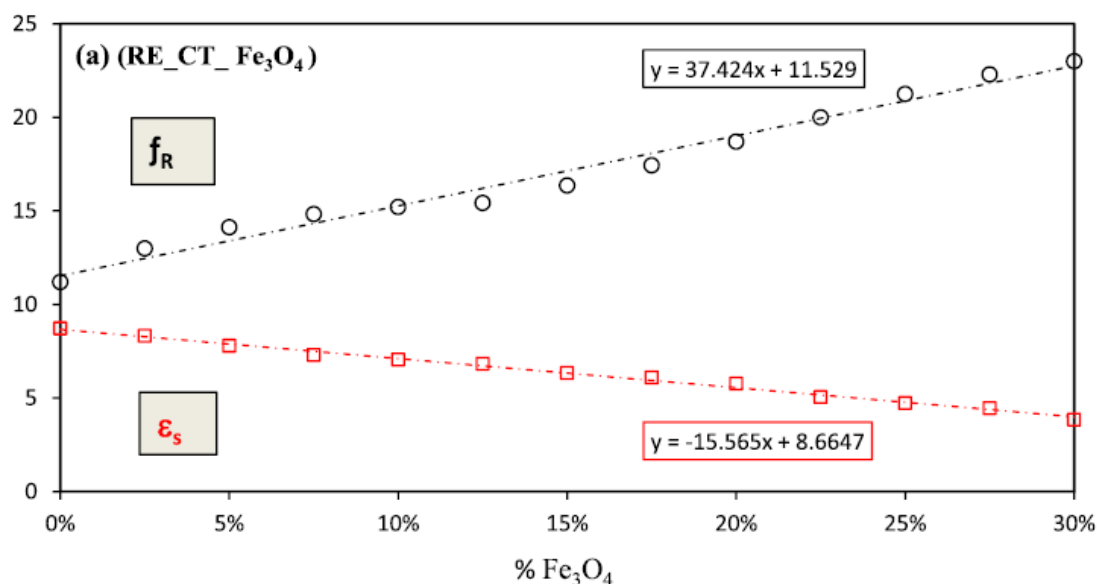


Figure 3.16: Variation de la permittivité statique ϵ_s et de la fréquence de résonance f_R en fonction de la concentration du Fe_3O_4 .

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

La figure 3.17 représente la variation de la partie réelle de la permittivité complexe en fonction de la fréquence dans la bande [DC-5 GHz]. Il est à noter que l'évolution de (ϵ') du mélange conduit à une famille de courbes correspondant à différentes concentrations de charge. Celles-ci sont délimitées par la courbe liée à une concentration de CaTiO_3 fixée à 0 % et celle liée à une fraction volumique de CaTiO_3 fixée à 30 %, donnant respectivement les bornes mineure et majeure qui délimitent celles des composites ternaires RE-CT- Fe_3O_4 .

L'examen des résultats graphiques met en évidence deux points clés d'analyse. Premièrement, lorsque la fraction volumique de titanate augmente, on observe une augmentation de (ϵ'). Deuxièmement, en fonction de la fréquence, les différents composés ternaires constitués de RE-CT- Fe_3O_4 présentent des courbes approximativement plates, avec un niveau de permittivité réelle quasi constant malgré la présence de fluctuations généralement causées par des erreurs de mesure aléatoires.

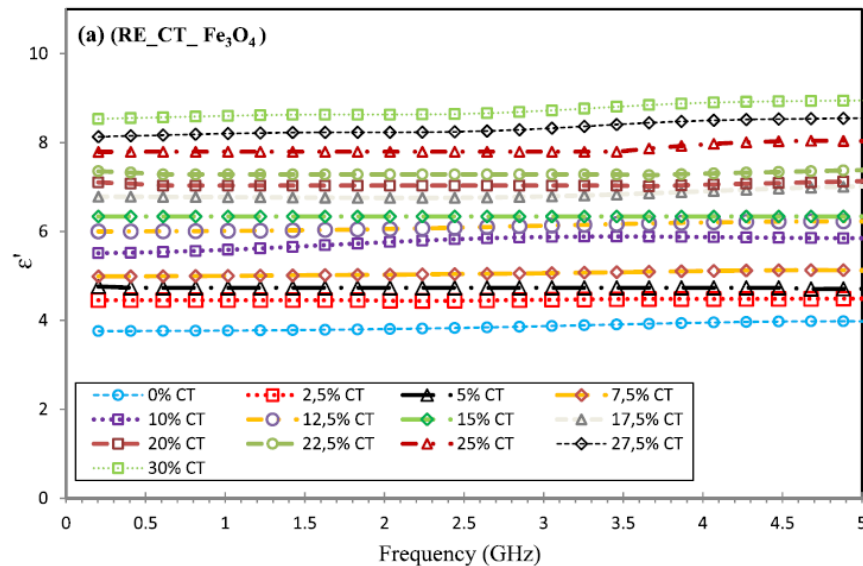


Figure 3.17: Variation de la partie réelle de la permittivité complexe ϵ' en fonction de la fréquence.

La figure 3.18 représente l'évolution de la permittivité imaginaire en fonction de la variation de fréquence dans la gamme DC à 5 GHz. L'analyse des résultats graphiques révèle que cette permittivité (ϵ'') est proche de zéro sur toute cette gamme de fréquences, ce qui concorde avec la très faible conductivité qui caractérise l'inclusion des deux constituants, à savoir le titanate de calcium et l'oxyde de fer.

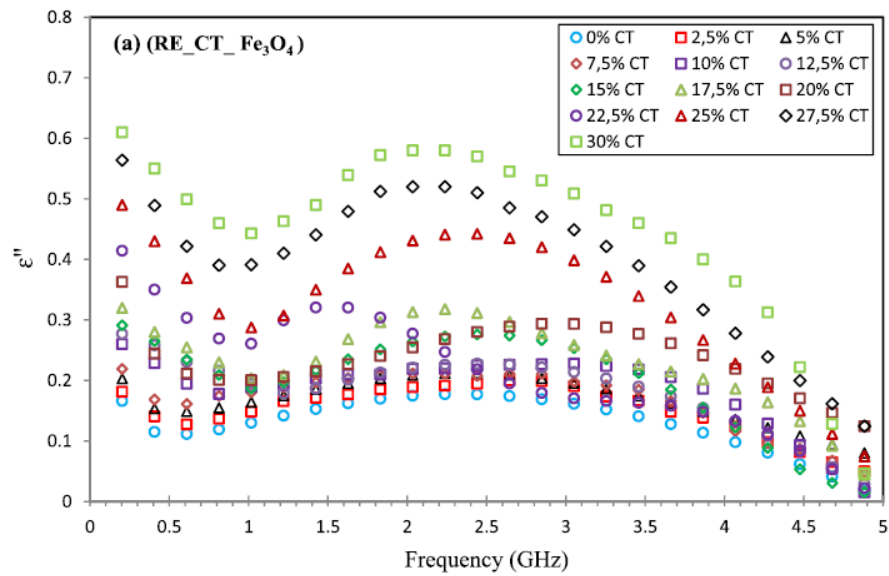


Figure 3.18: Variation de la partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ'' en fonction de la fréquence.

La figure 3.19 montre l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence, du DC à 5 GHz. Les courbes obtenues montrent une augmentation de la conductivité avec la fréquence jusqu'à des fréquences supérieures à 3 GHz. Elles indiquent un changement de tendance et présentent des points d'inflexion où la conductivité commence à diminuer et atteint des valeurs très proches de 0 à l'approche des hautes fréquences.

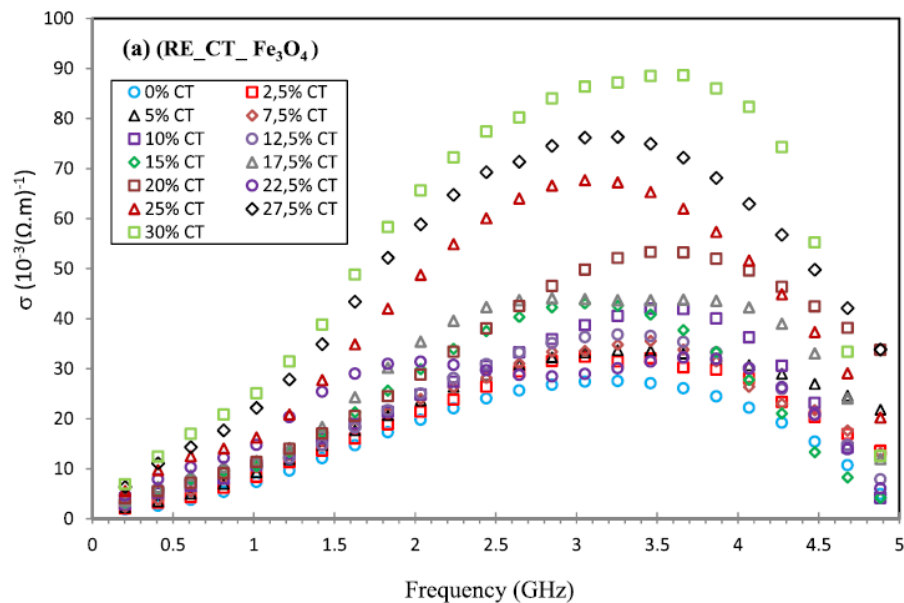


Figure 3.19: Évolution de la conductivité σ en fonction de la fréquence.

La figure 3.20 montre comment la permittivité statique (ϵ_s) obtenue à une fréquence de 300 MHz varie avec la variation de la fraction volumique du titanate de calcium (CaTiO_3). En examinant les résultats graphiques, nous remarquons une augmentation significative de la permittivité statique (ϵ_s) du composite avec l'augmentation de la fraction volumique de titanate de calcium, ce qui signifie une diminution de la

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

fraction volumique d'oxyde de fer (Fe_3O_4), indiquant l'effet inverse de ce composé oxydé par rapport à ce qui a été obtenu dans d'autres travaux sur différents oxydes de calcium. Cela pourrait indiquer la nature différente de la structure cristalline de ces composites.

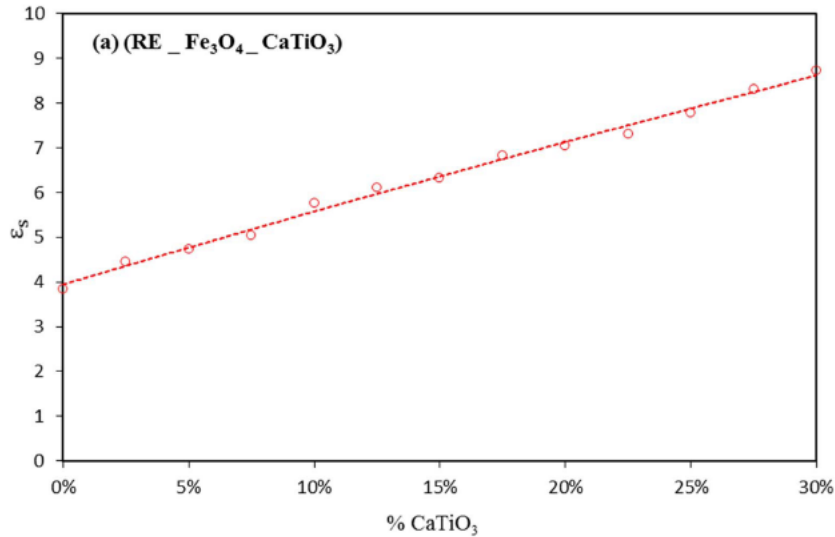


Figure 3.20: Variation de la permittivité statique ϵ_s en fonction des concentrations du titanate de calcium.

La Figure 3.21 montre l'évolution de la conductivité statique (σ_s) du composite avec la variation de la fraction volumique de titanate de calcium à une fréquence de 300 MHz. L'examen des résultats montre clairement que dans la région des basses fréquences, à mesure que la permittivité diélectrique imaginaire augmente, la conductivité statique commence également à augmenter. La conductivité du mélange est quasiment constante à de faibles fractions volumiques de titanate. En revanche, les mélanges sans oxyde de fer présentent les valeurs de conductivité les plus élevées.

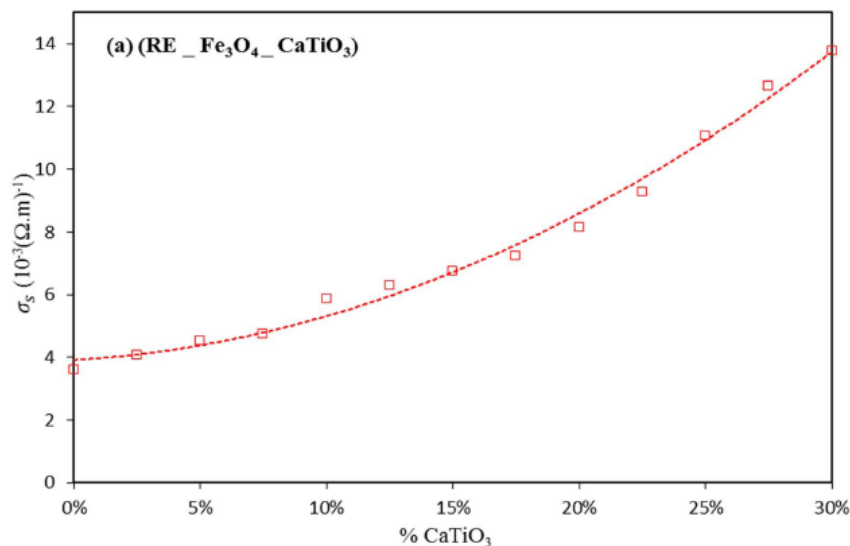


Figure 3.21: Variation de la conductivité statique σ_s en fonction des concentrations du titanate de calcium.

3.5.4 Modélisation de la permittivité à l'aide des lois de mélange:

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

Dans le processus de modélisation basée sur la loi de Lichtenecker modifiée, il est essentiel de rechercher le facteur de forme associé au composite ternaire formé à partir de titanate de calcium, oxyde de fer et résine époxy. Ce facteur est introduit pour trouver un bon accord entre le modèle théorique et les résultats obtenus pratiquement. Par conséquent, lors de l'examen des composite ternaires utilisés dans notre étude, nous avons d'abord examiné le facteur de forme. Ce facteur est essentiel pour obtenir une bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux et optimiser la législation de modélisation proposée. Les valeurs mesurées de ce facteur, présentées à la Figure 3.22, illustrent sa dépendance à la quantité de CaTiO_3 et de Fe_3O_4 , générant une plage de valeurs cohérente avec les échantillons utilisés pour les mesures. Ceci résulte de la distribution granulométrique aléatoire des mélanges.

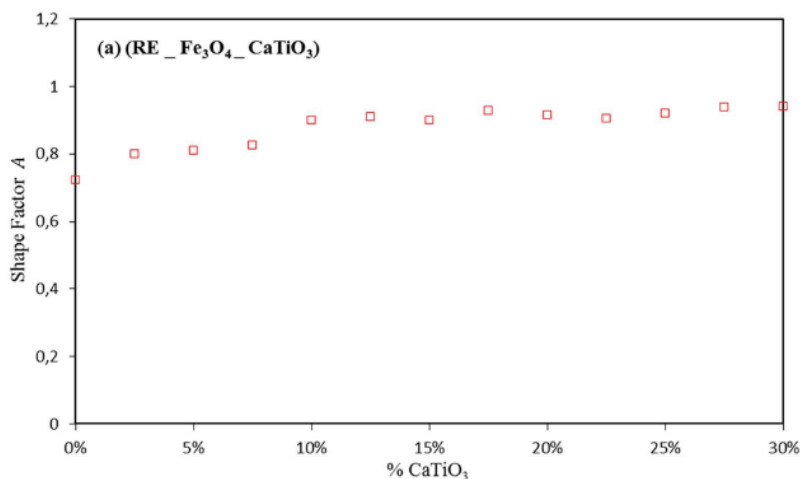


Figure 3.22: Les valeurs du facteur de forme en fonction des concentrations du titanate de calcium.

Afin d'améliorer l'alignement des données théoriques et expérimentales, une stratégie d'optimisation de cette loi est ensuite appliquée après cette étape. Cette approche numérique concorde avec une estimation des facteurs de forme réalisée à l'aide d'une équation polynomiale du second ordre, comme illustré à la Figure 3.23.

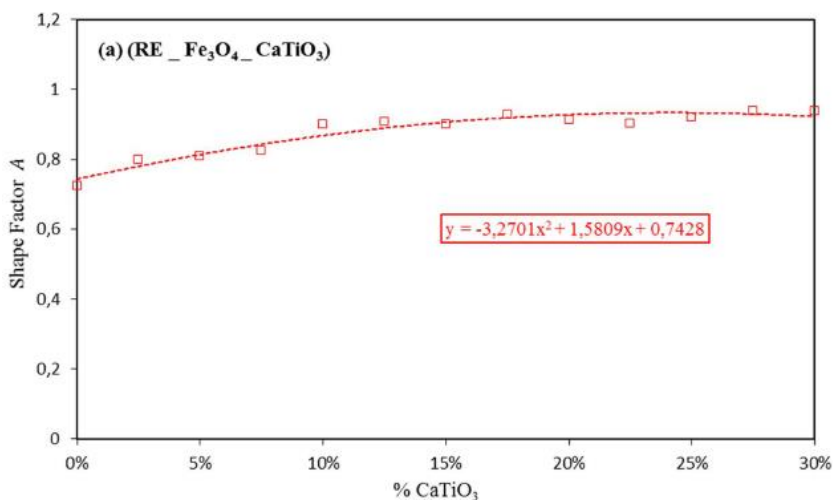


Figure 3.23: Les valeurs du facteur de forme trouvées en utilisant l'approximation polynomiale.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

La figure 3.24 illustre comment ce nouveau facteur de forme, qui est une fonction polynomiale de la concentration en titanate, produit des valeurs de permittivité extrêmement similaires à celles obtenues à l'aide de la technique SDT.

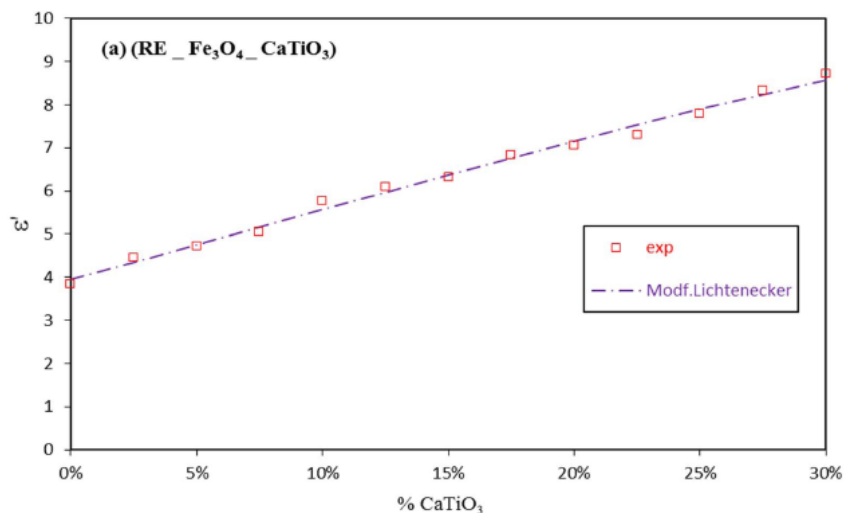


Figure 3.24: Modélisation de la permittivité utilisant une version modifiée de la loi de Lichtenecker.

Comparée à d'autres lois de mélange, l'analyse graphique de la Figure 3.25 montre que la loi MLL, générée par la technique de lissage polynomial du facteur de forme, donne également de bons résultats. Cela témoigne des performances et de l'efficacité exceptionnelle des modèles par rapport aux autres. Les écarts obtenus grâce à cette loi sont plus ou moins faibles et sont probablement dus à des imperfections lors de la préparation de l'échantillon ou à des erreurs systématiques et accidentelles du banc de mesure.

Les valeurs de permittivité pour toutes les concentrations de titanate pour les autres lois de mélange (Lichtenecker-Rother, Looyenga et Birchak) s'écartent significativement des résultats ternaires expérimentaux basés sur la SDT, car dans ces lois, la forme géométrique des inclusions n'est pas prise en compte dans la détermination du comportement diélectrique macroscopique du mélange. Ceci démontre l'efficacité du modèle proposé.

Les lois de Winner sont extrêmement utiles pour valider notre modèle, car elles nous aident à déterminer les bornes inférieure et supérieure de la permittivité diélectrique de nos composites. Nos calculs de la permittivité diélectrique réelle ont montré que les valeurs des paramètres avoisinent effectivement les bornes supérieure et inférieure données par les équations de Winner. Cela démontre la robustesse du modèle proposé.

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

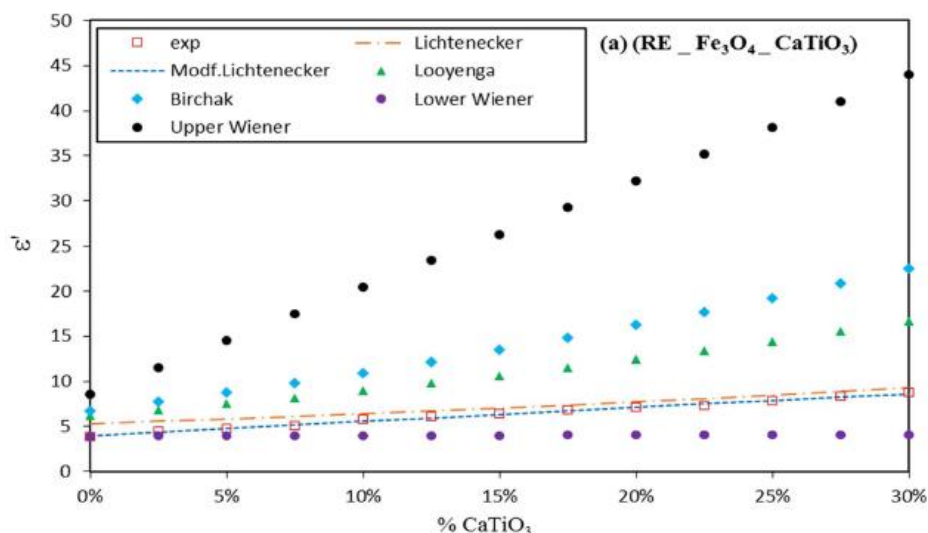


Figure 3.25: Variation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques prédites en utilisant différentes lois de mélange.

3.6 Analyse des propriétés magnétiques du composite RE-CT-FE:

3.6.1 Analyse du cycle d'hystérésis:

Pour les trois échantillons du composite RE-CT-FE, la Figure 3.26 présente les cycles d'hystérésis d'aimantation ($M-H$) à température ambiante. Il ressort clairement de cette figure que les échantillons (15 % FE et 30 % FE) présentent un comportement quasi similaire et se comportent comme des échantillons ferromagnétiques. La présence d'un cycle d'hystérésis indique la présence d'un ordre magnétique. L'absence de cycle d'hystérésis dans l'échantillon à 0 % FE indique l'absence d'ordre magnétique. Ceci est dû à l'absence d'oxyde de fer (FE) dans l'échantillon (composite binaire), contrairement aux deux échantillons précédents. Ceci permet de conclure que la présence de FE transforme les composites en un échantillon ferrimagnétique. L'examen des résultats permet de conclure que l'augmentation de la concentration en FE lors de la synthèse du RE-BT-FE entraîne une augmentation des propriétés ferrimagnétiques. Ceci est indiqué par l'augmentation de la saturation (M_s) et de la rémanence magnétique (M_r) des échantillons. Les résultats du traitement par VSM de différents composites à base d'oxyde de fer sont présentés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Valeurs VSM pour le composite (RE-CT-FE).

RE-CT-FE	Paramètres du VSM	Haut	Bas	Moyenne
0% Fe ₃ O ₄	Hc (Oe)	-36.634	-36.634	36.634
	Ms (emu /g)	30.358 E-3	30.307 E-3	30.330 E-3
	Mr (emu /g)	-1806.512E-6	1846.895 E-6	1828.050 E-6
15% Fe ₃ O ₄	Hc (Oe)	117.794	-117.904	117.849

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

	Ms (emu /g)	7.012	-7.008	7.008
	Mr (emu /g)	-837.515 E-3	837.594 E-3	837.075 E-3
30% Fe₃O₄	Hc (Oe)	119.274	-119.491	119.382
	Ms (emu /g)	20.696	-20.687	20.691
	Mr (emu /g)	-255&.199 E-3	2555.545 E-3	2553.370 E-3

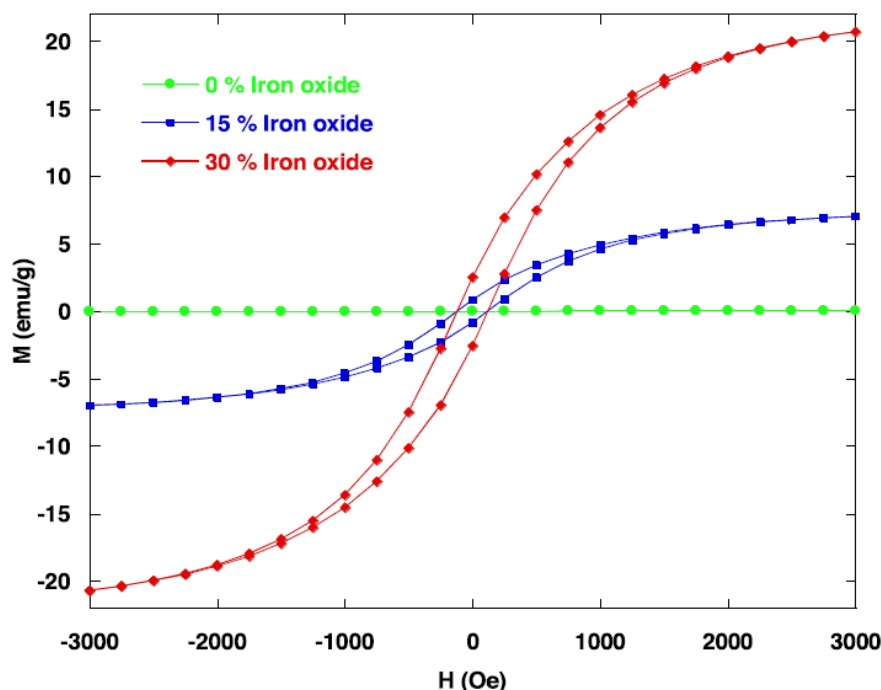


Figure 3.26: La variation de la magnétisation (M en emu/g) en fonction du champ magnétique (H en Oe).

3.6.2 Analyse de la perméabilité magnétique des composites (RE-CT-FE) :

La Figure 3.27 présente la perméabilité magnétique expérimentale en fonction de la fraction volumique du FE. La perméabilité relative a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). On observe que la perméabilité relative augmente avec la fraction volumique du FE. La perméabilité magnétique relative (μ_r) du composite RE-CT-FE est respectivement de 1,0009, 1,0686, 1,1458, 1,2815, 1,5161 et 1,8805 pour les échantillons présentant des fractions volumiques du FE de (0 %–2,5 %–5 %–10 %–20 %–30 %). L'ajout de poudres d'oxyde de fer aux composites a permis d'améliorer les propriétés de perméabilité magnétique du composite avec un effet négligeable.

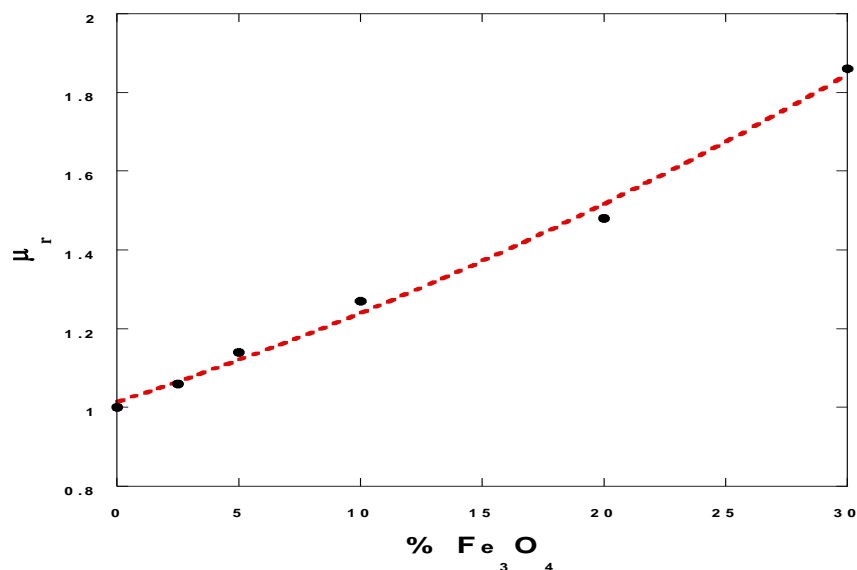


Figure 3.27: Résultats expérimentale de perméabilité (μ_r) de (RE-CT-FE) en fonction de la fraction volumique du FE.

3.7 Conclusion:

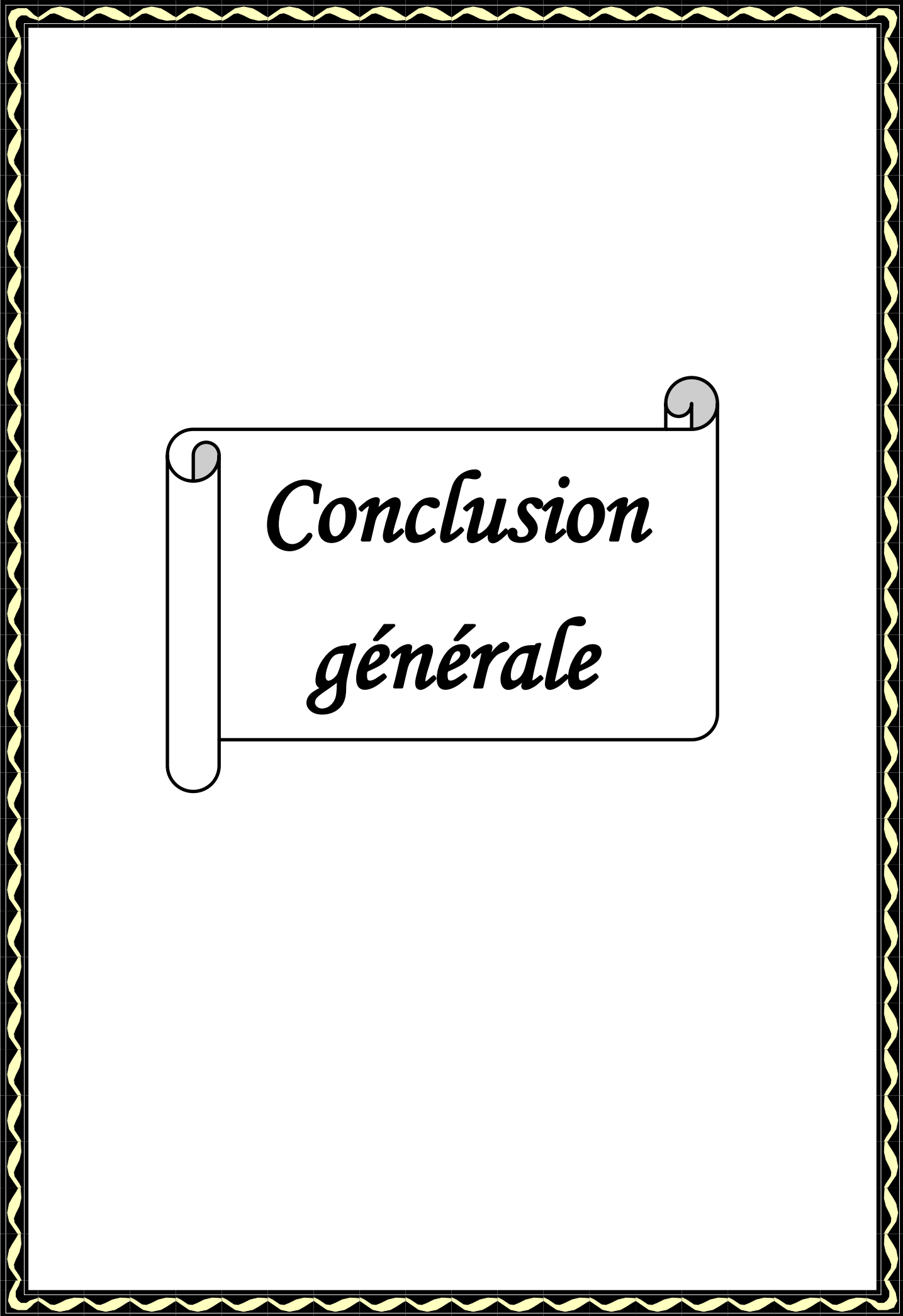
A travers ce chapitre, on a pu présenter une étude globale sur la caractérisation, l'étude et la modélisation du composite ternaire (RE-CaTiO₃-Fe₃O₄) dans plusieurs gammes de fréquences. Pour des fréquences allant du DC jusqu'à 30 GHz, la fréquence de résonance (f_R) a été étudiée et ce type de fréquence s'est avéré se déplacer vers les valeurs de basse fréquence à mesure que la fraction volumique du titanate de calcium augmente. Les valeurs de fréquence de résonance atteintes avec le composite ternaire avec des concentrations de 5 % et 17.5 % de CaTiO₃ sont respectivement de 21.25 GHz et 16.2 GHz.

Par contre, concernant la permittivité statique (ϵ_s), l'inclusion de titanate provoque le phénomène inverse. Pour ce composites ternaire, le comportement de dispersion fréquentielle de la permittivité complexe qui présente des spectres de résonance diélectriques a été relaté. Un autre objectif de ce travail est d'augmenter les performances du modèle prédictif fréquentiel grâce à une meilleure détermination du facteur d'amortissement (5.8 et 8.3) pour les composites basés sur CT, réduisant ainsi le décalage entre les données théoriques et expérimentales. La nouvelle équation empirique proposée dans notre travail décrit bien la permittivité complexe du type de résonance. La comparaison de ces données montre que le modèle proposé est très précis lorsqu'il est appliqué à des combinaisons ternaires. Ceci est justifié par le faible écart existant entre les résultats expérimentaux mesurés à l'aide de la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT) et du modèle fréquentiel proposé. Dans la gamme de fréquences allant de DC jusqu'à 5 GHz, une diminution de la permittivité réelle ainsi que de la conductivité est enregistrée en fonction de la fraction volumique de Fe₃O₄ (cela signifie que l'association du titanate a augmenté ces deux paramètres). Parallèlement à cela, la permittivité relative des mélanges en fonction de la fraction volumique de titanates a été modélisée par la loi de mélange de Lichtenecker modifiée (MLL) avec la méthode de la régression non linéaire en utilisant l'algorithme de (GRG). Au fur et à mesure que la fraction volumique du titanate augmente, il a été confirmé que la permittivité complexe des composites suit la MLL et nous donne un meilleur résultat contrairement à ce qui était utilisé par [40] sur un mélange ternaire contenant du Fe₃O₄, qui utilisait une méthode numérique (méthode de simplexe) avec l'algorithme de Nelder-Mead. Il a également été remarqué

CHAPITRE 03: Résultats de caractérisation et modélisation

que toutes les lois de mélange utilisées pour cette modélisation ont fourni des valeurs de permittivité diélectrique qui sont validées par les lois de Wiener.

Du point de vue magnétique, la perméabilité magnétique quoique croissante reste très légère voire négligeable à mesure que la concentration de FE augmente, comme l'avait présentée la synthèse de composites (RE-CT-FE). Ceci signifie que l'ajout d'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) en petites concentrations de 0 à 30% sur les composites diélectriques binaires (RE-CT) n'expose aucune importance relative à sa nature, et ceci est une fois de plus confirmé par les résultats obtenus dans notre étude, où la perméabilité des composites était presque 1 signifiant la nature diélectrique de nos composites.



*Conclusion
générale*

Conclusion Générale

La caractérisation diélectrique, électrique et magnétique complète du composite RE-CaTiO₃-Fe₃O₄ sur la bande de fréquences [DC–30 GHz] a permis de mieux comprendre le comportement multifonctionnel de ces matériaux composites avancés. Cette étude a permis d'évaluer leur potentiel pour les applications haute fréquence et large bande, notamment les absorbeurs micro-ondes, les antennes et les dispositifs multifonctionnels.

D'un point de vue diélectrique, les parties réelle et imaginaire de la permittivité ont révélé une nette dépendance en fréquence, indiquant la présence de multiples mécanismes de polarisation, tels que la polarisation interfaciale (Maxwell-Wagner) à basses fréquences et la relaxation dipolaire à hautes fréquences. La constante diélectrique relativement élevée à basses fréquences diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence, un comportement typique des composites diélectriques hétérogènes.

Concernant la caractérisation électrique, les mesures de conductivité DC ont montré un comportement semi-conducteur, tandis que la conductivité AC suivait une loi de puissance typique avec la fréquence. Ceci suggère un mécanisme de saut de porteurs de charge entre états localisés, cohérent avec la présence de Fe₃O₄ et d'éléments RE dans la matrice pérovskite CaTiO₃. Le rôle des caractéristiques microstructurales, telles que les joints de grains, la porosité et les phases secondaires, s'est avéré essentiel pour déterminer la réponse globale de conductivité.

La caractérisation magnétique a révélé que l'introduction d'oxyde de fer dans la matrice composite induisait un comportement magnétique doux avec une coercivité modérée et une aimantation à saturation.

L'intégration de techniques de modélisation, notamment les représentations de Debye et de Cole-Cole pour la relaxation diélectrique et la modélisation à l'aide de modèles de dispersion, a permis une extraction précise des paramètres du matériau et facilité la compréhension prédictive du comportement du composite dans des conditions de fréquence variables.

Une étude comparative est établie entre les différents modèles et les valeurs expérimentales tout en montrant les avantages des uns et les inconvénients des autres. Le modèle de Lichtenecker modifié avec facteur de forme polynomial paraît le mieux adapté à décrire le comportement diélectrique d'un composite hétérogène ternaire. Le modèle établi est validé selon les lois de Winner inférieure et supérieure et sa performance fut justifiée par comparaison avec le modèle de Lichtenecker-Rother, Looyenga et Birchak.

Conclusion Générale

Dans l'ensemble, le composite RE-CaTiO₃-Fe₃O₄ a démontré des propriétés multifonctionnelles prometteuses avec des comportements diélectriques, électriques et magnétiques synergétiques. Ces caractéristiques suggèrent que ces composites sont parfaitement adaptés aux technologies micro-ondes, au blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI), aux condensateurs accordables et aux dispositifs de communication de nouvelle génération. Des travaux supplémentaires pourraient se concentrer sur l'adaptation de la microstructure et de la composition afin d'optimiser les performances, notamment en faisant varier les niveaux de dopage des RE ou en modifiant les protocoles de frittage afin de minimiser les défauts et d'améliorer l'homogénéité.



Bibliographie

Bibliographie

- [1] Leila BOULEDJNIB, "Investigations sur l'évolution de la constante diélectrique dans les matériaux hétérogènes. Applications aux couches minces déposées par plasma à partir de vapeurs de DPMS," Thèse de Doctorat en composants électroniques, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [2] Abdallah BENHAMOUDA, "Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d'oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel," Thèse de Doctorat en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2010.
- [3] Haddi BAKHTI, " Caractérisation diélectrique d'un mélange de titanate et d'oxyde (Résine époxyde, BaTiO₃, Cu₂O) fritté en fonction de la fréquence," Thèse de Doctorat en électronique, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2018.
- [4] Olivier Darrigol, "Les équations de Maxwell," BELIN: Paris, France, 2005.
- [5] Nacerdine BOUZIT, "Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle: Application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates," Thèse de Doctorat en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2002.
- [6] Amina BOUNAR, " Caractérisation électromagnétique d'un composite titanate-noir de Carbone par spectroscopie temporelle," Thèse de Doctorat en caractérisation en électronique, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2017.
- [7] Khalfa LALLA, "Caractérisation électromagnétique (ϵ , σ , μ) et élaboration des matériaux composites pour application à la miniaturisation des composants électroniques," Thèse de Doctorat en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2015.
- [8] Abdelhedi AYDI, "Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$)," Thèse de Doctorat en physique, Université de Sfax, 2005.
- [9] Karima BOUNAB, " Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT," Thèse de Doctorat en chimie, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [10] H. Kermoun et L. Benziada-Taïbi. Phénomènes de relaxations diélectriques et de résonance dans les matériaux de type pérovskite, Conférence sur les Matériaux Céramiques, 27 Février 2000, E.M.P., Bordj-El-Bahri, Alger.
- [11] Tien Chinh MAI, "Evaluation non destructive des matériaux de construction par technique électromagnétique aux fréquences radar – modélisation et expérimentation en laboratoire," Thèse de Doctorat en mécanique, Université de Bordeaux, 2015.

Bibliographie

- [12] Abdelhafid BOUHAMLA, "Caractérisation des matériaux de construction par les méthodes électriques cas des inclusions dans les pates pures," Mémoire de Magistère en matériaux, Université Mantouri de Constantine.
- [13] Amar BOUDEFEL, " Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique," Thèse de Doctorat en Réseaux électriques, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2009.
- [14] B. Elissalde, and J. Ravez "Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations." *Journal of Materials Chemistry.*, 11, 1957-1967 (2001).
- [15] J. F. Mano, "Modelling of Thermally Stimulated Depolarization Current Peaks Obtained by Global and Thermal Cleaning Experiments." *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 31, 2898–2907, (1998).
- [16] P. Debye, "Polar Molecules." DOVER: New York, United States of America, (1929).
- [17] Andrzej Karol Jonscher, "Dielectric relaxation in solids," CHELSEA DIELECTRICS PRESS: London, United Kingdom, 1983.
- [18] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and adsorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys* 9 (1941) 341 - 351.
- [19] D. W. Davidson, R. H. Cole, Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol, *J. Chem. Phys* 19 (12) (1951) 1484 - 1490.
- [20] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, *Journal of Polymer Science* 14 (1) (1966) 99 - 117.
- [21] H. D. Choi, H. W. Shim, K. Y. Cho, H. J. Lee, C. S. Park, and H. G. Yoon, "Electromagnetic and electromagnetic wave-absorbing properties of the SrTiO₃-Epoxy composite." *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 75 (1999).
- [22] H. Khouni and N. Bouzit, "Study of the relaxation and resonance behaviors of ternary composites: Epoxy–strontium titanate–carbon black." *Poly. And. Poly. Comp.* 28, 451 (2019).
- [23] T. K. H. Starke, C. Johnston, S. Hill, P. Dobson, and P. S. Grant, "The effect of inhomogeneities in particle distribution on the dielectric properties of composite films." *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 39, 1305 (2006).
- [24] O.F. Mossotti, Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'ellettrica alla superficie di più corpi elettici disseminati in esso, *Mem. Math. Fisica Modena* 24 (1850) 49 - 74.
- [25] A. Priou, "Dielectric properties of heterogeneous materials." Elsevier Science Limited (1992).

Bibliographie

- [26] J. C. Maxwell-Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films." *Philos. Trans. R. Soc.*, 203, 385 – 420 (1904).
- [27] Carl Johan Friedrich Böttcher, "Theory of electric polarization," ELSEVIER: Amsterdam, Netherlands, 1952.
- [28] J. R. Birchak, L. G. Gardner, J.W. Hipp, J. M. Victor, High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture, *Proc. IEEE* 62 (1) (1974) 93 - 98.
- [29] H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures, *Physica* 31 (3) (1965) 401 - 406.
- [30] Maria Augusta GONÇALVES, "Mise au point d'un logiciel général pour les lois de mélange des matériaux composites en vue de l'étude de leurs propriétés électromagnétiques," Thèse de Doctorat en génie des procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [31] K. Lichtenecker, K. Rother, The derivation of the logarithmic law of mixing from general principles of stationary flow, *Phys. Z* 32 (1931) 255 - 260.
- [32] M. Bouchaour, J. P. Martínez Jiménez, N. Bouzit, N. Bourouba, Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO₂, CaO) in the band (DC–2 GHz), *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 84 (1) (2018) 1 - 10.
- [33] Guo-Hua DELMAS, "La biolignineTM : Structure et application à l'élaboration de résines époxy," Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement, Université de Toulouse, 2011.
- [34] R. M., Cornell, and U. Schwertmann, "The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses." (Vol. 664). Weinheim: Wiley-vch. (2003).
- [35] M. M. Maroneze, L. Q. Zepka, J. G. Vieira, M. I. Queiroz, and E. Jacob-Lopes, "Phosphorous removal technology: management of the element in industrial waste." *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science.*, 9, 445–458 (2014).
- [36] N. Bourouba, K. Lalla, J. P. Martínez Jiménez, N. Bouzit, Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates (MgTiO₃, CaTiO₃ or BaTiO₃) associated to oxides (CaO, MnO₂ or ZnO), *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 65(1) (2014) 1 - 8.
- [37] R. Delfouf, N. Bouzit, N. Bourouba, A. Brahimi, and J. P. Martinez Jiménez, "Dielectric behavior investigation of composite materials based on epoxy resin/Fe₃O₄/CaTiO₃, SrTiO₃ using mixture laws " *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 11, 093003 (2022).
- [38] B. Baruwati, "Studies on the Synthesis, Characterization, Surface Modification and Application of Nanocrystalline Nickel Ferrite." Thèse de Doctorat (OSMANIA University : Hyderabad) (2007).

Bibliographie

- [39] H. Khouni and N. Bouzit, “Study of the relaxation and resonance behaviors of ternary composites: Epoxy–strontium titanate–carbon black.” *Poly. And. Poly. Comp.* 28, 451 (2019).
- [40] H. Khouni, N. Bouzit, J. P. Martínez Jiménez, M. Bouamar, Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates (MgTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3) with carbon black, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 76 (2016) 1 - 9.