

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electrotechnique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Réseaux Electriques

Par

Mme BOUMOUS Samira

THÈME

**Contribution à l'étude des charges d'espace dans les
composites en HT**

Soutenue le 02 /11/ 2019 devant le Jury:

| | | | |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| M. BOUKTIR Tarek | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Président |
| M. NOURI Hamou | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Directeur de thèse |
| M. BAYADI Abdelhafid | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Examineur |
| M. DJEGHADER Yacine | M.C.A. | Univ. M.C. M. Souk Ahras | Examineur |
| M. HAMIMID Mourad | Professeur | Univ. M B I. BBA | Examineur |
| M. MOULAI Hocine | Professeur | Univ. STHB - Alger | Examineur |
| M. BELKHIAT Saâd | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Invité |

Résumé

Lorsqu'un diélectrique est soumis à des contraintes électrique, thermique ou mécanique, nous pouvons observer dans certaines régions du matériau un excès de charges électriques dites charges d'espace qui est un facteur majeur dans le comportement diélectrique des isolants et la durée de vie des systèmes électriques. Ce travail de thèse porte sur l'élaboration de nouveaux matériaux isolants destinés à la haute tension et l'étude de l'effet de la charge d'espace en analysant les caractéristiques diélectriques de matériaux composites par la modélisation et la validation expérimentale. La validation expérimentale est menée sur des échantillons de matériaux élaborés en laboratoire. L'étude traite trois parties principales : La première partie concerne l'étude des propriétés diélectriques du titanate de baryum en fonction de l'addition de MgO à différentes teneurs. La deuxième partie est consacrée à la mesure des charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée (PEA). La dernière partie décrit le modèle numérique utilisé pour la simulation des charges d'espace dans les composites de type LDPE/Al₂O₃. L'utilisation des méthodes numériques constituent des outils appréciables pour la détermination des caractéristiques diélectriques des matériaux composites. Elles permettent une économie de moyens et de temps dans la conception et la prédiction des caractéristiques des hétérostructures.

Mots clés : charges d'espace, permittivité, BaTiO₃, LDPE/Al₂O₃, MgO /BaTiO₃, modèle bipolaire du transport de charges, champ électrique, méthode électro-acoustique pulsée PEA.

Abstract

When a dielectric is subjected to electrical, thermal or mechanical constraints, we can observe in certain regions of the material an excess of electrical charges called space charges, which is a major factor in the dielectric behavior of insulators and the service life of electrical systems. This thesis focuses on the development of new insulating materials for high voltage and the study of the effect of space charge by analyzing the dielectric characteristics of composite materials through modeling and experimental validation. Experimental validation is conducted on samples of materials developed in the laboratory. The study deals with three main parts: The first part concerns the study the dielectric properties of barium titanate as a function of the addition of MgO at different levels. The second part is dedicated to the measurement of space loads by the pulsed electro-acoustic method (PEA). The last part describes the numerical model used for space charge simulation in LDPE / Al₂O₃ composites. The use of numerical methods are valuable tools for determining the dielectric characteristics of composite materials. They allow an economy of means and time in the design and the prediction of the characteristics of the heterostructures.

Key words: space charge, permittivity, BaTiO₃, LDPE / Al₂O₃, MgO / BaTiO₃, bipolar charge transport model, electric field, PEA pulsed electroacoustic method.

ملخص

عندما يتعرض عازل كهربائي لقيود كهربائية أو حرارية أو ميكانيكية ، يمكننا أن نلاحظ في مناطق معينة من المادة زيادة في الشحنات الكهربائية تسمى شحنات الفضاء ، وهو عامل رئيسي في السلوك العازل للعوازل وعمر الخدمة الأنظمة الكهربائية. تركز هذه الأطروحة على تطوير مواد عازلة جديدة للجهد العالي ودراسة تأثير الشحنة الفضائية من خلال تحليل الخصائص العازلة للمواد المركبة من خلال النمذجة والتحقق التجريبي. يتم إجراء التحقق التجريبي على عينات من المواد المطورة في المختبر. تتناول الدراسة ثلاثة أجزاء رئيسية: الجزء الأول يتعلق بدراسة الخواص العازلة لثيتانات الباريوم كدالة لإضافة MgO على مستويات مختلفة. يخصص الجزء الثاني لقياس الأحمال الفضائية بواسطة الطريقة الكهروضوئية النبضية (PEA) ، بينما يصف الجزء الأخير النموذج العددي المستخدم لمحاكاة الشحنة الفضائية في مركبات LDPE / Al₂O₃. استخدام الطرق العددية هي أدوات قيمة لتحديد الخصائص العازلة للمواد المركبة. أنها تسمح لاقتصاد الوسائل والوقت في تصميم والتنبيه بخصائص الهياكل المغايرة.

الكلمات المفتاحية: شحنة الفضاء ، السماحية ، BaTiO₃ ، LDPE / Al₂O₃ ، MgO / BaTiO₃ ، نموذج نقل الشحنة الثنائية القطب ، الحقل الكهربائي ، طريقة الكهروضوئية النبضية PEA.

A la Mémoire de mon père

Ce modeste travail dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et encouragé dans mes études.

J'espère que du monde qui est sein maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille fidèle qui a toujours prié pour le salut de son âme, Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sainte miséricorde.

En premier lieu, le grand Merci à Dieu, qui m'a donné le courage et la volonté pour terminer ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du :

- ✓ *Laboratoire Electrotechnique et Energie Renouvelables « LEER », de l'université de Souk Ahras, Algérie.*
- ✓ *Laboratoire Universitaire des sciences appliquées de Cherbourg « LUSAC » de l'université de Caen-Basse Normandie, France.*
- ✓ *Laboratoire LAPLACE de l'université Paul Sabatier III, Toulouse, France.*

Je tiens à remercier Monsieur Saad Belkhiat , Professeur à l'Université de Sétif , qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je tiens également à adresser tous mes remerciements à Monsieur Nouri Hamou, Professeur à l'Université de Sétif, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de terminer avec moi cette thèse, pour avoir dirigé mes travaux. Ses nombreux conseils ainsi que son apport scientifique m'ont été d'une grande aide, je le remercie infiniment pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier, Monsieur Bouktir Tarek, Professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif d'avoir accepté la présidence du jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Bayadi Abd elhafid , Professeur à l'Université Ferhat abbas, Sétif, Monsieur HAMIMID Mourad, Professeur de l'Université Mohammed elBachir ellbrahimy, Borj Bouaririj , Monsieur MOULAI Houcine Professeur de l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger et Monsieur Djeghader Yacine, Maitre des conférences « A » de l'université Mohammed Cherif Messaidia, Souk Ahras, qui ont bien voulu être examinateurs.

Je tiens aussi à remercier Monsieur David Houivet , enseignant-chercheur, responsable de l'équipe Stockage de l'Énergie Électrique et Matériaux au Laboratoire LUSAC qui m'a accueilli pendant mes stages au sein de son laboratoire. C'est grâce à lui que j'ai pu faire mes expériences.

REMERCIEMENTS

Merci aussi à Monsieur Jean Michel Reboul et Monsieur Jerome Bernad , Maître de conférences qui m'ont accompagné avec leurs précieuses conseils durant mes stages à LUSAC.

je tiens à remercier fortement Monsieur Gilebert Teyssedre , Directeur de recherche à LAPLACE, de l'université de Toulouse qui a accepté de m'accueillir au sein de son équipe, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils avisés.

Je remercie aussi chaleureusement Dr Kharchouche Faiçal, Maitre des conférence à l'université Sétif 1 pour ces conseils et l'aide qu'il m'a apportés tout au long de ma thèse.

J'exprime singulièrement mes chaleureux remerciements à toute ma famille, spécialement ma mère, pour son soutien moral et financier, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour les prières qu'elle n'a cessé de dédier à mon rencontre.

A mes frères et sœurs, Moufida, Zoheir, Mimi, Nina et Salah, ses enfants Aymen, Rayen, haythem, Mohamed, abd errahmene, Baraa, Belkis, Ritel, Alaa errahmene , Hadil, Taj eddine, Arwa, Mohamed cherif et abd errahmene.

Je ne pourrais poursuivre cette page sans dire un grand merci à ma petite famille, mon époux, mes enfants Maram et Bassem.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, et que j'ai peut-être oublié, que celles-ci me le pardonnent, il n'y a que Dieu tout puissant qui n'oublie aucune chose.

Grand Merci

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DE LA CHARGE D'ESPACE | |
| I.1 Introduction | 4 |
| I.2 Les charges dans l'isolant | 4 |
| I.3 Importance de la mesure de la charge d'espace | 5 |
| I.4 Méthodes de mesure les charges d'espace | 6 |
| I.4.1 La méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement (CDST) | 6 |
| I.4.2 Le potentiel de surface | 7 |
| I.4.3 La méthode miroir | 8 |
| I.5 Les méthodes thermiques | 8 |
| I.5.1 La méthode de l'échelon thermique. | 8 |
| I.5.2 La méthode d'impulsion thermique. | 10 |
| I.5.3 La méthode d'impulsion TPT | 10 |
| I.5.4 La méthode de modulation thermique. | 11 |
| I.5.5 Méthode à Onde Thermique Alternative MOTA | 12 |
| I.6 Les méthodes acoustiques | 14 |
| I.6.1 La méthode PWP | 14 |
| I.6.1.1 La méthode PIPWP | 14 |
| I.6.1.2 La méthode LIPP | 15 |
| I.6.2 La méthode PEA | 16 |
| I.7 Méthodes numériques pour la simulation des charges d'espace. | 19 |
| I.7.1 Approches microscopiques. | 19 |
| I.7.1.1 Calculs des paramètres. | 19 |
| I.7.1.2 Transport de charges. | 20 |
| I.7.2 Approches macroscopiques | 21 |
| I.7.2.1 Modèle de Alison et Hill | 22 |
| I.7.2.2 Modèle bipolaire | 23 |
| I.7.2.3 Modèle de Kaneko | 24 |
| I.8 Conclusion | 24 |
| CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES COMPOSITES DIELECTRIQUES | |
| II.1 Introduction. | 26 |
| II.2 Fabrication d'une céramique | 26 |

| | | |
|--|---|----|
| II.2.1 | Les Titanates de Barium BaTiO_3 | 29 |
| II.2.1.1 | Exemple : Réalisation de 30g de BaTiO_3 | 29 |
| II.2.2 | Les échantillons BaTiO_3 dopé de MgO | 31 |
| II.3 | Caractérisation des échantillons | 32 |
| II.3.1 | Mesure des constantes diélectriques | 33 |
| II.3.2 | Mesure des pertes en % | 33 |
| II.3.3 | Mesure de la résistance d'isolement | 33 |
| II.3.4 | Mesure des cycles d'hystérésis | 33 |
| II.3.5 | Diffraction des rayons X | 34 |
| II.3.6 | Microscopie électronique à balayage | 34 |
| II.4 | Résultats et interprétations | 35 |
| II.4.1 | Matières premières utilisées | 35 |
| II.4.2 | Micrographies des pastilles | 37 |
| II.4.2.1 | Image MEB | 37 |
| II.4.2.2 | Cartographies EDS | 39 |
| II.4.2.3 | Cartographies EDX | 40 |
| II.4.2.4 | Diffraction des rayons X | 43 |
| II.4.2.4.a | Echantillon BTM0 | 43 |
| II.4.2.4.b | Echantillon BTM5 | 43 |
| II.4.2.4.c | Echantillon BTM10 | 45 |
| II.4.3 | Les mesures diélectriques | 48 |
| II.4.3.1 | Les pertes diélectriques en fonction de la température | 48 |
| II.4.3.2 | Résistance électrique en fonction de la température | 50 |
| II.4.3.3 | Permittivité électrique | 52 |
| II.5 | Récapitule des résultats | 54 |
| II.6 | Conclusion | 55 |
| CHAPITRE III : MESURE DE LA DENSITE DE CHARGE D'ESPACE PAR LA PEA | | |
| III.1 | Introduction | 56 |
| III.2 | Mesures des charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée (PEA) | 56 |
| III.2.1 | Mesures effectuées par la PEA | 56 |
| III.2.2 | Mesures obtenues pour les pastilles « BaTiO_3 » | 58 |
| III.2.2.1 | Mesure de la permittivité | 58 |
| III.2.2.2 | Mesure des pertes en % | 59 |

| | | |
|--|--|----|
| III.2.2.3 | Mesure de la résistance d'isolement | 60 |
| III.2.2.4 | Mesure des cycles d'hystérésis | 60 |
| III.2.3 | Mesure de la densité de charge d'espace par la PEA | 65 |
| III.2.3.1 | Contrainte continue | 66 |
| III.2.3.2 | Contrainte alternative | 69 |
| III.2.3.2.a | Influence de l'amplitude de la contrainte | 70 |
| III.2.3.2.b | Influence de la forme d'onde de la contrainte | 72 |
| III.2.3.2.c | Influence de la fréquence de la contrainte | 73 |
| III.2.4 | Mesure du champ électrique par la PEA | 74 |
| III.2.4.1 | Contrainte continue | 74 |
| III.2.4.2 | Contrainte alternative | 75 |
| III.3 | Conclusion | 76 |
| CHAPITRE IV : SIMULATION NUMERIQUE DE LA DENSITE DE LA CHARGE D'ESPACE DANS LE LDPE | | |
| IV.1 | Introduction | 77 |
| IV.2 | Hypothèses physiques | 77 |
| IV.3 | Le modèle mathématique | 78 |
| IV.3.1 | Le modèle algébrique | 78 |
| IV.3.1.1 | Les équations de base | 78 |
| IV.3.1.2 | Equations de transport de charge | 80 |
| IV.3.1.3 | Equations du taux de recombinaison et les densités de courant | 80 |
| IV.3.1.4 | Equations de la variation de la densité de la charge d'espace | 81 |
| IV.3.1.5 | Equations des densités du courant électrique | 81 |
| IV.3.2 | Le modèle géométrique | 81 |
| IV.4 | Discretisation du domaine de calcul | 82 |
| IV.5 | Les conditions aux limites | 83 |
| IV.6 | Méthode des volumes finis | 83 |
| IV.6.1 | Principe de la méthode des volumes finis | 84 |
| IV.6.2 | Avantages de la MVF | 85 |
| IV.6.3 | Inconvénients de la MVF | 85 |
| IV.7 | Les différentes étapes de la résolution numérique | 85 |
| IV.8 | Résultats et interprétations | 86 |
| IV.8.1 | Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité de charge | 87 |

| | | |
|--|--|------------|
| IV.8.2 | Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité des électrons | 89 |
| IV.8.3 | Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité des trous | 90 |
| IV.8.4 | Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur le champ électrique | 91 |
| IV.8.5 | Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité du courant électrique | 92 |
| IV.8.5.1 | Densité du courant total | 92 |
| IV.8.5.2 | Densité du courant de déplacement | 95 |
| IV.8.5.3 | Densité du courant des électrons | 93 |
| IV.8.5.4 | Densité du courant des trous | 94 |
| IV.8.6 | Validation des résultats de simulation | 94 |
| IV.8.6.1 | Première validation | 94 |
| IV.8.6.2 | Deuxième validation | 96 |
| IV.9 | Conclusion | 97 |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | | 98 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | | 100 |

Liste des figures du chapitre I :

| | |
|--|----|
| Figure 1.1. Charges d'espace et distorsion du champ électrique | 5 |
| Figure 1.2. Principe de la méthode CDST. | 6 |
| Figure 1.3. Principe de la méthode du potentiel de surface. | 7 |
| Figure 1.4. Principe de la méthode de miroir. | 8 |
| Figure 1.5. Principe de la TSM. | 9 |
| Figure 1.6. Principe de la TPM. | 10 |
| Figure 1.7. Principe de la TPT. | 11 |
| Figure 1.8. Principe de la méthode LIMM. | 11 |
| Figure 1.9. Principe de la méthode FLIMM. | 12 |
| Figure 1.10. Principe de la méthode MOTA. | 13 |
| Figure 1.11. Principe de la PWP. | 14 |
| Figure 1.12. Principe de la PIPWP. | 15 |
| Figure 1.13. Principe de la LIPP. | 16 |
| Figure 1.14. Schéma descriptif de la PEA. | 16 |
| Figure 1.15. Principe de la méthode PEA. | 17 |
| Figure 1.16. Diagramme des bandes d'énergie. | 19 |
| Figure 1.17. Schéma de principe de la méthode d'Alison. | 22 |
| Figure 1.18. Schéma de principe de la méthode de Fukuma. | 23 |
| Figure 1.19. Schéma de principe de Kaneko. | 24 |

Liste des figures du chapitre II :

| | |
|---|----|
| Figure 2.1. Organigramme de l'élaboration de céramiques | 26 |
| Figure 2.2. Dynomyll broyeur horizontal | 27 |
| Figure 2.3. Schéma du Dyno-Mill | 27 |
| Figure 2.4. Tour de séchage par Spray Drying : mini spray dryer BUCHI | 28 |

| | |
|--|----|
| Figure 2. 5. Attritor de laboratoire, (a) schéma de principe, (b) différents accessoires | 30 |
| Figure 2.6. Photos du banc d'essai | 33 |
| Figure 2.7. Diffractomètre automatique du type Phillips PW-1710 | 34 |
| Figure 2.8. Microscopie électronique à balayage (Hitachi-S2150 de type SEM) | 34 |
| Figure 2.9. Micrographies, par microscopie électronique à balayage de la poudre commerciale BaTiO ₃ | 38 |
| Figure 2.10. Cliché MEB des échantillons BTM | 39 |
| Figure 2.11. EDS correspondants aux échantillons MgO dopé au BaTiO ₃ comparé avec BaTiO ₃ pure. | 40 |
| Figure 2.12. EDX correspondants à l'échantillon BTM5 | 41 |
| Figure 2.13. EDX correspondants à l'échantillon BTM10 | 42 |
| Figure 2.14. Diffractogramme des rayons X (DRX) pour BTM0, BTM5 et BTM10 frittés à 1250°C | 43 |
| Figure 2.15. tgδ en fonction de la température pour les échantillons (BTM0, BTM5, BTM10, BTM15, BTM20, BTM30, BTM50). | 49 |
| Figure 2.16. Résistance électrique des échantillons en fonction de la température (BTM0, BTM5, BTM10, BTM15, BTM20, BTM30, BTM50). | 51 |
| Figure 2.17. Evolution de la permittivité en fonction de la température. | 52 |

Liste des figures du chapitre III :

| | |
|---|----|
| Figure 3.1. Dispositifs de la PEA | 57 |
| Figure 3.2. Schéma simplifié d'une cellule de mesure PEA | 58 |
| Figure 3.3. Permittivité en fonction de la température | 59 |
| Figure 3.4. Pertes en fonction de la température | 59 |
| Figure 3.5. Mesure de la résistance d'isolement en fonction de la tension | 60 |
| Figure 3.6. Cycle d'hystérésis du BaTiO ₃ (1) pour l'échantillon 1 | 61 |

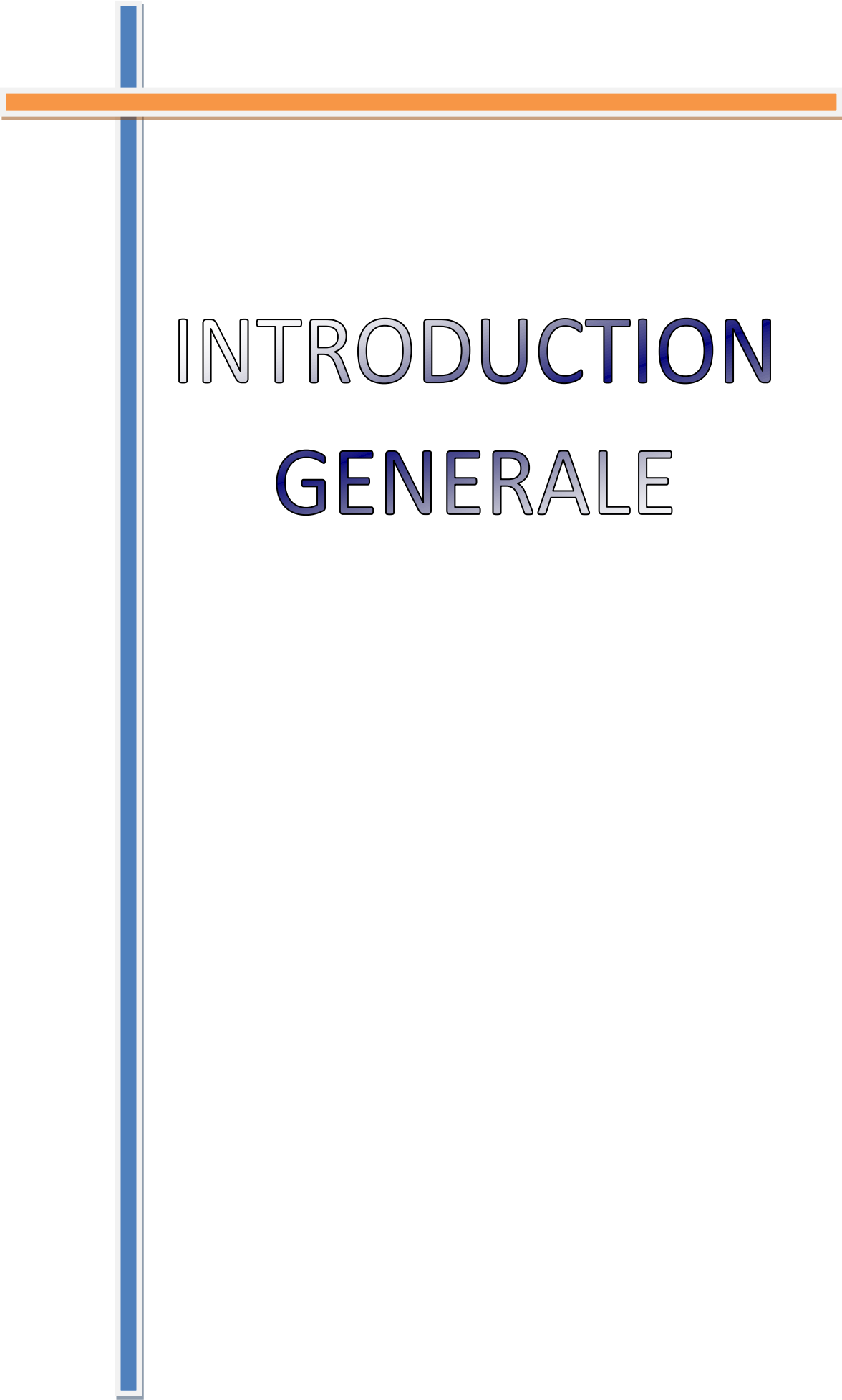
| | |
|--|----|
| Figure 3.7. Cycle d'hystérésis du BaTiO ₃ (2) pour l'échantillon 2 | 62 |
| Figure 3.8. Cycle d'hystérésis du BaTiO ₃ (3) pour l'échantillon 3 | 63 |
| Figure 3.9. Cycle d'hystérésis du BaTiO ₃ (4) pour l'échantillon 4 | 64 |
| Figure 3.10. Protocole appliqué pour la mesure de la densité de charge sous contrainte continue appliqué sur l'échantillon 2 du BaTiO ₃ . | 66 |
| Figure 3.11. Cartographies des densités de charge sous contrainte continue pour l'échantillon 2 du BaTiO ₃ à 25 °C. | 68 |
| Figure 3.12. Répartition des densités de charge sous contrainte continue pour l'échantillon 2 du BaTiO ₃ à 25 °C. | 69 |
| Figure 3.13. Evolution des densités de charge dans l'échantillon 2 du BaTiO ₃ pour une contrainte sinusoïdale de 5 mHz de 1 KV ; 2 KV et 4 KV à 25 °C. | 70 |
| Figure 3.14. Evolution des densités de charge dans l'échantillon 2 du BaTiO ₃ pour une contrainte sinusoïdale de 5 mHz de 1 KV ; 2 KV et 4 KV à 25 C° | 72 |
| Figure 3.15. Evolution de la densité de charge dans l'échantillon 2 du BaTiO ₃ sous une contrainte alternative sinusoïdale de 1KV d'amplitude pour f = (5 mHz, 20 mHz, 100 mHz), à 25°C. | 73 |
| Figure 3.16. Evolution du champ électrique le long de l'épaisseur de l'échantillon 2 du BaTiO ₃ sous une contrainte continue d'amplitude à différentes amplitude et polarité à température ambiante. | 74 |
| Figure 3.17. Evolution du champ électrique le long de l'épaisseur de l'échantillon 2 du BaTiO ₃ sous une contrainte alternative de 2KV d'amplitude et de forme sinusoïdale à température ambiante à différentes fréquences allant de 5 mHz à 1Hz. | 75 |
| <u>Liste des figures du chapitre IV :</u> | |
| Figure 4.1. Schéma du mécanisme de conduction. | 82 |
| Figure 4.2. Maillage d'épaisseur d'échantillon. | 83 |

| | |
|---|----|
| Figure 4.3. Élément de volume bidimensionnel en coordonnées cartésiennes. | 84 |
| Figure 4.4. Organigramme des étapes de calcul. | 85 |
| Figure 4.5. Profil de la densité de charge d'espace. | 88 |
| Figure 4.6. Distribution du champ électrique | 89 |
| Figure 4.7. Distribution de la densité du courant total | 89 |
| Figure 4.8. Densité des électrons mobiles | 90 |
| Figure 4.9. Densité des trous mobiles | 90 |
| Figure 4.10. Densité des électrons piégés | 91 |
| Figure 4.11. Densité des trous piégés | 92 |
| Figure 4.12. Densité du courant de déplacement | 93 |
| Figure 4.13. Densité du courant d'électrons | 93 |
| Figure 4.14. Densité du courant des trous. | 94 |
| Figure 4.15. Distribution de la densité de charge, du champ électrique, des densités d'électrons mobiles et piégés dans LDPE sous tension 10 KV . | 96 |

| | |
|---|----|
| Tableau.1.1. Tableau récapitulatif des méthodes utilisées pour la mesure des charges d'espace. | 18 |
| Tableau 2.1. Paramètres des phases caractéristiques de l'échantillon BTM5. | 44 |
| Tableau 2.2. Paramètres des phase caractéristiques de l'échantillon BTM10. | 47 |
| Tableau 3.1. Tailles des échantillons à étudier. | 58 |
| Tableau 3.2. Paramètres expérimentaux du cycle d'hystérésis pour BaTiO ₃ (1). | 61 |
| Tableau 3.3. Paramètres expérimentaux des cycles d'hystérésis pour BaTiO ₃ (2). | 62 |
| Tableau 3.4. Paramètres expérimentaux des cycles d'hystérésis pour BaTiO ₃ (3). | 63 |
| Tableau 3.5. Paramètres expérimentaux des cycles d'hystérésis pour BaTiO ₃ (4). | 64 |
| Tableau 4.1. Paramètres de simulation. | 87 |

- Al₂O₃ : Alumine
- BaTiO₃ : Titanate de barium.
- CDST : Méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement.
- EDS ou EDX : Analyse dispersive en énergie.
- FLIMM : Focused Laser Intensity Modulation Method
- MgO : Oxide de magnésium.
- LDPE: Polyéthylène basse densité
- LIMM : Laser Intensity Modulation Method.
- MEB : Microscope électronique à balayage.
- MOTA : Méthode de l'Onde Thermique Alternative.
- MEF : Méthode des éléments finis
- MVF : Méthode des volumes finis
- PEA: Méthode électro-acoustique pulsée.
- PWP : Pressure Wave Propagation.
- PIPWP: Piezoelectrically Induced Pressure Wave Propagation.
- PTCR : Résistivité au coefficient de température positif .
- SEMME: Scanning Electron Microscopy Mirror Effect.
- TPM: Thermal Pulse Method.
- TPT : Thermal-Pulse Tomography.
- TSC : Courant thermo-stimulé.
- TSM: Thermal Step Method.
- XRD : Diffraction des rayons X .
- A : Constante de Richardson-Dushman = $1.2 * 10^6 \text{ A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$
- B_e , B_h : Coefficient de piégeage des électrons et trous respectivement (s⁻¹)
- D : Epaisseur du diélectrique (m).
- Di : Diamètre du diélectrique (m).
- E : Champ électrique (V.m⁻¹)
- Ec : Champ électrique coercitif (V.m⁻¹).
- Em : Champ électrique maximal (V.m⁻¹).
- K_b : Constante de Boltzmann = $1.3806 * 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Ps : Polarisation spontanée (C.m²).
- Pr : Polarisation rémanente (C.m²).
- S₀: Coefficient de recombinaison des électrons piégés avec les trous piégés (m³.C⁻¹.s⁻¹)

- S_1 : Coefficient de recombinaison des électrons libres avec les trous piégés ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
 S_2 : Coefficient de recombinaison des électrons piégés avec les trous libres ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
 S_3 : Coefficient de recombinaison des électrons libres avec les trous libres ($m^3.C^{-1}.s^{-1}$)
 T : Température (K).
 T_c : Température de Curie (K).
 V : Potentiel électrique (V).
 W_t : Fraction massique (%).
 e : Charge élémentaire = $1.6 * 10^{-19} C$.
 $tg\delta$: Pertes diélectriques (%).
 μ : Mobilité de l'espèce ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$)
 dx : Pas dans l'espace (m)
 dt : Pas dans le temps (s)
 ρ : Densité nette de charges ($C.m^{-3}$)
 $\rho_{et}(x,t), \rho_{ht}(x,t)$: Densités des électrons et trous piégés respectivement.
 j_{inj} : Densité de courant d'injection de Schottky ($A.m^{-2}$)
 j : Densité de courant ($A.m^{-2}$).
 $j_e(0,t), j_h(0,t)$: Flux des électrons et des trous.
 m : Nombre de division.
 n_{0e}, n_{0h} : Densité maximale de pièges des électrons et des trous respectivement ($C.m^{-3}$)
 n_e, n_h : Densité de charges des électrons et des trous respectivement ($C.m^{-3}$)
 s_k : Terme source ($C.m^{-3}.s^{-1}$)
 w_{ei} et w_{hi} : Barrières d'injection des électrons et des trous.
 ε : Permittivité du matériau.
 ε_0 : Permittivité du vide = $8.8542 * 10^{-12} C.V^{-1}.m^{-1}$
 ε_r : Permittivité relative du diélectrique.



INTRODUCTION

GENERALE

L'isolation électrique est un élément critique dans les appareils de la haute tension. La durée de vie d'un matériel est fortement liée à la durée de vie de son isolation, l'objectif de beaucoup de travaux est la compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés comme isolants électriques. Les travaux réalisés lors des vingt dernières années ont permis de mettre en évidence le développement de charges d'espace lorsque les isolants sont mis sous champ électrique élevé. Ces charges d'espace ont fait l'objet de nombreuses études, le développement de nouvelles techniques permettant de les caractériser. Bien que soupçonnées d'être les responsables des premiers défauts, leur influence à long terme sur le comportement des isolants est encore le but de plusieurs travaux de recherche. Elles sont cependant considérées comme étant responsables du vieillissement des matériaux et de l'initiation des défauts.

Les charges d'espace peuvent être introduites dans isolants à partir des électrodes lors de la mise sous tension ou être issues d'espèces présentes initialement dans la composition du matériau.

Les diélectriques sont de plus en plus utilisés dans les systèmes de la microélectronique aux systèmes de la haute tension en passant par l'électronique de puissance et les machines électriques. Ces diélectriques sont en contact avec les semi-conducteurs dans les câbles haute tension, avec d'autres diélectriques dans les systèmes multicouches, avec différents métaux, ...etc.

Les matériaux composites sont constitués de deux ou plusieurs matériaux dont les propriétés individuelles se combinent pour former des matériaux hétérogènes avec des performances fortement améliorées.

La nécessité d'aller jusqu'aux composites est due au fait que les matériaux ferroélectriques présentent des permittivités élevées. Ces matériaux seront d'autant plus performant que l'on se situe proche de leur point de Curie, où une faible variation de température engendre une variation notable de la permittivité. Cependant, être proche de la température de Curie signifie que l'on a des permittivités très élevées (quelques milliers).

De façon à concilier toutes les caractéristiques requises, ajoutée à une volonté de réduction des pertes diélectriques, plusieurs chercheurs ont proposé de réaliser des céramiques composites. Ces matériaux sont formés de deux phases : une phase ferroélectrique dont la température de Curie est inférieure à l'ambiante, et une phase diélectrique telle que MgO qui permet d'abaisser la constante diélectrique et les pertes du matériau.

De nombreuses publications montrent que l'ajout de nanoparticules dans des polymères peut améliorer en partie leurs propriétés diélectriques. Les nanoparticules conduisent à une augmentation de la zone d'interaction entre elles et le polymère par rapport aux particules de

taille micronique. De nombreux travaux ont montré l'effet de charger une matrice polymère isolante avec des nanocharges inorganiques pour augmenter la résistance aux décharges partielles, ralentir la formation d'arborescence et augmenter la rigidité diélectrique [1,2].

Dans les systèmes électriques, des charges sont générées dans l'isolant à long terme, notamment lorsqu'ils doivent résister à des forts champs de l'ordre de quelques MV/m. Ces charges d'espace, peuvent conduire au claquage de l'isolant et même à sa rupture [3 - 5].

Au cours des dernières années, les nanocomposites ont été considérés comme l'isolant de nouvelle génération des matériaux destiné à améliorer les performances d'isolation en augmentant ses propriétés électriques, notamment en améliorant la suppression de l'injection de charge d'espace et en contrôlant la dissipation. Les nanoparticules ont fait leurs preuves en tant que méthode efficace pour supprimer la charge d'espace accumulée dans les composites diélectriques [6 - 8].

De nos jours, divers techniques expérimentales sont utilisées pour évaluer la dynamique des charges dans les matériaux isolants [9]. En dehors de cela, les simulations sont devenues indispensable car elles offrent une grande flexibilité pour étudier les effets de différents facteurs et pour mener des études paramétriques. Le premier modèle découvrait par Alison et Hill prenant en compte les processus transitoires de génération et de transport de charge dans l'isolation des câbles soumis à des contraintes continues a été publié en 1994 [10]. Le modèle incorporait la génération de charges due à l'injection de charges sur les interfaces isolant-électrode et leurs transports à travers le matériau associé au piégeage et recombinaison.

Depuis, divers modèles ont été développés pour étudier les différents processus physiques se déroulant dans du polyéthylène sous un champ électrique à courant continu élevé [11].

L'objectif de notre étude est donc de faire contribution à l'étude des charges d'espace dans le domaine de la haute tension et une étude globale du comportement des charges d'espace dans les composites destinés au domaine génie électrique en particulier.

Ce manuscrit est articulé en quatre chapitres et une conclusion générale. Dans le premier chapitre, après avoir rappelé quelques généralités, et propriétés des matériaux, nous allons donner un aperçu sur les méthodes utilisées pour la mesure des charges d'espace dans les diélectriques par ordre chronologique d'apparition de ces méthodes. Puis, nous entamons les méthodes numériques utilisées pour la modélisation de la dynamique des charges.

Le second chapitre résume les principales techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des pastilles sous formes de disques à base du BaTiO₃ chargé en

différentes quantités de MgO afin d'étudier et d'analyser l'influence de ces additifs sur les propriétés diélectriques des composites.

La méthode électro-acoustique pulsée PEA sera utilisée pour la mesure des charges d'espace dans les BaTiO₃. Une description détaillée de cette méthode ainsi que les résultats de mesure seront l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre sera consacré à la modélisation des charges d'espace dans les nanocomposites à base des polyéthylènes basse densité (LDPE) pur et le LDPE dopé en alumines à base du modèle bipolaire de transport de charge. La thèse se termine par une conclusion générale qui s'ouvre sur les perspectives suscitées par ces travaux.



CHAPITRE I

ETAT DE L'ART DE LA CHARGE
D'ESPACE

I.1 Introduction

Parmi les propriétés intrinsèques des matériaux diélectriques est l'accumulation des charges électriques sous l'action de contraintes extérieures (température, champ électrique...). Ce phénomène utile dans certaines applications (mémoires non volatiles,...), demeure en général une cause de défaillance des microsystemes. Il convient donc de disposer d'une méthode permettant de mesurer cette densité de charges aux échelles pertinentes pour le système. Et aussi des méthodes numériques basées sur la simulation des phénomènes d'injection des charges dans les matériaux isolants.

Les phénomènes responsables de la formation de la charge d'espace en présence d'un fort champ électrique dans le cas des matériaux isolants, peuvent être à l'origine de la défaillance des dispositifs en haute tension. Le site Google Scholar TM recense en 2019 seulement plus de 6300 publications associées au mot-clef « charge d'espace » dont 1580 publications associées au mot-clef « charge d'espace nanocomposite ».

Le présent chapitre est divisé en deux grandes parties, on s'intéresse en premier lieu à présenter les différentes méthodes de mesure des charges d'espace en donnant les avantages et les inconvénients de chacune, la deuxième partie sera consacré à la présentation des méthodes numériques utilisées dans la simulation de la charge d'espace.

I.2 Les charges dans l'isolant

Lors de la mesure ou de la modélisation de charges d'espace, il sera indispensable de rencontrer quelques termes qui seront utilisés pour interpréter nos résultats, ces charges sont soit :

Charges d'espace : C'est l'ensemble des charges électriques, intrinsèques ou extrinsèques, contenues dans un isolant. Elles peuvent être des ions, positifs ou négatifs, des électrons ou des trous.

Charges intrinsèques : Charges d'espace qui sont présentes dans le matériau avant toute contrainte. Elles sont issues des composés de base, additifs ou impuretés.

Charges extrinsèques : Charges d'espace qui ont été introduites dans le matériau par les contraintes appliquées (traitements ou essais).

Homocharges : Charges d'espace situées à proximité d'une électrode, de même signe que cette électrode.

Charges capacitives : Elles sont situées sur les électrodes et sont dues à la tension appliquée sur ses extrémités ($Q=CV$).

Charges induites : Elles sont localisées sur les électrodes et sont dues à la présence de charges dans l'isolant, ou résultent de la polarisation du matériau.

Hétérocharges : Charges d'espace situées à proximité d'une électrode, de signe opposé à cette électrode (i.e. charges positives à la cathode, charges négatives à l'anode).

I.3 Importance de la mesure de la charge d'espace

Lorsqu'un diélectrique est soumis à des contraintes électrique, thermique ou mécanique, nous observons dans certaines régions du matériau un excès de charges électriques que nous appelons charges d'espace. Cette dernière est un facteur majeur dans le comportement diélectrique des isolants surtout pour sa fiabilité à haute tension, son facteur de dissipation diélectrique temporel ou fréquentiel. Le rôle de la charge d'espace dans le vieillissement diélectrique des isolants fait l'objet d'études approfondies depuis des décennies [12].

En l'absence du phénomène de décharges dans l'environnement de l'isolant, la présence de charges électriques dans le volume est considérée comme un facteur initiateur prépondérant dans la dégradation du matériau, à travers des processus impliquant les charges libres ou piégées [13]. Lors de la modélisation, les informations apportées par la connaissance de la distribution de charge d'espace peuvent donc être exploitées pour identifier les mécanismes de transport et de piégeage de charges dans les matériaux, mais également pour étudier l'impact de la formulation des matériaux sur leurs propriétés électriques.

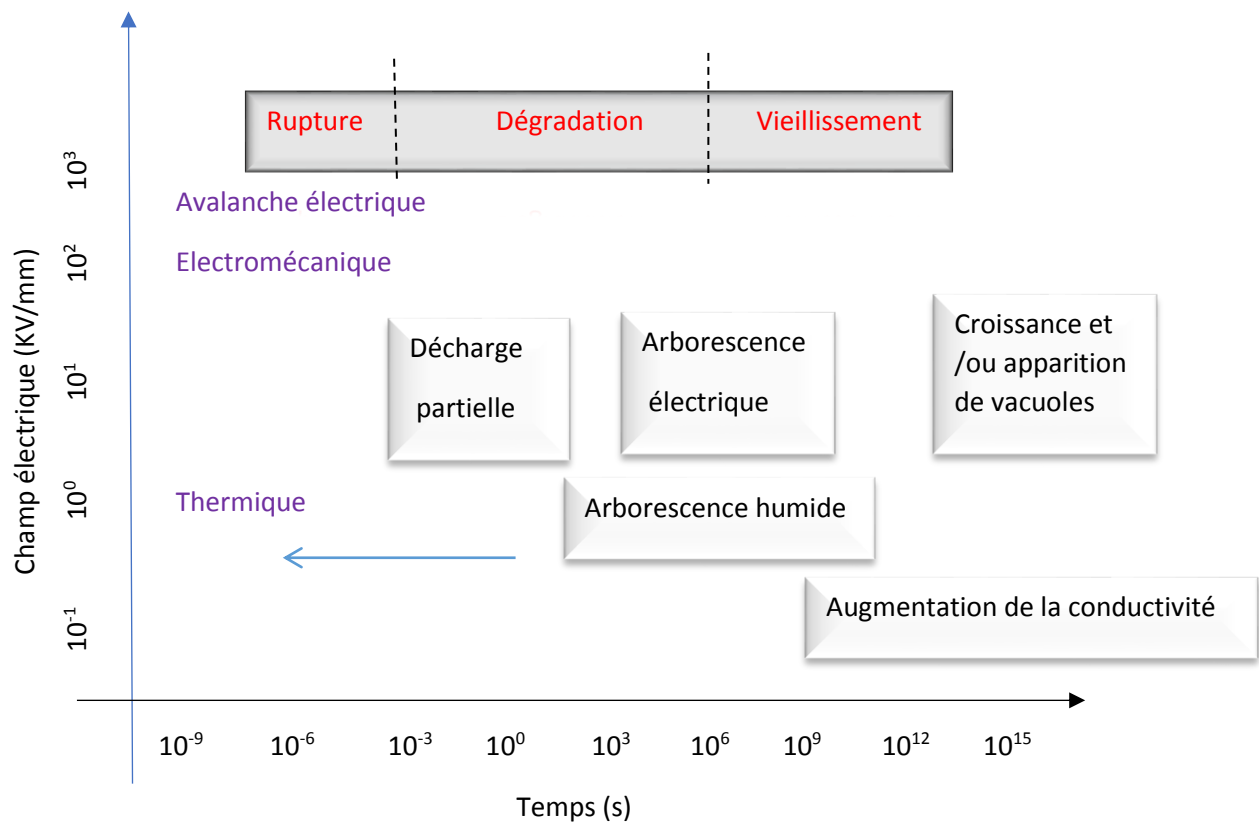


Figure I.1 : Charges d'espace et distorsion du champ électrique [12].

I.4 Méthodes de mesure des charges d'espace

Pour les isolants solides, on distingue deux grandes catégories : méthodes dites destructives et celles dites non destructives : Les techniques destructives sont appelées ainsi puisqu'elles détruisent soit l'échantillon, soit l'état de charges de l'échantillon ou modifie la dynamique des charges. Ces méthodes ne donnent pas de renseignement sur la localisation des porteurs, mais peuvent permettre d'estimer la quantité totale de charge. Les techniques destructives ne permettent pas d'étudier l'évolution de charges parce que l'échantillon sera déchargé à la fin de mesure.

Par contre les méthodes non destructives n'évacuent pas les charges accumulées et permettent de déterminer leur distribution spatiale. Ces techniques ont l'avantage de permettre un suivi de l'évolution de la charge dans le temps [14-15].

I.4.1 La méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement (CDST)

C'est l'une des premières méthodes qui a été mise en place pour mesurer les charges dans les isolants. Elle consiste à observer le courant de décharge d'un échantillon préalablement polarisé après l'application d'un champ électrique continu sous une température T_1 . Puis, l'état de charge de l'échantillon est figé à la température T_0 ($T_0 \ll T_1$) et la contrainte électrique est supprimée. Ensuite, le courant de dépolarisation est mesuré par un pico-ampèremètre très sensible (10^{-15} à 10^{-8} A) lors d'une rampe en température (Figure 1.2).

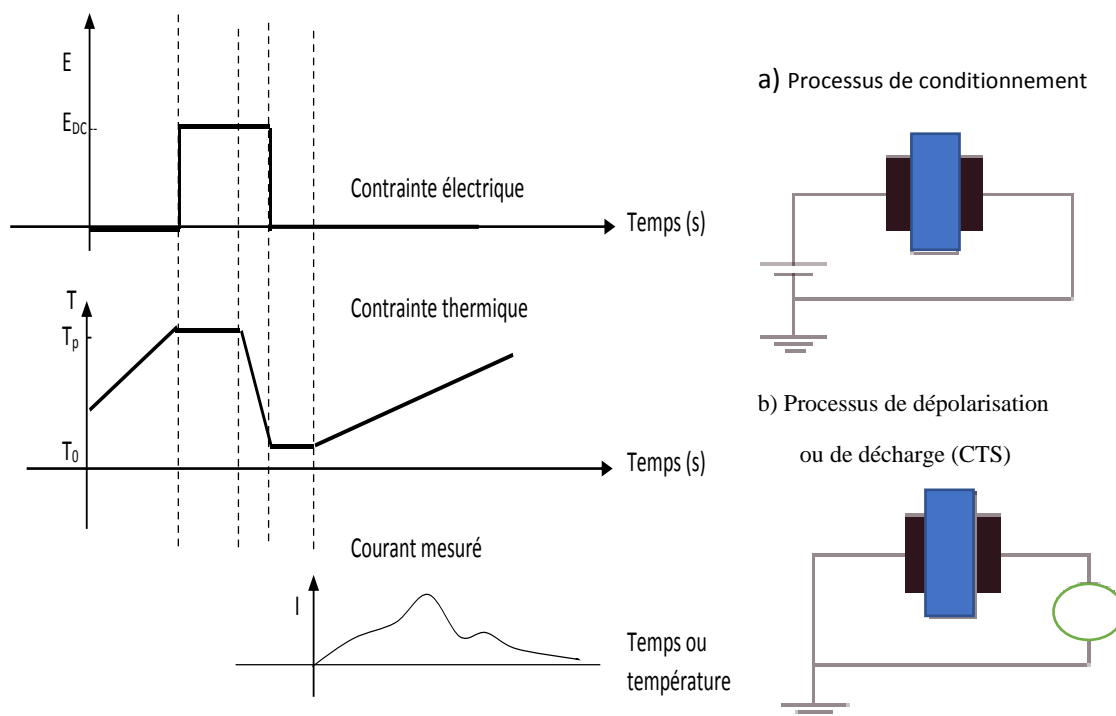


Figure 1.2 : Principe de la méthode CDST.

En présence des charges piégées et (ou) des molécules polaires, le spectre de courant montre différents pics pour chaque température d'apparition des divers phénomènes mis en jeu. Ces pics de courant apparaissent en raison du dépiégeage des charges et (ou) du réarrangement des dipôles. Cette méthode est destructive de l'état de charge du matériau et ne permet pas de définir la répartition spatiale des charges dans l'échantillon [14-17].

1.4.2 Le potentiel de surface

Localement, on dit qu'un diélectrique présente un potentiel surfacique (figure 1.3), s'il est chargé en surface. Cette valeur du potentiel décroît au cours du temps et ce fait représente nettement l'aptitude du matériau à évacuer, par plusieurs mécanismes cette charge déposée. Le champ appliqué par les charges déposées en surface crée un phénomène de polarisation dipolaire, par l'orientation des dipôles déjà existant ou une polarisation interfaciale par la migration des charges vers les interfaces. Ceci provoque l'apparition d'une charge en surface, de signe opposée par phénomène d'influence totale.

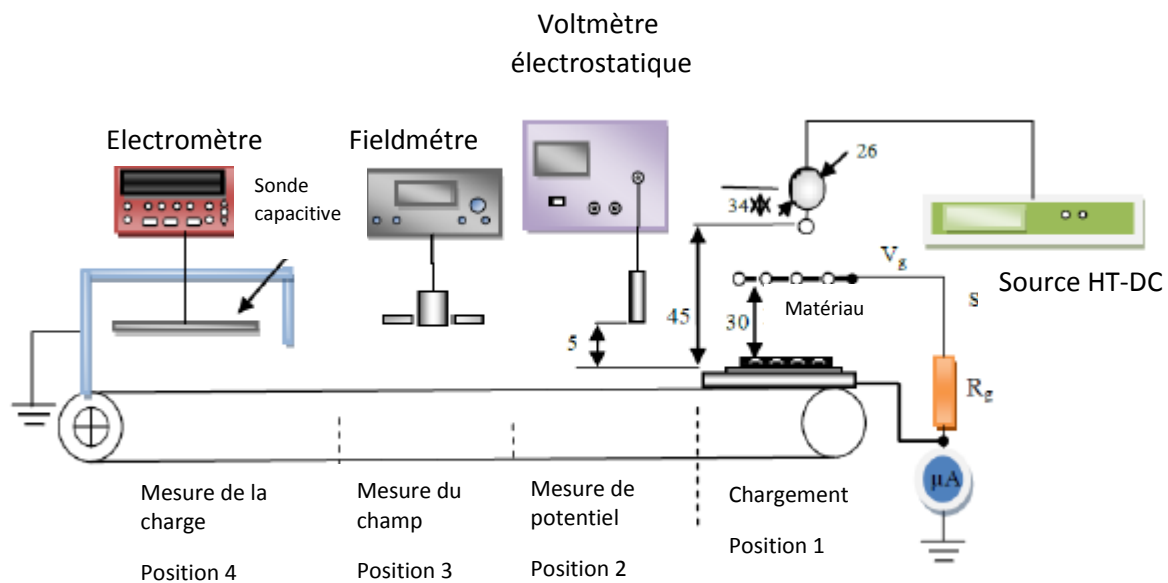


Figure 1.3: Principe de la méthode du potentiel de surface.

La charge déposée en surface peut être neutralisée par les porteurs libres provenant de l'atmosphère environnante du matériau, ou aussi traverser l'interface et pénétrer dans le volume pour engendrer un phénomène d'injection. Ce dernier mécanisme dépend fortement du champ électrique appliqué [18].

La conduction surfacique est une autre cause du déclin de potentiel en surface, en particulier dans le cas des polymères vieilliss. La difficulté majeure de cette méthode est

l'interprétation des courbes obtenues. En effet, divers phénomènes peuvent engendrer le même type de réponse [19 - 21].

I.4.3 La méthode miroir

Le principe de la méthode miroir, ou SEMME (Scanning Electron Microscopy Mirror Effect) présenté sur la figure (1.4) consiste à observer l'état de charge d'un isolant électrique en observant la déviation éventuelle d'un faisceau d'électrons de faible énergie, par l'intermédiaire d'un microscope à balayage, cause de présence des charges dans le matériau et en raison du champ électrique alors rayonné.

Cette méthode ne fournit pas une résolution spatiale de la charge d'espace en profondeur, mais permet de remonter jusqu'à la densité de la charge et notamment de définir la quantité de charge maximale susceptible d'être stockée dans un matériau. Elle permet également d'étudier la dynamique de dépiégeage des charges sous sollicitation thermique, mécanique, électrostatique, etc. Notons que cette méthode n'est pas destructrice de l'état de charges des échantillons [22,23].

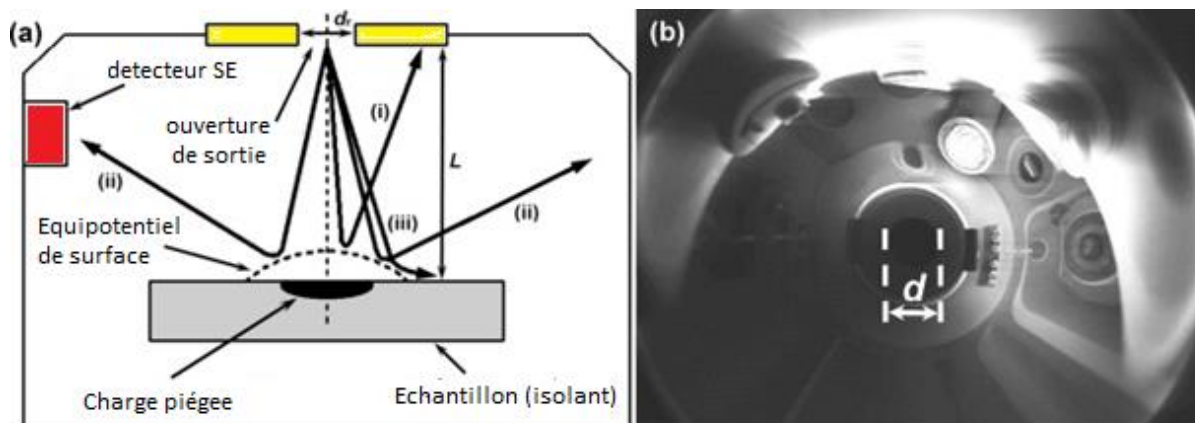


Figure 1.4: Principe de la méthode de miroir [24].

I.5 Les méthodes thermiques

I.5.1 La méthode de l'échelon thermique

Cette méthode, plus connue sous le nom de « Thermal Step Method » (TSM), a été développée par A. Toureille [25]. Son principe est présenté sur la figure (1.5), réside à détection des courants induits par la propagation d'une onde thermique.

L'onde est générée près d'une électrode par un liquide (froid ou chaud) circulant dans un radiateur (ΔT_{\max} est de l'ordre de 25°C). Elle provoque (par dilatation, compression) un léger mouvement réversible de la charge d'espace et une variation de la permittivité diélectrique avec la température. L'équilibre électrostatique ainsi modifié est rétabli instantanément par redistribution des charges

images induites sur les électrodes. Cela se traduit par un courant $I(t)$ dans le circuit extérieur mesuré par un pico- ampèremètre, de la forme :

$$I(t) = -\alpha C \int_0^d E(x) \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} dx \quad (1.1)$$

où α est une constante de contraction (ou d'expansion) de l'échantillon, C sa capacité, $E(x)$ la distribution du champ électrique dans l'isolant et $\Delta T(x, t)$ sa distribution de température.

Le champ électrique, seule inconnue restante si la température est connue en tout point et en tout instant, est calculé mathématiquement et la densité de charge $\rho(x)$ est retrouvée par l'intermédiaire de l'équation de Poisson :

$$\rho(x) = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial x} \quad (1.2)$$

En pratique, la mesure se fait en court-circuit, il n'est donc pas possible d'effectuer des mesures pendant que l'échantillon est soumis à une contrainte électrique. Néanmoins, pour réaliser des mesures avec un potentiel appliqué sur l'échantillon, la méthode a été modifiée et utilise le principe du double condensateur.

La TSM permet de mesurer la densité de charge sur des échantillons très épais (jusqu'à 2 cm). Le temps de mesure est de l'ordre de quelques minutes mais il est nécessaire d'attendre le retour à l'équilibre thermique de l'isolant pour recommencer une mesure (plusieurs dizaines de minutes) [26].

Enfin, cette méthode est non destructive de l'état de charge de l'échantillon et dispose d'une très bonne sensibilité ($0,01C/m^3$) [27,28].

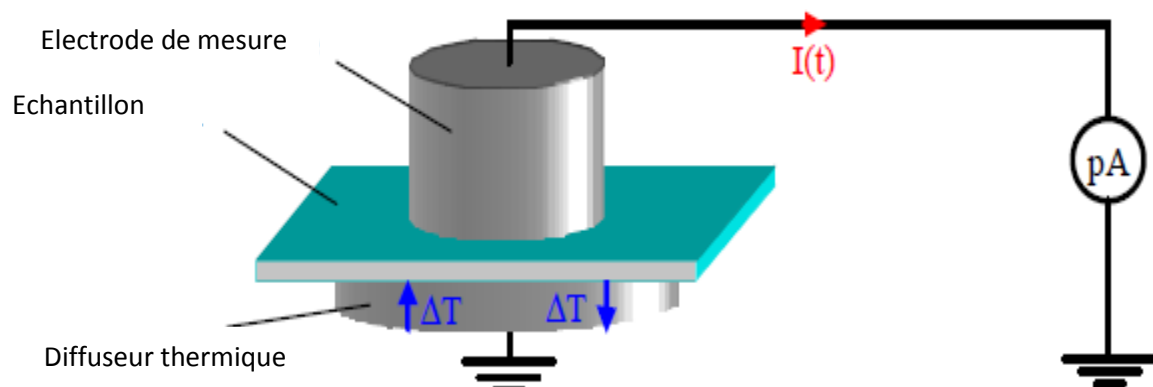


Figure 1.5 : Principe de la TSM [29].

1.5.2 La méthode d'impulsion thermique

La méthode thermique pulsée «Thermal Pulse Method » (TPM), a été proposée par Collins [30]. Le stimulus thermique provient d'un échauffement provoqué par un faisceau laser qui crée une impulsion de chaleur sur une des faces de l'échantillon. Cette technique convient à l'étude des échantillons fins ($< 100 \mu\text{m}$), à cause de l'écrasement de l'impulsion de chaleur dans les échantillons épais. L'onde thermique diffuse alors au travers du diélectrique et la réponse en tension est mesurée en fonction du temps (un moyennage sur 30 à 250 impulsions est nécessaire). Ce signal porte alors des informations sur la distribution de charge dans l'échantillon qui est obtenue après un traitement numérique de déconvolution. Sur la figure (1.6) on représente un schéma de principe de la TPM [30 - 32].

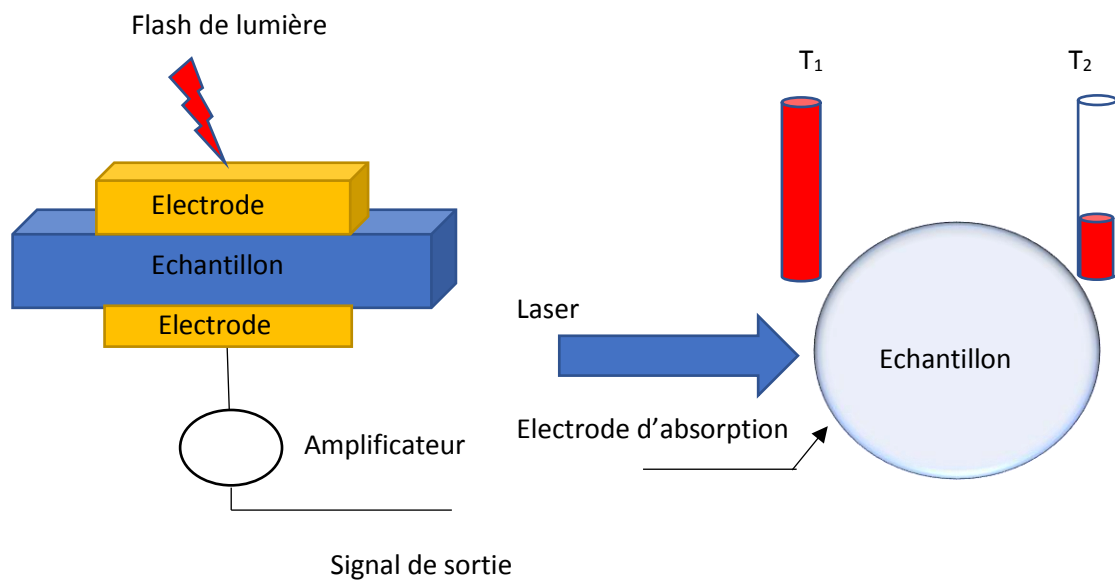


Figure 1.6 : Principe de la TPM [27, 33].

1.5.3 La méthode d'impulsion TPT

Le principe de la méthode Tomographie à impulsions thermiques (Thermal-Pulse Tomography) consiste à générer un courant de court-circuit par impact d'un faisceau laser pulsé sur l'échantillon. En utilisant un laser pulsé de l'ordre de la nanoseconde pour obtenir des résolutions de l'ordre du micromètre, figure (I.7) [30].

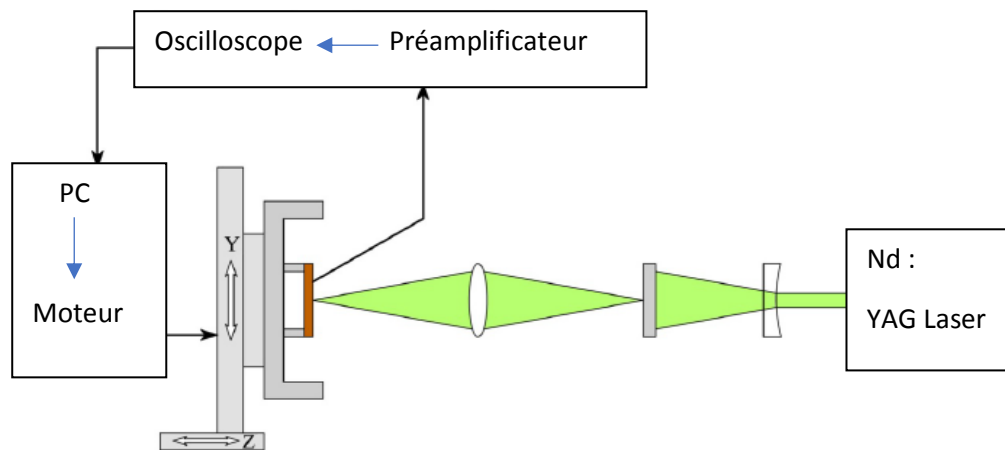


Figure 1.7: Principe de la TPT.

1.5.4 La méthode de modulation thermique

La méthode LIMM (figure 1.8) « Laser Intensity Modulation Method », a été proposée par Lang et Das-Gupta en 1981 [34]. Elle consiste à exposer un échantillon, muni d'une électrode opaque, à un faisceau laser dont l'intensité est modulée en fréquence. L'énergie du faisceau laser est alors absorbée par l'électrode exposée et la chaleur diffuse dans l'échantillon. Cela produit ainsi une distribution en température non uniforme qui interagit avec la distribution de polarisation, que l'on veut déterminer, en produisant un courant pyroélectrique. Plus la fréquence du faisceau est élevée, plus la zone thermique, et donc la zone analysée, est proche de la surface. Un balayage en fréquence permet donc un balayage en profondeur. A partir du courant mesuré (amplitude et phase par rapport à l'excitation thermique), il est possible de remonter jusqu'à la distribution de charges.

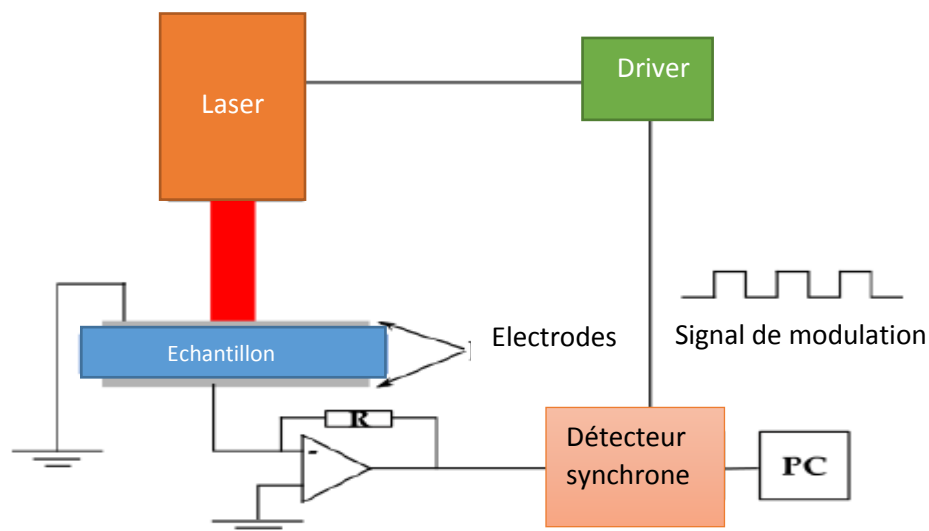


Figure 1.8 : Principe de la méthode LIMM.

La méthode FLIMM (figure 1.9) est une amélioration de la LIMM notamment la méthode FLIMM 3D (« Focused Laser Intensity Modulation Method »), qui permet grâce à un système

optique de focaliser le faisceau sur l'échantillon de manière très précise ($5\mu\text{m}$ de diamètre), produisant au mieux une résolution de $1\mu\text{m}$. Une table traçante XY permet ensuite de déplacer l'échantillon pour obtenir une image 3D de la densité de charge. Le schéma de principe de la LIMM et celui de la FLIMM à l'exception d'existence de la lentille et la table XY [35].

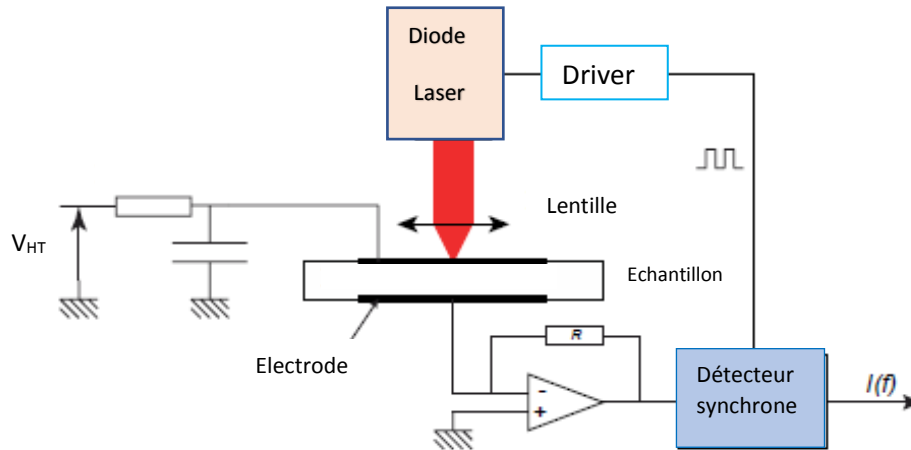


Figure 1.9 : Principe de la méthode FLIMM.

Notons que la LIMM ne permet pas d'effectuer des mesures sous des contraintes électriques dynamiques vu le temps de mesure important. La FLIMM n'est pas destructrice de l'état de charge de l'échantillon, elle dispose d'une résolution spatiale en profondeur de l'ordre de $1\mu\text{m}$ au niveau de la surface [36 ,37].

1.5.5 Méthode de l'Onde Thermique Alternative MOTA

Cette méthode a été proposée par J. M. Reboul en 2001 [38,39]. C'est une déclinaison de la méthode de l'onde thermique (figure 1.10). La différence essentielle entre ces deux techniques porte sur la nature de l'excitation thermique et du régime qui s'en suit : dans la première (MOT) la mesure du signal a lieu durant le régime thermique transitoire qui a été provoqué par un choc thermique initial tandis que dans la seconde (MOTA), un régime thermique forcé est établi en alternant phase de chauffe et phase de refroidissement au moyen d'un module à effet Peltier asservi. Le signal de mesure est donc périodique (la période est égale à la somme des durées de chauffe et de refroidissement). Cela permet d'acquérir le signal sur plusieurs centaines de période, puis d'en effectuer la moyenne et de reconstituer le motif périodique avec précision car le bruit de mesure s'en trouve d'autant plus réduit.

Rappelons que les signaux de mesure peuvent descendre en dessous de 10^{-12}A . Notons aussi que l'échantillon se refroidit naturellement sous l'effet de ses propres pertes dans cette technique.

Comme les fréquences utilisées pour la MOTA (de 0,1 à 100 Hz) sont en dessous celles de la LMM (100 Hz – 1MHz), ces deux méthodes sont donc complémentaires. Ces caractéristiques destinent la LMM plutôt à des échantillons de faibles dimensions et de fines épaisseurs (quelques dizaines de mm). La théorie montre que la charge d'espace de l'échantillon provoque un courant en fonction de la dérivée temporelle de la température $dT(x,t)/dt$ de l'onde thermique traversant l'échantillon. Sur le plan expérimental on cherchera à maximiser ce paramètre. C'est naturellement ce que l'on obtient simplement en soumettant l'échantillon à un choc thermique dans le cas de la MOT. Dans la pratique les valeurs atteintes sont de l'ordre de 10 °C/s sur une durée de mesure de quelques secondes soit un écart de température de quelques dizaines de degrés entre le début et la fin de mesure. On remarque que l'on peut atteindre des dynamiques thermiques du même ordre de grandeur en utilisant une excitation de température périodique mais en réduisant l'écart entre les températures extrêmes. Sur le plan expérimental on préfère générer un profil de température triangulaire bien que le profil sinusoïdal soit possible.

Le courant expérimental n'est alors qu'une superposition de courants sinusoïdaux de fréquences multiples entières de la fréquence choisie (série de Fourier). En ne conservant que les premiers harmoniques significatifs, plusieurs fréquences sont acquises en une seule mesure et la précision sur l'origine des phases des harmoniques s'en trouve améliorée [40-42].

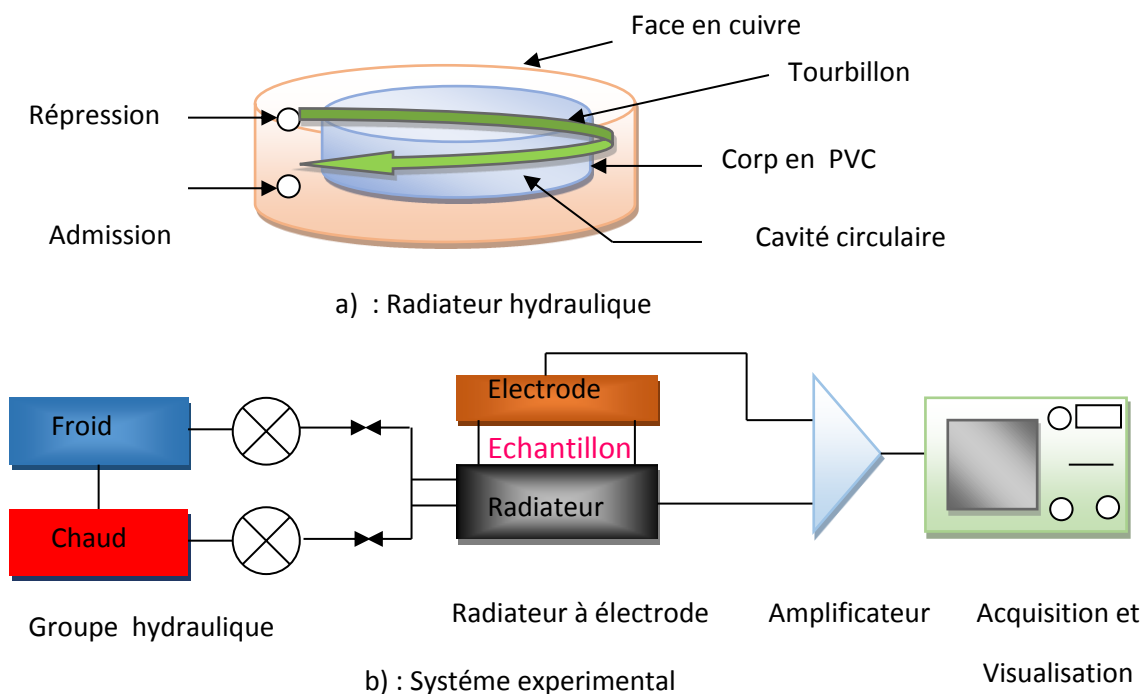


Figure 1.10: Principe de la méthode MOTA [38, 39].

I.6 Les méthodes acoustiques

I.6.1 La méthode PWP

Les méthodes PWP (« Pressure Wave Propagation ») comptent parmi les techniques de mesures de charges d'espace à résolution spatiale les plus répandues (figure 1.11).

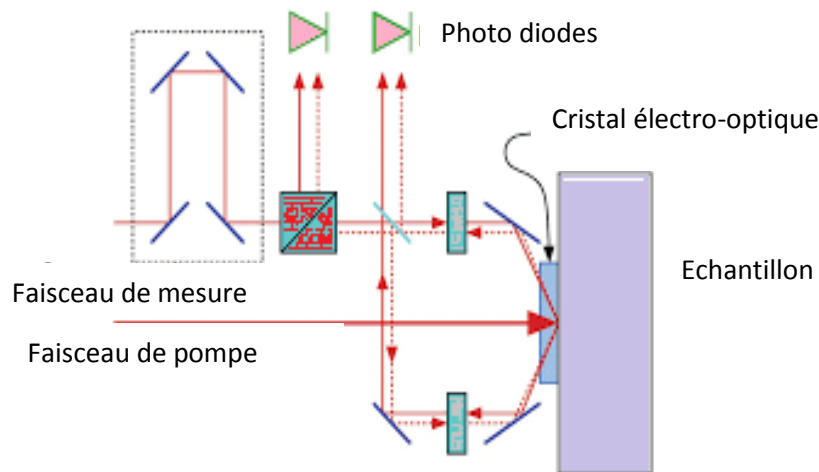


Figure 1.11: Principe de la méthode PWP [41].

Le principe général consiste à la génération d'ondes acoustiques pour exciter l'échantillon afin de récupérer un signal électrique caractéristique de la densité de charge. Selon la source de génération d'ondes acoustiques, Les méthodes PWP peuvent être classées principalement : la méthode PIPWP « Piezoelectrically Induced Pressure Wave Propagation » et la méthode LIPP « Laser Induced Pressure wave Propagation ». Autrement dit, il s'agit d'une impulsion acoustique générée soit par un piézoélectrique, soit par un laser [41-43].

I.6.1.1 La méthode PIPWP

Dans la PIPWP (Piezoelectrically Induced Pressure Wave Propagation), une impulsion électrique est appliquée sur un film piézoélectrique qui la transforme en ondes acoustiques, celles-ci provoquent alors un déplacement élémentaire des charges. Le courant généré est amplifié puis enregistré et permet de remonter au profil de densité de charges. La figure (1.12) est une représentation du principe de cette méthode.

Cette méthode est en particulier adaptée pour des mesures directes sur des géométries cylindriques tels que les câbles, depuis que les transducteurs piézoélectriques peuvent générer des ondes acoustiques cylindriques avec une grande aire de balayage [43].

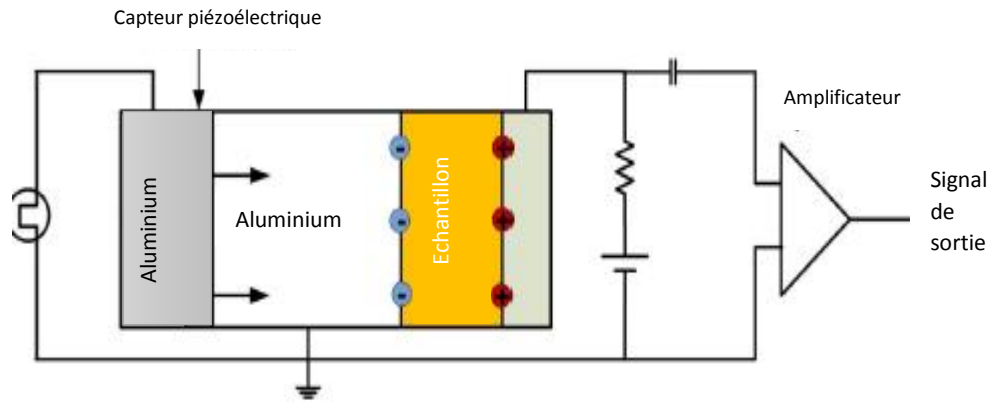


Figure 1.12 : Principe de la PIPWP [44].

La méthode PIPWP est également intéressante pour des mesures sous contrainte dynamique [44- 46]. Son principe consiste à effectuer une mesure avec une seule impulsion (temps de mesure de $0,5\mu\text{s}$, sans moyennage) grâce à un générateur d'ondes acoustiques puissant (impulsion de pression de $0,5\text{ MPa}$ d'amplitude, 40 ns de temps de montée (10% -90%) et 85 ns de largeur à mi-hauteur). La résolution spatiale est peu adaptée à des mesures sur des échantillons minces ($\sim 170\mu\text{m}$ sans déconvolution et $\sim 70\mu\text{m}$ après déconvolution). Notons que d'autres systèmes PWP ont été développés, notamment pour des mesures de charge espace en 3D en utilisant une lentille acoustique et une table XY.

1.6.1.2 La méthode LIPP

La méthode LIPP est quasi-identique à la méthode PIPWP dans sa partie détection de signal mais la génération des ondes acoustiques est réalisée par une impulsion laser sur une cible. La rapidité de mesure ainsi que son bon rapport signal sur bruit permet d'effectuer des mesures sous 50 Hz avec une très faible erreur en tension et en temps.

La résolution spatiale de cette méthode après le traitement de signal est de l'ordre de quelques μm (figure 1.13).

Dans les deux méthodes PIPWP et LIPP, les électrodes et le circuit de détection sont électriquement connectés. De ce fait, un contournement en surface peut détruire l'amplificateur et les composants qui lui sont associés.

Cependant, la fréquence de répétition des impulsions étant de 1 Hz (en raison du temps de refroidissement de la cible), des mesures pour différentes phases d'une période de contrainte nécessitent plusieurs secondes [47].

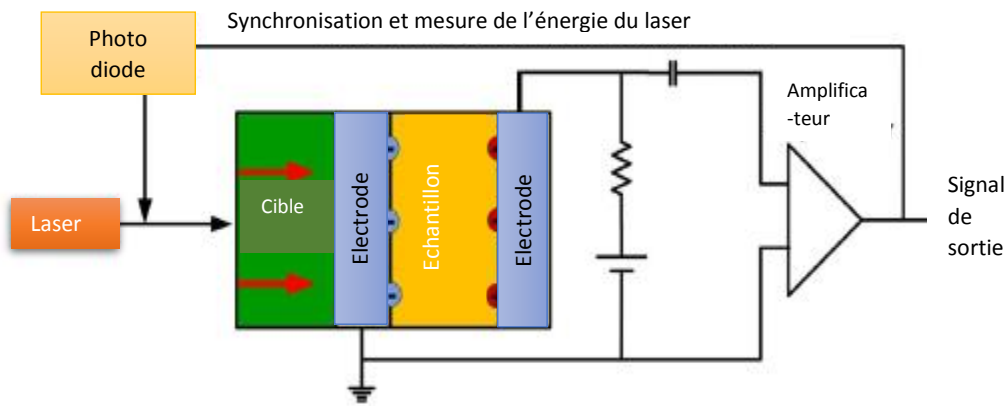


Figure 1.13 : Principe de la LIPP.

I.6.2 La méthode PEA

La méthode électro-acoustique pulsée PEA «Pulsed Electro-Acoustic » a été inventée en 1985 c'est l'une des techniques les plus utilisées pour mesurer la charge d'espace. Il s'agit d'une méthode à résolution spatiale et non-destructrice de l'état de charge de l'isolant.

Son principe est inverse des méthodes PWP. Il consiste à appliquer des impulsions de tension et à détecter les ondes acoustiques générées par couplage entre les impulsions de tension et les charges (figure 1.14).

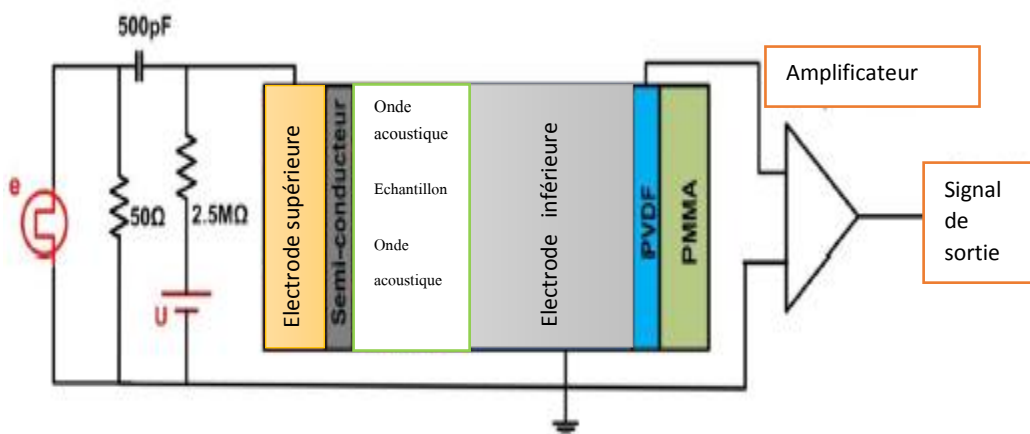


Figure 1.14: Schéma descriptif de la PEA [48-50].

Les ondes acoustiques sont alors converties par un capteur piézoélectrique en signal de tension électrique représentatif de la densité de charges. La méthode PEA est bien adaptée aux mesures de charges d'espace sous des contraintes dynamiques [48-50]. Elle tient son principe à la génération d'ondes acoustiques par la charge d'espace lorsqu'elle est soumise à un champ électrique. En effet, lorsqu'une impulsion électrique est appliquée sur une charge, celle-ci se voit astreinte à une force de type Coulombien qui induit un déplacement élémentaire transitoire de cette charge autour de sa position d'équilibre. Une onde de pression, d'amplitude proportionnelle à la quantité de charges, est alors générée. Cette onde est ensuite convertie par un capteur piézoélectrique et un traitement numérique adéquat est alors appliqué sur le signal de tension

délivré par le capteur pour établir une distribution de la charge d'espace en fonction de la profondeur de l'échantillon. Prenons l'exemple d'un échantillon d'épaisseur « d » avec une couche de charge négative ρ_x d'épaisseur Δx à la profondeur x . Cette couche induit par influence totale, des charges ρ_d et ρ_0 telles que:

$$\rho_d = \left(-\frac{x}{d}\right) \rho_x \tag{I.3}$$

$$\rho_0 = \left(\frac{x-d}{d}\right) \rho_x \tag{I.4}$$

L'application d'un potentiel pulsé $u_p(t)$ provoque par effet "Coulombien" figure (1.15), un déplacement transitoire des charges d'espace autour de leur position d'abscisse x . Des ondes de pression élémentaire $\rho \Delta(t)$ issues de chaque zone chargée proportionnelle à la densité locale des charges, se propagent à la vitesse du son dans l'échantillon. Sous l'effet de ces variations de pression, le capteur piézoélectrique délivre une tension $v_s(t)$ caractéristique des pressions embrassées. Par la suite, une équation physique relativement simple permet de retrouver de façon quasi instantanée la FFT de la distribution de charge d'espace dans l'échantillon [51]. Sous l'effet d'un champ pulsé, les zones chargées génèrent des ondes acoustiques, Le capteur piézoélectrique délivre en conséquence une tension $v_s(t)$, puis un traitement du signal approprié donne alors une distribution spatiale des charges images et implantées [52,53].

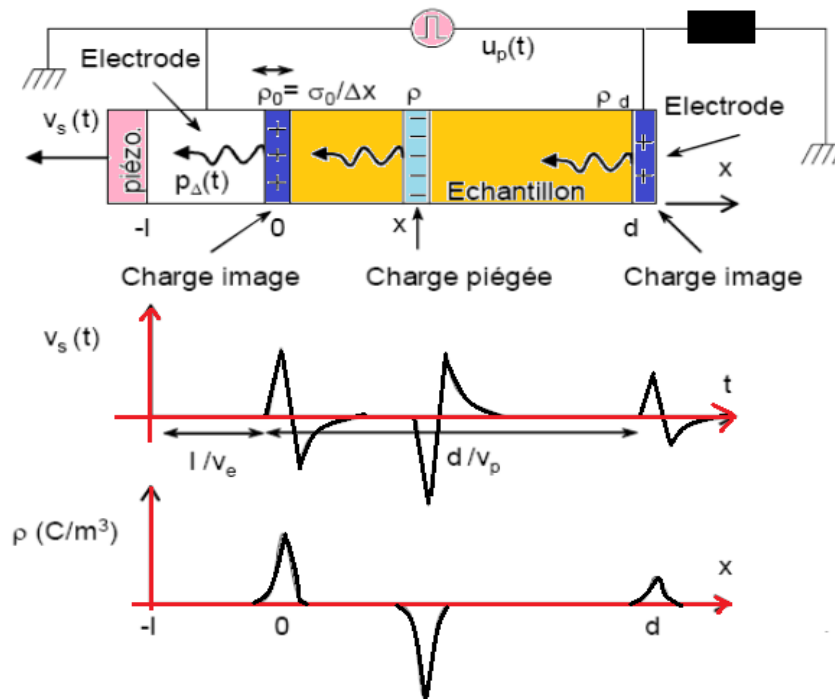


Figure 1.15: Principe de la méthode PEA [51].

La synthèse des différentes méthodes de mesure de la charge d'espace est regroupée dans le tableau (1.1) suivant :

| Nom de la méthode | Impulsion thermique TPM, TPT | Impulsion de pression LIPP | Modulation thermique FLIMM, LIMM | Echelon de pression PIPWP | Electro acoustique PEA | Echelon thermique TSM |
|---|--|---|--|--|--|---|
| Année d'apparition | 1975 | 1977 | 1981 | 1982 | 1985 | 1987 |
| Nature de la méthode | thermique | acoustique | thermique | acoustique | acoustique | thermique |
| Domaine d'application spécifique | Composants en microélectronique, films minces | Câbles, condensateur, films et plaques | Composants en micro-électronique, films minces | Câbles, condensateur, films et plaques | Câbles, condensateur, films et plaques | Câbles, condensateur, films et plaques |
| Nature de la perturbation et mode de génération | <ul style="list-style-type: none"> Dilatation. Impulsion laser de courte durée devant le temps de relaxation thermique | <ul style="list-style-type: none"> Compression. Impulsion laser de courte durée devant le temps de transit acoustique | <ul style="list-style-type: none"> Dilatation. Faisceau laser modulé en amplitude à différentes fréquences | <ul style="list-style-type: none"> Compression. Echelon de compression généré par effet piézoélectrique sur un cristal | <ul style="list-style-type: none"> Champ électrique. Impulsion de tension appliquée à l'échantillon | <ul style="list-style-type: none"> Dilatation. Brusque modification de la température entre les électrodes de mesure. |
| Quantité mesurée | Réponse électrique par effet pyroélectrique | Réponse électrique par effet piézoélectrique | Réponse électrique par effet pyroélectrique | Réponse électrique par effet piézoélectrique | Réponse acoustique | Réponse électrique par effet pyroélectrique |
| Rapport signal/bruit | Faible | <ul style="list-style-type: none"> Important. Lecture sur mesure unique. | <ul style="list-style-type: none"> Faible. Intégration de la réponse pyroélectrique | <ul style="list-style-type: none"> Faible. Intégration de la réponse possible par perturbation reproductible. | <ul style="list-style-type: none"> Faible. Intégration de la réponse possible par perturbation reproductible | <ul style="list-style-type: none"> Important. Lecture sur mesure unique. |
| Traitement mathématique | Première analyse possible sans déconvolution | Déconvolution non nécessaire dans la majorité des cas | Déconvolution toujours nécessaire | Déconvolution non nécessaire dans la majorité des cas | Déconvolution non nécessaire dans la majorité des cas | Déconvolution toujours nécessaire |
| Type d'échantillon | < 100 μm | 50 μm - 20 mm | < 100 μm | 100 μm - 1 mm | 100 μm - 20 mm | 10 μm - 1 cm |
| Résolution latérale | 38 μm | 1 mm ² sur le plan X-Y | 10 μm | 1 mm ² sur le plan X-Y | 0.5 mm | ----- |
| Résolution spatiale | < 0.5 μm près de la surface | 2 μm limité aux électrodes, bonne dans le volume. | < 1 μm près de la surface, moins bonne dans le volume. | 2 μm limité aux électrodes, bonne dans le volume. | > 2 μm près de la surface, moins bonne dans le volume. | < 10 nm |
| Temps nécessaire à la mesure | Courte : 1- 10 μs | Courte : 0.5 - 10 μs | Longue : 1 – 100 min | Courte : 0.5 - 10 μs | Courte : 0.5 - 10 μs | Moyen : 5 - 20 s |

Tableau 1.1: Récapitulatif des méthodes utilisées pour la mesure des charges d'espace [16].

I.7 Méthodes numériques pour la simulation des charges d'espace

Plusieurs travaux ont visé la simulation du transport de charges dans les diélectriques solides, mais leurs approches diffèrent les unes des autres. Certaines se basent sur des faits microscopiques dans le but de trouver les paramètres nécessaires à la description du transport, d'autres préfèrent une approche plus globale.

I.7.1 Approches microscopiques

Dans cette approche, les calculs permettant de remonter à des paramètres essentiels à la modélisation du transport, mais elles n'ont pas pour but de modéliser cette conduction. La seconde allie le calcul de certains paramètres intrinsèques au matériau à un modèle de transport de charges dans le diélectrique.

I.7.1.1 Calculs des paramètres

Le but de certaines équipes de recherche est la connaissance du transport dans les bandes de valence et de conduction. Ces études montrent que les niveaux de conduction dans la bande de valence auraient un caractère intra-chaîne, alors que les niveaux de conduction de la bande de conduction auraient un caractère inter-chaîne. Ceci signifie qu'au cours du transport dans la bande de conduction, la probabilité de présence des électrons est maximum entre les chaînes moléculaires, alors que la probabilité de présence des trous au cours d'un processus de conduction dans la bande de valence se situe sur les chaînes carbonées constituant les molécules.

Les niveaux d'énergie des différents matériaux sont schématisés dans la figure (1.16) suivante :

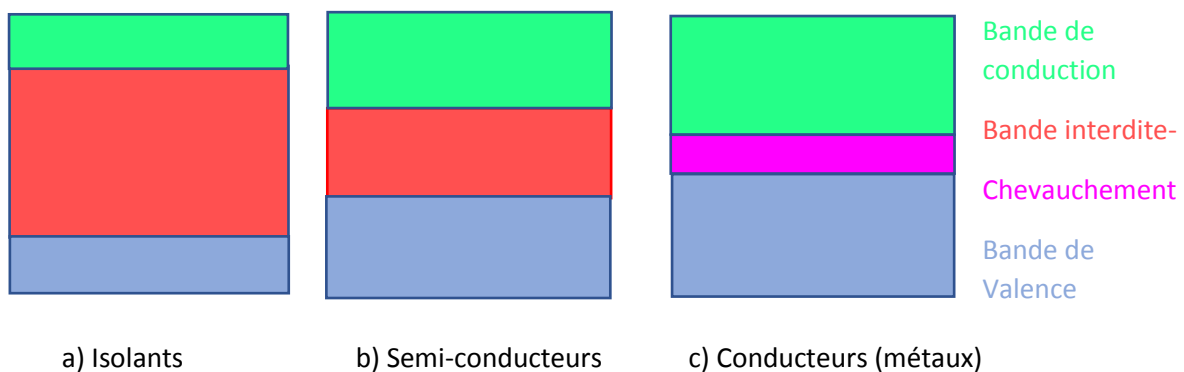


Figure 1.16 : Diagramme des bandes d'énergie.

De plus, ce même groupe a aussi travaillé sur les énergies des pièges créés par les déformations conformationnelles des chaînes de polymère [54]. Il s'est focalisé sur le comportement des chaînes de polyéthylène lors de l'ajout d'un électron à une matrice polyéthylène neutre, mais aussi sur la localisation de cet électron dans la matrice. Leur expérience a permis de mettre en avant la rotation d'une des chaînes polymère, créant ainsi un niveau d'énergie peu profond (de l'ordre de 0.13 eV) capable de piéger l'électron en excès.

La même expérience reproduite pour un trou ne semble pas montrer de déformation de chaîne, donc pas de création de piège capable d'attirer le trou. Il en a conclu que les électrons dans une matrice polyéthylène cristalline pouvaient facilement s'auto-piéger (self trapping), en créant une déformation de la chaîne de polymère, qui va agir comme un piège peu profond. Au contraire, la probabilité de présence des trous étant centrée sur les liaisons C-C du polymère, plus rigides, les trous ne créent pas de déformation de chaîne, et donc ne s'auto-piègent pas.

Partant d'une approche plus expérimentale, Mizutani et al [55] se sont intéressés au calcul des coefficients de piégeage des électrons dans le polyéthylène basse densité. Leur recherche allie l'expérience par mesure de courant thermo-stimulé (TSC), à des calculs permettant de connaître les valeurs de certains paramètres. La méthode utilisée consiste à irradier par une source ionisante un échantillon de PE en court-circuit. On lui applique ensuite un champ électrique, et on chauffe l'échantillon. Le courant thermo-stimulé est alors mesuré au cours d'une montée linéaire en température. Dans le même temps, des hypothèses de calcul pour la simulation sont faites. L'approche est unipolaire, et il existe un seul niveau de piégeage des électrons dans un niveau proche de la bande de conduction.

Lors de la photo-excitation, les pièges sont partiellement remplis par les électrons. Le chauffage de l'échantillon permet alors une activation thermo-stimulée, et les électrons peuvent "sauter" de pièges en pièges, via la bande de conduction, où ils prennent part à l'établissement du courant. Ainsi, il est possible de remonter aux coefficients de piégeage, à la densité de pièges, et à la densité de charges piégées.

Ce travail date d'une vingtaine d'années, mais les résultats obtenus semblent coïncider avec des calculs plus récents de densité de pièges et de densité de charges piégées.

1.7.1.2 Transport de charges

Un modèle de transport de charges par piégeage multiple, calculs effectués par la méthode de Monte Carlo a été proposé par les chercheurs de la référence [56]. Le matériau simulé est un polyéthylène réticulé, pris en sandwich entre deux électrodes planes, auquel on applique une tension continue. Ce modèle est unipolaire, et les électrons sont injectés à la cathode, l'anode étant

considérée comme électrode collectrice. Lorsque des charges sont injectées, elles sont directement piégées dans un niveau proche du quasi-niveau de Fermi (dans la bande interdite). Si un électron est extrait du diélectrique à l'anode, il est automatiquement injecté à l'électrode opposée. Ainsi, le transport de charge n'est pas dépendant de la taille de l'échantillon simulé. La distribution en énergie des pièges est représentée par une Gaussienne et est tridimensionnelle. Un électron piégé dans la bande interdite va pouvoir se dépiéger puis se repiéger dans un piège situé au voisinage de son précédent lieu de résidence.

Le transport est activé thermiquement, c'est à dire que la mobilité est basée sur la conduction par "hopping", mais elle tient compte des possibles changements de niveau de piégeage ainsi que de la densité de charges. En effet, lorsque les charges sont injectées, elles viennent d'abord se piéger dans les pièges les plus profonds, la conduction est faible. L'augmentation de la densité de charges permet le remplissage d'une grande partie des pièges profonds, laissant place à une conduction par hopping dans des pièges peu profonds, où le temps de résidence est faible. La mobilité est donc fonction du taux de remplissage des pièges. Le principe du modèle est d'abord le calcul du temps de résidence des charges dans les différents pièges, en fonction de la profondeur de ceux-ci.

Le résultat de sortie de ce modèle est essentiellement la caractéristique courant-tension, pouvant être directement comparée à des mesures expérimentales. Cette comparaison expérience/simulation ne donne pas encore de résultats pleinement satisfaisants, et les simulations ont été effectuées pour des faibles champs et pour un seul type de porteur de charges.

Le modèle microscopique de la référence [57] prend en compte les phénomènes bipolaires d'injection de charges, de transport, de piégeage et de dépiégeage ainsi que la recombinaison dans le calcul de la distribution de charges accumulées dans le cas des mini-câbles. Le modèle permet de mettre en évidence les effets de la géométrie, de la température et des gradients de température sur le comportement du matériau sous tension DC positive en ajoutant cette équation aux systèmes d'équation du modèle bipolaire de transport de charge connu.

$$T(r) = T(r_i) - \frac{\ln\left(\frac{r}{r_i}\right)(T(r_i) - T(r_o))}{\ln(r_o/r_i)} \quad (1.5)$$

Avec : $T(r_i)$ et $T(r_o)$ sont la température à l'intérieur et l'extérieur électrode, respectivement.

Les résultats montrent que la densité de charges injectées aux électrodes augmente avec la température et du gradient thermique dans le câble.

1.7.2 Approches macroscopiques

Pour cette approche, il y a trois modèles essentiels :

1.7.2.1 Modèle de Alison et Hill

Le premier modèle a été publié par Alison et Hill [10], l'état de leur recherche sur le transport de charge dans le polyéthylène réticulé. Ce modèle a été appliqué à des échantillons maintenus entre deux électrodes métalliques planes, auxquelles sont appliqués des cycles de tension continue. La génération de charges se fait uniquement par injection de charges positives et négatives, à l'anode et à la cathode respectivement, et suivant l'équation :

$$\rho_{\text{injection}} = \rho_{\text{source}} - \rho_{\text{piégés}} \quad (1.6)$$

où $\rho_{\text{injection}}$ représente la densité de charges injectées pour une espèce de charges mobiles ;

ρ_{source} est une densité de source constante .

$\rho_{\text{piégés}}$ est la densité de charges piégées pour la même espèce.

Il n'y a pas de phénomène de dissociation dans le volume, ni de diffusion. Le transport de charges est modélisé par une mobilité effective indépendante du champ, tenant compte du possible piégeage et dépiégeage des charges dans des pièges peu profonds, voir figure (1.17).

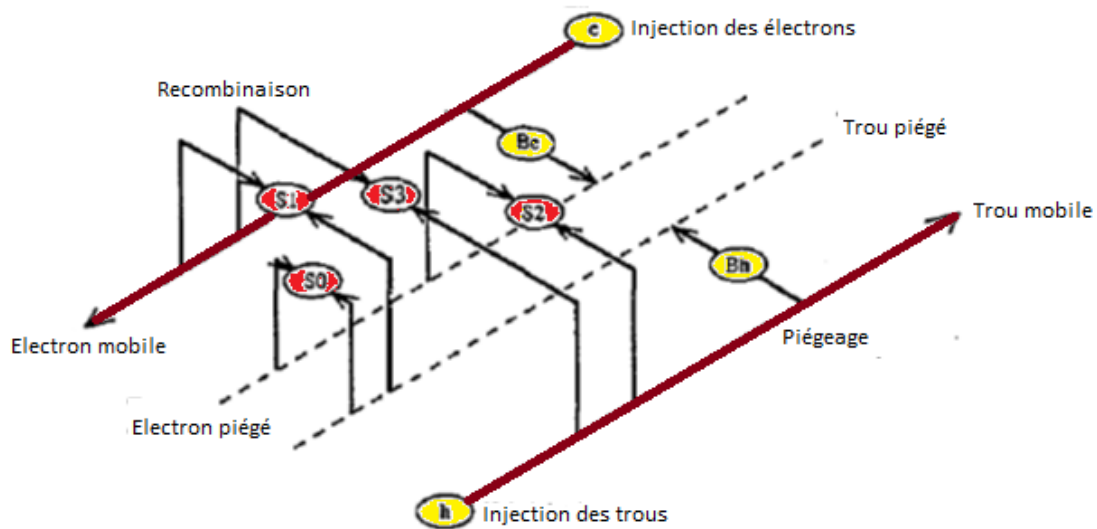


Figure 1.17: Schéma de principe de la méthode de Alison [10].

Les impuretés de type chimique, créant des états localisés profonds dans le gap, sont représentées par un niveau unique de piégeage pour chaque espèce de porteurs de charges. Le temps de résidence dans ce niveau de piège profond est considéré comme infini. La recombinaison est prise en compte via des coefficients de recombinaison, pour chaque niveau d'énergie et chaque espèce.

1.7.2.2 Modèle bipolaire

Un modèle bipolaire plus complet que celui exposé précédemment. L'échantillon simulé est là aussi un polyéthylène réticulé, auquel on applique une tension continue [58,59].

La génération de charges se fait par injection de type Schottky, à l'anode et à la cathode, mais une densité initiale de charges existe dans le volume avant l'application de la tension. Le transport est décrit par « hopping », les deux espèces mobiles pouvant se piéger pour un temps court dans un seul niveau de pièges peu profond.

L'extraction des charges est possible via une équation de type Schottky, les charges devront franchir une barrière pour pouvoir sortir de l'isolant. Toutes les barrières, d'injection, de hopping et d'extraction, sont symétriques pour les deux espèces mobiles considérées. Les électrons et trous mobiles peuvent se piéger dans un niveau de piège profond.

La recombinaison est prise en compte seulement entre les deux espèces mobiles. Un paramètre de température est ajouté afin de tenir compte de l'augmentation de la température par effet Joule avec l'augmentation du champ local et de la conduction.

Une représentation schématique du modèle est donnée par la figure (1.18).

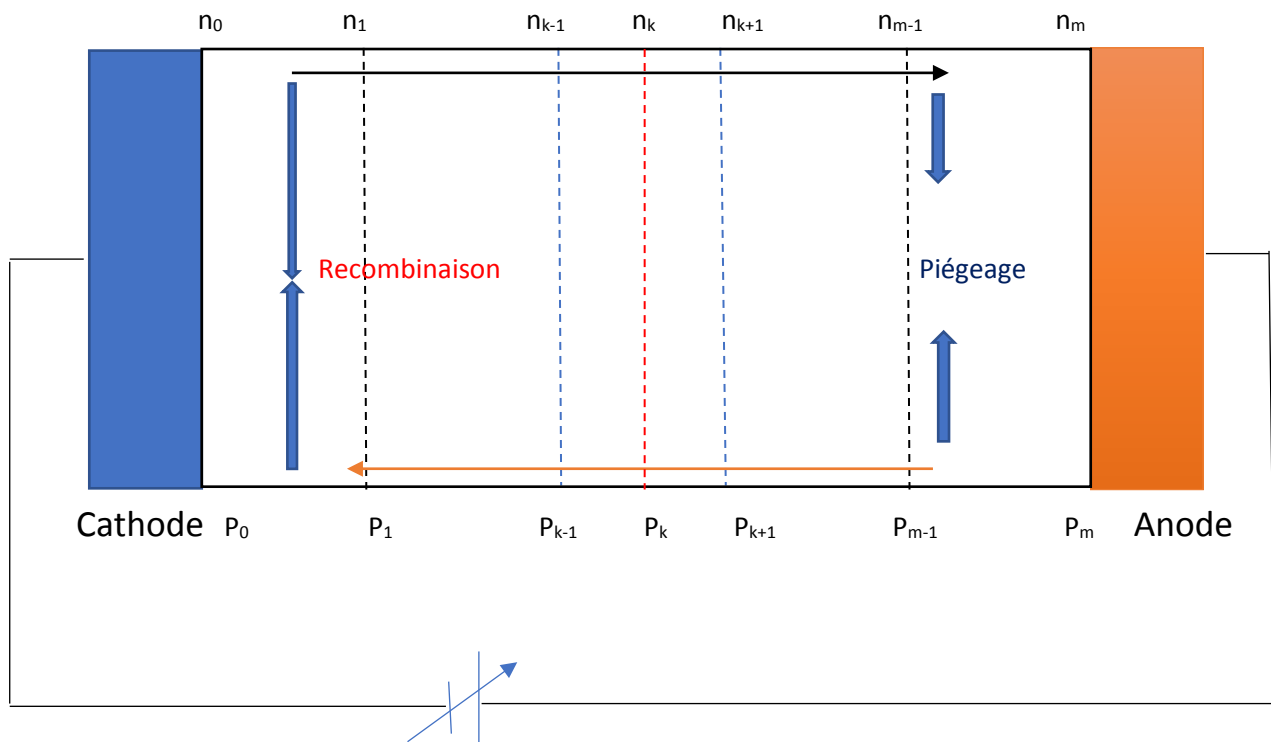


Figure 1.18: Schéma de principe de la méthode de Fukuma [58,59].

1.7.2.3 Modèle de Kaneko

Est un modèle macroscopique dont les hypothèses sont similaires à celles de Alison et Hill, le matériau simulé est cependant un polyéthylène basse densité considéré comme pur par rapport à un polyéthylène réticulé [60]. Le modèle est bipolaire et la génération de charges se fait uniquement aux électrodes, grâce au mécanisme de Schottky.

La conduction de chaque porteur de charge se fait par hopping, et l'extraction des charges à l'électrode opposée est continue (figure 1.19).

Dans ce modèle, les barrières d'injection et de hopping pour les électrons et pour les trous ne sont pas symétriques. La recombinaison est prise en compte entre les trous et les électrons. Il n'y a pas de piégeage profond.

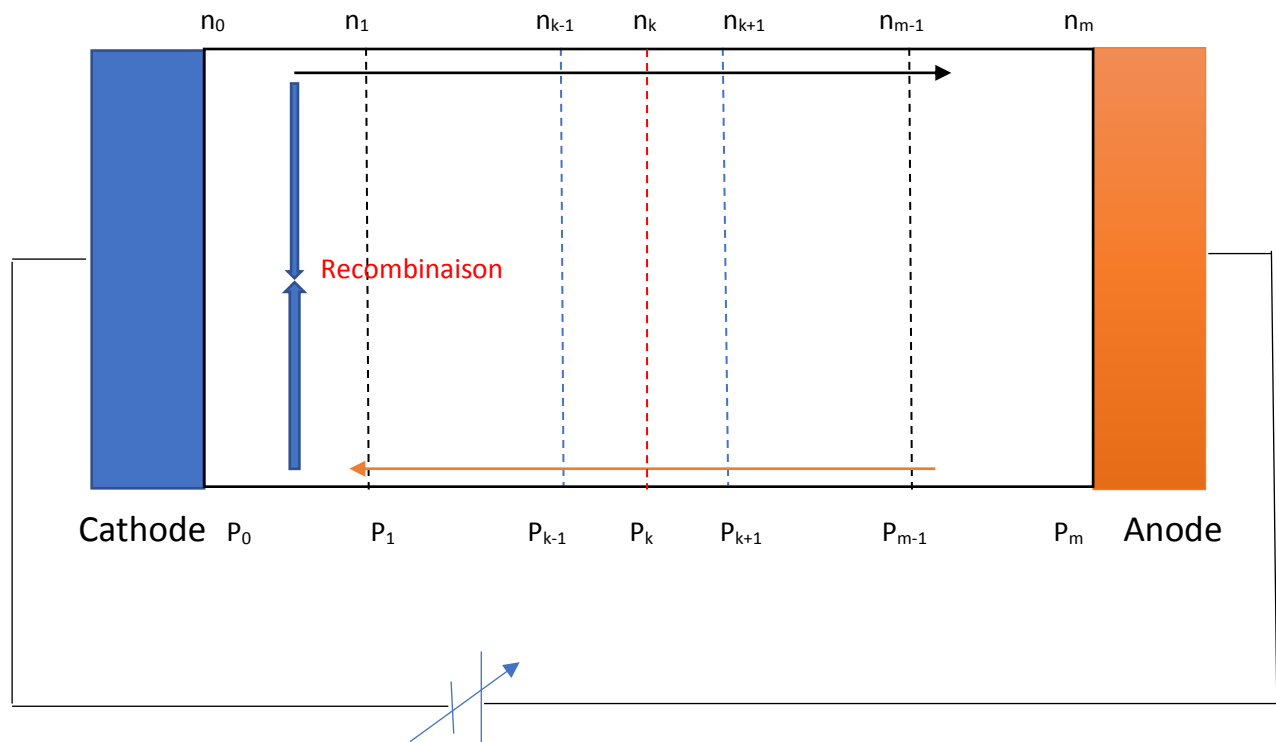


Figure I.19 : Schéma de principe de Kaneko [60].

I.8 Conclusion

Les isolants électriques passent par plusieurs étapes dans leurs cycles de vie, les dernières étapes que sont les décharges partielles et les arborescences, jusqu'à la rupture de l'isolation, sont connues et comprises. En revanche, l'évolution préalable des matériaux, la phase de vieillissement silencieux causé par les charges d'espace, demeure inexplicée. Ces charges générées dans les isolants sous contraintes thermiques et électriques sont soupçonnées d'être à

l'origine de ce vieillissement. Le développement de techniques expérimentales et de modélisation au cours de ces dernières années permet aujourd'hui de déterminer les conditions de génération et d'observer l'évolution de ces charges.

De même, la connaissance des mécanismes de conduction dans les isolants doit permettre de comprendre le comportement des matériaux vis-à-vis des contraintes appliquées. La connaissance du comportement des charges d'espace dans les matériaux diélectrique reste encore un sujet de recherche plus que jamais d'actualité et l'important investissement que les laboratoires et les industriels développent pour ces nouvelles techniques ou pour l'amélioration des méthodes déjà existantes sont le reflet de l'essor de l'industrie électrique et électronique qui doit se tourner vers une production plus écologiquement responsable.

Au cours de ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les méthodes de mesure des charges d'espace dans les diélectriques solides, en présentant leurs schémas de principe, leurs avantages et inconvénients.

Dans une deuxième partie, nous avons décrit les modèles utilisés dans la simulation du comportement des charges d'espace d'ordre micro et macroscopique.



CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES COMPOSITES DIELECTRIQUES

II.1 Introduction

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage.

Ce chapitre décrit dans un premier temps le procédé de fabrication des céramiques en décrivant les différentes étapes nécessaires pour l'élaboration des pastilles et le matériel utilisé dans le laboratoire. Il donne ensuite les différentes méthodes de caractérisation des échantillons réalisées en BaTiO₃ et des BaTiO₃ dopé en MgO à différentes quantités de dopants. Puis on présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations.

II.2 Fabrication d'une céramique

Le processus de fabrication est résumé sur la figure (2.1) :

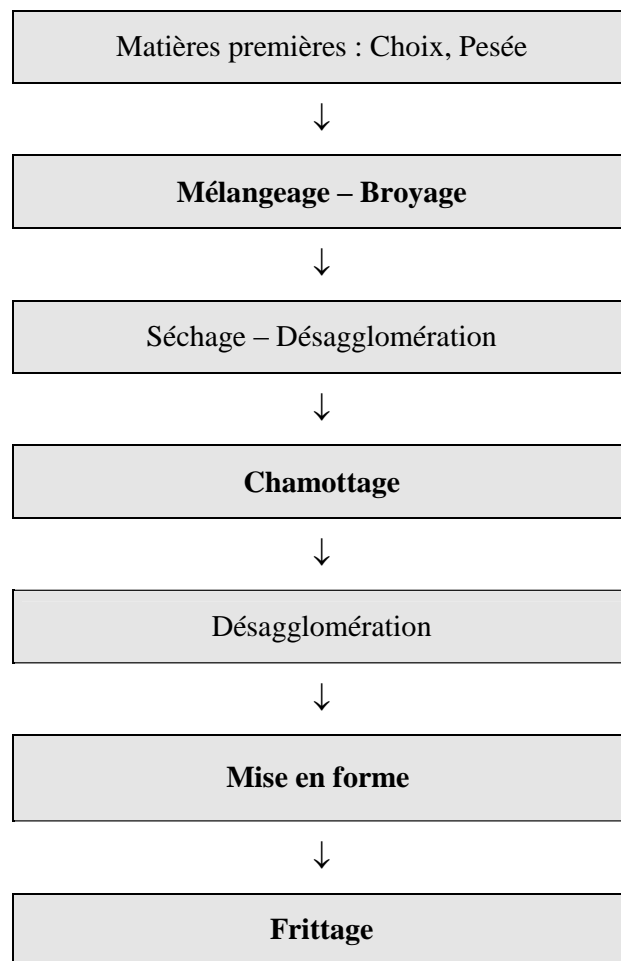


Figure 2.1: Organigramme de l'élaboration des céramiques

Matière première : Consiste à choisir les composés (précurseurs) ainsi que leurs proportions respectives de façon à préparer une céramique contenant les phases souhaitées.

Mélangeage – Broyage : Cette étape nécessite la préparation d'une barbotine préparée par un ajout aux matières premières d'une solution de pH connu et contenant du dispersant, le tout placé dans un broyeur Dyno-Mill donné sur les figures (2.2 et 2.3). Ce broyeur est de type horizontal qui permet un broyage en continu.



Figure 2.2: Dyno-mill broyeur horizontal.

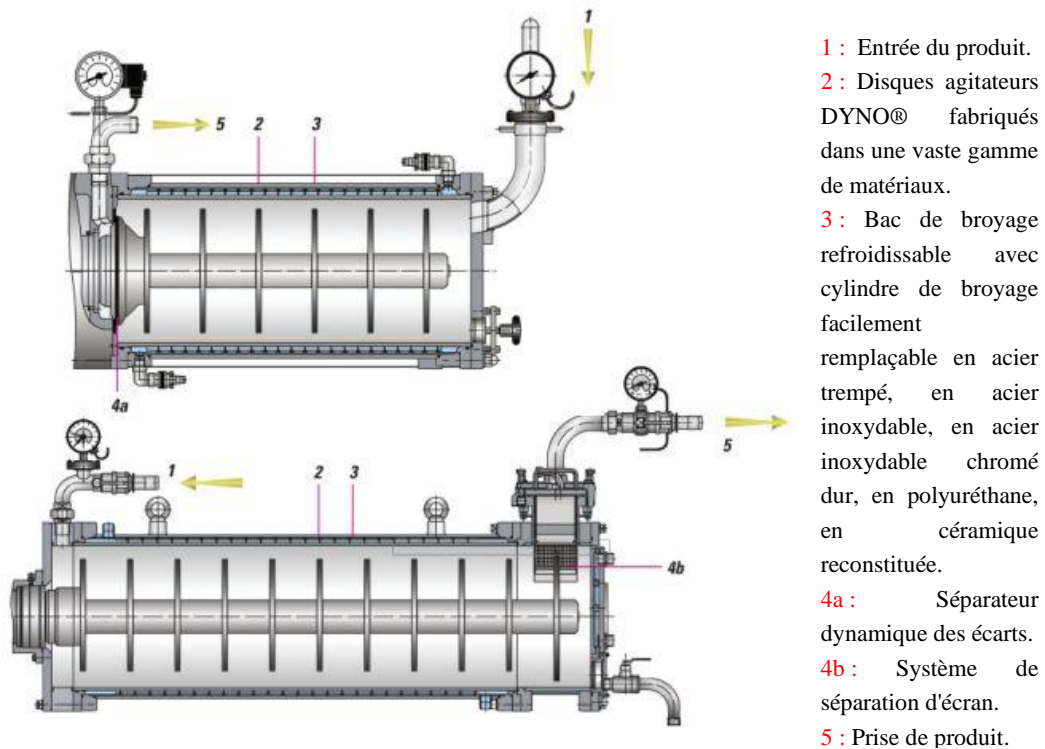


Figure 2.3 : Schéma du Dyno-Mill.

La barbotine est poussée par une pompe péristaltique dans une chambre contenant des billes de zircon ($ZrSiO_4$) de 0.8mm de diamètre. Ces billes sont mises en mouvement par un axe horizontal ce qui permet de broyer par choc ou cisaillement les grains de poudres.

Séchage – Désagglomération : Ici la méthode de séchage utilisée est l'atomisation « spray-drying ». Ce type de séchage est réalisé grâce à une tour de séchage BUCHI (figure 2.4).



Figure 2.4 : Tour de séchage par Spray Drying : mini spray dryer BUCHI®

Dans cet appareil, la solution ou la suspension à sécher est divisée dans un courant de gaz chaud qui apporte les calories nécessaires à l'évaporation d'humidité libérée par le produit en cours de séchage du solvant et absorbe.

Chamottage : Le Chamottage a pour but de transformer notre mélange de poudre en un matériau dont nous voulons maîtriser la nature cristalline. Pour se faire, le mélange subit un cycle thermique au cours duquel les poudres vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former ainsi la phase cristalline recherchée.

Désagglomération : Cette étape consiste à détruire les agglomérats qui auraient pu se former au cours du processus. Dans notre cas, un mortier a été utilisé.

Mise en forme : La plupart du temps cette étape consiste à préparer des pastilles grâce à une presse. Pour notre cas, nous réalisons des plaques avec un dépôt céramique.

Frittage : Cette opération a pour but de souder les grains entre eux avec création de joints de grains sans fusion totale. Ces « soudures » peuvent s'accompagner d'une densification et d'élimination de la porosité.

II.2.1 Les Titanates de Barium $BaTiO_3$

Le titanate de baryum, de formule $BaTiO_3$, est un oxyde de baryum et de titane. Il cristallise dans une structure pérovskite. Découvert à la fin des années 1940, il est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la ferroélectricité. Utilisé sous forme de céramique ou de couche mince, le titanate de baryum est très utilisé dans l'industrie pour ses propriétés diélectriques et piézoélectriques (notamment dans les thermistances PTC, les condensateurs céramiques... etc.). Le titanate de baryum existe à l'état naturel, sous la forme du minéral bariopérovskite.

II.2.1.1 Exemple de réalisation de 30g de $BaTiO_3$

✚ **Matières premières :** Les précurseurs sont des poudres d'oxydes : $BaCO_3$ et TiO_2 . Ces poudres seront pesées, selon les indications contenues dans l'enveloppe, de façon à obtenir 30g du produit final voulu de formulation $BaTiO_3$.

$$M(TiO_2) = 79.9 \text{ g.mol}^{-1}, \quad M(BaCO_3) = 197.35 \text{ g.mol}^{-1}, \quad M(BaTiO_3) = 233.23 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(TiO_2) = 10.2775\text{g}, \quad M(BaCO_3) = 25.3851\text{g}$$

Pour obtenir : $M(BaTiO_3)$ de 30g, Des balances électroniques de précision seront utilisées pour les peser.

✚ **Mélangeage des poudres :** Il s'agit de l'une des phases essentielles du cycle de fabrication de ces céramiques. Le mélangeage broyage est effectué par attrition. L'attrition est une méthode de broyage qui utilise de petites billes très dures et de petits diamètres de l'ordre du millimètre. Ces billes sont mises en rotation avec la poudre à broyer en milieu humide. La poudre est broyée par choc ou par cisaillement entre les billes. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies ce qui la rend plus efficace vis à vis des méthodes plus classiques utilisant de grosses billes et des jarres ou des pulvérisettes. L'attrition permet de produire des poudres submicroniques avec des temps de broyage considérablement réduits. Néanmoins il faut être attentif aux problèmes de pollution qui peuvent provenir des agents de broyage. Les mélanges seront effectués en voie aqueuse dans l'éthanol. (Le milieu dispersant est de l'éthanol 96%). Nous réaliserons une barbotine de charge en solide environ 40% en masse avec ce milieu dispersant et ajouterons 1 ml de dispersant Dolapix CA.

✚ **Broyage des poudres avec l'attritor de laboratoire :** L'attritor de laboratoire (Figure 2.5) est constitué d'un bol en téflon et d'un axe vertical, relié à un moteur et équipé de bras perpendiculaires. L'axe et les bras sont recouverts de téflon pour éviter les pollutions métalliques. Le bol est rempli de petites billes d'attrition en zircon, de diamètre 1 à 1,6 mm. La poudre est placée dans le bol, avec les billes et l'axe, le milieu dispersant est ajouté de façon

qu'il surnage légèrement au-dessus des billes. Le moteur assure à l'axe un mouvement de rotation de 100 à 200 tours/mn. La capacité du bol, les quantités de billes et de milieu dispersant sont adaptées en fonction des quantités de poudres à broyer et de la charge en solide de la barbotine désirée. Le niveau du liquide doit être tout juste affleurant au dessus du niveau des billes.

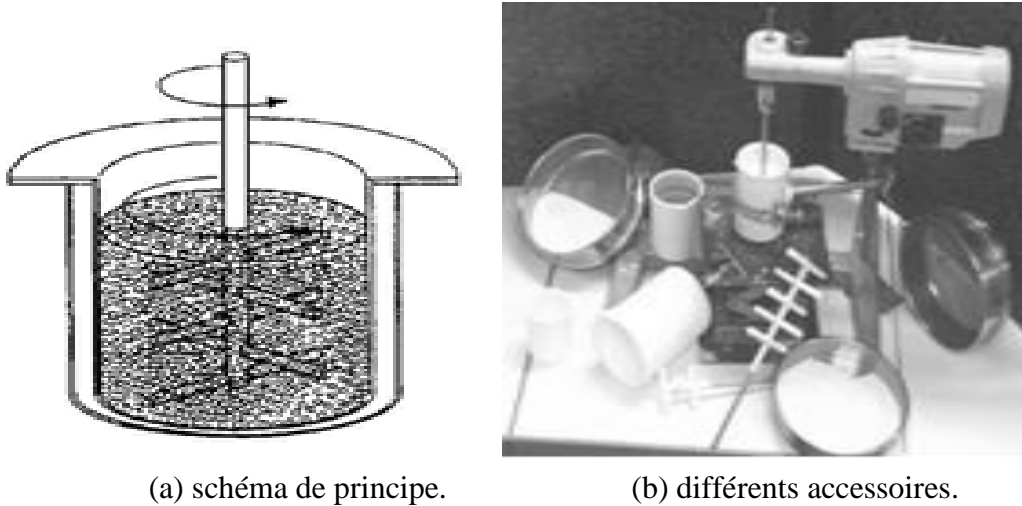
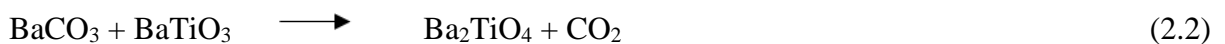
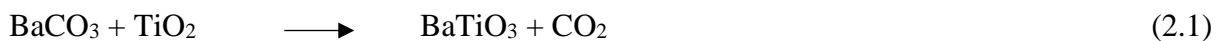


Figure 2. 5 : Attritor de laboratoire.

✚ **Séchage et désagglomération :** La barbotine récupérée après le broyage sera mise dans de larges plats en porcelaine, afin de limiter les ségrégations par sédimentation, puis elle sèche sous des épiradiateurs (lampes à infrarouge). Après séchage, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier en agate. Nous placerons le mélange de poudres dans une barquette en alumine pour le chamottage.

✚ **Chamottage :** Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité. Le chamottage consiste à faire subir au mélange de poudres un cycle thermique au cours duquel elles vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former la phase cristalline recherchée. Dans le cas de nos céramiques, les réactions de synthèse en phase solide sont :



Pour réaliser l'opération de chamottage, le mélange de poudres est simplement mis, sous atmosphère libre, dans des creusets ou des nacelles en alumine à l'intérieur du four statique Pyrox. Les caractéristiques finales de la poudre chamottée dépendent de la température et du temps.

Le cycle thermique utilisé sera : montée à 150°C/H, palier de 1200°C pendant 2H, descente à 150°C/H. La justification du choix de ce cycle thermique se fait en analysant les données ATG-DSC.

✚ **Mise en forme par pressage :** Préalablement au pressage, les poudres seront enrobées avec un liant organique. Le liant assure la cohésion de la pièce crue en maintenant « collés » les uns aux autres les grains mis en place par le pressage. Ce liant, l'optapix (un alcool polyvinylique en solution aqueuse), est ajouté manuellement à la poudre à raison de 1% en masse de liant sec par rapport à la masse de poudre sèche. La pâte obtenue est séchée en étuve à 50°C puis désagglomérée au mortier. La poudre est ensuite pressée sous forme de pastilles d'épaisseur environ 1mm. Le pressage est réalisé à l'aide d'une presse uniaxiale SODEMI et de moules en acier de diamètre 15 mm. Ces moules sont constitués d'une chambre, d'un piston et d'un contre piston. La pression généralement appliquée est de 2 T/cm². Les pastilles crues seront mises dans des petits creusets en alumine et recouvert de poudre afin de réaliser le frittage.

II.2.2 Les échantillons BaTiO₃ dopé de MgO

Les poudres commerciales de haute pureté BaTiO₃ (code 01-081-2200) ont été utilisées comme matières de départ. La taille des grains était de l'ordre de 70 nm. Il est obtenu auprès d'ALFA AESAR. En utilisant un procédé d'élaboration des céramiques classiques, nous avons préparés des échantillons à base de BaTiO₃ dopés avec diverses teneurs en MgO (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 50% en moles).

Ces échantillons sont étiquetés comme suit : BTM0, BTM5, BTM10, BTM15, BTM20, BTM30 et BTM50.

La mise en forme de la céramique est devisée en deux grandes étapes :

- ✓ La première étape consiste à donner une forme à la céramique.
- ✓ La seconde a pour but la consolidation et la densification de la céramique via des mécanismes de diffusion de la matière à haute température.

Le broyage et l'homogénéisation sont effectués dans des broyeurs planétaires pendant 2 heures dans des pots en polyéthylène avec des billes de zircone. De l'éthanol pur est utilisé en tant qu'agent mouillant.

La poudre a été séchée et tamisée à 200 µm pour produire des granulés sans liant. La poudre obtenue a été calcinée à 1150°C pendant deux heures à l'air avec un cycle thermique de vitesses d'échauffement et de refroidissement de 5°C/min.

La mise en forme par pressage nécessite que la poudre ait une certaine cohésion permettant l'obtention de disques compacts pressés à partir de 0,5 g de poudre. Cette opération nécessite l'ajout d'un liant organique à base d'un mélange d'alcools polyvinyliques (PVA), dilué dans un

milieu aqueux à 4 % en poids qui favorise la tenue mécanique à cru des échantillons pressés. Le liant enrobe les grains pour former une fine couche plastique qui entraîne la formation d'agglomérats dits 'mous' facilement déformables qui aident l'arrangement des particules lors de pressage. L'incorporation se fait dans un mortier en porcelaine à raison de deux gouttes pour un lot de 10g de poudre de façon à avoir une pâte. Cette dernière est séchée à 80°C dans une étuve pendant une heure puis récupérée est broyée dans un mortier et tamisée dans un tamis à 200µm.

La compression est assurée par deux protocoles complémentaires, le premier est basé sur une compression uniaxiale (sur une presse Sodemi RD20E équipée d'une matrice cylindrique) à une pression suffisante pour assurer la cohésion du compact, suivi d'une compression isostatique à froid à plus haute pression.

Une pression maximale de 20 MPa est atteinte avec le pressage uniaxial. Au-delà de cette pression, les échantillons sont fissurés.

La pression isostatique atteinte est de 200 MPa pendant 5min. Ce type de mise en forme permet généralement d'atteindre des densités relatives à cru (avant frittage) de l'ordre de 60 à 70% de la densité théorique du matériau.

Les pastilles ont été placées dans un creuset en alumine et frittées à 1250 ° C pendant deux heures à l'air à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min et argentées des deux côtés pour les mesures électriques.

Les échantillons frittés ont tous été polis à 1,0 mm d'épaisseur. Les échantillons finaux d'environ 8 mm de diamètre et 1,0 mm d'épaisseur ont été obtenus.

II.3 Caractérisation des échantillons

La permittivité est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. C'est une grandeur essentielle de l'électrodynamique des milieux continus. La permittivité relative ϵ_r est une constante diélectrique, normalisée par rapport à la permittivité du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12}$ F/m ; $\epsilon = \epsilon_0 * \epsilon_r$).

Au niveau microscopique, la permittivité est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu. C'est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation des axes cristallographiques du matériau), qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Elle est généralement très complexe, la partie imaginaire étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du champ électromagnétique par le matériau.

La mesure de la résistance d'isolement, est non destructive dans des conditions normales de test. Réalisée en appliquant une tension continue d'amplitude inférieure à celle de l'essai diélectrique, elle vise à fournir un résultat en kΩ, MΩ ou GΩ. Cette résistance exprime la qualité de l'isolation entre deux éléments conducteurs et fournit une bonne information sur les risques de

circulation de courants de fuite. Son caractère non destructif la rend particulièrement intéressante pour le suivi du vieillissement des isolants durant la période d'exploitation d'un matériel ou d'une installation électrique. Elle peut ainsi servir de base à une maintenance préventive. Cette mesure est effectuée au moyen d'un contrôleur d'isolement, également appelé Mégohmmètre.

II.3.1 Mesure des constantes diélectriques

Les céramiques frittées BaTiO₃ sous forme de disques sont assimilées à des condensateurs plans. La détermination de la capacité et des pertes diélectriques se fait à l'aide d'un pont RLC PM6306 (Fluke), fréquence d'oscillateur de 50 Hz à 1MHz sous faible niveau d'excitation (1 Volts), fréquence de 50 Hz pour différentes valeurs de la température (- 20°C : 140°C), la permittivité absolue est déduite de la formule :

$$\varepsilon = \frac{e.C}{S} \quad (2.4) \text{ où}$$

C est la capacité mesurée en F, e la distance inter électrode (m) et S la surface de l'électrode (m²).

II.3.2 Mesure des pertes en %

Cette mesure est réalisée à l'aide d'un Banc de mesure de propriétés diélectriques en températures, bancs multi-échantillons, température de -70°C à 180°C.

II.3.3 Mesure de la résistance d'isolement

Cette mesure est effectuée à l'aide d'un Mégohmmètre M1500 P SIM 1000 A (SEFLEC), dont l'échelle de tension est de 1V à 1500V et de mesure de la résistance est de 100 Ω à 10¹⁵ Ω.

II.3.4 Mesure des cycles d'hystérésis

La photo du banc d'essai est donnée sur la figure (2.6). Ce banc d'essai est basé sur la théorie de Tower Sawyer réalisé au laboratoire LUSAC (France). La polarisation est extraite par intégration mathématique du courant, lorsque l'échantillon est soumis à une tension sinusoïdale.

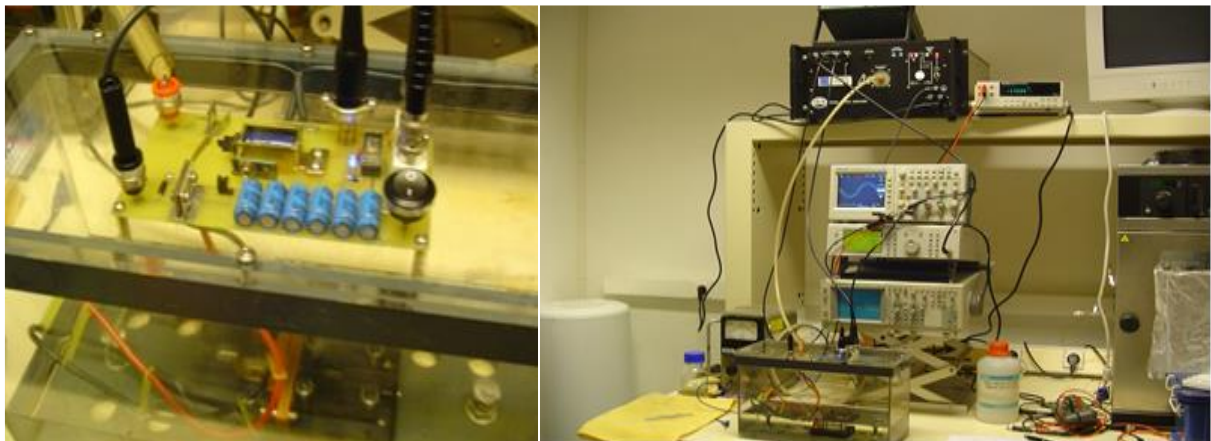


Figure 2.6 : Photos du banc d'essai.

II.3.5 Diffraction des rayons X

Dans le but d'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un diffractomètre automatique, du type Phillips PW-1710, couplé à un tube à rayons X à anode en cuivre (figure 2.7).



Figure 2.7 : Diffractomètre automatique du type Phillips PW-1710 [61].

II.3.6 Microscopie électronique à balayage

La microstructure des échantillons a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Hitachi-S2150 de type SEM) équipée d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse élémentaire donné sur la figure (2.8).



Figure 2.8: Microscopie électronique à balayage (Hitachi-S2150 de type SEM) [61].

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

II.4 Résultats et interprétations

II.4.1 Matières premières utilisées

Les cristaux de titanate de baryum (BaTiO_3) sont considérés comme l'un des systèmes les plus prometteurs pour de nombreuses applications précieuses telles que les dispositifs électro-optiques, les dispositifs de mémoire, les capteurs de température, les circuits de temporisation, les limiteurs de courant destinés la protection contre les surtensions, les stabilisateurs de courant et les condensateurs [62]. Le BaTiO_3 est également utilisé comme dopant dans d'autres applications d'électrotechnique telles que les varistances [63] et dans les composites polymères comme gaines d'isolation de câbles [64].

Les matériaux à base de BaTiO_3 à coefficient de résistivité thermique positif (PTCR) sont connus depuis le milieu des années 1950 et développés dans les années 1960 [65].

De nombreuses études ont montré que les propriétés diélectriques et ferroélectriques du BaTiO_3 peuvent être efficacement contrôlées par addition de dopant. Le BaTiO_3 est utilisé dans les appareils électriques conçus pour fonctionner à des températures inférieures à la température de Curie ($T_c = 120^\circ\text{C}$). Les dispositifs fonctionnant à une température autre que 120°C sont mélangés à d'autres matériaux tels que Mg, PbTiO_3 (PT), oxyde de Zr, oxyde de BY et autres oxydes, afin de déplacer T_c à une température supérieure ou inférieure à 120°C . [66-72].

Le BaTiO_3 pur comparé à celui dopé et fritté dans l'air présente une très haute permittivité électrique [73] et une résistivité élevée anormale car on sait qu'il possède une résistivité au coefficient de température positif (PTCR) au-dessus du coefficient de la température de Curie [74].

Heywang a considéré ce phénomène comme une conséquence de la double barrière de Schottky, formée aux limites des grains et de la forte dépendance à la température [75]. Le phénomène de PTCR, du BaTiO_3 dopé, a été expliqué par le modèle de Heywang-Jonker [74]. Sinon, Daniels et al dans [76] ont développé un modèle afin de trouver des réponses aux questions laissées sans réponse par le modèle de Heywang.

L'étude de l'équilibre thermodynamique lors du frittage et des processus cinétiques a permis de conclure que l'effet PTCR est dû à la distribution des défauts dans les échantillons. Il

est surtout originaire des joints de grains. Ces derniers ont fait l'objet de recherches approfondies, expérimentales, de nombreux auteurs où les effets des conditions de frittage [72, 74, 77, 78], du défaut de structure, [79, 80] de la porosité, des électrodes de contact [70] et de l'effet du dopant [69-71] sur les caractéristiques du PTCR ont été étudiées. Les auteurs de la référence [81] ont montré que l'addition d'ions de terres rares peut modifier les propriétés diélectriques de BaTiO₃. L'addition de Sm et Mn en même temps dans BaTiO₃ a amélioré les propriétés diélectriques de céramiques BaTiO₃, c'est-à-dire obtenir une permittivité diélectrique élevée et une faible perte diélectrique en même temps [81].

Le BaTiO₃ plutôt comme additif dans un autre système, tel que la varistance à base le ZnO, a réduit la croissance des grains de ZnO en fonction du contenu en BaTiO₃. Il a été constaté qu'un excès de 9,6 % BaTiO₃ en poids mène à la ségrégation de phase de BaTiO₃ à la surface de l'échantillon [63].

Cependant, les travaux recensés dans la littérature indiquent que peu de BaTiO₃ dopé au MgO a été étudié. Le MgO est très souvent ajouté en petites quantités, moins de 3 mol%. Ces rapports MgO sont généralement utilisés dans les céramiques multi-composant à base de BaTiO₃, en tant que condensateurs à haute température. Ils sont activement étudiés pour améliorer leur stabilité à la température.

Le MgO comme additif dans le BaTiO₃ joue un rôle décisif dans la réalisation de la stabilité de la température [82-85]. L'effet du dopant sur la conductivité électrique globale dépend fortement de son site de substitution dans la structure de pérovskite BaTiO₃.

Le remplacement de site dans le réseau cristallin dépend principalement du rayon ionique du dopant [69, 71, 74] :

- I. Pour les petits ions, avec des rayons ioniques $\leq 0,09$ nm, les dopants occupent préférentiellement le site Ti.
- II. Pour les ions intermédiaires, avec un rayon ionique $0,09 \text{ nm} < r < 0,099$ nm, les dopants peuvent remplacer le site Ti ou le site Ba en fonction de la concentration en dopant, des conditions de frittage et du rapport molaire Ba / Ti.
- III. Pour les ions plus gros, avec des rayons ioniques $r > 0,099$ nm, les dopants occupent préférentiellement le site Ba. Dans de nombreux travaux [83-84], la solution solide entre MgO (teneur < 1.5 % en poids) et BaTiO₃ présente un spectre DRX, caractéristique uniquement d'une structure à phase unique (BTO). Cela implique que les ions Mg²⁺ sont entrés dans la cellule de la structure pérovskite de la solution solide. Sinon, la phase MgO, en plus de la phase BTO, est détectée pour des teneurs en Mg supérieures à 1,5 % en poids [83].

Cependant, l'ajout de MgO en quantités élevées peut modifier la dépendance de la permittivité électrique en fonction de la température et peut inhiber la croissance des grains de céramique de titanate de baryum.

Du Yan-Ling et al [85] ont utilisé les calculs de principe pour étudier les propriétés électriques des interfaces polaires MgO / BaTiO₃ (110). Ces calculs peuvent également expliquer la réaction en solution solide entre MgO et BaTiO₃ et la mise en place des ions dans le composite.

Cependant, les céramiques composites électro-conductrices sont composées de phases indépendantes, de conglomerats et d'une phase continue reliant mutuellement la phase indépendante des conglomerats. Ils sont composés de (A : 50 – 98 %) en poids d'une phase indépendante de conglomerats et de (B : 2 – 50 %) en poids d'une phase continue [86]. Ces céramiques peuvent présenter des caractéristiques stables. Ils peuvent être excellents en termes de résistance aux chocs thermiques, de résistance mécanique et de propriétés de résistance chimique.

En ce qui concerne le composite BaTiO₃ dopé au MgO, peu d'études ont été réalisées. Celles de James A. Zaykoski et al. [87] font partie des rares travaux rencontrés dans la littérature. Notre étude vise à modifier les caractéristiques des matériaux à base de BT, telles que la température de Curie, la permittivité électrique et à élargir le pic maximal.

L'effet de frittage, l'évolution de la microstructure et le degré d'incorporation de Mg dans des réseaux (BaTiO₃) seront discutés en fonction de la teneur en MgO. La permittivité électrique, $\tan\delta$ et la résistance ont été suivis dans la plage de température de 20°C à 400°C.

II.4.2 Micrographies des pastilles

La poudre commerciale (BaTiO₃) a été choisie dans cette étude. Elle est composée d'une très petite agglomération, alors que les grains sont très fins de l'ordre de 70 nm.

II.4.2.1 Image MEB

La figure (2.9) montre l'image MEB de la poudre commerciale de BaTiO₃. Nous pouvons voir ses grains de taille inférieure à un micromètre. Afin d'analyser l'effet de la teneur en MgO sur la microstructure et la taille des grains, les échantillons ont été caractérisés par MEB et XRD.

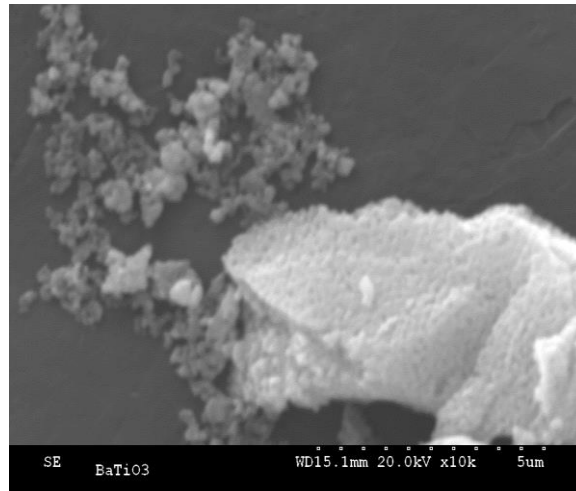


Figure 2.9 : Micrographies, par microscopie électronique à balayage de la poudre commerciale BaTiO₃.

La figure (2.10) montre les images MEB et les spectres EDX des échantillons BTM0, BTM5 et BTM10 frittés à 1250°C. Nous pouvons voir sur l'image MEB (Figure 2.10. a.) que les tailles de grain de BaTiO₃ sont plus grandes en comparaison avec celles du même échantillon avant frittage (voir figure 2.9). Ils sont plus grands qu'un micromètre ; les autres grains ont même une taille supérieure à 10 µm. La microstructure bimodale de grains matriciels fins et gros peut être attribuée à l'effet de la température, comme dans le cas de ZnO, et à la présence d'oxyde de titane [88,89]. On s'attendait donc à différentes tailles de grains. Le spectre EDX caractéristique de BTM0 (Figure 2.10, a) indique qu'il y a 60,30 % en atome d'oxygène, 20,77% en atome de Ti et 18,84% en atome de Ba. La taille des grains de BTM0 (pur) augmente donc sous l'effet de la température.

L'image MEB de la figure (2.10, b) montre la morphologie de l'échantillon BTM5. Nous pouvons voir que les grains sont plus petits. La morphologie de la surface a révélé une zone claire des grains repérés par une étoile dans l'image MEB (Figure 2.10, b).

La Figure (2.10, b) est plus lumineuse que celle de la Figure (2.10, a). Nous pouvons voir quelques domaines brillants, caractéristiques du MgO. L'incorporation de particules de MgO dans la matrice est confirmée par le spectre EDS (Figure 2,11, b).

Dans l'image MEB, la figure (2.10.c), de l'échantillon BTM10, les domaines brillants sont plus grands, la taille des grains est plus petite et la luminosité est plus forte que celle de la figure (2.10.b), car la teneur en MgO est supérieure à celle des échantillons BTM0 et BTM5. On voit bien l'effet du MgO sur la microstructure de l'échantillon. Plus la teneur en MgO est importante, plus la taille de grain de l'échantillon est petite.

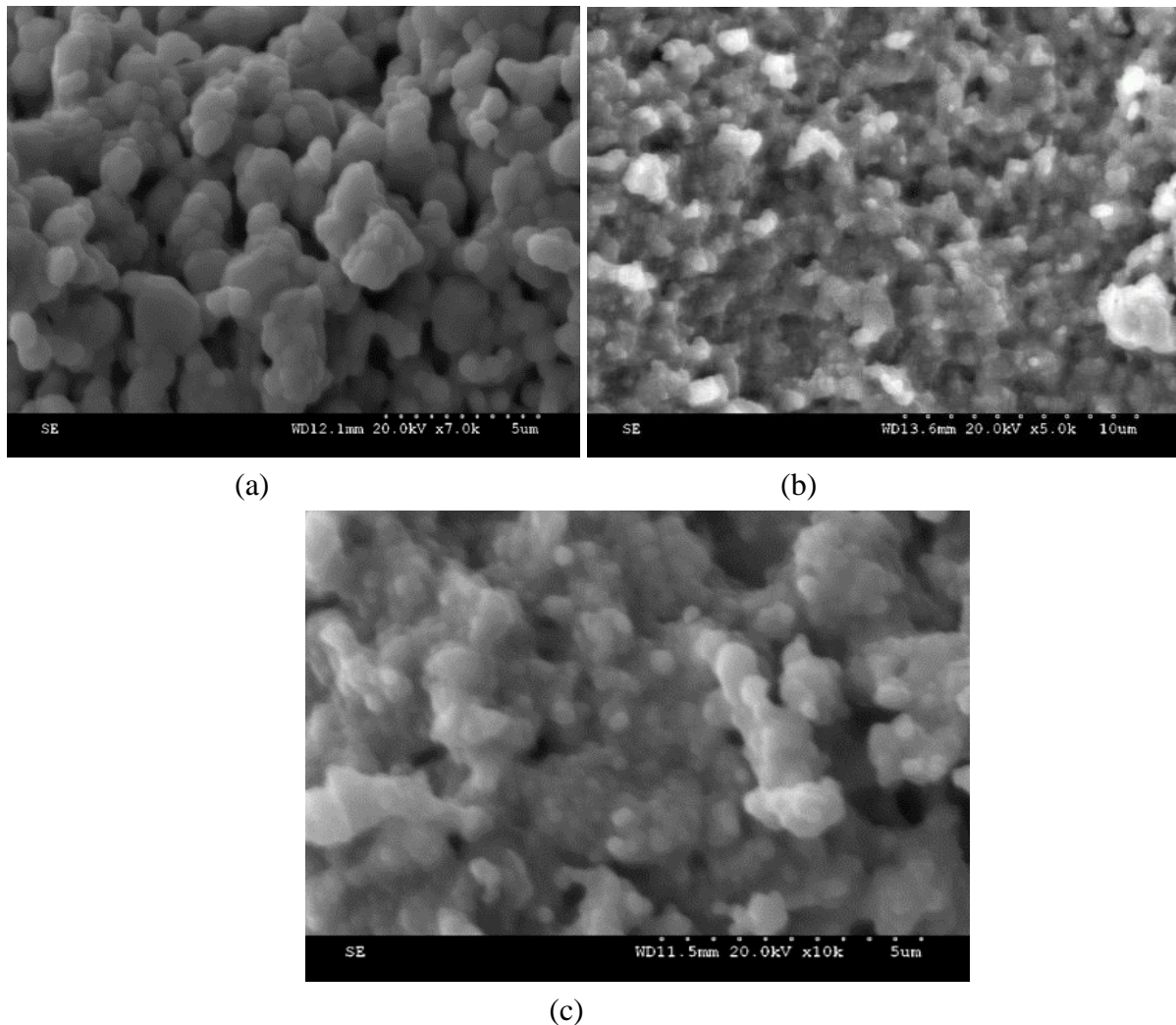


Figure 2.10 : Cliché MEB des échantillons BTM:

(a) BTM0 fritté à 1250 °C, (b) BTM5 fritté à 1250 ° C, c) BTM10 fritté à 1250 °C

Ces échantillons frittés à 1250°C montrent bien que les tailles de grains sont plus petites, alors que le BaTiO₃ non dopé présente des tailles de grains plus grandes (supérieures à 1 μm); la taille de grain la plus grande a été estimée à environ 10 μm. Le dopage au MgO a entraîné une diminution conséquente de la taille des grains. Pour l'échantillon BTM10, la taille de grain était de l'ordre de 300 nm. Le résultat est en accord avec celui réalisé dans la référence [83]. L'incorporation de particules de MgO dans le BaTiO₃ a donc entraîné l'inhibition de la croissance des grains du composite. Notant que même dans d'autres systèmes tels que (Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO₃-MgO-SiO₂, MgO a été détecté dans la région des joints de grains où MgO joue le rôle d'inhibiteur de la croissance des grains [69,90]. Il est donc confirmé que, dans le système MgO-BaTiO₃, la croissance du grain a été inhibée par des phases secondaires qui peuvent être un excès de MgO, existant dans le joint du grain.

II.4.2.2 Cartographies EDS

Les différentes cartographies EDS sont représentées sur la figure (2.11) suivante :

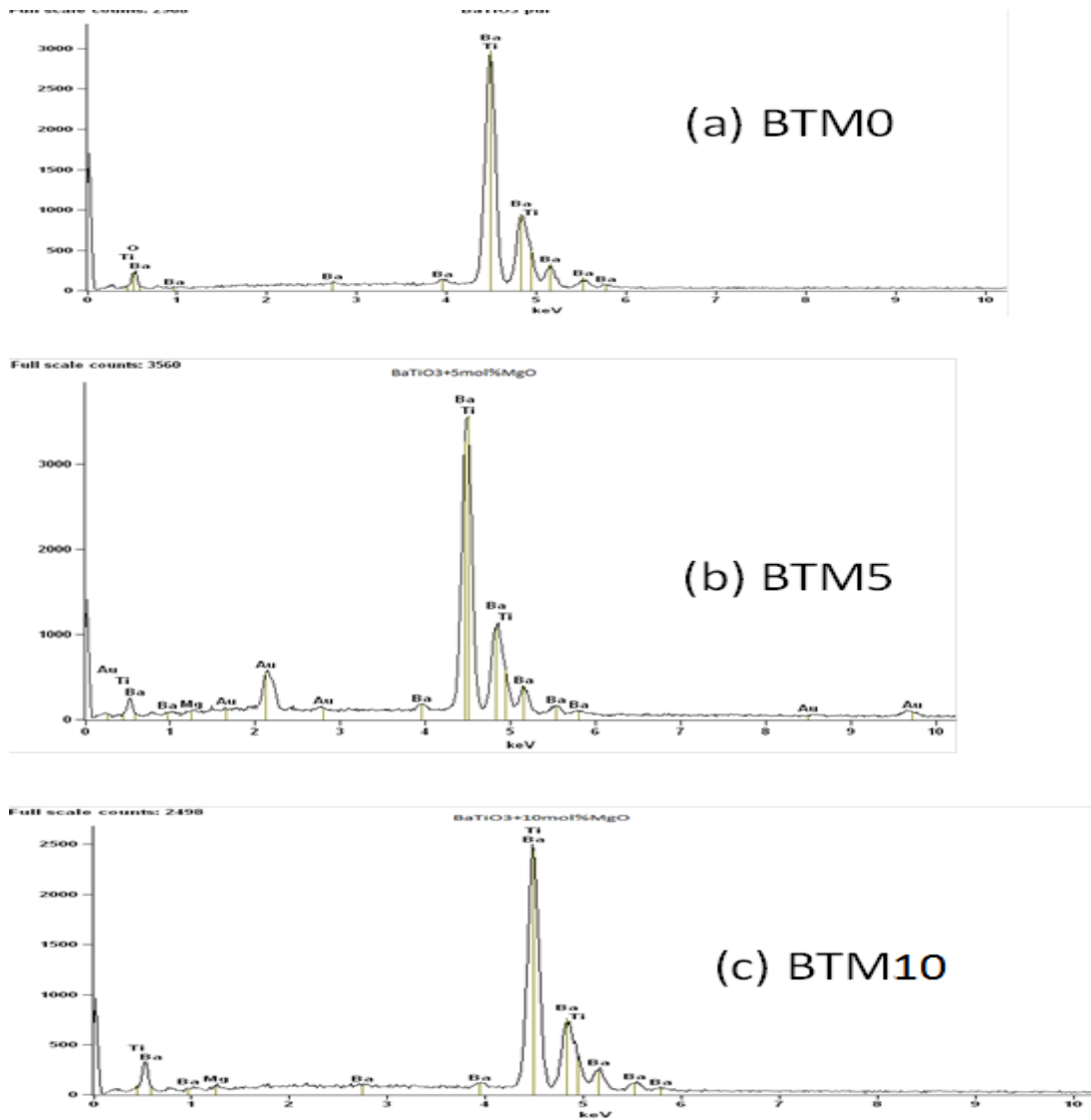


Figure 2.11 : EDS des échantillons MgO dopés au BaTiO₃ comparé avec BaTiO₃ pure.

II.4.2.3 Cartographies EDX

La cartographie EDX de la distribution élémentaire de Ba, Ti, Mg et O a montré que MgO est fortement dispersé dans la matrice BaTiO₃. Nous pouvons bien voir que la densité de Mg dans l'échantillon BTM5 (Figure 2.12) est inférieure à celle de l'échantillon BTM10 (Figure 2.13).

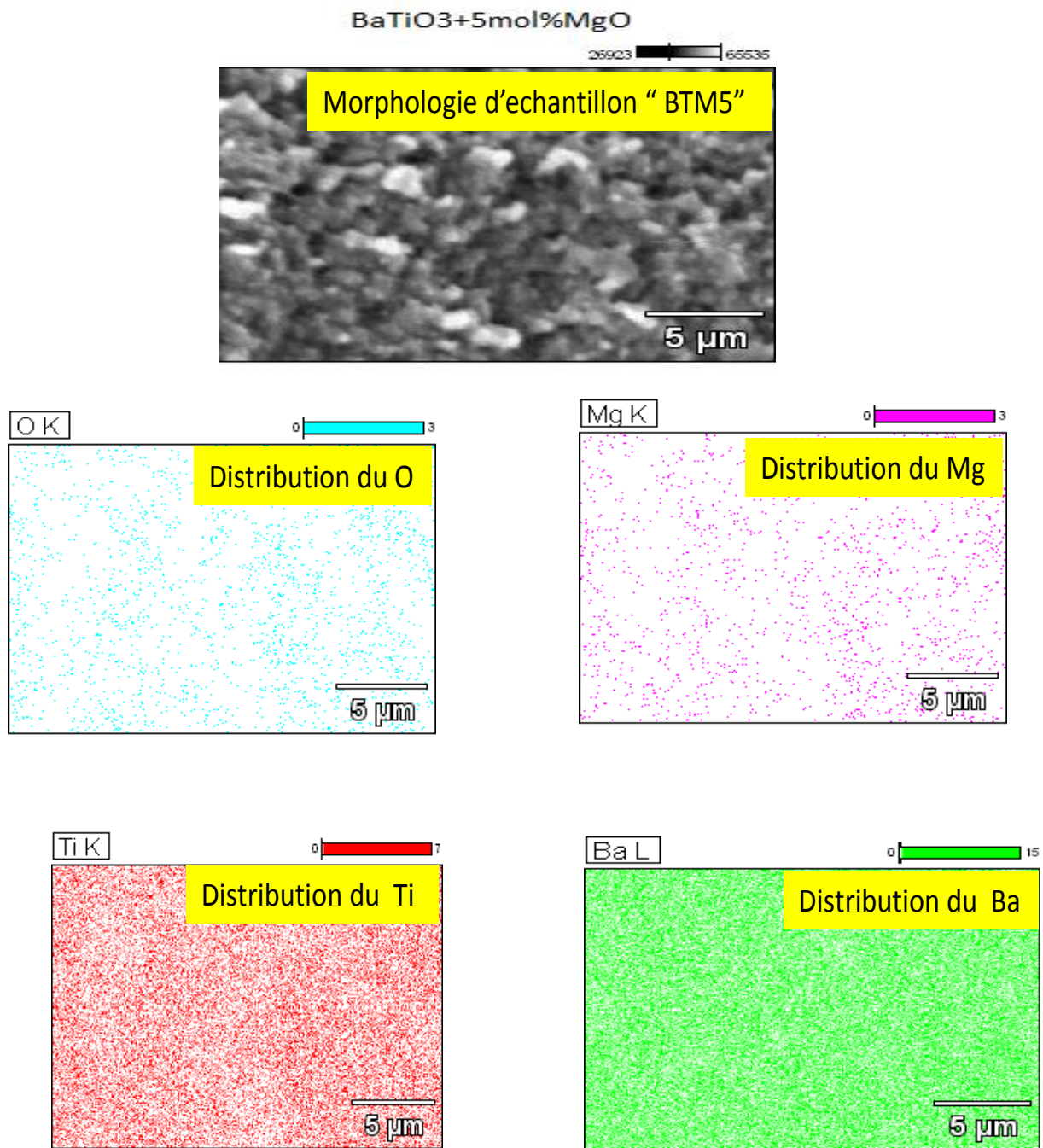


Figure 2.12: EDX correspondants à l'échantillon BTM5.

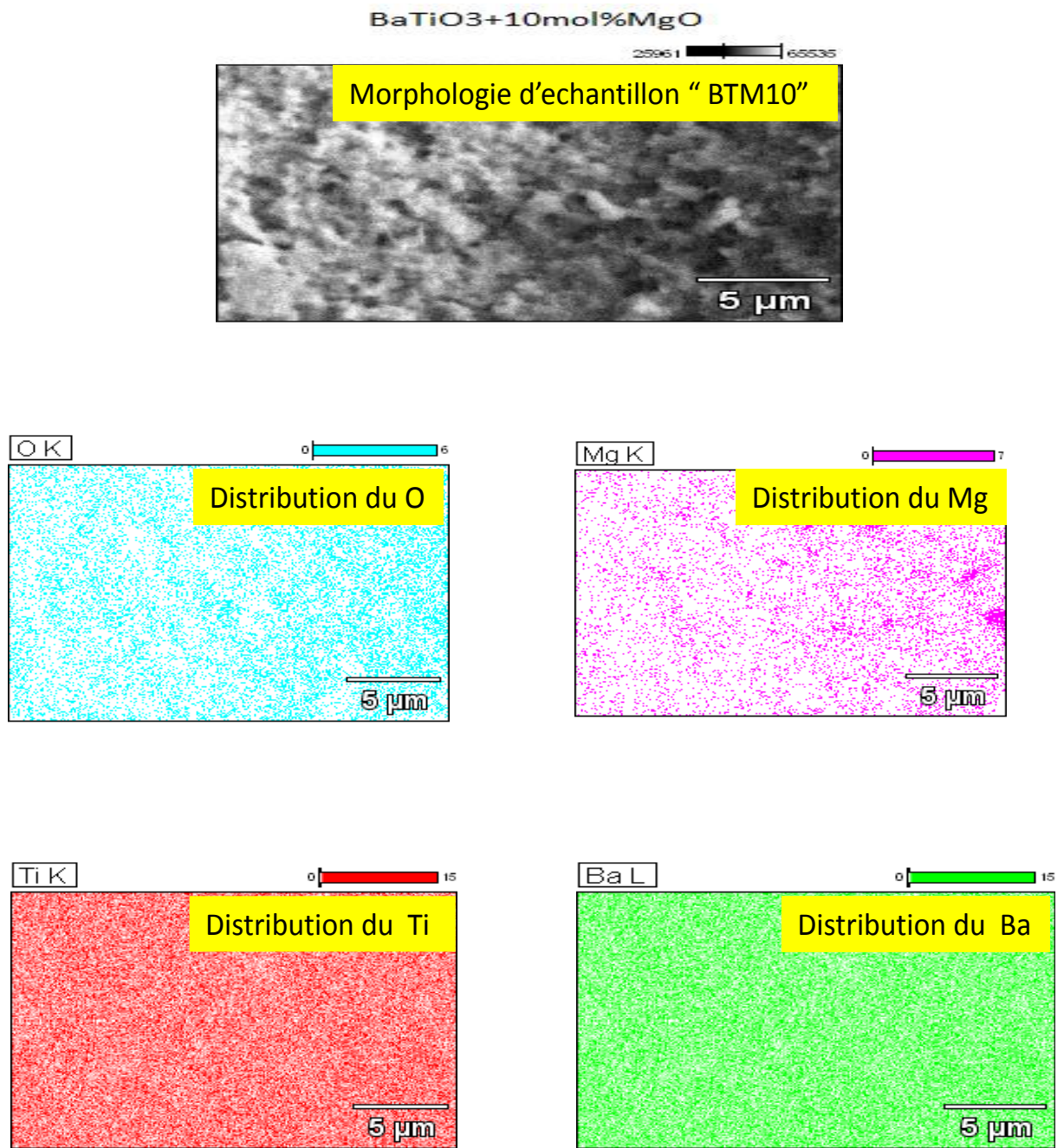


Figure 2.13: EDX correspondants à l'échantillon BTM10.

La distribution des éléments chimiques est homogène à l'exception du Mg dans l'échantillon BTM10 probablement près des joints de grains où les solutions solides peuvent être localisées. La non homogénéité est caractérisée par une forte concentration dans ces régions. Ce sont les régions sombres de l'image MEB représentant la morphologie de l'échantillon. L'image MEB et la cartographie de la distribution des éléments montrent que BaTiO₃ semble être recouvert de particules de MgO.

II.4.2.4 Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de ces poudres a été réalisé pendant 45 minutes à un angle de 2θ , dans la plage de 20 à 80°C . Les spectres XRD des échantillons, BTM0, BTM5 et BTM10 frittés à 1250°C , sont représentés sur la figure (2.14). Le spectre BaTiO_3 pur a été utilisé comme référence.

II.4.2.4.a Echantillon BTM0

Un spectre XRD représentatif de l'échantillon BTM0 est présenté à la figure (2.14.a). L'étude XRD confirme la formation du système cubique. Tous les pics de diffraction coïncident avec celui du code de référence (01-074-1964) où le paramètre de réseau était égal à $4,0060 \text{ \AA}$. Le diagramme de diffraction obtenu est caractéristique d'une phase perovskite unique.

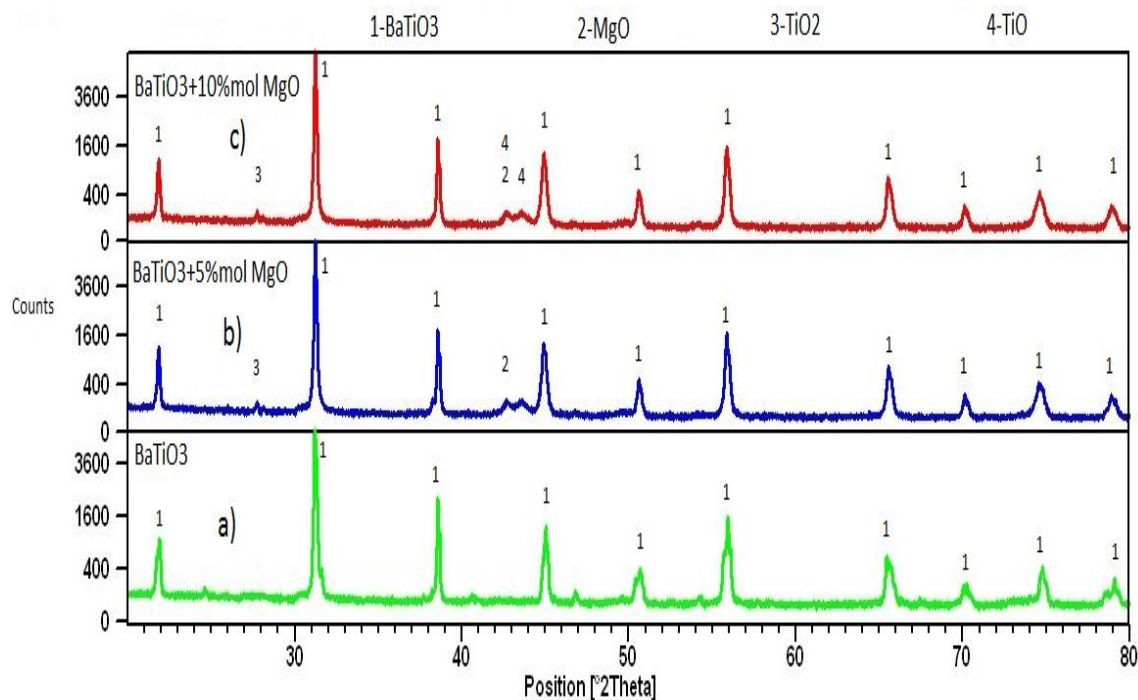


Figure 2.14: Diffractogramme des rayons X (DRX) pour BTM0, BTM5 et BTM10 frittés à 1250°C

II.4.2.4.b Echantillon BTM5

Le spectre XRD de l'échantillon BTM5 (5% en moles MgO dopé au BaTiO_3 , figure 2.14.b) révèle que la microstructure est constituée de trois phases: les grains de BaTiO_3 (phase primaire) caractérisés par un pic apparaissant à un angle de $2\theta = 31,559^\circ$ et correspondant au plan de réflexion (110). Les autres phases MgO et TiO_2 sont caractérisées par des pics apparaissant respectivement aux angles $2\theta = 42,917^\circ$ et $2\theta = 28,527^\circ$ et correspondent respectivement aux plans de réflexion (200) et (421). Le pic correspondant au plan de réflexion est plus petit (421).

Les paramètres de ces phases sont donnés dans le tableau (2.1). L'augmentation de la constante de réseau de MgO dopée au BaTiO₃ confirme que les ions Mg²⁺ occupent des sites Ti et augmente la taille de la cellule, ce qui est compatible avec le comportement dopé par l'accepteur du MgO dopé au BaTiO₃.

| <i>Phase</i> | <i>Code référence</i> | <i>Système cristallin</i> | <i>a (Å):</i> | <i>b (Å):</i> | <i>c (Å):</i> | <i>Densité [g/cm³]</i> |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------------|
| BaTiO₃ | 01-075-0461 | Cubique | 4.0119 | 4.0119 | 4.0119 | 6.00 |
| MgO | 01-078-0430 | Cubique | 4.2112 | 4.2112 | 4.2112 | 3.56 |
| TiO₂ | 01-088-1175 | Tétragonal | 4.5172 | 4.5172 | 2.9400 | 4.42 |

Tableau 2.1: Paramètres des phases caractéristiques de l'échantillon BTM5.

Trois phases sont détectées dans l'échantillon BTM5. Les résultats suggèrent que la limite de solubilité de MgO dans BaTiO₃ a été dépassée alors que W. Cai et al. [63] évalue celui-ci, entre 1 et 1,5 % en poids. Ces auteurs n'ont trouvé qu'une seconde phase (MgO) à partir de 2% en atomes de MgO. Sinon, dans les travaux de la référence [64] où la teneur en MgO n'était que de 1,0 % en poids, la phase secondaire (MgO) n'a pas été détectée. Cependant, nos échantillons contiennent plus de 5 mol % de MgO.

Cependant, la solution solide entre MgO et BTO est apparue par dissolution d'une faible quantité de MgO (<1,5 % MgO en poids) en BaTiO₃ et Mg²⁺ remplace Ti⁴⁺, car le rayon ionique de Mg²⁺ est supérieur à celui de Ti⁴⁺. Le résultat trouvé est en accord avec la littérature [69, 77, 83, 84]. Sinon, comme nos échantillons contiennent plus de 1,5 % en atome de MgO, d'autres phases, MgO et TiO₂, ont été détectées.

La phase MgO est l'excès non dissous qui se situe dans les joints des grains. Sinon, dans les céramiques à plusieurs composants à base de BaTiO₃, la phase riche en Ti se forme par réaction du TiO₂ en excès avec du BaTiO₃, mais l'ajout de MgO supprime la phase riche en Ti comme indiqué dans [82]. Dans notre échantillon à deux composants (BTM5), 5 mol %, car l'apport de MgO semble être insuffisant pour supprimer la phase riche en Ti.

II.4.2.4.c Echantillon BTM10

Le spectre de diffraction XRD de l'échantillon BTM10 (Figure 2.14.c) révèle que la microstructure est plutôt composée de quatre phases :

- i) Une phase primaire (grains de BaTiO₃) est caractérisée par un pic apparaissant sous un angle de $2\theta = 31.559^\circ$ et correspond au plan de réflexion (110) ;
- ii) La phase MgO est caractérisée par un pic apparaissant sous un angle de $2\theta = 42,906^\circ$ et correspond à (200) comme plan de réflexion ;
- iii) La phase de TiO₂ est caractérisée par un pic apparaissant sous un angle de $2\theta = 27,911^\circ$ et correspondant au plan de réflexion (110) ;
- iv) La phase TiO caractérisée par un pic apparaissant sous un angle de $2\theta = 43,671^\circ$ et correspond au plan de réflexion (240). La détection de la phase TiO indique que 10 % en poids, en tant que taux de MgO, commencent à réduire une partie de la phase TiO₂ en phase TiO.

Les paramètres de ces phases sont donnés dans le tableau (2.1). Nous pouvons voir que la densité de MgO a augmenté dans le composite par rapport à la densité de l'échantillon BTM5 (voir le tableau 2.2), puisque celles de BaTiO₃ et de TiO₂ ont conservé les mêmes valeurs. Le résultat, en accord avec celui de la référence [91], a indiqué que la quantité de pores intergranulaires diminue avec l'augmentation de MgO. En conséquence, la dureté du composite BaTiO₃-MgO augmentait avec la teneur croissante en MgO.

La température de frittage et la quantité d'oxygène sont les principaux réactifs de cette étude. Les modèles de diffusion et de ségrégation, basés sur les enthalpies de sublimation (énergie de liaison) et la théorie de rupture de liaison, sont détaillés dans la littérature [92-94].

Un coefficient d'interaction préférentiel (β) entre les différents atomes a été utilisé pour expliquer l'évolution de la ségrégation. Concernant BaTiO₃ :

$\beta = \Delta G_{\text{TiO}_2}^0 - G_{\text{BaO}}^0, G_{\text{TiO}_2, \text{BaO}}^0$ sont les enthalpies du mélange du composé intermétallique.

- a) Si $\beta > 0$ (supérieur à 0), il y a interaction entre Ba et oxygène. L'énergie de ségrégation de Ba augmente avec la concentration superficielle d'O.
- b) Si $\beta < 0$ (inférieur à 0), l'interaction entre Ba et l'oxygène est de type répulsif ; l'élément qui aura la plus forte tendance à la ségrégation poussera l'autre élément vers la masse.

Les résultats obtenus concernant l'échantillon BTM10 peuvent être expliqués comme suit :

Compte tenu des enthalpies de mélange des composants BaO (-609,4 kJ / mol), MgO (-603,6 kJ / mol), TiO₂ (-940 kJ / mol), Mg²⁺ (-4,66,85 kJ / mol), Ti (468 kJ / mol), le composant ayant la

chaleur la plus faible, de sublimation, se sépare aux joints de grains (ou à la surface) et l'élément qui a la plus forte tendance à la ségrégation, pousse l'autre élément vers le volume. La méthode de calcul de l'énergie de ségrégation est développée dans [31 - 33].

L'enthalpie de TiO_2 est la plus petite ($\beta = -331$ inférieure à 0). Celui-ci se sépare aux joints des grains et pousse le MgO en volume ; Par conséquent, Mg^{2+} remplace Ti^{4+} , puisque les ions Ti^{4+} et Mg^{2+} ont respectivement un rayon de 0,605 et 0,720 Å. Les ions Mg^{2+} sont plus susceptibles de remplacer les ions Ti^{4+} au lieu de se substituer aux sites Ba^{2+} (1,61 Å) comme indiqué dans [77].

De même, comme enthalpies de mélange des composants BaO (-609,4 kJ / mol.) et MgO (-603,6 kJ / mol) sont très proches, la dissolution de MgO dans BaTiO_3 était plus facile. Ainsi, lorsque la teneur en MgO est supérieure à 1,5% (comme indiqué dans la référence [83]), l'excès de MgO est localisé dans les joints des grains ou adsorbé à la surface, comme indiqué aux références [77, 85].

En ce qui concerne la quatrième phase (TiO), il est connu qu'au-delà de la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane, différents oxydes peuvent être formés, tels que Ti_6O , Ti_3O et TiO . Cependant, la stabilité de l'oxyde de TiO a été obtenue pour une teneur en oxygène comprise entre 34,5% et 55,6% en atomes [96]. Le rapport d'oxygène mesuré (60,25 % en poids) est au-delà de cette limite. Celui-ci confirme la stabilité de la phase TiO . Sinon, la force motrice pour la formation du TiO_x provient des énergies de formation respectives ($\text{TiO}_2 = -940$ kJ / mol et $\text{TiO} = -517,9$ kJ / mol).

La ségrégation et la formation d'oxyde de Ti dépendent de la température, de la pression en oxygène et du temps d'exposition. Cependant, la phase TiO n'a été détectée que dans l'échantillon BTM10 contenant 60,25 % en poids en oxygène. Sinon, l'énergie de formation de TiO est supérieure à celle de TiO_2 ; par conséquent, il est prévu de détecter, en particulier le dioxyde de titane, mais le résultat semble indiquer une réduction de TiO_2 en TiO si l'on considère que le titane se sépare, sous forme de TiO_2 . L'énergie de la formation de TiO (-517,9 kJ / mol) étant supérieure à celle de BaO (-609,4 kJ / mol), β sera supérieure à 0, car égale à (91,5 kJ / mol). Ainsi, le TiO ne peut pas ségréger des grains vers les joints de grains. Il se forme ainsi dans les joints de grains après réduction du TiO_2 en TiO .

D'autre part, la réaction chimique peut être expliquée en utilisant le diagramme d'Ellingham qui montre la stabilité de l'oxyde en fonction de la température. Un métal donné peut réduire les oxydes de tous les métaux dont la ligne est supérieure à la limite sur le diagramme. Pour le magnésium, la ligne $2\text{Mg} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{MgO}$ se situe en dessous de la ligne

$Ti + O_2 \leftrightarrow TiO_2$. Ainsi, le magnésium peut réduire l'oxyde de titane en titane. Pour une teneur plus élevée en MgO (supérieure à 5 mol %), une partie de TiO_2 est dissoute dans la matrice, une autre quantité est réduite en TiO, si la pression partielle d'oxygène dans la matrice est inférieure à la valeur de la pression d'équilibre avec l'oxyde métallique à une température donnée. Le reste de TiO_2 est situé dans les joints des grains.

Le résultat est en accord avec celui rapporté dans la littérature [82-84], puisque du MgO a été détecté dans les joints de grain du système.

Une autre explication de la réduction de TiO_2 en TiO peut être la suivante : Les atomes de Ti, ou une partie de ces atomes, peuvent se séparer dans les joints des grains sous forme métallique, à la place de la forme d'oxyde, et des atomes de Mg (sous forme métallique) diffusent dans la matrice. Des oxydations de Ti et de Mg se produisent respectivement dans les joints des grains et dans la matrice. Les oxydes formés dépendront de la quantité d'oxygène dans la matrice. Si la quantité d'oxygène située dans les joints des grains sera faible, l'oxyde de TiO peut être formé, en plus de l'oxyde de TiO_2 .

| <i>Phase</i> | <i>code référence</i> | <i>Système cristallin</i> | <i>a (Å):</i> | <i>b (Å):</i> | <i>c (Å):</i> | <i>Densité[g/cm³]</i> |
|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------------|
| <i>BaTiO₃</i> | 01-075-0461 | Cubique | 4.0119 | 4.0119 | 4.0119 | 6.00 |
| <i>MgO</i> | 01-078-0430 | Cubique | 4.2123 | 4.2123 | 4.2123 | 4.21 |
| <i>TiO₂</i> | 01-088-1175 | Tétragonal | 4.5170 | 4.5170 | 2.9400 | 4.42 |
| <i>TiO</i> | 01-072-0020 | Monoclinique | 5.8550 | 9.3400 | 4.1420 | 4.91 |

Tableau 2.2 : Paramètres des phases caractéristiques de l'échantillon BTM10

Enfin, à partir des résultats de la microstructure, les données de densité et l'analyse XRD rapportées dans [83], suggèrent qu'une quantité de MgO ne s'est pas dissoute dans le $BaTiO_3$ et reste présente sous forme d'inclusion de phase dans la matrice de $BaTiO_3$ et se situe dans les joints des grains de $BaTiO_3$. Sinon, certains ions Mg^{2+} se sont dissous dans le réseau pour remplacer les ions Ti^{4+} sur le site B de $BaTiO_3$, tout en maintenant la structure pérovskite de la solution solide avec des phases supplémentaires, telles que TiO_2 et TiO, lorsque la teneur en MgO est supérieure à 5 mol %. Les résultats confirment que ceux réalisés dans la référence [82].

Concernant la microstructure de ce système, une croissance anormale des grains a été constatée dans BaTiO₃ pur avec une taille de grain moyenne de 10 µm. Après l'ajout de particules de MgO dans le système, la taille des grains a été réduite à moins de 1 µm pour l'échantillon BTM5 et a diminué de façon continue avec l'augmentation de la teneur en MgO, cas de l'échantillon BTM10. L'incorporation de MgO dans les joints de grains pourrait être l'inhibiteur de la croissance des grains tel que rapporté dans la littérature [69, 82- 84].

La caractérisation des trois premiers échantillons (BTM0, BTM5, BTM10) nous a permis de mieux comprendre l'effet de MgO sur le BaTiO₃, du point de vue de la réaction chimique.

La permittivité électrique élevée et stable sur une température large est importante pour les céramiques à base de BaTiO₃ en raison de leur utilisation dans les condensateurs céramiques multicouches [82, 85]. Le MgO est un additif important dans les céramiques à base de BaTiO₃, en raison de ses propriétés électriques intéressantes. Il a une faible permittivité électrique (9 à 10,1), une rigidité diélectrique élevée (10 à 35 kV/mm), une porosité apparente nulle (%), un tgδ autour de $9 \cdot 10^{-3}$ et une température d'utilisation élevée environ 1800 °C [96 - 98]. Sinon, la présence de MgO dans la matrice de BaTiO₃ diminue les pores intergranulaires et augmente la dureté du composite MgO-BaTiO₃ [92].

Les quatre échantillons (BTM15, BTM20, BTM30 et BTM50) ont été élaborés afin d'atteindre la stabilité à très haute température. Nous étudions les effets de différents teneurs en MgO sur les propriétés diélectriques.

II.4.3 Les mesures diélectriques

II.4.3.1 Les pertes diélectriques en fonction de la température

Les pertes d'énergie dans les ferroélectriques sont l'un des problèmes les plus critiques pour les appareils à haute puissance. La combinaison ferroélectrique au MgO en fonction des défauts intrinsèques et extrinsèques devrait avoir un autre comportement en ce qui concerne la perte diélectrique. Le tgδ d'un matériau diélectrique est un indicateur utile de la perte diélectrique. L'échantillon présentant des microstructures uniformes, une distribution granulométrique étroite et moins de défauts présente de faibles propriétés de perte diélectrique.

La figure (2.15) montre (tgδ) des échantillons, BTM0, BTM5, BTM10, dans la plage de températures de 25 à 300°C. L'échantillon BTM0 présente un large pic entre 270°C et 290°C. tgδ augmente avec l'augmentation de la teneur en MgO. La valeur maximale de tgδ pour les trois échantillons (BTM0, BTM5, BTM10) est 0,15 ; 0,25 et 1,15 et correspond à des températures de 285°C, 270°C et 270°C respectivement.

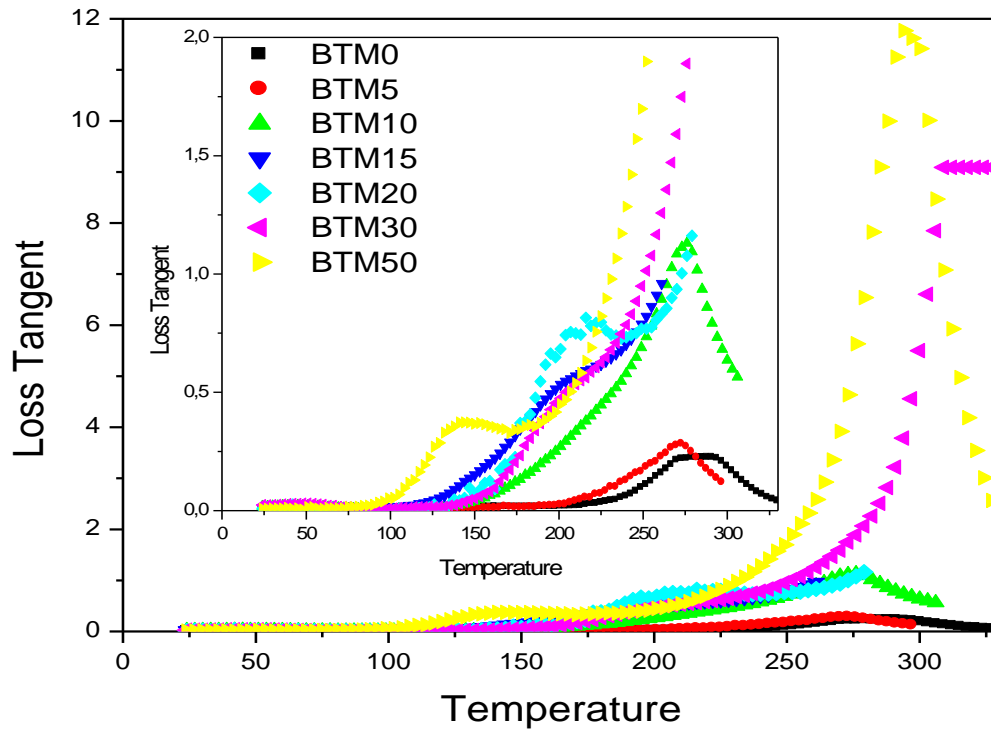


Figure 2.15: $\text{tg}\delta$ en fonction de la température pour les échantillons (BTM0, BTM5, BTM10, BTM15, BTM20, BTM30, BTM50).

Pour les échantillons BTM5 et BTM10, le maximum est déplacé vers la température de 270°C. Le déplacement des pics vers la basse température avec l'augmentation de la teneur en Mg a été rapporté dans la référence [80]. À la température la plus élevée (200-500°C), le pic du diélectrique élevé peut être induit par la polarisation de la charge d'espace libre associée à un processus de relaxation thermiquement actif. Les résultats sont en accord avec ceux réalisés en [80, 82, 83, 100].

W. Cai et al. [82] attribuent le résultat à l'augmentation des lacunes en oxygène. En effet, dans notre cas, la concentration de la vacance en oxygène augmente avec la teneur en MgO, car Mg^{2+} est un accepteur de BaTiO_3 et une vacance en oxygène double ionisé (V_0^{++}) est formée en plus de la réduction de TiO_2 en phase TiO . Cependant, l'addition de MgO avec des céramiques à plusieurs composants à base de BaTiO_3 , par exemple BaTiO_3 co-dopé avec Y, Ga et Si [69] réduit la perte diélectrique, en raison du dopage Y^{3+} . Cette dernière peut éliminer la génération excessive de V_0^{++} due au dopage Ga^{3+} , donc peut diminuer la conductivité des ions et réduire les pertes diélectriques.

Lorsque la quantité de MgO augmente, dans le cas des BTM15 et BTM20, les maxima des courbes sont décalés vers les températures les plus basses. Ces courbes sont caractérisées par

des oscillations autour de la température de 200°C. A cette température, les pertes sont supérieures à celles des échantillons BTM5 et BTM10. Sinon, la courbe de l'échantillon BTM20 présente un pic bien résolu à 200°C.

Cependant, pour les échantillons BTM30 et BTM50, les pertes augmentent par rapport à celles de BTM15 et BTM20, pour atteindre respectivement les maxima à 9 et 12 (voir le zoom des courbes). Ces pics sont décalés vers la température la plus élevée (300°C) par rapport à celle du BTM15 et du BTM20. L'augmentation des pertes peut en être ainsi, attribuée à l'augmentation des lacunes d'oxygène avec l'augmentation de MgO, comme expliqué précédemment pour les échantillons BTM5 et BTM10.

II.4.3.2 Résistance électrique en fonction de la température

La figure (2.16) montre la variation de la résistance en fonction de la température, comprise entre 25 et 400°C, des échantillons BTM0, BTM5 et BTM10. C'est une caractéristique typique de résistance-température du matériau PTCR à base de BaTiO₃.

Les impuretés et les imperfections du réseau jouent un rôle important dans la mise en évidence de l'effet PTC, dans les échantillons dopés, car les pertes sont liées à ces imperfections [83]. Leurs conductivités sont influencées à la fois par les défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène, les lacunes de cations et les défauts extrinsèques produits par l'addition de dopants. Ici, des ions divalents (Mg sous forme d'oxyde) sont ajoutés pour remplacer les ions Ti dans le BaTiO₃. La conductivité semble être influencée par les lacunes en oxygène générées par Ti ainsi que par la déformation du réseau du composite (4.0119 Å) supérieure à celle du BaTiO₃ pur (4.0060) (voir tableaux 2.1 et 2.2) preuve également que Mg se substitue à Ti. Sinon, la phase TiO a été détectée dans l'échantillon BTM10. Celui-ci contribue également à générer des sites vacants de cation.

L'évolution de la résistance en fonction de la température (Figure 2.16) montre bien l'influence de ces imperfections sur la résistance. Nous pouvons voir plus, la teneur en MgO augmente, plus la résistance est grande. Cependant, les températures de commutation des échantillons BTM0 et BTM5 sont d'environ 270°C, alors que celle du BTM10 est égale à 225°C. Sinon, la caractéristique de l'échantillon BTM10 présente des oscillations inférieures à la température de commutation (225 °C).

Mingsheng Ma et al [78] attribuent la stabilité de la température, de la résistance, inférieure à la température de commutation (des céramiques PTCR) à taille de grain uniforme.

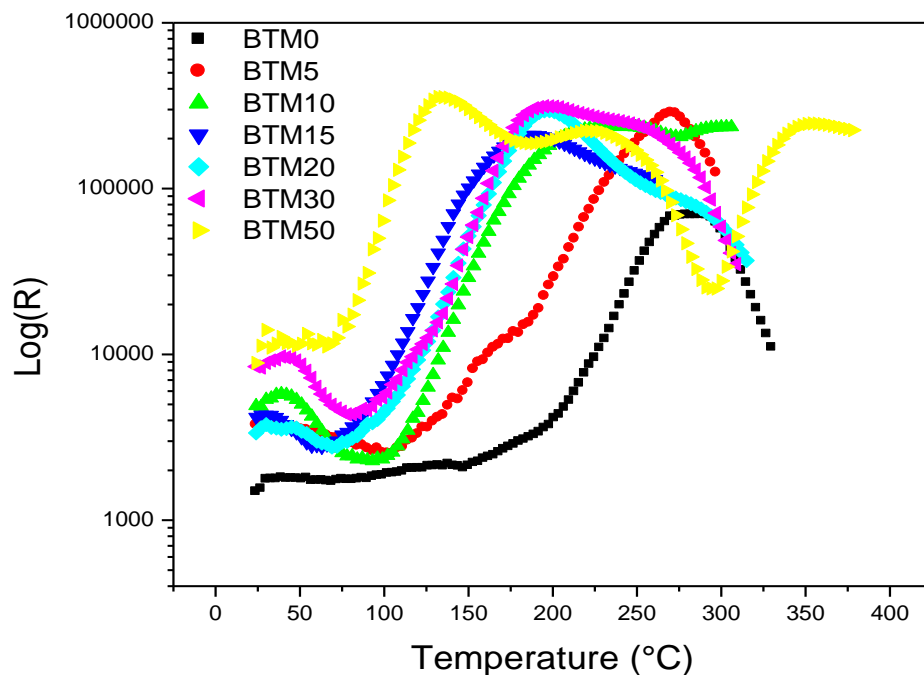


Figure 2.16: Résistance électrique des échantillons en fonction de la température (BTM0, BTM5, BTM10, BTM15, BTM20, BTM30, BTM50).

En regardant l'image MEB, Figure (2.10, a et b) correspondant aux échantillons BTM0 et BTM5, respectivement, les tailles de grain sont légèrement différentes, alors que la taille de grain, dans les deux échantillons, est de l'ordre du micromètre. La température de commutation des deux échantillons est restée égale à 270°C. L'amplitude seulement de l'échantillon BTM5 est augmentée au-delà de 105 en raison du dopage MgO. Cependant, la taille des grains de l'échantillon BTM10 (Figure 2.10.c) est inférieure à celle des deux échantillons précédents. Il est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Nous pouvons également voir que la résistance de cet échantillon évolue différemment. Celui-ci présente un large pic où son maximum (inférieur à celui de BTM5) commence à 225°C et se termine par des oscillations jusqu'à 350°C. La résistance à la température ambiante augmente avec la teneur en MgO, mais celle du BTM10 diminue à 100°C et devient inférieure à celle du BTM5 et augmente ensuite à nouveau.

Cependant, les courbes des échantillons BTM15, BTM20 sont proches du point de vue de la forme et évoluent de la même manière que l'échantillon BTM10. Les maxima sont moins larges que ceux de l'échantillon BTM10 et leurs maxima sont décalés vers 175°C. Les minima sont plus élevés que ceux du BTM10. Sinon, l'échantillon BTM30 a un large maximum qui commence à 175°C et se termine à 270°C ; son minimum est supérieur à celui des échantillons BTM15 et BTM20. Cependant, la courbe de l'échantillon BTM50 commence par un minimum, environ 10

000, supérieur à celui de tous les autres échantillons. Ensuite, il augmente pour atteindre un maximum (environ 30000), supérieur à celui de tous les autres échantillons.

On en déduit que plus la teneur en MgO est importante, plus le TiO_2 est réduit en TiO ou même en Ti, plus de lacunes de cations sont générées et plus la résistance est grande. Ce maximum apparaît à la température de Curie ($125^\circ C$) et se termine par des oscillations avec un minimum bien résolu à $300^\circ C$. Ces résultats confirment que, lorsque la teneur en MgO augmente, la perte diélectrique de $BaTiO_3$ dopé au MgO augmente et que la température de Curie se déplace vers une température plus basse ; par conséquent, la résistance du système augmente. Le résultat est en accord avec la littérature [83].

II.4.3.3 Permittivité électrique

La figure (2.17) montre la permittivité électrique de MgO dopé au $BaTiO_3$, pour différentes teneurs en MgO, dans la plage de températures allant de 20 à $300^\circ C$. Un pic est enregistré à la température de Curie ($T_c = 120^\circ C$) pour l'échantillon BTM0. Cette valeur de T_c s'est avérée égale à celle indiquée dans la référence [82] pour des céramiques à plusieurs composants à base de $BaTiO_3$ sans MgO. Autrement, la permittivité électrique de l'échantillon BTM0 atteint presque 6000 et celle de la référence [82] n'est que 1700.

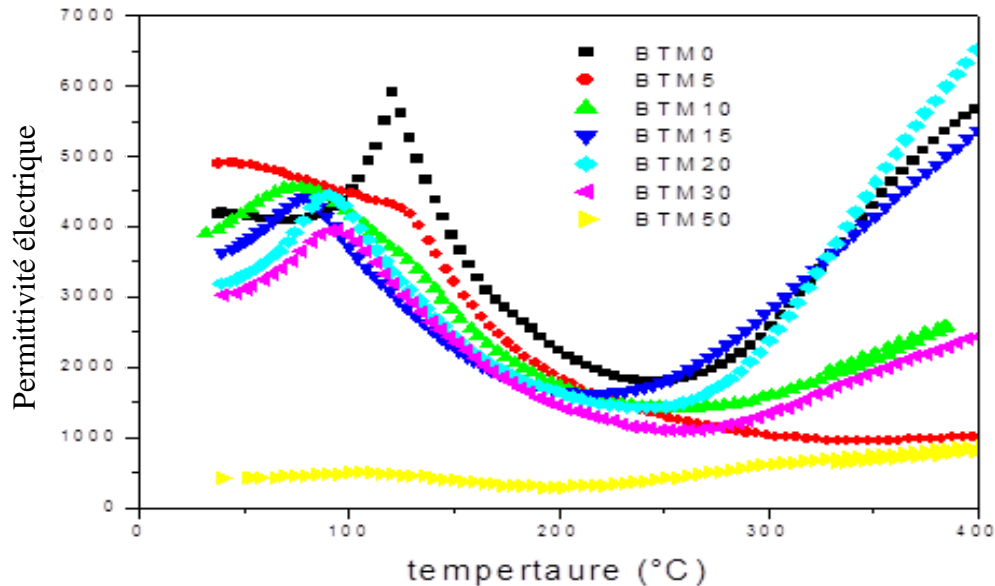


Figure 2.17 : Evolution de la permittivité en fonction de la température

Cependant, l'effet MgO sur $BaTiO_3$ commence à apparaître sur l'échantillon BTM5 par un élargissement du pic ϵ_r tel que T_c n'a pas été bien défini. ϵ_r maximum (5000) est situé à $50^\circ C$. Cet élargissement du pic de ϵ_r a été indiqué dans la référence [80] pour des échantillons contenant 1,0 %, 1,5 % et 2 % en poids de MgO, où les maxima (environ 2000) étaient situés à $250^\circ C$.

Cependant, ϵ_r des échantillons BTM10 et BTM15, correspondant au maximum et $T_C = 80^\circ\text{C}$, a été évalué à 4500 et 4250 respectivement. Les minima sont situés autour de 240°C . Sinon, un élargissement du pic a été enregistré pour l'échantillon BTM5. « Mg » joue donc un rôle dans la dépression maximale de Curie, telle que décrite dans [69]. Le pic maximal est déplacé vers une température plus basse.

W. Cai et al. [82] attribuent ce résultat à la diffusion de la transition de phase. La permittivité électrique diminue donc avec l'augmentation du contenu en MgO. C'est en accord avec la littérature [69,77, 83 - 85].

Nos échantillons contiennent les phases MgO, TiO₂ et TiO dans les joints de grains et même peut-être Ti dans les échantillons BTM30 et BTM50. Les BTM30 et BTM50 peuvent être des matériaux à deux phases uniformes, avec du MgO comme phase continue. Les joints de grains sont une phase non ferroélectrique, sa permittivité électrique est donc inférieure. Sinon, la permittivité correspondante à la température ambiante peut être expliquée par la polarisation ionique. Celui-ci peut être calculé à l'aide de l'équation de Clausius-Mossotti [69].

ϵ_r diminue avec l'augmentation de Mg, ce qui est dû à la diminution de la polarisabilité ionique (α) du dipôle, comme indiqué dans [69]. Plus la teneur en MgO est élevée, plus la taille du grain est petite, inférieur est ϵ_r . Cela justifie que ϵ_r change en fonction de la teneur en MgO dans la plage de température étudiée (de la température ambiante à 250°C).

À 250°C et au-delà, les courbes de ϵ_r (échantillons BTM0 et BTM10) présentent un minimum et augmentent à nouveau. Cependant, pour l'échantillon BTM5, le minimum apparaît à 350°C , à partir duquel ϵ_r commence à augmenter lentement mais reste inférieur à celui des échantillons BTM0 et BTM10. Cependant, en ce qui concerne les échantillons BTM20 et BTM30, l'évolution des courbes de ϵ_r a conservé la même forme mais leurs maxima, évalués respectivement à 4250 et à moins de 4000, sont décalés vers 100°C . Avec 20 mol % de MgO et plus 30 mol % en tant que dopant, T_C se déplace légèrement à nouveau vers des températures plus élevées.

Notant qu'après le minimum situé à 300°C , comme on peut le voir sur la figure (2.17), ϵ_r de BTM30 diminue par rapport à celui de BTM20. Cette partie de la courbe est plutôt comparable à celle de BTM10. Sinon, ϵ_r de l'échantillon BTM50 est égal à 500. Il est 10 fois plus petit que celui de l'échantillon BTM5 et 12 fois plus petit que celui de l'échantillon BTM0. La courbe du BTM50 se caractérise par de faibles maxima à 120°C et à 200°C et se termine par une augmentation vers 1000 à 400°C .

Pour l'échantillon BTM50 la permittivité est proche de la valeur trouvée dans la référence [87] où BaTiO₃ et MgO étaient tous deux dans les rapports 50 % en volume. ϵ_r du matériau à deux

phases dépend non seulement de la permittivité électrique des deux phases (MgO et BaTiO₃), mais est fortement affecté par la structure (distribution des phases et taille des grains) et par le niveau de contrainte entre les phases en raison leur résultat de dilatation thermique, tel que rapporté dans [87]. Il est rapporté que les matériaux à deux phases sont prometteurs pour le développement de condensateurs à haute permittivité électrique et à haute rigidité diélectrique.

Par conséquent, la tension de claquage devrait être élevée, car la phase paraélectrique (MgO) est continue à cette concentration [87]. Nos résultats confirment donc celui de la référence [87], puisque les phases de TiO₂ et TiO ont probablement disparu dans l'échantillon BTM50. L'échantillon BTM50 est donc un matériau à deux phases qui offre d'excellentes propriétés de résistance aux chocs thermiques, de résistance mécanique et de propriétés de résistance chimique.

II.5 Récapitule des résultats

L'effet des additions de MgO, en grande quantité, sur les oxydes formés, la microstructure et les propriétés diélectriques du BaTiO₃ a les conséquences suivantes :

- ✓ Les phases oxydes, MgO , TiO₂ ont été détectées dans l'échantillon BTM5 et MgO, TiO₂ , TiO ont été détectés dans l'échantillon BTM10.
- ✓ L'addition de MgO à 10 mol % et plus, réduit la phase de TiO₂ en phase de TiO et peut même être réduite en phase de Ti.
- ✓ La taille du grain dépend fortement de la teneur en MgO. La taille moyenne des grains de BaTiO₃ pur était proche de 10 µm, alors que celle des échantillons dopés était d'environ 1 µm pour l'échantillon BTM5 et de quelques centaines de nanomètres pour l'échantillon BTM10.
- ✓ La microstructure bimodale de grains matriciels fins et gros, dans l'échantillon BTM0, peut être attribuée à l'effet de la température et à la présence d'oxyde de titane.
- ✓ ϵ_r diminue avec l'augmentation de la teneur en MgO, plus la teneur en MgO est importante, plus la taille des grains est petite, plus ϵ_r est faible.
- ✓ La permittivité électrique du BTM50 était 12 fois inférieure à celle du BTM0. Le pic maximum était plus large lorsque la teneur en MgO augmentait.
- ✓ La Température de Curie de BTM10 et BTM15 a été évalué à 80°C, mais celle de BTM20 et BTM30 a été évalué à 100°C. Au-delà de 15 mol % MgO, T_C est à nouveau décalé vers les températures plus élevées.
- ✓ La température de Curie de l'échantillon BTM50 était égale à celle de BTM0 (120°C).
- ✓ La conductivité (résistance) est influencée à la fois par les défauts intrinsèques, les lacunes en oxygène et les lacunes en cations. Les défauts extrinsèques ont été produits par addition de dopant.

- ✓ Les ions (Mg) se substituent aux ions Ti. Par conséquent, la conductivité était influencée par les lacunes en oxygène générées par Ti ainsi que par la déformation du réseau du composite.
- ✓ Les pertes diélectriques augmentent fortement avec l'augmentation de la teneur en MgO. Le pic de perte se déplace vers la basse température avec l'augmentation de la teneur en Mg, alors qu'il peut être induit par la polarisation de la charge d'espace libre associée à un processus de relaxation thermiquement actif.
- ✓ La perte la plus élevée ($\text{tg}\delta = 12$) a été mesurée sur l'échantillon BTM50, alors que celle de BTM30 était égale à 9, Cependant, la perte la plus faible a été mesurée sur l'échantillon BTM0 ($\text{tg}\delta = 0,2$) et BTM5 ($\text{tg}\delta = 0,3$).
- ✓ Les phases TiO_2 et TiO ont probablement disparu dans les échantillons BTM30 et BTM50. Ces échantillons, en particulier, BTM50, peuvent être considérés comme un matériau à deux phases prometteur ou excellent en termes de résistance au choc thermique, de résistance mécanique et de propriété de résistance chimique.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés diélectriques des céramiques type titanate de baryum en fonction de l'addition de MgO en teneur différents (0, 5, 10, 15, 20, 30 et 50%). Les céramiques ont été préparées par un procédé conventionnel.

La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie à dispersion d'énergie ont été appliquées pour déterminer la structure et la microstructure du matériau étudié.

Les phases MgO, TiO et TiO_2 ont été détectées. La diminution de la taille des grains avec l'augmentation des teneurs en MgO a été observée. Les mesures de ϵ_r , $\text{tg}\delta$ et de la résistance ont été effectuées à une température comprise entre 30 et 400°C (300 - 673K). La permittivité électrique (ϵ_r) a diminué considérablement avec l'augmentation de la concentration en MgO.

De plus, pour la faible concentration en MgO (≤ 10 mol % MgO), le décalage du pic de perte diélectrique ($\text{tg}\delta_m$) vers les basses températures a été observé. Lorsque la teneur en MgO est ≥ 15 mol % , le $\text{tg}\delta_m$ passe à la température la plus élevée.

Les résultats obtenus indiquent que la substitution des ions Mg^{2+} dans les ions du site B (Ti^{4+}) a une influence significative sur les valeurs de ϵ_r , de $\text{tg}\delta$ et de l'augmentation de la résistance de la céramique.



CHAPITRE III

Mesure de la densité de charge
d'espace par la PEA

III.1. Introduction

Le présent chapitre consiste à présenter les différents résultats obtenus sur les céramiques type « BaTiO₃ » vu les performances du système utilisées. Pour la mesure des charges d'espace on utilise la méthode électro-acoustique pulsée (PEA). Les critères de performance sont basés sur la sensibilité et la résolution spatiale. La quantité de charge minimale pouvant être détectée par cette méthode est d'environ 0.1 C/m³ [101]. Cette valeur est extrêmement faible puisqu'elle correspond à une charge élémentaire pour 10¹¹ atomes.

La résolution spatiale dans le volume des échantillons repose en premier lieu sur la manière dont se propage l'onde acoustique qui est détectée par un capteur piézoélectrique puisque son épaisseur détermine la résolution en volume du signal.

Les mesures PEA doivent être répétées pour pouvoir moyenner le signal de sortie. L'intervalle entre deux signaux est de 20 µs, pour cela un générateur d'impulsion assez rapide est utilisé.

III.2. Mesures des charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée (PEA)

La méthode PEA permet de mesurer la charge d'espace aussi bien dans des échantillons plans (de différentes épaisseurs de 100 µm à 1 mm) que dans des câbles coaxiaux (avec une épaisseur d'isolant de l'ordre du centimètre). La technique dans sa version la plus courante conduit à un profil de la charge unidimensionnel, établi selon la profondeur de l'échantillon. La méthode consiste à appliquer une impulsion de champ électrique (de l'ordre du kV/mm) de très courte durée (de l'ordre de la nanoseconde) à travers un échantillon.

L'interaction coulombienne entre l'impulsion et la charge d'espace engendre deux ondes de pression de mêmes amplitudes (proportionnelles à la densité de charge nette) qui se propagent chacune dans deux directions opposées. L'une des deux composantes part en direction du capteur piézoélectrique (placée sous l'électrode inférieure) qui convertit le signal acoustique en signal électrique. Le signal électrique est amplifié avant d'être enregistré au moyen d'un oscilloscope numérique. Un traitement de signal adéquat permet par la suite de remonter au profil de charge d'espace [102-104].

III.2.1. Mesures effectuées par la PEA

Les figures (3.1 et 3.2) présentent le système PEA disponible au laboratoire LAPLACE. Il est composé d'une cellule PEA (TechImp® ou Fivelab®) insérée dans une enceinte thermique

pour des mesures en température dans la gamme (0°C-70°C). Un générateur d'impulsion, de technologie FET, d'amplitude (300V-1,5kV) et de fréquence de répétition (40Hz-1kHz) réglables, délivre les stimuli nécessaires à la mesure et permet la synchronisation du signal PEA sur l'oscilloscope (trigger).

La largeur des impulsions à mi-hauteur est de l'ordre de 5ns. Une alimentation haute tension continue réversible en polarité (Brandenburg – 30kV) est utilisée pour mettre l'échantillon sous contrainte électrique. Un oscilloscope numérique Lecroy LT374L (vitesse d'échantillonnage de 4GS/s, bande passante de 500MHz, profondeur de mémoire de 16 Mb) enregistre et moyenne le signal issu du capteur piézoélectrique (PVDF, 9µm d'épaisseur, S=0.5cm²).

Les données sont ensuite traitées par un ordinateur (PIV 3GHz, 2Go RAM) qui est relié à l'oscilloscope par l'intermédiaire d'un bus GPIB et d'une carte IEEE 488.2.

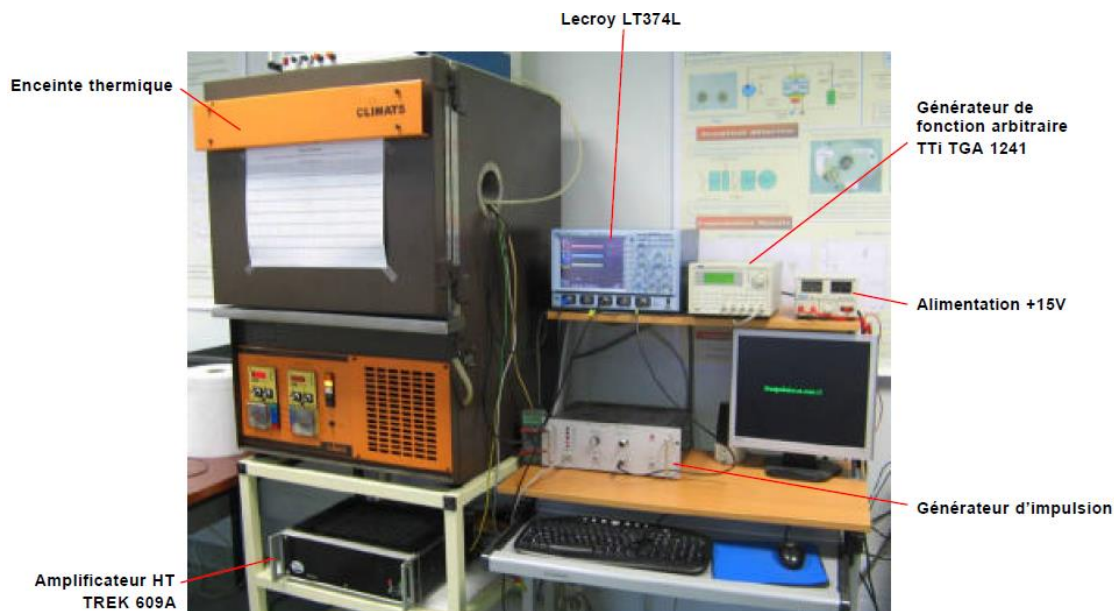


Figure 3.1 : Dispositifs de la PEA [105].

Ce dispositif expérimental est composé :

- D'une cellule PEA ;
- D'un générateur HT ;
- D'un générateur d'impulsion ;
- D'un oscilloscope numérique ;
- D'un PC permettant de piloter l'oscilloscope et le générateur HT.

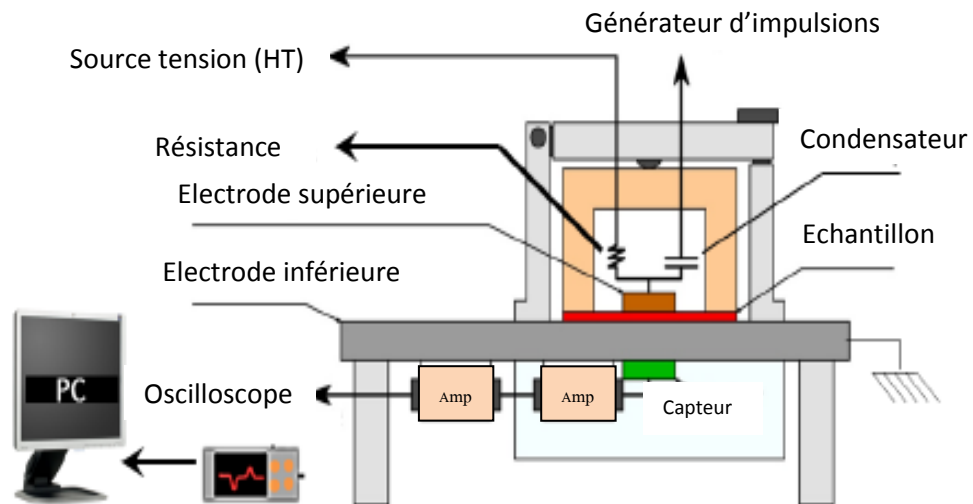


Figure 3.2 : Schéma simplifié d'une cellule de mesure PEA [106].

III.2.2 Mesures obtenus sur les pastilles « BaTiO₃ »

Les échantillons réalisés ont une forme de disque, Le tableau (3.1) illustre les tailles des échantillons étudiés.

| Echantillons | Diamètre | Epaisseur | Capacité |
|------------------------|----------|-----------|----------|
| BaTiO ₃ (1) | 13.32 mm | 1.53 mm | 1.02 nF |
| BaTiO ₃ (2) | 33 mm | 3.86 mm | 23.52 nF |
| BaTiO ₃ (3) | 34 mm | 3.86 mm | 25 nF |
| BaTiO ₃ (4) | 34 mm | 1.56 mm | 6.55 nF |

Tableau 3.1 : Tailles des échantillons étudiés.

III.2.2.1 Mesure de la permittivité

Les courbes des quatre échantillons montrés sur la figure (3.3) sont tracées dans la plage de basses températures (de 0 à 120 ° C) et leurs permittivités varient de 4300 à 5900 entre 30 et 120 ° C. La permittivité de BaTiO₃ est évaluée à 12000 à 130 ° C. Quelques disparités sont observées, sur les courbes, à droite du pic obtenu à 130 ° C. Ces différences entre les courbes dans cette plage de température (130 ° C -140 ° C) dépendent de la taille du condensateur.

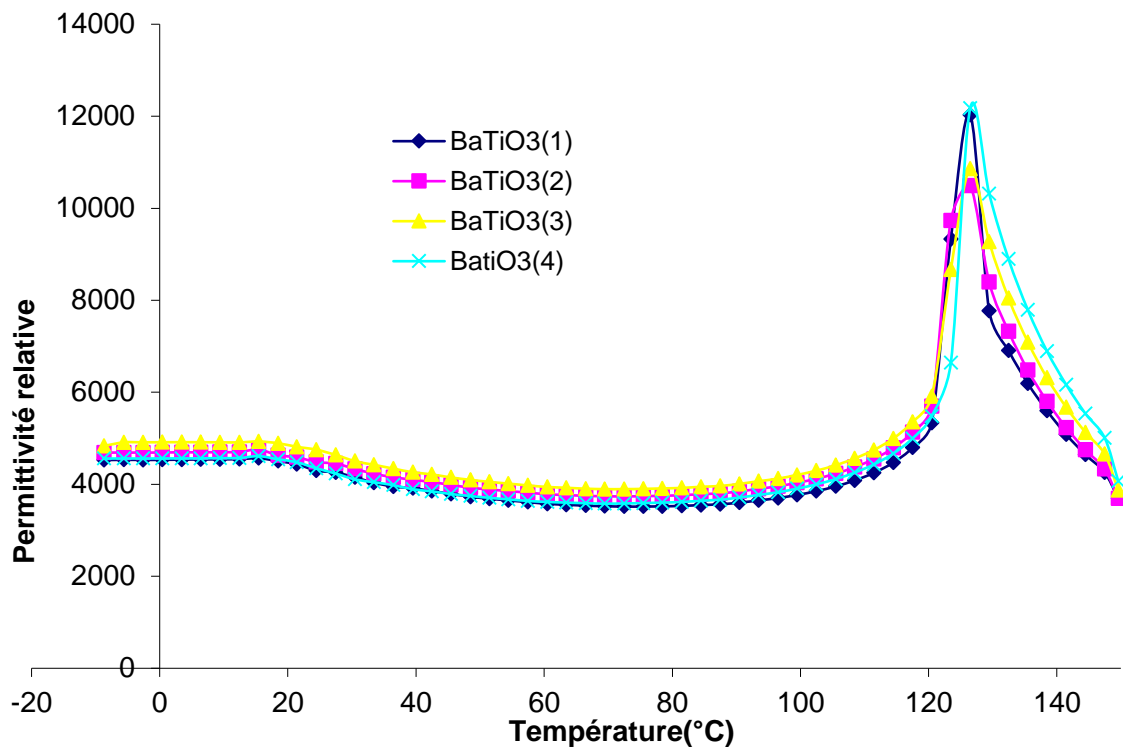


Figure 3.3 : Variation de la permittivité en fonction de la température.

III.2.2.2 Mesure des pertes

La figure (3.4) montre l'évolution des pertes diélectriques (en %) pour les quatre échantillons du BaTiO₃ en fonction de la température.

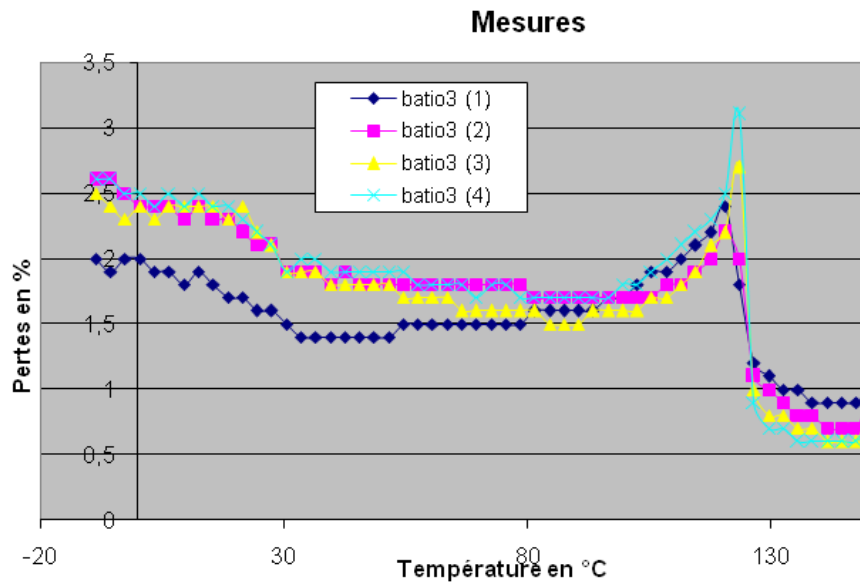


Figure 3.4 : Variations des pertes en fonction de la température

Nous constatons que le pic de pertes est obtenu à 120 °C, ce taux augmente lorsque les valeurs des condensateurs augmentent. Les pertes pour chaque échantillon sont respectivement de 2,2%, 2,4%, 2,7% et 3,2%. Les résultats sont en accord avec les volumes des pastilles.

III.2.2.3 Mesure de la résistance d'isolement

Sur la figure (3.5), on donne la variation de la résistance d'isolement du BaTiO₃ en fonction de la tension appliqué aux échantillons.

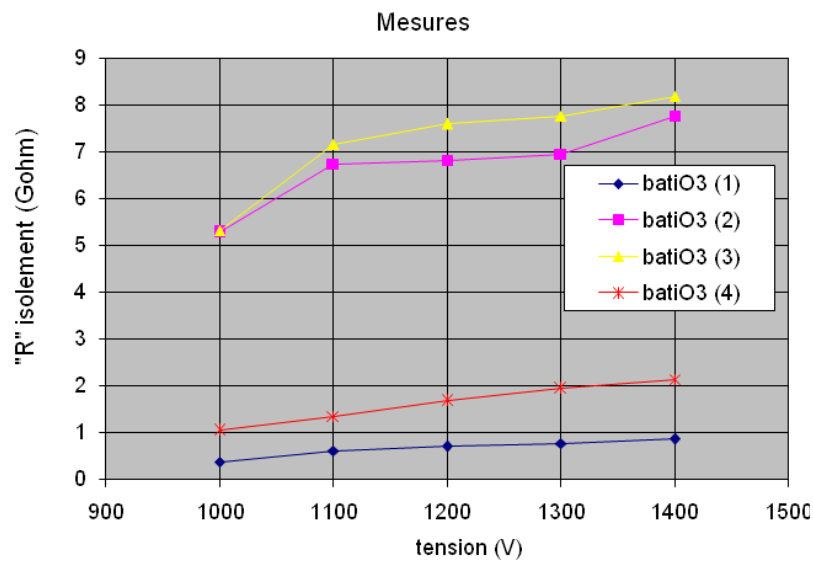


Figure 3.5: Mesure de la résistance d'isolement en fonction de la tension.

On peut voir que la résistance d'isolement augmente en fonction de la tension et du rapport entre le diamètre du disque échantillon (d) et son épaisseur (e). Elle dépend de la taille de l'échantillon, en particulier du rapport « d/e ». Ce dernier, pour les quatre échantillons est respectivement égal à 0,9; 7,9; 8,1 et 2,1. On remarque bien, sur la figure (3.5) que la résistance d'isolement des différents échantillons est classée comme suit: la plus grande résistance est celle de l'échantillon numéro trois (pour une tension de 1400 V elle est supérieur à 8 GΩ) puis le numéro deux et enfin celle du numéro quatre. La valeur de la résistance d'isolement de l'échantillon numéro un est la plus faible (inferieure à 1GΩ).

III.2.2.4 Mesure des cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis illustrent le comportement non-linéaire de la polarisation en fonction d'un champ électrique appliqué, dans la phase ferroélectrique. L'axe des abscisses

correspond au champ électrique E tandis que la polarisation P est représentée sur l'axe des ordonnées. Les figures (3.6 - 3.9) représentent les cycles d'hystérésis des quatre échantillons. Ces courbes ont été enregistrées pour différentes fréquences, de 0,1 Hz à 50 Hz. Et pour bien évaluer nos résultats de mesure, les paramètres expérimentaux tels que la polarisation rémanente et spontanée, le champ coercitif et maximal et les pertes ont été relevés. L'aire des courbes représente les pertes par hystérésis. Les valeurs de ces paramètres sont représentées respectivement dans les tableaux (3.2 – 3.5).

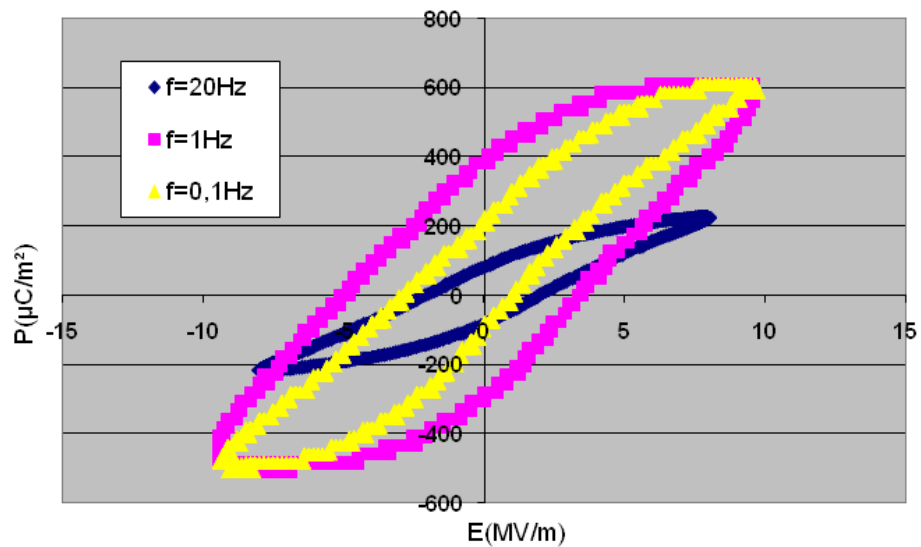


Figure 3.6 : Cycle d'hystérésis du BaTiO₃, échantillon 1.

| Fréquence (Hz) | 0,1 | 1 | 20 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|
| +Pr (µC/m²) | 203.82 | 382.16 | 420.64 |
| -Pr (µC/m²) | -101.91 | -305.73 | -325.21 |
| Ps (µC/m²) | 230.77 | 402.64 | 209 |
| +Ec (MV/m) | 3.96 | 3.52 | 1.99 |
| -Ec (MV/m) | -2.72 | -4.8 | -1.88 |
| Em (MV/m) | 9.6 | 9.6 | 7.95 |
| Pertes (C*V/m³) | 3124 | 4158 | 8497 |

Tableau 3.2 : Paramètres expérimentaux du cycle d'hystérésis du BaTiO₃, échantillon 1

D'après l'analyse des courbes d'hystérésis présentés sur la figure (3.6), nous pouvons conclure que la polarisation rémanente de l'échantillon N° 1 varie entre à $0,2 * 10^{-4} \text{ C / m}^2$ et $0,4 * 10^{-4} \text{ C / m}^2$ correspondant respectivement aux fréquences (0,1 Hz) et (20 Hz). Le champ coercitif est de l'ordre de 3 MV / m. Les cycles d'hystérésis ne sont pas centrés autour du point du repère (0,0), Plus on monte en fréquence plus on atteint la saturation.

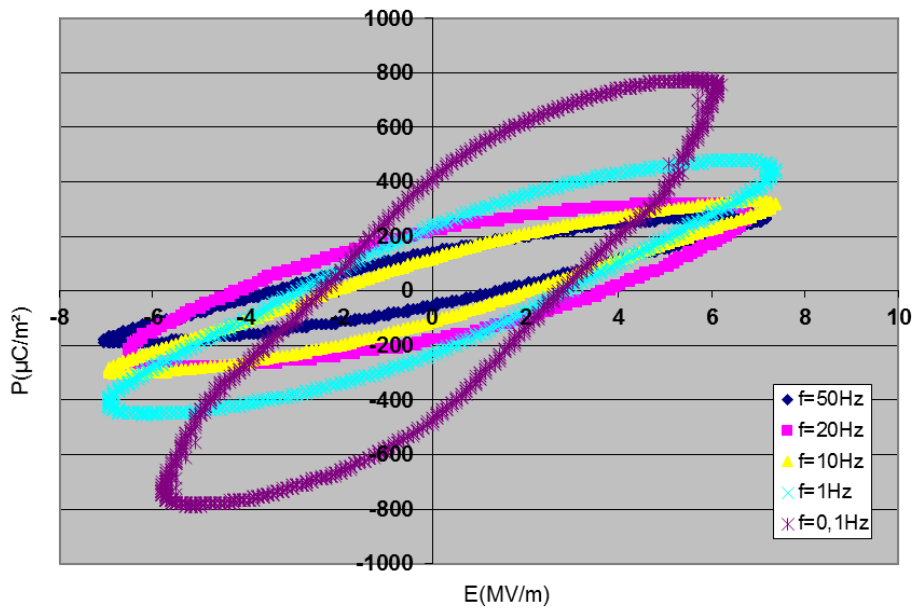


Figure 3.7 : Cycle d'hystérésis du BaTiO₃ pour l'échantillon 2

| Fréquence (Hz) | 0,1 | 1 | 10 | 20 | 50 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| +Pr (µC/m²) | 400.06 | 244.48 | 133.35 | 244.48 | 137.79 |
| -Pr (µC/m²) | -488.96 | -233.37 | -111.12 | -211.14 | -77.79 |
| Ps (µC/m²) | 522.30 | 333.38 | 235.59 | 277.82 | 253.37 |
| +Ec (MV/m) | 2.79 | 3 | 1.65 | 3.83 | 1.24 |
| -Ec (MV/m) | -2.27 | -2.69 | -2.17 | -4.04 | -3.41 |
| Em (MV/m) | 6.21 | 7.35 | 7.15 | 6.73 | 6.84 |
| Pertes (C*V/m³) | 2242 | 3032 | 3939 | 4586 | 7144 |

Tableau 3.3 : Paramètres expérimentaux des cycles d'hystérésis du BaTiO₃, échantillon 2.

Pour les cas des cycles présentés dans la figure (3.7), la polarisation rémanente est plus élevée elle est de l'ordre de $0,4 \text{ C/m}^2$ pour $f= 0,1 \text{ Hz}$ et $0,138 \text{ C/m}^2$ pour $f= 50\text{Hz}$. Le champ

coercitif est entre 1,65 et 3,83 MV/m dans la gamme de fréquence utilisée. La saturation des courbes est atteinte pour un champ électrique maximal égal à 6,84 MV/m à la fréquence 50Hz.

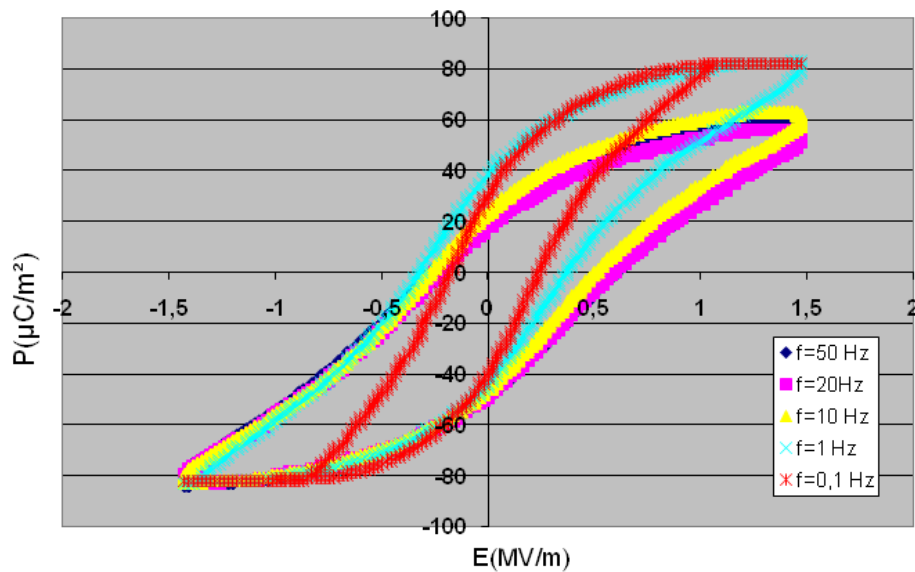


Figure 3.8 : Cycle d'hystérésis du BaTiO₃, échantillon 3.

| Fréquence (Hz) | 0,1 | 1 | 10 | 20 | 50 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| +Pr (µC/m ²) | 31.49 | 37.09 | 23.6 | 19.1 | 19 |
| -Pr (µC/m ²) | -39.34 | -43.83 | -48.32 | -48.33 | -48.20 |
| Ps (µC/m ²) | 64.07 | 70.81 | 44.96 | 48.33 | 48.20 |
| +Ec (MV/m) | 0.22 | 0.37 | 0.53 | 0.53 | 0.53 |
| -Ec (MV/m) | -1.12 | -0.31 | -0.20 | -0.20 | -0.20 |
| Em (MV/m) | 1.47 | 1.47 | 1.45 | 1.45 | 1.45 |
| Pertes (C*V/m ³) | 120.08 | 120.09 | 169.37 | 6265 | 6565 |

Tableau 3.4 : Paramètres expérimentaux des cycles d'hystérésis du BaTiO₃, échantillon 3.

Le champ coercitif des cycles obtenus dans la figure (3.8) est évalué dans l'intervalle 0,22 MV/m à 0,53 MV/m, quant à la polarisation rémanente elle est plus faible par rapport aux échantillons précédents. Cette dernière est comprise entre 19 et 37,09 µC/m². Les cycles d'hystérésis semblent être décalés vers le côté positif du champ électrique.

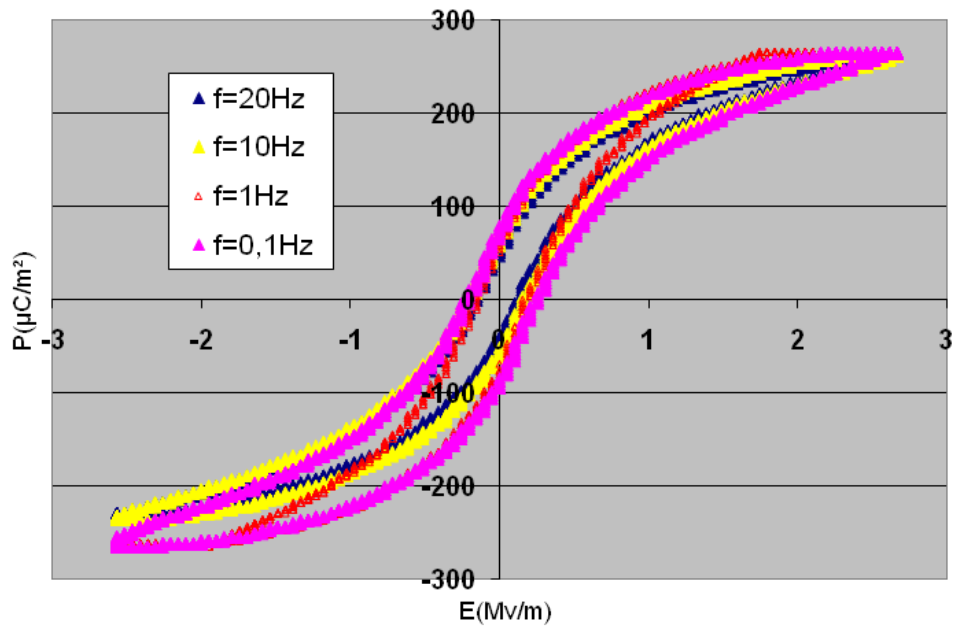


Figure 3.9 : Cycle d'hystérésis du BaTiO₃, échantillon 4.

En ce qui concerne l'échantillon numéro quatre (Fig.3.9), la polarisation rémanente est de l'ordre de $55 \mu\text{C} / \text{m}^2$, le champ coercitif est égal à $0,2 \text{ MV} / \text{m}$ pour la gamme de fréquence utilisée dans la mesure. La faible valeur de la polarisation rémanente du film BaTiO₃ peut être attribuée au courant de fuite dans le matériau qui a tendance à masquer l'effet ferroélectrique [107 -109]. Le champ coercitif est relativement faible par rapport aux échantillons numéros 1,2 et 3.

| Fréquence (Hz) | 0,1 | 1 | 10 | 20 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| +Pr ($\mu\text{C}/\text{m}^2$) | 83.64 | 54.54 | 54.54 | 47.27 |
| -Pr ($\mu\text{C}/\text{m}^2$) | -94.55 | -87.27 | -58.18 | -57.43 |
| Ps ($\mu\text{C}/\text{m}^2$) | 203.64 | 178.19 | 174.55 | 185.46 |
| +Ec (MV/m) | 0.20 | 0.25 | 0.15 | 0.15 |
| -Ec (MV/m) | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 |
| Em (MV/m) | 2.66 | 2.61 | 2.61 | 2.61 |
| Pertes ($\text{C}^*\text{V}/\text{m}^3$) | 173.23 | 188.44 | 343.51 | 589.16 |

Tableau 3.5 : Paramètres expérimentaux des cycles d'hystérésis du BaTiO₃ échantillon 4.

Finalement quatre échantillons de composites (type composite à matrice métallique de BaTiO₃) ont été élaborés et validés par rayons X et par spectroscopie diélectrique

(impédancemètre). La température critique (T_c) est évaluée entre 120°C et 130°C . Les quatre échantillons représentent en fait quatre condensateurs de valeurs respectives 1.02 nF, 23.52 nF, 25 nF, 6.55 nF. Ils peuvent être utilisés en haute tension. Les résultats obtenus ont montré que les polarisations spontanées (P_s) et rémanentes (P_r) diminuent lorsque la fréquence augmente. Conformément aux résultats précédents, les pertes diminuent également lorsque la fréquence et la valeur de la capacité augmentent. La polarisation spontanée (P_s) dépend de la température, conséquence de la variation de l'énergie thermique absorbée [110]. P_s varie en fonction de la fréquence.

Les cycles d'hystérésis obtenus présentent une saturation plus résolue à 0,1 Hz dans la majorité des échantillons. Le champ électrique coercitif augmente légèrement par rapport aux fréquences. Les cycles d'hystérésis se rétrécissent le long de la polarisation et des champs appliqués, tout en restant centrés à l'origine pour l'échantillon N° 4. La saturation est atteinte clairement pour les échantillons 3 et 4 surtout pour les basses fréquences (0.1 Hz et 1 Hz). Tous ces résultats traduisent effectivement, l'effet de l'épaisseur de l'échantillon et caractérise l'orientation des domaines du ferroélectrique dans la direction du champ électrique .

III.2.3 Mesure de la densité de charges d'espace par la PEA

Pour les mesures de la charge d'espace par la PEA, la réponse en fréquence du système doit être uniforme sur toute la gamme de fréquences présente dans l'onde acoustique [111]. L'acquisition des données brutes sont ensuite traitées pour récupérer la distribution de la charge d'espace.

Il existe deux méthodes de mesure selon le type de connexion électrique. Dans la première méthode, la connexion électrique est fixe entre l'électrode d'interface et une source de tension continue via une résistance élevée. Dans la deuxième méthode on utilise une connexion temporelle entre l'électrode d'interface et une source de tension continue [112].

La connexion électrique fixe entre l'interface et la source de tension continue peut modifier la valeur de la tension à tout moment et la maintenir constante pendant toute la mesure. Le rôle de cette résistance permet d'éviter le libre écoulement des charges pendant la mesure de la charge d'espace. La constante de temps RC entre la résistance et la capacité de l'échantillon doit être plusieurs fois supérieure à la durée de l'impulsion, de sorte qu'elle n'affecte pas la mesure.

La méthode de connexion temporelle consiste à appliquer une tension à l'électrode et à déconnecter ensuite physiquement la source de tension sans réduire la tension. Les charges restent

localisé au niveau de l'électrode. L'avantage de cette méthode réside dans la faible valeur de la résistance. La source de tension ne fournit pas de charges pendant le transitoire. L'inconvénient majeur de cette méthode de connexion réside dans l'épuisement continu des charges à l'interface en raison des courants de fuite, ce qui la rend difficile à appliquer [112].

III.2.3.1 Contrainte continue

Nous analysons dans un premier temps le comportement des échantillons sous contrainte continue, en modifiant la polarité de la tension appliquée [113]. Le protocole de la manipulation, donné sur la figure (3.10), est appliqué au cas de l'échantillon 2 sous la température ambiante (25°C). Les profils de charge ont été enregistrés toutes les 60 secondes pendant toute la durée de la manipulation. La figure (3.11) représente l'évolution spatio-temporelle des profils de densité de charge pour un enregistrement de 50 séquences par profil et 400 segments par séquence d'où 2000 points en tout pour chaque valeur de contrainte.

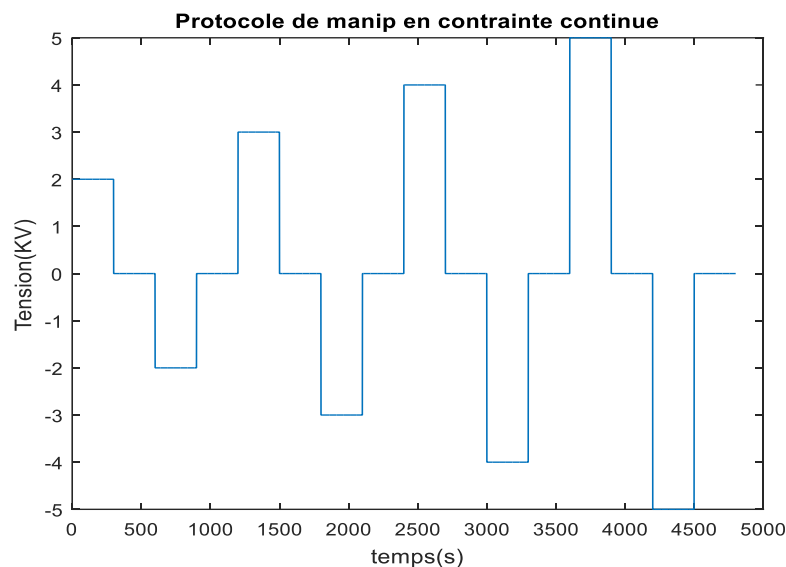
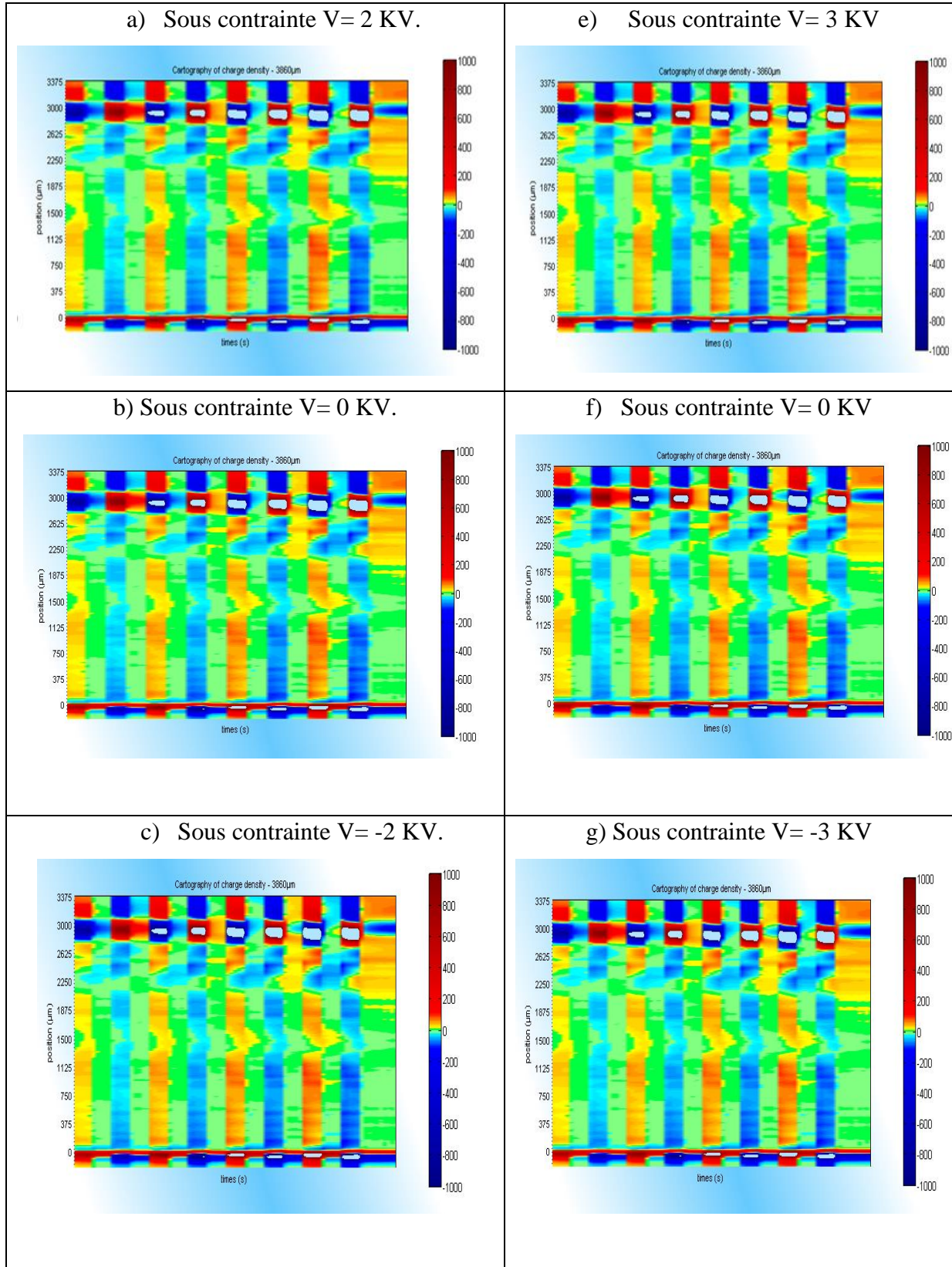


Figure 3.10: Protocole appliqué pour la mesure de la densité de charge sous contrainte continue appliquée sur l'échantillon 2.

Les cartographies 2D sont présentées en fonction de l'épaisseur du diélectrique (axe vertical) et du temps de mesure (axe horizontal), échantillon 2. La densité nette de charges est représentée par une échelle de couleur. Nous appliquons une polarité positive puis une autre négative sur l'échantillon afin de vérifier l'influence de la polarité sur les profils de charges mesurés.



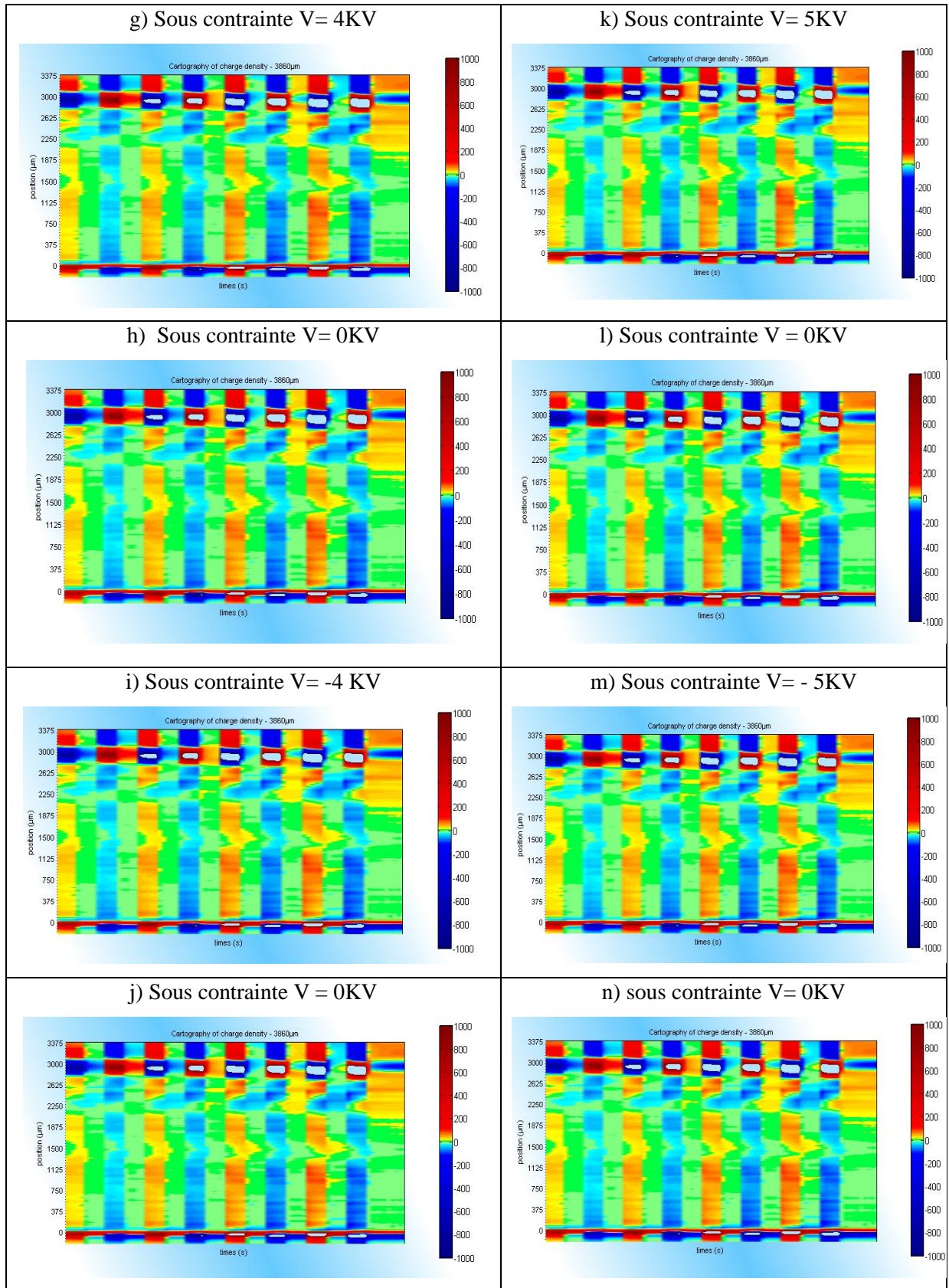


Figure 3.11: Cartographies des densités de charge sous contrainte continue échantillon 2 à 25 °C.

Les mesures de charges d'espace en polarité négative ont été réalisées sur le même échantillon qui a servi pour les mesures en polarité positive. Il semble que la quantité de charges négatives accumulées à proximité de l'anode en polarité positive, induit des charges images positives sur l'électrode supérieure en polarité négative et augmente le pic à la cathode.

Les profils étant quasi symétriques pour une polarité positive et négative. Dans tous les cas, ce sont essentiellement des charges négatives qui s'accumulent. On constate qu'il n'y a pas d'influence de la polarité de contrainte sur la mesure des charges d'espace.

Sur la figure (3.12) on donne la répartition de la densité de la charge d'espace en fonction de l'épaisseur et de la contrainte.

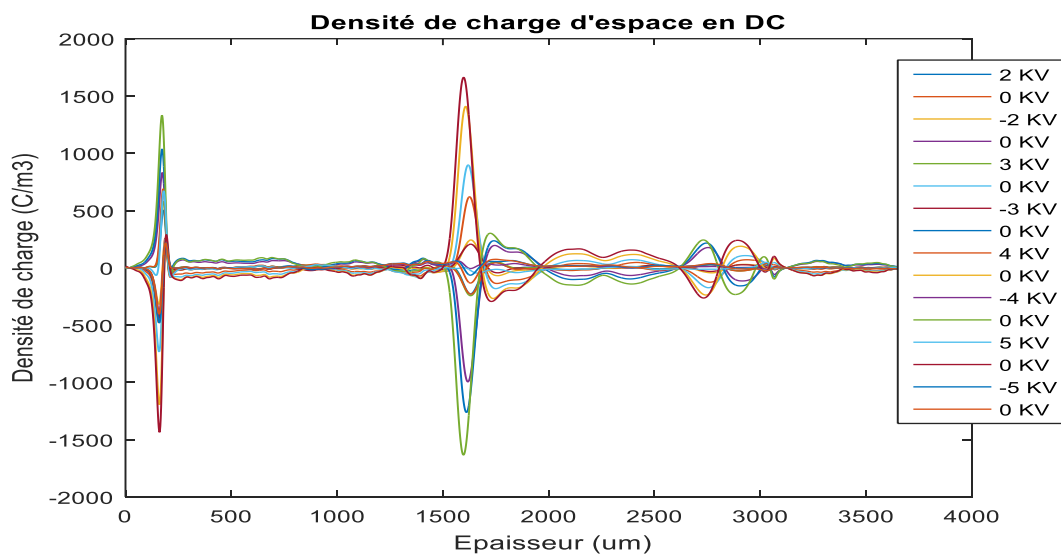


Figure 3.12: Répartition des densités de charge sous contrainte continue, échantillon 2 à 25 °C.

On remarque bien que les courbes sont symétriques par rapport à l'axe horizontal, et qu'il y a une accumulation rapide des charges au début de la manipulation puis cette densité va se répartir tout au long d'échantillon jusqu'à l'anode. La valeur maximale de la charge au niveau de la cathode est plus faible que celle de l'anode. Celle-ci est due à la charge image importante apparaissant sur l'électrode supérieure.

III.2.3.2 Contrainte alternative

La grande majorité des systèmes électriques fonctionnent sous des contraintes alternatives. La tendance récente est d'orienter les mesures de charges d'espace dans ce sens. C'est à dire adapter les techniques existantes, fonctionnant sous contrainte continue, aux contraintes réelles, à fréquence de fonctionnement ou à fréquence plus basse pour la compréhension des mécanismes.

La mesure de la densité de charge sous contrainte alternative a été réalisée à température ambiante. La densité de charge a été mesurée pendant 600 s d'application en fonction de l'amplitude de la tension. La fréquence de cette contrainte est fonction de la forme d'onde. On enregistre pour une séquence, 2000 segments et 1000 points. Ces mesures nous ont permis de constater qu'il est intéressant de mesurer les charges d'espace dans l'échantillon 2 pour trois cas de figures, l'effet de l'amplitude de la contrainte, de la forme d'onde et de sa fréquence sur les mesures.

III.2.3.2.a Influence de l'amplitude de la contrainte

La figure (3.13) montre l'évolution de la densité de charge sous une contrainte alternative sinusoïdale de 5 mHz de fréquence en variant la valeur de la contrainte de 1 kV, 2 kV et 4 kV. L'analyse des résultats montre que la croissance de l'amplitude de la contrainte aboutit à une croissance de la densité de charge de 200, à 400 et à 1000 C/m³ sur l'anode. La forme d'onde de la contrainte est bien résolue sur la cartographie 3D présentée à droite des figures pour chaque cas de contrainte. On présente sur l'axe (ox) les profils de l'échantillon, sur l'axe (oy) l'épaisseur de l'échantillon en (µm) et sur l'axe (oz) la densité de charge en (C/m³).

En observant les différentes courbes de la figure (3.13), on constate que des charges positives sont massivement injectées par l'électrode inférieure en quelques secondes, suivies d'un début d'injection de charges négatives à partir de l'autre électrode.

Après la première inversion de polarité, nous observons la formation d'un front de charges positives depuis l'électrode supérieure (en quantité moindre), ainsi que l'injection de charges négatives à l'électrode inférieure à la fin du cycle.

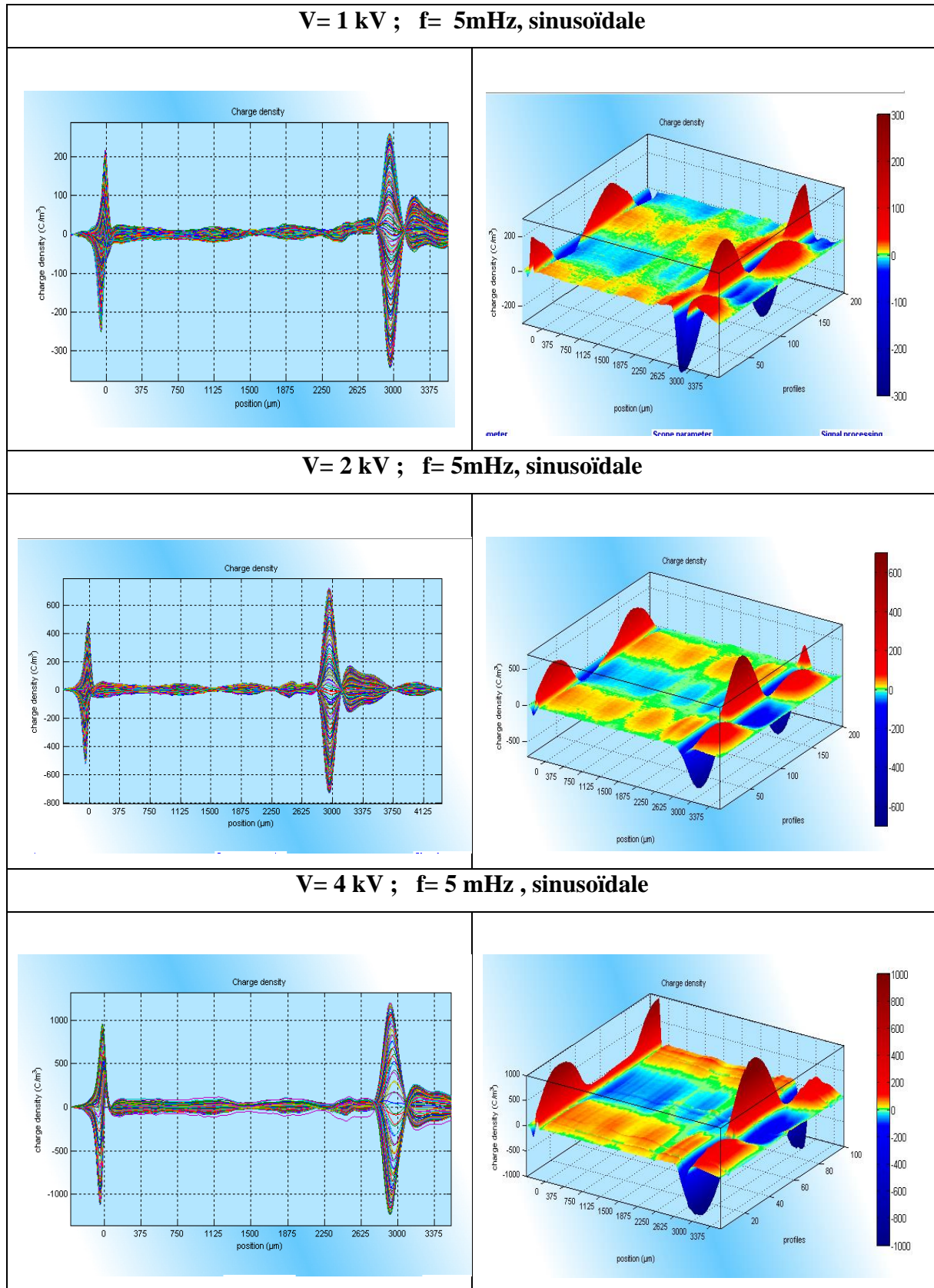


Figure 3.13: Evolution des densités de charge dans l'échantillon 2 pour une contrainte sinusoïdale de 5 mHz de 1 kV ; 2 kV et 4 kV à 25 °C

III.2.3.2.b Influence de la forme d'onde de la contrainte

La figure (3.14) montre l'évolution de la densité de charge sous une contrainte alternative de 1kV d'amplitude en changeant la forme d'onde pour une fréquence égale à 5mHz.

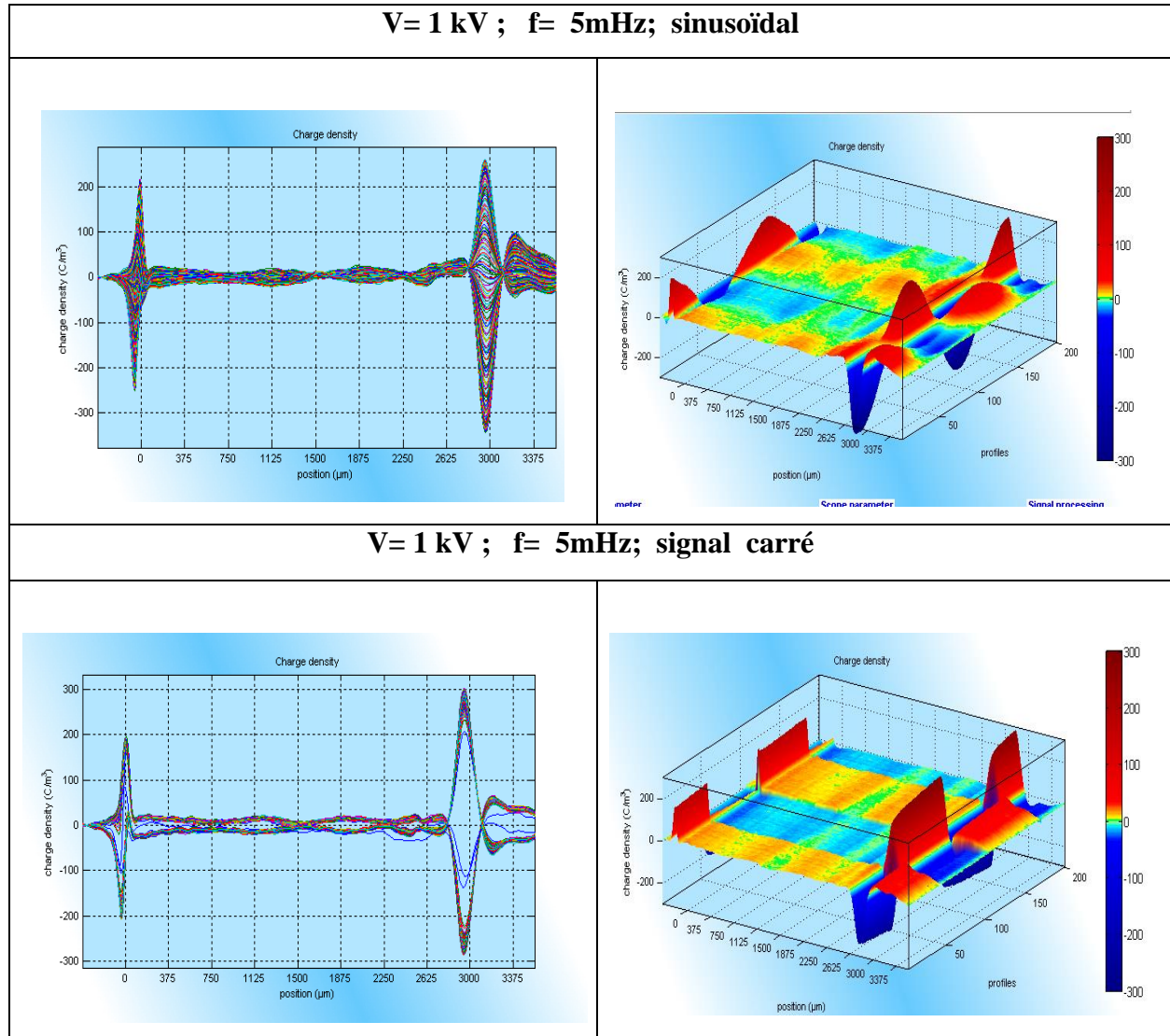


Figure 3.14 : Evolution des densités de charge dans l'échantillon 2 à contrainte d'amplitude 1 kV à une fréquence égale à 5 mHz de forme d'onde sinusoïdale et carrée à 25 °C

Mêmes remarques pour ce cas de mesure, en changeant la forme d'onde de la contrainte et en gardant les valeurs de l'amplitude et de la fréquence constantes, on remarque que la quantité de charge dans le cas d'onde carrée est plus grande que celle de l'onde sinusoïdale au niveau de la cathode. Il y eu apparition des charges négatives quant à la distribution tridimensionnelle des densités de charge pour l'onde de forme carrée.

III.2.3.2.c Influence de la fréquence de la contrainte

Sur la figure (3.15), on montre l'évolution de la densité de charge sous une contrainte alternative sinusoïdale de 1kV d'amplitude dans la gamme de fréquence de 5mHz, 20mHz et 100mHz.

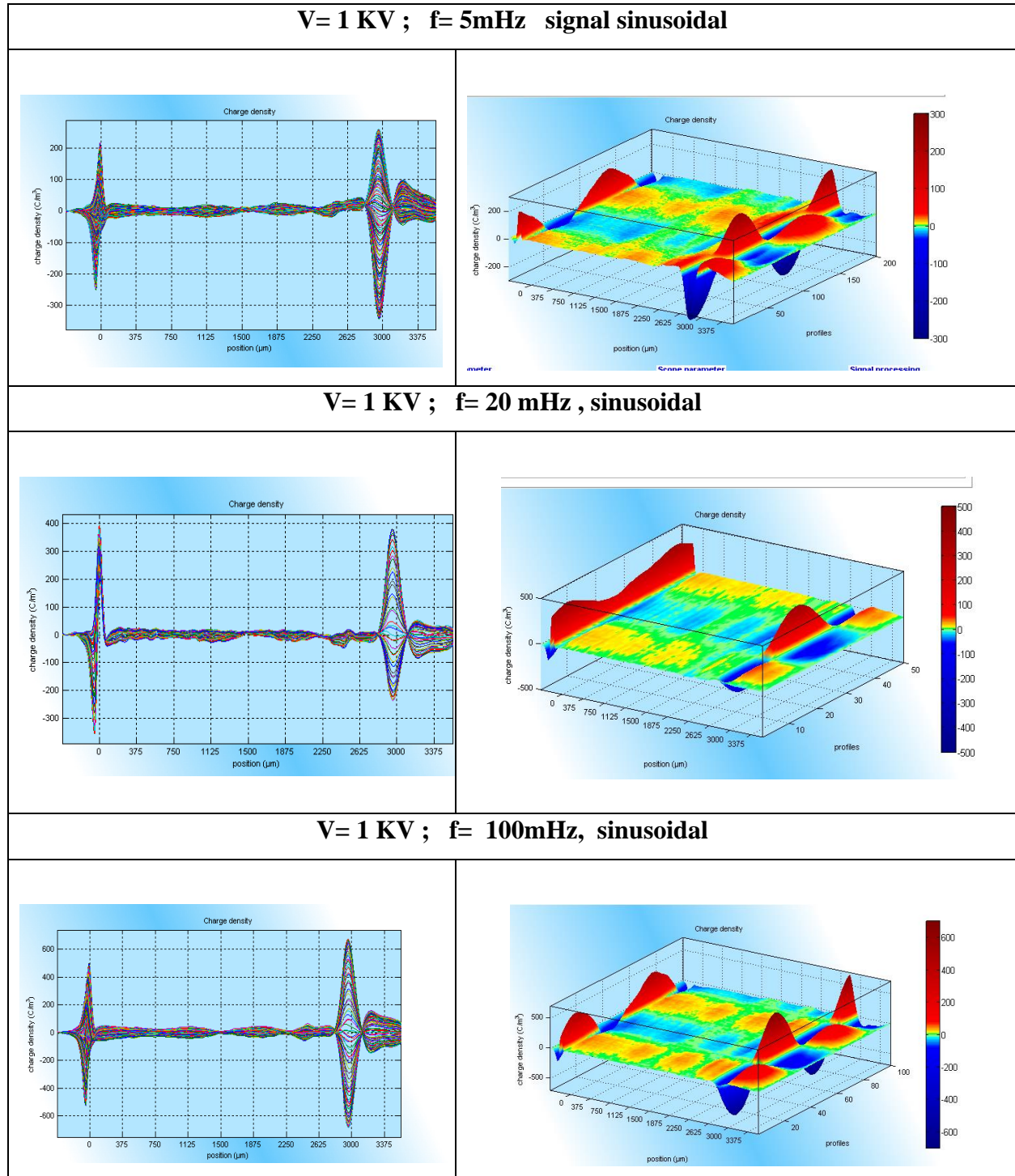


Figure 3.15 : Evolution de la densité de charge dans l'échantillon 2 sous une contrainte alternative sinusoïdale de 1kV d'amplitude f = (5 mHz, 20 mHz, 100 mHz), et à 25°C

Les durée d'une alternance sont de 100, 25 et 5 secondes respectivement. Il est à remarquer que pendant ces temps, seuls les porteurs positifs sont injectés au début du cycle sur l'électrode inférieure puis elles apparaissent en volume de l'isolant en faible quantité. Nous constatons aussi que d'importantes homocharges sont détectées à proximité de l'électrode supérieure.

III.2.4 Mesure du champ électrique par la PEA

III.2.4.1 Contrainte continue

La distribution du champ électrique déduite de la densité de charges est présentée sur la figure (3.16). Il est partiellement symétrique malgré de légères variations, dues aux oscillations identifiées dans le profil de charges. Il est nul à la cathode, puis il a une forte pente aux alentours de 100 μm . Il augmente jusqu'à sa valeur maximale (6000 – 7000 KV/m). La conséquence des homocharges est observée dans ce cas : le champ électrique est élevé dans le volume de l'isolant et réduit au voisinage des électrodes.

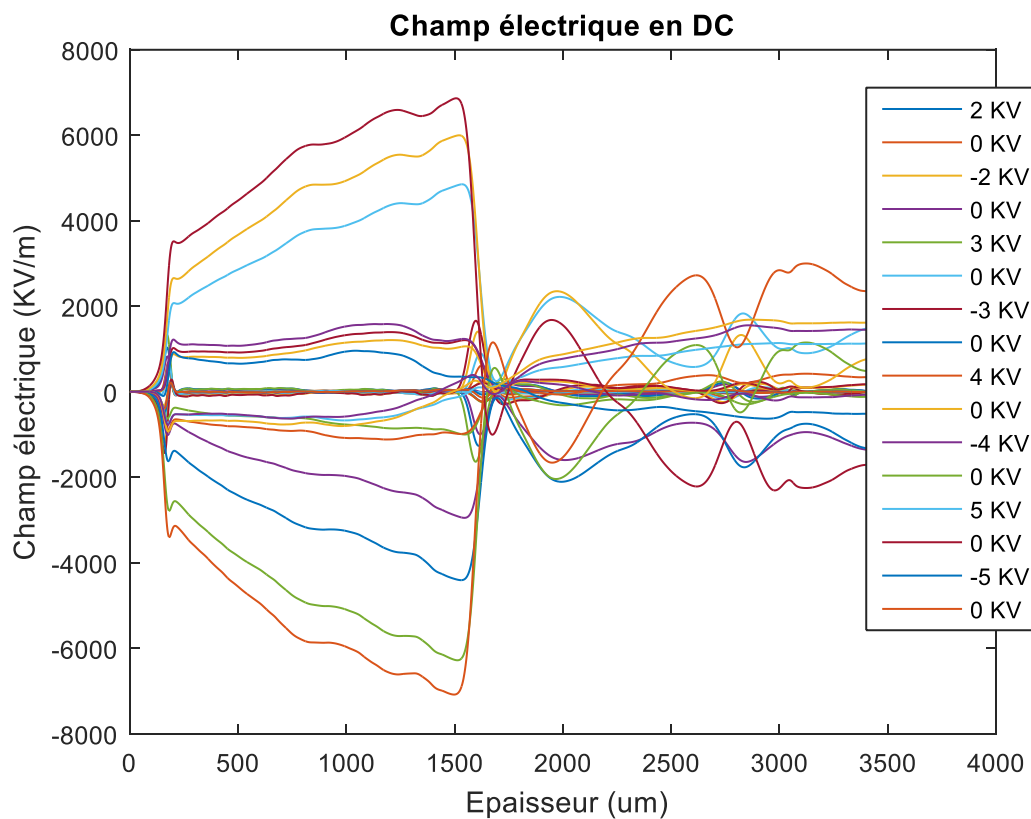


Figure 3.16 : Evolution du champ électrique le long de l'épaisseur de l'échantillon 2 sous contrainte continue à différentes amplitude et polarité à température ambiante.

III.2.4.2 Contrainte alternative

En analysant les courbes de la figure (3.17), on constate que le champ électrique est nul près de l'anode et croit progressivement tout le long de l'épaisseur de l'échantillon puis il s'annule à nouveau bien avant à la cathode.

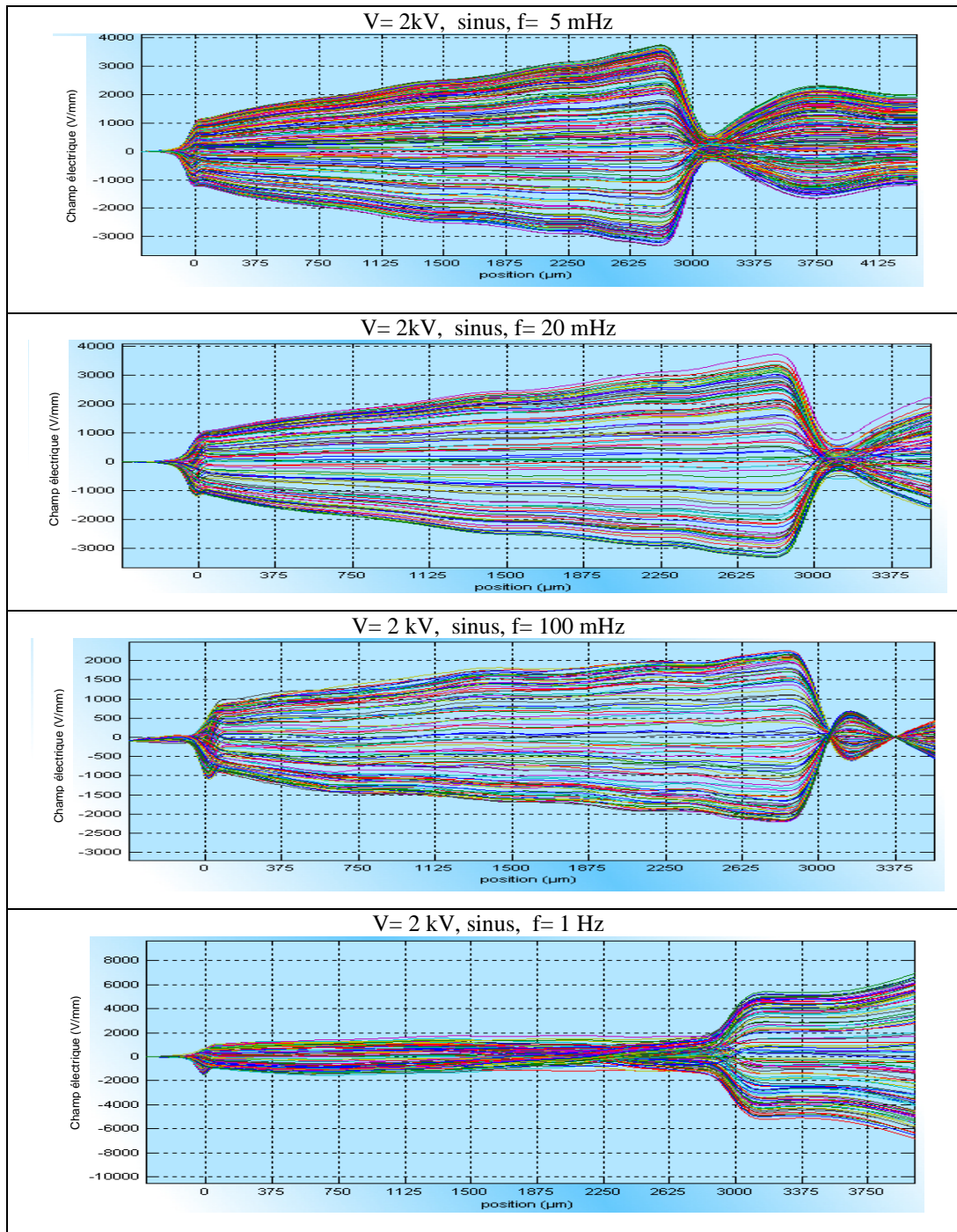


Figure 3.17 : Evolution du champ électrique le long de l'épaisseur de l'échantillon 2 sous contrainte alternative de 2kV d'amplitude et de forme sinusoïdale à température ambiante à différentes fréquences allant de 5 mHz à 1Hz.

En conséquence, le champ électrique diminue et augmente respectivement avec le temps aux niveaux des électrodes interne et externe. Le champ maximal se trouve à une distance de 2.8 mm de l'isolant. L'intensité du champ électrique diminue quand la fréquence augmente dans la gamme 5mHz-1Hz. Cela peut être dû à la rapidité de la contrainte.

On a pu constater que le champ électrique dans le volume n'était pas constant et qu'il variait en conséquence avec l'amplitude de la charge injectée. En outre, il ressort de la figure (3.17) que l'amplitude du champ électrique due à la charge d'espace peut faire augmenter le champ électrique local.

III.3. Conclusion

Le but de ce chapitre était de présenter les mesures effectuées sur les céramiques type Barium Titanate « BaTiO₃ ».

Dans la première partie, on a présenté les résultats de caractérisation des pastilles élaborés au laboratoire. Ces matériaux pris en sandwich entre des électrodes métalliques. Les cycles d'hystérésis présentent une bonne symétrie le long de l'axe du champ électrique et le long de l'axe de polarisation.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les résultats de mesure des densités de charges d'espace par la méthode électro-acoustique pulsée « PEA ». Le banc d'essai de la PEA est très variant, on a essayé de voir le comportement de la charge et expliquer les phénomènes apparaissant dans le cas de contrainte continue à différentes valeurs et polarité, puis des contraintes alternatives à différentes amplitudes, formes d'onde et fréquences. L'étude est enrichie par l'étude du champ électrique dans l'isolant dans les deux cas de contrainte continue et alternative.

Les mesures des charges d'espace ont été réalisées sur un composite du type matrice métallique, nous avons élaboré du BaTiO₃. Nous avons réalisé quatre condensateurs qui peuvent être utilisés en haute tension.

Les courbes obtenues par la mesure au moyen de la PEA, montrent que les résultats peuvent s'interpréter par la génération de porteurs à une électrode sous la forme d'homocharges suivie de leur transport en volume, et par accumulation, sous forme d'hétérocharges à l'autre électrode. Par respect des phénomènes d'origine ionique, en prenant en compte des valeurs relatives des mobilités des charges positives et négatives, nous attendons de façon symétrique à la formation de régions d'hétérocharges aux deux électrodes.



CHAPITRE IV

SIMULATION NUMERIQUE DE
LA DENSITE DE LA CHARGE
D'ESPACE DANS LE LDPE

IV.1 Introduction

La modélisation et la simulation numérique sont d'une importance capitale dans le monde d'aujourd'hui. Ces techniques ne se limitent pas au domaine de la recherche, mais interviennent également dans l'industrie. Leurs utilisations portent aussi bien sur des produits de grande consommation que sur des produits de technologies de pointe durant toutes les étapes de leur conception (par exemple : dimensionnement, définition, optimisation). Le problème de conception de dimensionnement et d'analyse des dispositifs électrique est largement facilité par le développement de modèles mathématiques complets basés sur les lois de la physique et par l'utilisation de l'outil informatique pour le calcul et la simulation de ces modèles, Cette simulation améliore les performances et permet en outre de concevoir et de tester de nouveaux ensembles avec de nouvelles techniques de commandes sans grand investissements.

Plusieurs méthodes numériques peuvent être utilisées pour la résolution des équations de la densité de la charge d'espace et le champ électrique qui régissent les matériaux en électrotechnique. Les plus rencontrées dans la littérature sont: la méthode des éléments finis MEF [114 - 116], la méthode des différences finies MDF [117, 118] et la méthode des volumes finis (MVF) [119 -121]. Ces techniques d'intégration des équations aux dérivées partielles sont souvent combinées avec la méthode de simulation de charge (MSC) et/ou la méthode des caractéristiques pour concevoir des méthodes hybrides.

Dans le présent chapitre, la dynamique des charges spatiales dans le polyéthylène basse densité (LDPE) dopé à l' Al_2O_3 nanocomposite sous un champ électrique externe continu a été étudiée. Pour la simulation du phénomène, nous avons utilisé la méthode des volumes finis et le modèle bipolaire de transport de charges. L'originalité de cette partie du travail est focalisée sur l'analyse, par des techniques numériques, de l'influence de l'ajout de 3 % d' Al_2O_3 sur la mobilité des charges dans les polyéthylènes basse densité (LDPE). Celui-ci fait partie des composites à matrice organique très utilisé en génie électrique comme par exemple les gaines de câble, les isolateurs ou les condensateurs multicouches utilisés dans les alimentations haute tension. L'étude particulièrement de ce matériau est motivé par sa sensibilité élevée aux charges d'espace par rapport aux composites à matrice métallique étudiés dans les précédents chapitres.

IV.2 Hypothèses physiques

Un diélectrique solide est un matériau complexe, dans lequel cohabitent des espèces très diverses, chargées ou non (ions, électrons, atomes et molécules). Toutes ces espèces interagissent

entre elles et le comportement de chacune est fortement dépendant des autres. Cette dépendance est accentuée en présence d'un champ électrique.

Une approche mathématique rigoureuse des phénomènes de transport dans les isolants solides impose une connaissance approfondie de tous les mécanismes microscopiques ayant lieu dans l'isolant, et des interactions entre les diverses espèces en présence. Or, les connaissances actuelles sur les matériaux composites destinés à la haute tension ne permettent pas de répondre à toutes les questions posées sur les phénomènes de génération et de transport de charges dans ces matériaux. De plus, il est très difficile au niveau de la modélisation d'obtenir des valeurs de paramètres qui soient sûres, puisqu'on ne peut accéder à toutes les valeurs par des mesures expérimentales.

Le développement des mesures de la charge d'espace a radicalement changé l'approche unipolaire de la modélisation du transport de charges dans les isolants. Le résultat de ces mesures pour du LDPE ont montré l'existence de deux types de charges de signe opposé [122]. Ces charges positives et négatives sont générées respectivement à proximité de l'anode et de la cathode et sont appelées homocharges (puisque'elles sont de même polarité que les électrodes adjacentes).

Il est donc nécessaire de considérer un modèle bipolaire caractérisant le transport de charges dans le matériau, en tenant compte de la recombinaison de charges, responsable du signal. Les auteurs de la référence [123] ont mesuré la charge d'espace dans un LDPE entre deux couches capables de bloquer l'injection de charges aux électrodes. Dans le cas de la présente étude nous utilisons les nanoparticules d'alumine comme dopant pour réduire les charges d'espace dans ce même matériau (LDPE).

IV.3 Le modèle mathématique

La modélisation des phénomènes de transport est basée sur la résolution d'un système d'équations composé des équations de continuité couplées à l'équation de Poisson. Le modèle est conçu pour modéliser le comportement de la charge d'espace dans des états non stationnaires ; ces équations sont donc fonction du temps.

La modélisation de notre problème, comprend essentiellement deux parties : les expressions algébriques (les équations) et la représentation graphique (le modèle géométrique).

IV.3.1 Le Modèle algébrique

IV.3.1.1 Equations de base

La modélisation de notre système du point de vue électrique, obéit à des lois de l'électromagnétisme en général, et les équations de Maxwell en particulier. Ces équations sont

invariantes dans une transformation entre deux référentiels galiléens. Les équations de Maxwell font intervenir, d'une part, les grandeurs de base (Champ électrique, Déplacement électrique, Champ magnétique, Induction magnétique,) et d'autre part les sources (Densité de la charge d'espace, Densité de courant électrique).

Pour un diélectrique quelconque $\nabla \cdot \vec{E} = 0$, les équations de Maxwell sont les suivantes :

$$\text{➤ Equation de Maxwell-Ampère} \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4.1)$$

$$\text{➤ Equation de conservation du flux magnétique} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (4.2)$$

$$\text{➤ Equation de Maxwell-Gauss} \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (4.3)$$

$$\text{➤ Equation de Maxwell-Faraday} \quad \nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4.4)$$

Dans le cas de cette étude, notre modèle se réduit aux équations de Maxwell de l'électrostatique auxquelles s'ajoutent les équations du milieu considéré. Ces équations sont [124 - 126]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \pm \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (4.6)$$

$$\vec{J} = \pm \rho \cdot \mu \cdot \vec{E} \quad (4.7)$$

$$\vec{E} = -\nabla \phi \quad (4.8)$$

$$\nabla^2 \phi = \mp \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

où :

- \vec{E} est le vecteur champ électrique (V/m). Le signe dans l'équation (4.5) est positif si l'électrode active est soumise à une tension de polarité positive et négative dans le cas contraire.
- ϕ est le potentiel électrique (V)
- ρ est la densité de la charge d'espace (C/m³), elle est toujours positive. Le signe dans (4.9) est négatif si l'électrode active est soumise à une tension de polarité positive et positive dans le cas contraire.
- \vec{J} est le vecteur de densité de courant (A/m²). Le signe dans (4.7) est positif si la tension appliquée est de polarité positive et négative dans le cas contraire.
- μ est la mobilité des ions positifs ou négatifs selon la polarité de l'électrode active (m²/V.s)
- $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ (ε_0 est la permittivité de l'air, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m)

L'équation (4.9) est l'équation de Poisson. Elle est obtenue en remplaçant l'expression du champ donnée par (4.8) dans (4.5). L'équation (4.7) est l'équation de la densité de courant. L'équation (4.6) est l'équation de continuité du courant.

IV.3.1.2 Equations de transport de charge

La modélisation du transport de charge bipolaire est le plus couramment utilisée dans la littérature [127-133]. En plus des équations aux dérivées partielles de Maxwell, il faut tenir compte du modèle de transport de charges bipolaires décrit par les relations suivantes :

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon} = 0 \quad (4.10)$$

$$\text{grad}(V(x,t)) = -E(x,t) \quad (4.11)$$

L'équation de continuité en fonction des termes de sources de piégeage et de recombinaison, et l'équation de transport respectivement sont comme suit :

$$\frac{\partial \rho_{(e,h)\mu}(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_{(e,h)}(x,t)}{\partial x} = S_{t(e,h)}(x,t) + S_{r(e,h)}(x,t) \quad (4.12)$$

$$j_{(e,h)}(x,t) = \mu_{e,h} \rho_{(e,h)\mu}(x,t) E(x,t) \quad (4.13)$$

où μ_{eh} est la mobilité de l'espèce, $\rho_{e\mu}$ et $\rho_{h\mu}$ sont les densités des électrons et des trous mobiles, respectivement.

$j_{(e,h)}$ est le flux des électrons ou des trous mobiles. $S_{t(e,h)}$ et $S_{r(e,h)}$ sont les termes de source de piégeage et de recombinaison des électrons ou des trous . La densité de charge nette ρ est localement composée des espèces mobiles et piégés. Elle est définie comme suit:

$$\rho(x,t) = \rho_{h\mu}(x,t) + \rho_{ht}(x,t) - \rho_{e\mu}(x,t) - \rho_{et}(x,t) \quad (4.14)$$

Où, ρ_{et} et ρ_{ht} sont les densités des électrons et trous piégés, respectivement.

IV.3.1.3 Equations du taux de recombinaison et des densités de courant

Elles sont données par les expressions suivantes :

$$S_r(x,t) = S_{r(e\mu,ht)}(x,t) + S_{r(et,h\mu)}(x,t) + S_{r(et,ht)}(x,t) \quad (4.15)$$

$$S_{r(e\mu,ht)}(x,t) = -s_1 \rho_{(e\mu)}(x,t) \rho_{(ht)}(x,t) \quad (4.16)$$

$$S_{r(et,h\mu)}(x,t) = -s_2 \rho_{(et)}(x,t) \rho_{(h\mu)}(x,t) \quad (4.17)$$

$$S_{r(et,ht)}(x,t) = -s_0 \rho_{(et)}(x,t) \rho_{(ht)}(x,t) \quad (4.18)$$

Avec s_0 : Coefficient de recombinaison pour les électrons et les trous piégés.

s_1 : Coefficient de recombinaison pour les électrons mobiles et les trous piégés.

s_2 : Coefficient de recombinaison pour les électrons piégés et les trous mobiles.

IV.3.1.4 Equations de la variation de la densité de la charge d'espace

Les termes sources de recombinaison et de piégeage renseignent sur la variation (disparition ou apparence) des densités de chaque type de supports mobiles et piégés. Ces variations sont représentées par les équations suivantes:

$$\frac{\partial \rho_{e\mu}(x,t)}{\partial t} = -s_1 \rho_{e\mu}(x,t) \rho_{ht}(x,t) - B_e \rho_{e\mu}(x,t) \left(1 - \frac{\rho_{et}(x,t)}{\rho_{Te}(x,t)}\right) \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial \rho_{h\mu}(x,t)}{\partial t} = -s_2 \rho_{h\mu}(x,t) \rho_{et}(x,t) - B_h \rho_{h\mu}(x,t) \left(1 - \frac{\rho_{ht}(x,t)}{\rho_{Th}(x,t)}\right) \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial \rho_{et}(x,t)}{\partial t} = -s_0 \rho_{et}(x,t) \rho_{ht}(x,t) - s_2 \rho_{ht}(x,t) \rho_{h\mu}(x,t) - B_e \rho_{e\mu}(x,t) \left(1 - \frac{\rho_{et}(x,t)}{\rho_{Te}(x,t)}\right) \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \rho_{ht}(x,t)}{\partial t} = -s_0 \rho_{et}(x,t) \rho_{ht}(x,t) - s_1 \rho_{e\mu}(x,t) \rho_{ht}(x,t) + B_h \rho_{h\mu}(x,t) \left(1 - \frac{\rho_{ht}(x,t)}{\rho_{Th}(x,t)}\right) \quad (4.22)$$

IV.3.1.5 Equations des densités du courant électrique

La densité instantanée de courant de conduction locale pour l'électron et le trou mobiles est exprimée comme suit:

$$j_{(e\mu, h\mu)}(x, t) = (\mu_e \rho_{e\mu}(x, t) + \mu_h \rho_{h\mu}(x, t)) E(x, t) \quad (4.23)$$

La densité instantanée de courant de déplacement local est donnée par l'équation :

$$j_d(x, t) = \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (4.24)$$

La densité de courant externe, obtenue par intégration numérique, est exprimée par l'équation :

$$j(t) = \int_0^D (j_{e\mu, h\mu}(x, t) + j_d(x, t)) dx \quad (4.25)$$

Conformément à la limite stationnaire, la condition suivante est toujours remplie :

$$\int_0^D j_d(x, t) dx = 0 \quad (4.26)$$

IV.3.2 Le modèle géométrique

La schématisation du mécanisme de conduction est représentée sur la figure (4.1). Chaque charge (électron et trou) peut être mobile ou piégée. Un électron mobile dans la bande de conduction (trou mobile dans la bande de valence) est associé à une mobilité effective.

Celle-ci décrit les phénomènes microscopiques de conduction dans la bande de conduction et dans la bande de valence. La possibilité de piégeage et dépiégeage des charges dans des pièges peu profonds, peut être prise en compte dans un temps de résidence très court (10^{-12} s).

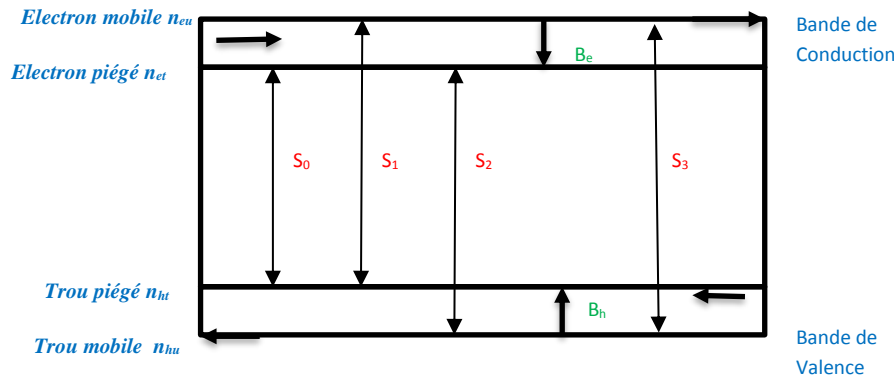


Figure 4.1: Schéma du mécanisme de conduction.

Avec s_0, s_1, s_2, s_3 sont les coefficients de recombinaison ; $n_{eu}, n_{et}, n_{ht}, n_{hu}$ sont les densités de porteurs de charges, et B_e, B_h sont les coefficients de piégeage.

Le piégeage est pris en compte en ne considérant qu'un seul niveau de piégeage profond pour chaque espèce de charges. Le piégeage est fonction des coefficients de piégeage B_e et B_h pour chaque porteur de charge, de la densité de charges disponible pour le piégeage, ainsi que de la quantité de charges déjà piégées. Il existe une densité maximale de charges qui peuvent être piégées (densités de pièges n_{0et} pour les électrons et n_{0ht} pour les trous). On considèrera dans un premier temps que le temps de piégeage est infini, et que les charges ne peuvent pas se dépiéger. Ces charges peuvent seulement se recombiner avec un porteur de charge de signe opposé, mobile ou piégé. La recombinaison des porteurs se fait sans créer de nouvelle espèce, même neutre, dans le diélectrique. En termes de modélisation cela revient à réduire la charge nette. Après recombinaison, le piège est libéré et le piégeage redevient donc possible.

Comme on l'a exposé précédemment, la génération de charges électroniques est dominée par l'injection aux électrodes. Celle-ci, à la différence du modèle d'Alison et Hill (qui s'appuie sur un réservoir infini de charges aux électrodes), est décrite en termes de modélisation par la loi d'injection de Schottky.

IV.4 Discrétisation du domaine de calcul

La cellule représentée à la figure (4.2) et utilisée pour le calcul est discrétisée à l'aide d'une grille non uniforme. Il est divisé en éléments $\Delta x = x(i+1) - x(i)$; de longueur variable, resserrés près des électrodes afin d'optimiser le calcul numérique.

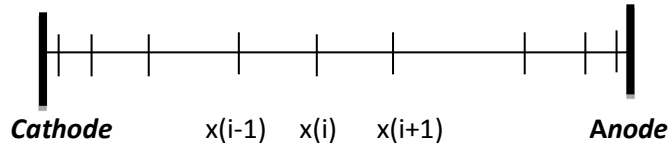


Figure 4.2 : Maillage élémentaire d'un échantillon

IV.5 Les conditions aux limites

En mathématiques, les conditions aux limites sont les valeurs que prennent les solutions des équations aux dérivées ordinaires et des équations aux dérivées partielles sur une frontière. Il existe un grand nombre de conditions aux limites possibles, en fonction de la formulation du problème, du nombre de variables en jeu et de la nature de l'équation.

Dans le modèle bipolaire de transport de charge, les conditions sont de type Dirichlet :

$$\rho(x, 0) = 0 \quad (4.27)$$

$$\Delta V = V_C - V_A \quad (4.28)$$

Avec : $V(0, t > 0) = V_C$: Potentiel de la cathode ;

$V(D, t > 0) = V_A$: Potentiel de l'anode ;

D : Epaisseur de l'échantillon.

Les conditions aux limites des charges injectées sont présentées par la loi de Schottky :

$$j_e(0, t) = AT^2 \exp\left(\frac{-e w_{in(e)}}{K_b T}\right) \exp\left(\frac{e}{K_b T} \sqrt{\frac{e E(0, t)}{4 \pi \epsilon}}\right) \quad (4.29)$$

$$j_h(D, t) = AT^2 \exp\left(\frac{-e w_{in(h)}}{K_b T}\right) \exp\left(\frac{e}{K_b T} \sqrt{\frac{e E(D, t)}{4 \pi \epsilon}}\right) \quad (4.30)$$

Avec : $j_e(0, t)$ et $j_h(0, t)$ sont les flux des électrons et des trous à la cathode et à l'anode respectivement, « T » est la température de l'échantillon, « A » est la constante de Richardson (égale $1.2 \times 10^6 \text{ A m}^{-1} \text{ K}^{-2}$). w_{ei} et w_{hi} sont les barrières d'injection des électrons et des trous respectivement.

IV.6 Méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis (MVF) est une méthode universelle, utilisée pour la résolution des équations aux dérivées partielles gouvernant des problèmes linéaires et non linéaires. La MVF est une variante de la méthode des résidus pondérés (collocation par sous domaines) ; Elle consiste à subdiviser le domaine d'étude en un nombre fini d'éléments de volume à l'intérieur desquels sont placés les nœuds où l'on cherche à approximer l'inconnue. L'équation différentielle est donc intégrée sur chaque élément de volume Ω_e et l'équation (4.31) s'écrit en posant $W_K = 1$:

$$\int_{\Omega_e} R d\Omega = 0 \quad . \quad (4.31)$$

On choisit un profil pour exprimer la variation de la variable d'état entre les nœuds et évaluer les intégrales. Souvent on choisit un profil linéaire pour simplifier les expressions (d'autant qu'il est correct si l'on considère un intervalle entre les nœuds suffisamment petit).

IV.6.1 Principe de la méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis est une méthode de discrétisation performante, elle consiste à utiliser une approximation simple de l'inconnu pour transformer les équations aux dérivées partielles en un système d'équations algébriques.

Dans cette méthode, le domaine de calcul est subdivisé en un certain nombre de volumes de contrôle (volumes finis) non superposés, tel que chaque volume entoure chaque point du maillage.

L'équation différentielle est intégrée pour chaque volume de contrôle. Le résultat de cette intégration donne l'équation discrète. L'équation discrète obtenue exprime le principe de conservation de la fonction sur le volume de contrôle, et la solution obtenue est constituée uniquement par les valeurs nodales.

L'équation discrétisée obtenue est constituée uniquement par les valeurs nodales de l'inconnue, alors que dans la méthode des éléments finis la variation supposée de l'inconnue constituée des valeurs nodales et des fonctions d'interpolation est considérée comme solution approchée. Cela permet une grande possibilité de choisir un profil pour l'intégration de l'équation différentielle, car ces profils n'apparaissent pas dans l'équation discrétisée.

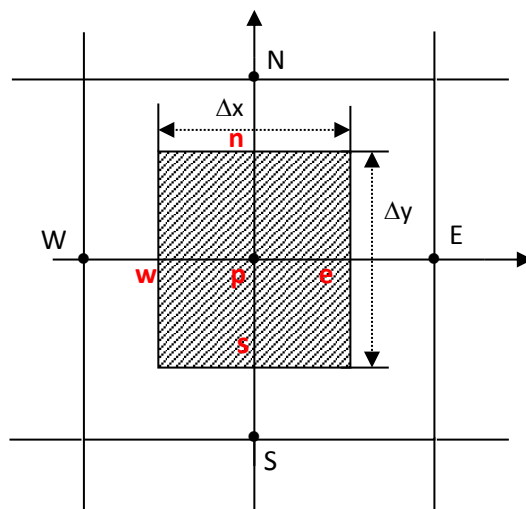


Figure 4.3 : Élément de volume bidimensionnel en coordonnées cartésiennes.

IV.6.2 Avantages de la MVF

Contrairement à la méthode des différences finies qui utilise des approximations des dérivées, les méthodes des volumes finis (MVF) et des éléments finis (MEF) exploitent des approximations d'intégrales d'où la grande précision de ces méthodes. Elle peut travailler en système linéaire ou non linéaire. Elle est plus simple du point de vue mise en œuvre par rapport à la MEF.

IV.6.3 Inconvénients de la MVF

L'inconvénient majeur de la MVF est la difficulté de l'utilisation des géométries complexes. Elle n'utilise que des formes triangles, carrée ou rectangle en bidimensionnel.

IV.7 Les différentes étapes de la résolution numérique

L'organigramme de résolution du problème considéré est donné par la figure (4.4). Les différentes étapes suivies pour la résolution numérique sont détaillées dans ce qui suit.

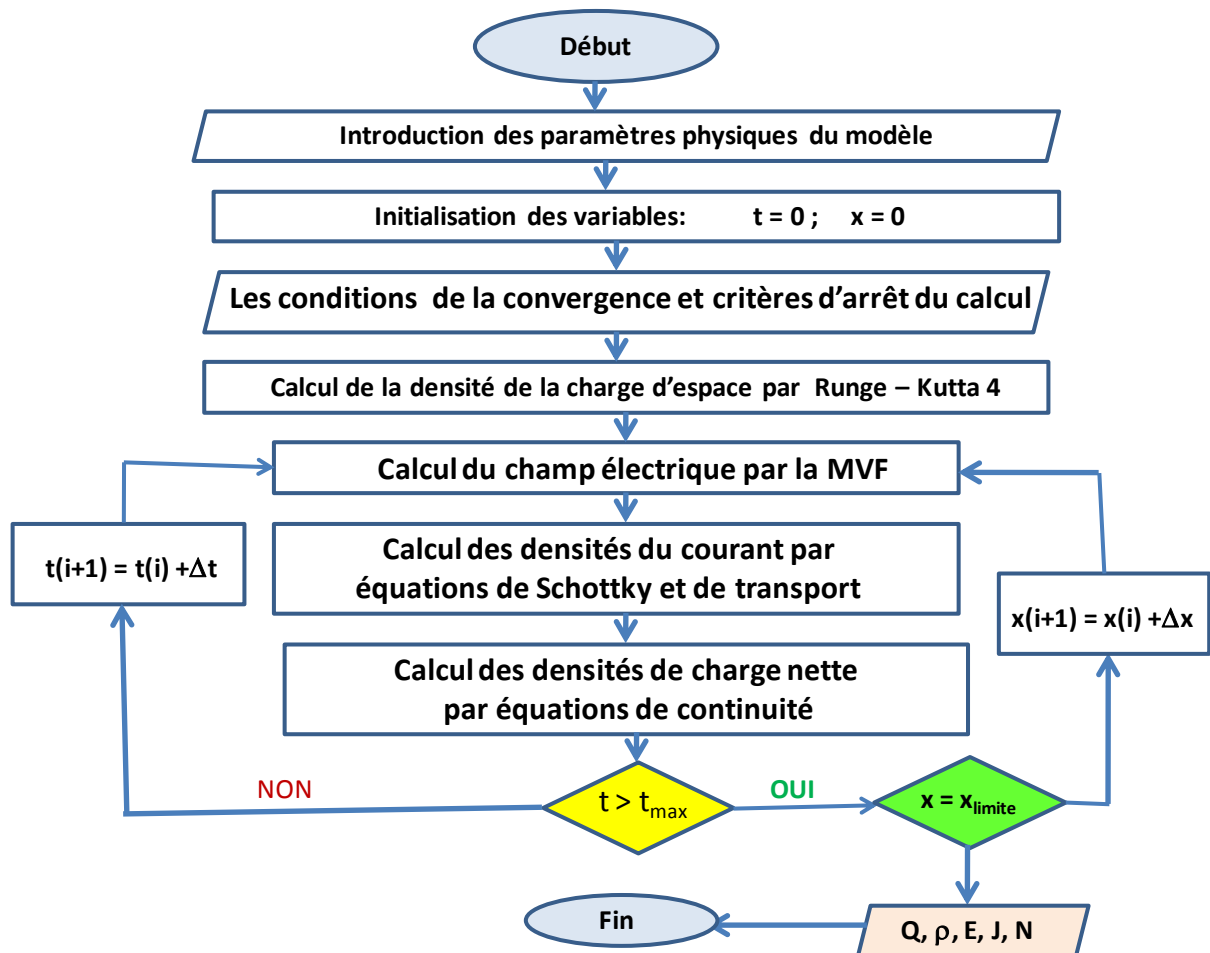


Figure 4.4 : Organigramme des étapes de calcul.

Pour résoudre le problème de la densité de la charge d'espace, nous avons appliqué la méthode des volumes finis à l'équation de Poisson afin de déterminer la distribution instantanée du champ électrique le long de l'épaisseur de l'échantillon. La méthode de haute précision Runge - Kutta

(ordre 4) est appliquée à l'équation de continuité qui représente la relation entre la densité de charge et la densité de courant de l'espèce considérée dont l'algorithme sous forme générale est donné par :

➤ Etant donné un pas de temps h , une condition initiale (x_0, y_0) et un nombre maximal d'itérations N ;

➤ Pour $0 \leq i \leq N$

$$k_1 = f(x, y)$$

- Donner Les valeurs initiales et les caractéristiques du système.
- Calculer h.
- $i=1$ à $(n-1)$; $j=1$ à m ; calculer:

$$\left. \begin{aligned}
 & \bullet \left\{ \begin{aligned}
 & K_1(i, j) = h(i, j) \cdot f(i, j) \\
 & K_2(i, j) = h(i, j) \cdot f\left(i + \frac{h}{2}, j + \frac{K_1(i, j)}{2}\right) \\
 & K_3(i, j) = h(i, j) \cdot f\left(i + \frac{h}{2}, j + \frac{K_2(i, j)}{2}\right) \\
 & K_4(i, j) = h(i, j) \cdot f\left(i + \frac{h}{2}, j + K_3(i, j)\right) \\
 & f(i+1, j) = f(i, j) + \frac{1}{6} [K_1(i, j) + 2 \cdot K_2(i, j) + 2 \cdot K_3(i, j) + K_4(i, j)]
 \end{aligned} \right. \quad (4.34)
 \end{aligned} \right.$$

- Fin.

La méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 repose sur le principe de l'itération, c'est-à-dire qu'une première estimation de la solution est utilisée pour calculer une seconde estimation, plus précise, et ainsi de suite [134-135].

IV.8 Résultats et interprétations

Dans ce chapitre, nous avons rapporté les résultats obtenus par l'application de l'organigramme proposé. La précision de notre méthode dépend de la précision des paramètres du modèle. Mais il existe d'autres paramètres qui jouent un rôle important dans la précision et la rapidité des calculs.

Le programme est développé dans l'environnement Matlab afin d'obtenir des résultats numériques. Les paramètres de simulation ont été pris symétriques entre les électrons et les trous pour le LDPE pur, mais dans le cas de nanocomposite la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous et la barrière d'injection des électrons est inférieure à celle prise pour les trous.

| Paramètres | Valeur (LDPE) | Valeurs (LDPE/Al ₂ O ₃) | Unités |
|---|--------------------|--|--|
| Mobilité d'électrons μ_e | $9 \cdot 10^{-15}$ | $1 \cdot 10^{-14}$ | $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| Mobilité des trous μ_h | $9 \cdot 10^{-15}$ | $2 \cdot 10^{-15}$ | $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| Hauteur de barrière d'injection d'électrons w_{ei} | 1.2 | 1.15 | eV |
| Hauteur de barrière d'injection des trous w_{hi} | 1.2 | 1.27 | eV |
| Coefficient de piégeage d'électrons B_e | $7 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | s^{-1} |
| Coefficient de piégeage des trous B_h | $7 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | s^{-1} |
| Coefficients de recombinaison électrons piégés/trous piégés S_0 | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $\text{m}^3\text{C}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| Coefficients de recombinaison électrons mobile/trous piégés S_1 | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $\text{m}^3\text{C}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| Coefficients de recombinaison électrons piégés /trous mobiles S_2 | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $\text{m}^3\text{C}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| Coefficients de recombinaison électrons mobile /trous mobile S_3 | 0 | 0 | $\text{m}^3\text{C}^{-1}\text{s}^{-1}$ |
| Densité de piégeage d'électron N_e | 100 | 100 | Cm^{-3} |
| Densité de piégeage des trous N_h | 100 | 100 | Cm^{-3} |
| Température T | 295,15 | 295,15 | K |
| Tension appliquée V | 30 | 30 | kV |
| Nombre de division (maillage) m | 150 | 150 | |
| L'épaisseur d'échantillon D | 80 | 80 | μm |
| Pas du temps dt | 0.01 | 0.01 | s |

Tableau 4.1. Paramètres utilisés dans la simulation.

IV.8.1 Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité de charge

La figure (4.6) montre respectivement les profils de densité de charge nette à différents moments sous une tension continue de 30 kV, respectivement, dans le cas du LDPE pur et le nanocomposite LDPE dopé Al₂O₃.

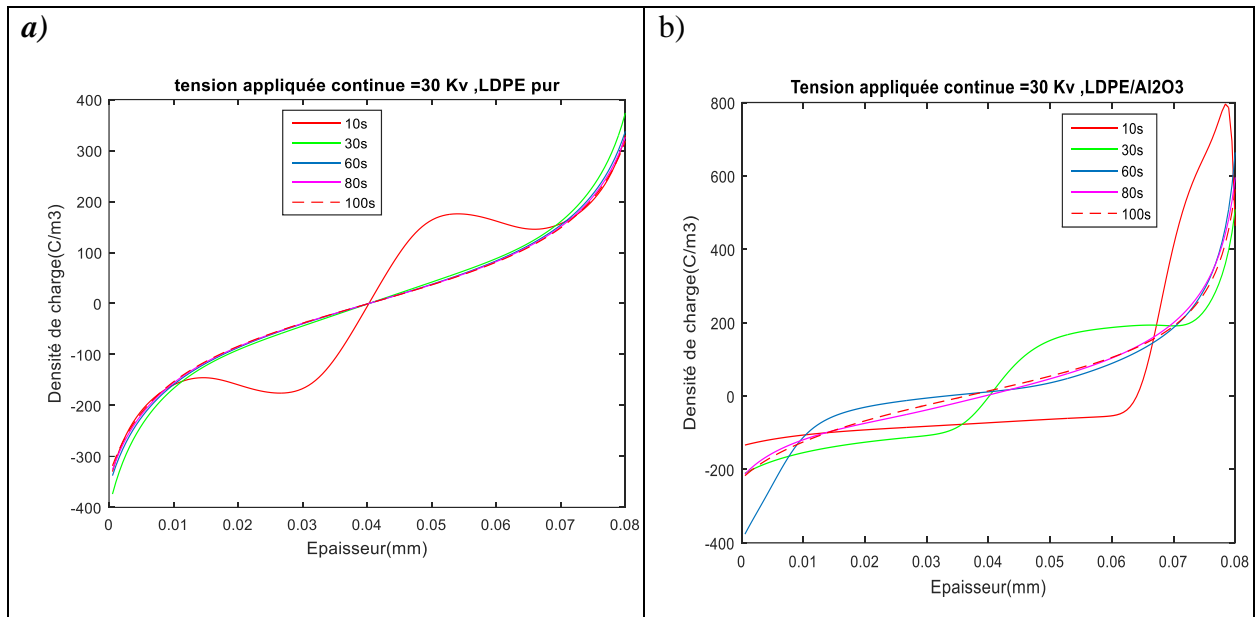


Figure 4.5 : Profil de la densité de la charge d'espace.

Pendant le temps 10 s, nous voyons des oscillations (Figure.4.5.a), que nous attribuons aux paquets de charges près des électrodes. Notant que ces propagations ont été observées sur tous les échantillons de la référence [140] et pour tous les profils correspondant aux différents temps. Cependant, dans le cas de cette étude, il y a diminution des paquets totale de charges sous l'effet du piégeage en profondeur pour toutes les fréquences. Nous voyons bien que les courbes se superposent pour ces temps et progressent sous forme d'exponentielle. Nous remarquons également que les paquets sont chargés, que les charges positives et négatives se produisent au centre de la surface en alternance, ce qui provoque la recombinaison en début de charge. Les courbes sont symétriques par rapport au milieu (0,04 mm) de l'échantillon.

Cependant on remarque que les profils de densité de charge nette du composite (LDPE / Al_2O_3) sont différents de ceux du LDPE, du point de vue, forme et symétrie. Pour le temps 10 s, la densité de charge commence à $-170 C / m^3$, augmente progressivement jusqu'à $-150 C / m^3$, ce qui correspond à une profondeur égale à 0,01 mm. A partir de cette profondeur (0,01 mm) jusqu'à 0,06 mm, la densité de charge reste égale à $-150 C / m^3$. De 0,06 mm à 0,08 mm, la densité augmente brutalement jusqu'à $800 C / m^3$. Quant à la période du temps 30 s, on voit bien l'apparition de paquets de charges qui se propagent dans la profondeur de l'échantillon. La propagation était asymétrique alors que la densité commençait à $-200 C / m^3$ et finissait à $600 C / m^3$. Cependant, il y a une diminution totale des paquets de charges sous l'effet du piégeage en profondeur pour toutes les autres périodes (60s, 80s et 100s). Les courbes de densité correspondant à ces temps sont superposées.

IV.8.2 Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité des électrons

Pour comprendre le comportement des charges sur les échantillons étudiés, nous avons tracé les densités d'électrons mobiles pour une tension de 30 kV. Il ressort clairement de la figure (4.6) que la densité d'électrons varie de 300 à 900 C/m³ à la cathode pour le LDPE pur et de 120 à 510 C/m³ pour le nanocomposite.

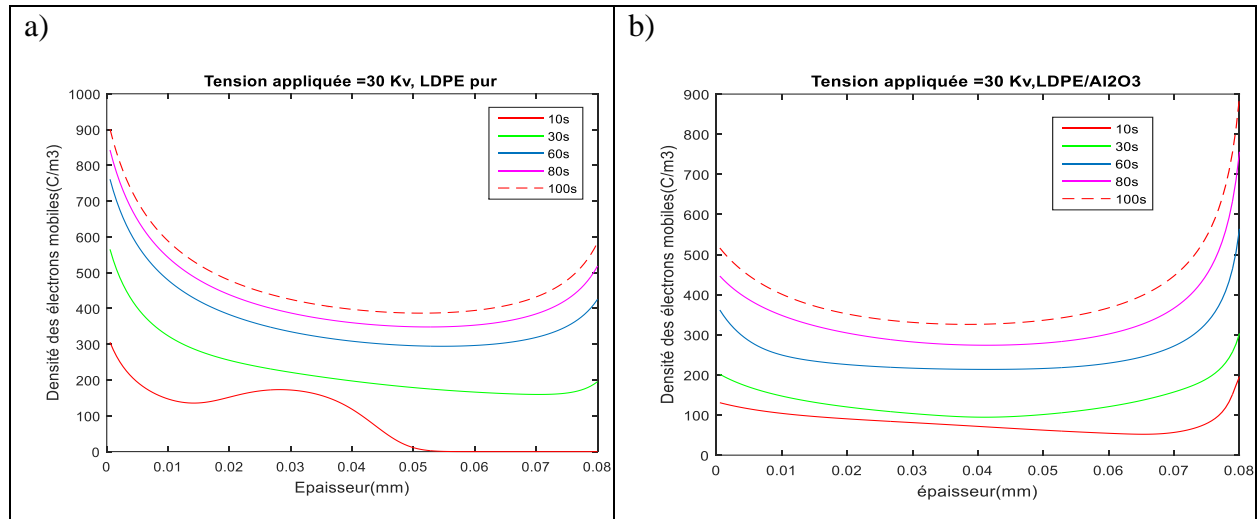


Figure 4.6 : Densité des électrons mobiles

Nous remarquons que les formes d'onde sont presque identiques pour les deux cas de matériau sauf pour la période du $t=10s$. La comparaison des courbes obtenues sur LDPE et le composite LDPE/Al₂O₃ montrées sur les figures (4.6.a et 4.6.b) montre bien que l'incorporation des nanoparticules de l'Al₂O₃ réduit la densité des électrons mobiles par conséquent les charges d'espace. C'est le résultat de l'incorporation des grains d'alumine dans les pores ou les alvéoles susceptibles d'être formés lors de l'élaboration du composite.

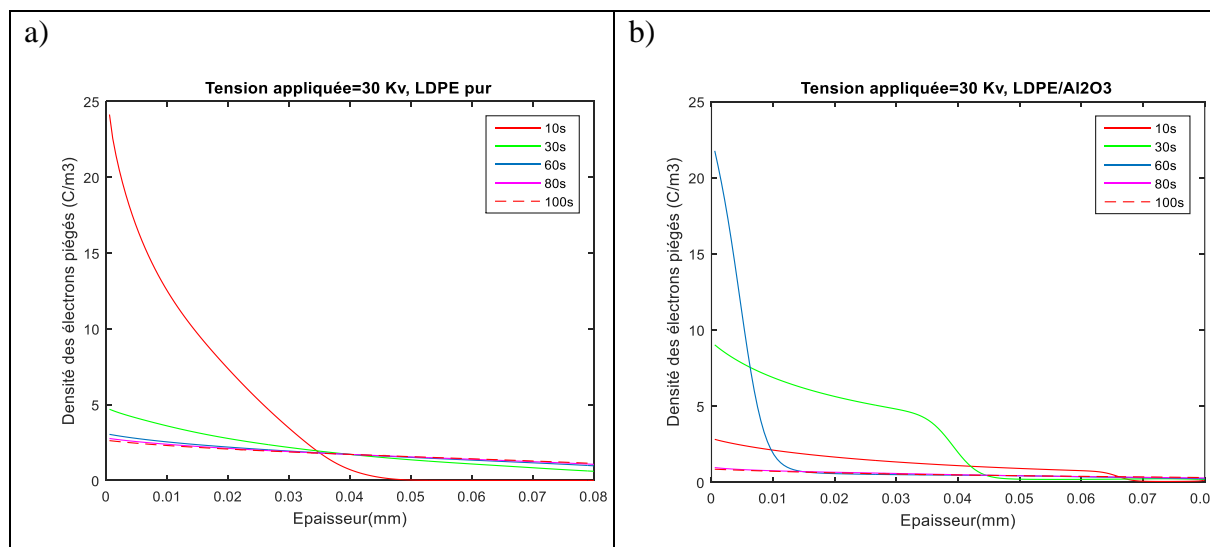


Figure 4.7: Densité des électrons piégés

L'analyse des courbes de la figure (4.7) montre que la dynamique des charges est régie par les densités des électrons piégés à la cathode dans les deux cas d'étude.

IV.8.3 Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité des trous

De la figure (4.8), nous pouvons en conclure que l'asymétrie des courbes des densités des trous mobiles est due à l'asymétrie des paramètres utilisés dans la simulation (Tableau 4.1) pour le cas du nanocomposite, les densités sont supérieures (figure 4.8.b) à ceux obtenus sur LDPE pur (figure 4.8.a)

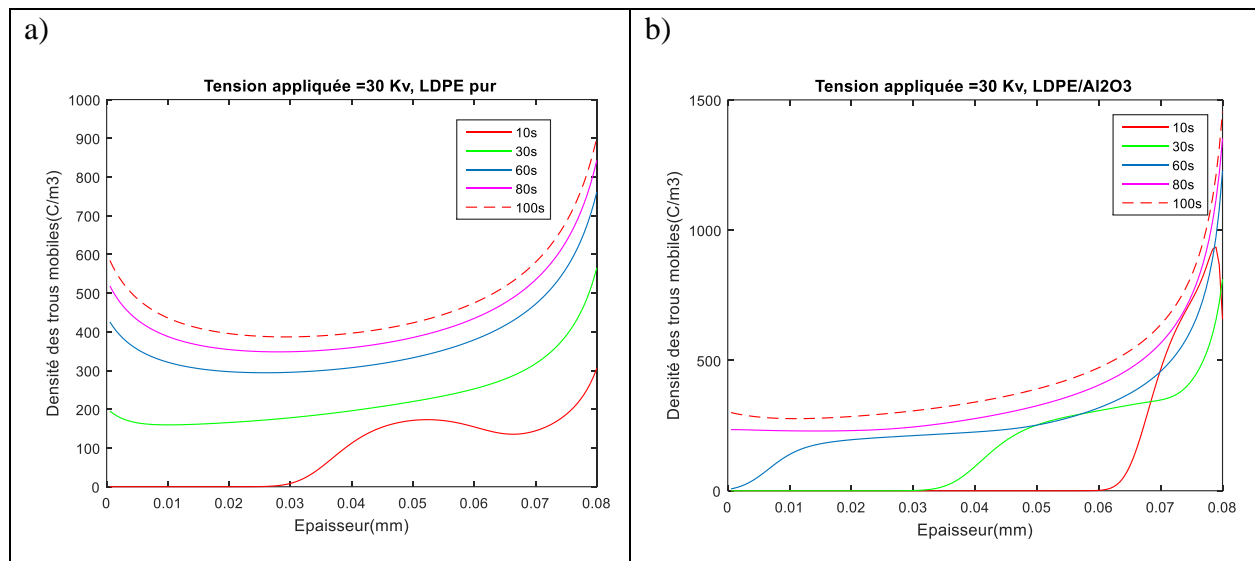


Figure 4.8: Densité des trous mobiles

Contrairement au résultat de la figure (4.8), la dynamique des charges dans la figure (4.9) est régie par la densité des trous piégés sur l'anode, l'ordre de grandeur est de 10 fois entre les deux figures.

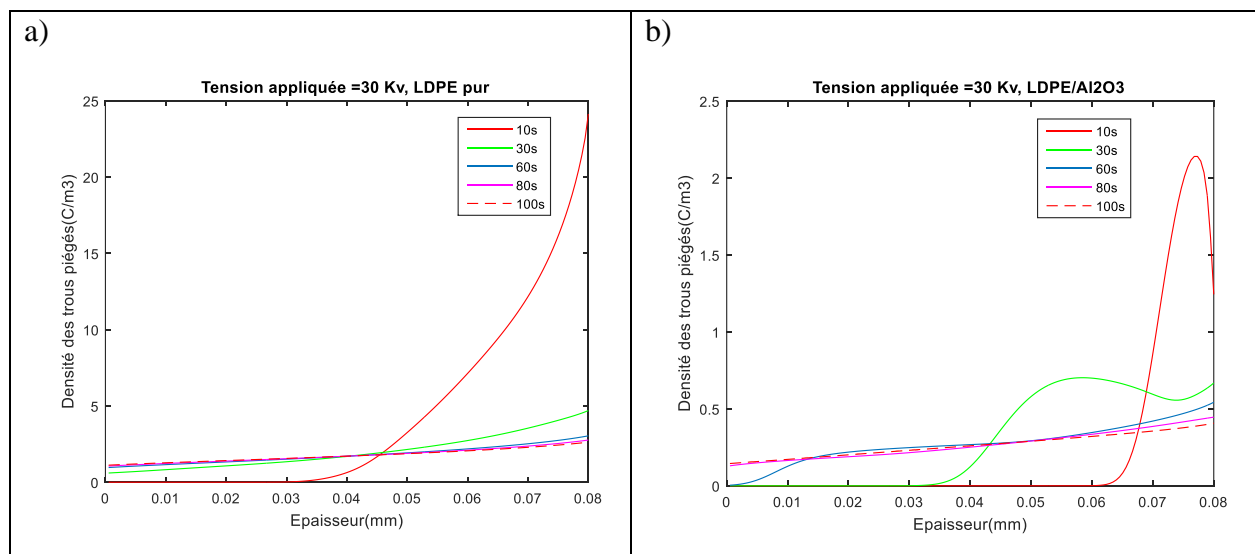


Figure 4.9: Densité des trous piégés

IV.8.4 Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur le champ électrique

La figure (4.10) montre la distribution du champ électrique des échantillons purs et nanocomposites pour différents temps de simulation sous une tension continue de 30 kV.

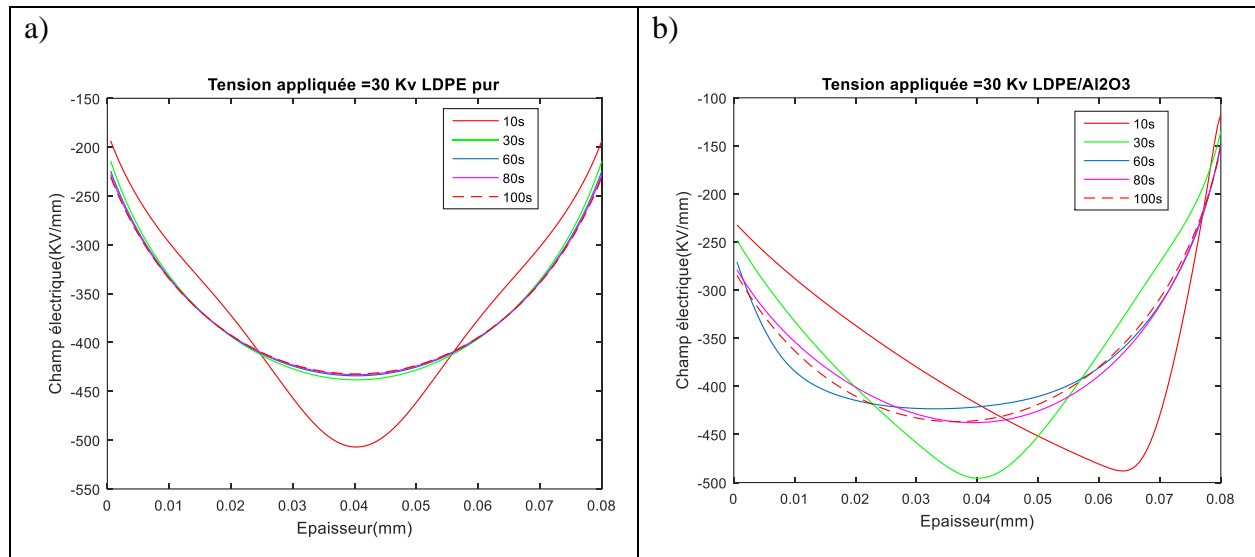


Figure 4.10 : Distribution du champ électrique

Nous remarquons pour l'échantillon pur (Figure 4.10.a) et au début de l'application de tension aux électrodes, le champ électrique commence par une valeur de -200 kV / mm , diminue au minimum au milieu de l'échantillon et augmente à nouveau jusqu'à -200 kV / mm au niveau de la cathode. Le minimum est situé au point situé à une profondeur de $0,04 \text{ mm}$ et à un champ électrique de -500 kV / mm pendant 10 secondes. Cependant, pour tous les autres temps, les courbes sont superposées. Le champ électrique commence et se termine par une valeur de -225 kV / mm et le minimum a été atteint aux points compris entre $0,04 \text{ mm}$ et -425 kV / mm . L'évolution du champ électrique est strictement symétrique. Ce comportement persiste jusqu'à la mise en place du mécanisme de recombinaison. Le champ interfacial est ensuite augmenté après la recombinaison aux interfaces.

Pour le nanocomposite (Figure 4.10.b), les courbes du champ électrique ont évolué de la même manière que celles de la densité de charge nette (figure 4.5) alors qu'elles sont dissymétriques par rapport au milieu de l'épaisseur. Pour les différents temps (10 s à 100 s), la valeur du champ électrique au niveau de l'anode décroît respectivement de -230 kV / mm à -280 kV / mm . Le minimum est atteint à $0,04 \text{ mm}$ de profondeur ; à l'exception du temps 10 s, celui-ci est décalé à $0,065 \text{ mm}$. La valeur absolue élevée du champ (-500 kV/mm) a été obtenue pendant 10 s.

IV.8.5 Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité du courant électrique

IV.8.5.1 Densité du courant total

L'analyse des courbes présentées sur la figure (4.11) montre que l'effet des dopants est très significatif du point de vue quantité de densité de courant. Les valeurs sont comprises entre 0,5 et 3,1 A/mm², il y a une symétrie par rapport au milieu d'épaisseur d'échantillon pour le LDPE pur, ce qui ne l'est pas pour le LDPE/Al₂O₃, sur la figure (4.11.b) la densité de courant total varie de 0,6 A/mm² pour un temps de simulation égale à 10s et à 4.1 A/mm² pour t=100s.

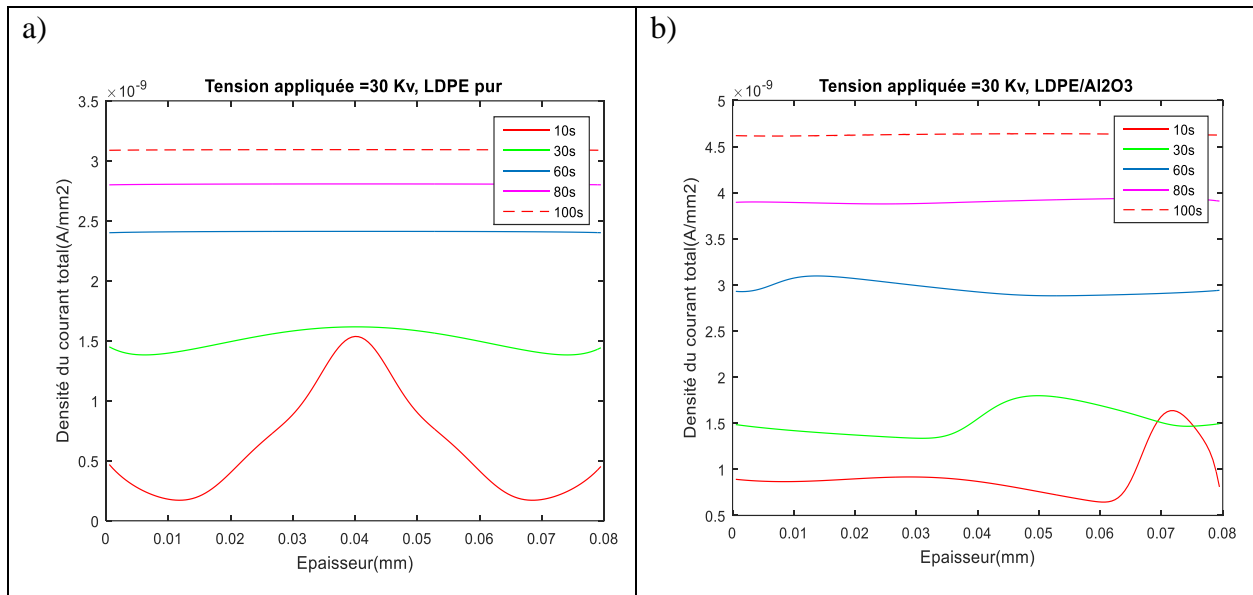


Figure 4.11: Distribution de la densité du courant total

Les figures (4.11.a, 4.11.b) montrent l'évolution de la densité de courant du polyéthylène sous des tensions externes appliquées de 30 kV. Dans ce cas, du fait de la haute tension, le nombre d'électrons mobiles et de trous générés par l'intensification de l'injection permet de réduire ces coûts en raison de la recombinaison et de l'extraction. Par conséquent, le courant, toujours proportionnel à la densité de la charge mobile, continue d'augmenter jusqu'à l'état stationnaire.

IV.8.5.2 Densité du courant de déplacement

Les variations de la densité du courant de déplacement sont représentées sur la figure (4.12).

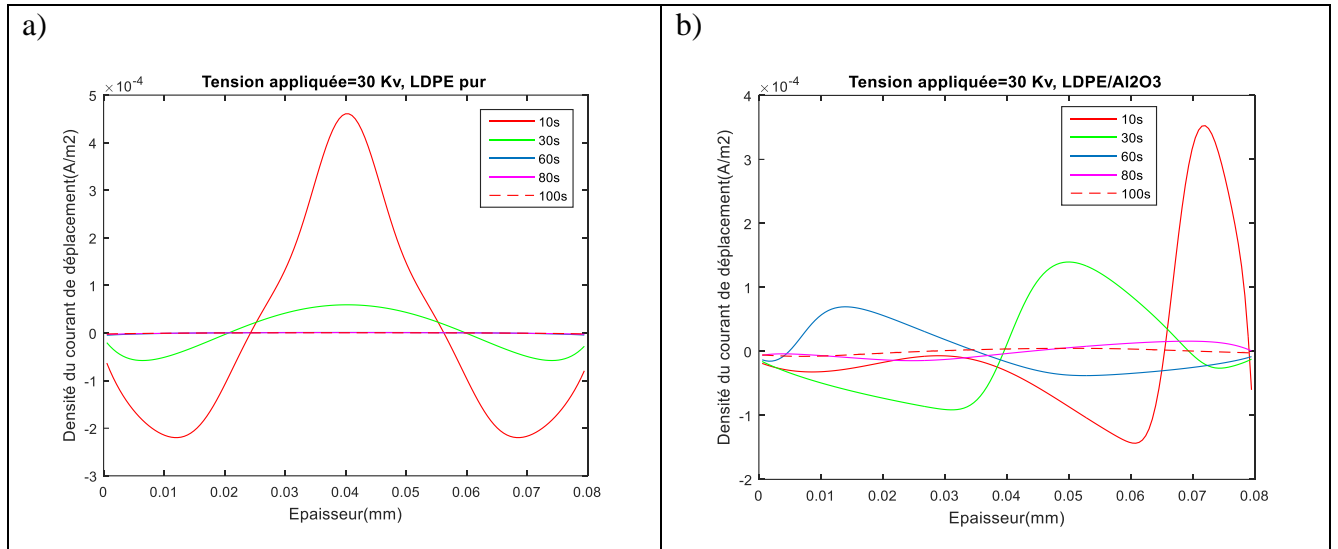


Figure 4.12: Densité du courant de déplacement

L'évolution du courant de déplacement est pseudo sinusoïdale dans le cas de LDPE (figure 4.12.a) pour $t=10s$ et $t=30s$ et devenue nulle pour $t=60s$, $t=80s$ et $t=100s$. Ce n'est pas le cas de la figure (4.12.b) où le courant de déplacement est oscillant une fois positif puis négatif pour s'annuler à $t=100s$.

IV.8.5.3 Densité du courant des électrons

L'influence de l'épaisseur de l'échantillon des matériaux utilisés sur la densité du courant d'électrons est représentée sur la figure (4.13).

Nous constatons que l'ajout des doses de Al_2O_3 dans le LDPE diminue l'intensité des densités du courant d'électrons, sur la figure (4.13.b), le pic est de $5.8 \cdot 10^{-4} A/m^2$ à proximité de l'anode et cela pour $t=10s$. Par contre le pic de la figure (4.13.a) est de $1.85 \cdot 10^{-3} A/m^2$ à $t=100s$.

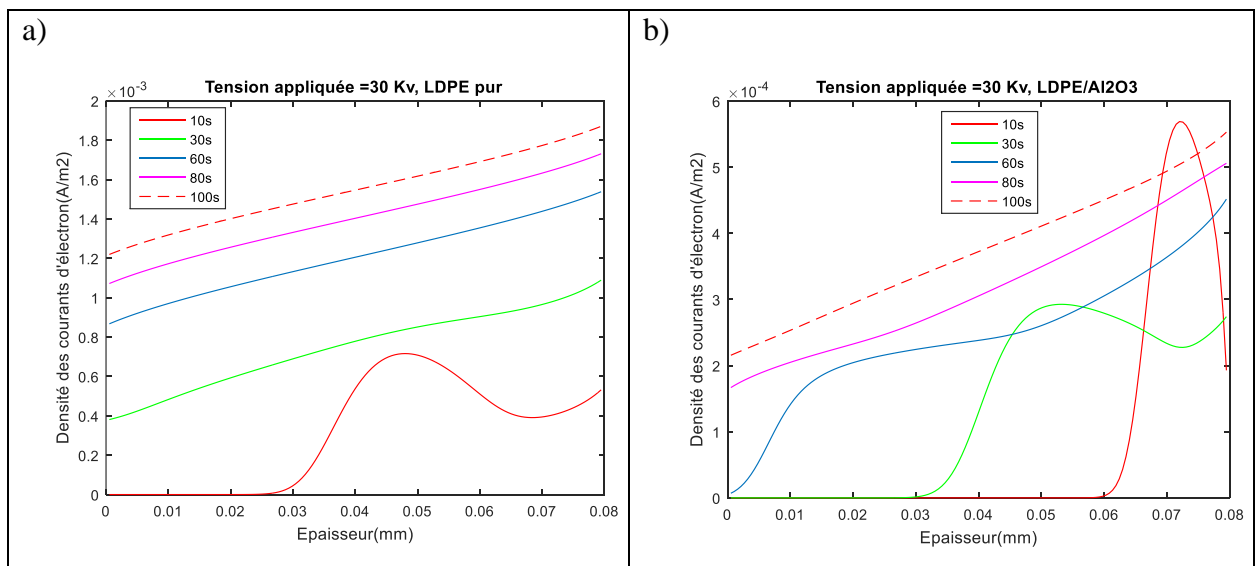


Figure 4.13: Densité du courant d'électrons.

IV.8.5.4 Densité du courant des trous

Les variations de la densité du courant des trous en fonction de l'épaisseur sont représentées sur la figure (4.14).

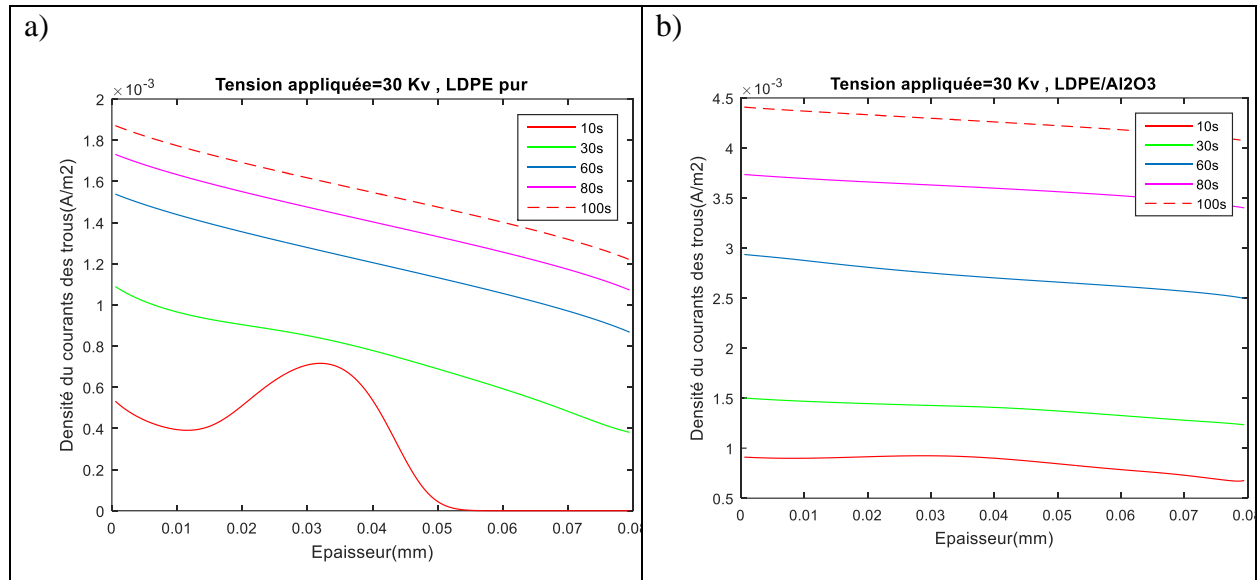


Figure 4.14 : Densité du courant des trous

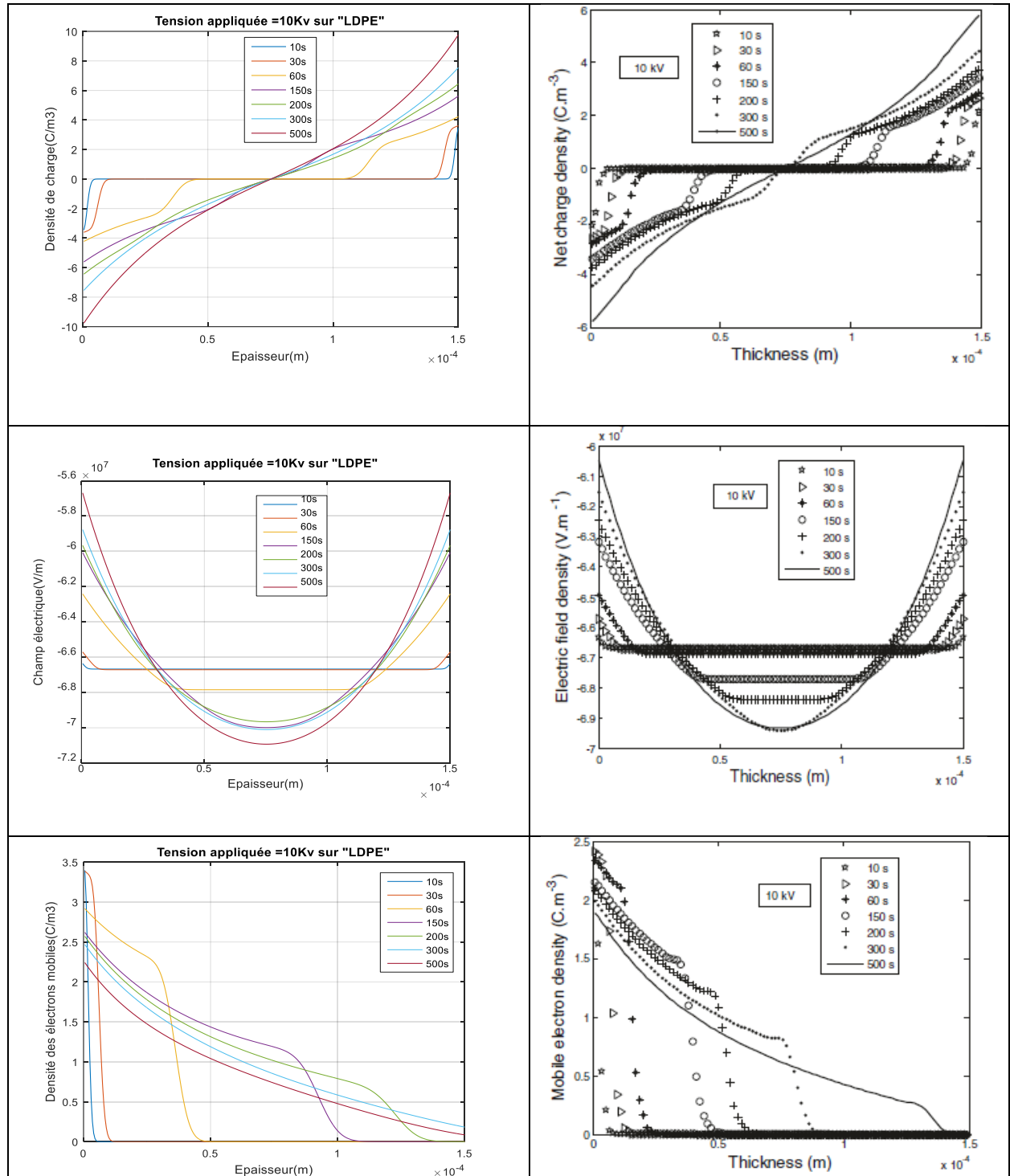
Contrairement au résultat de la figure (4.13), la densité du courant des trous dans le cas de LDPE pur est plus grande que celle du cas du nanocomposite, elle est presque le double, on remarque aussi que l'évolution de la densité augmente progressivement en montant en temps de simulation de $t=10$ s à $t=100$ s pour les deux figures (4.14.a et 4.14.b).

IV.8.6 Validation des résultats de simulation

IV.8.6.1 Première validation

On a simulé le comportement des charges dans un polyéthylène basse densité (LDPE) 150 μm d'épaisseur pris en sandwich entre deux électrodes sous tension continue appliquée 10 KV, la simulation a été déjà réalisé par A. Gargouri et al dans la référence [138] où la résolution de l'équation de Poisson est faite par la méthode des éléments finis (MEF), dans les courbes ci-dessus nous avons donné les résultats obtenus par la MEF [138] et nos résultats obtenus par la MVF dans les mêmes conditions de simulation (paramètres géométriques et physiques du problème).

Nous avons relevé respectivement, la densité de charge, le champ électrique, la densité des électrons mobiles et piégés au long de l'épaisseur. A droite, on donne les résultats de simulation par MEF, à gauche ceux obtenus par MVF sur une gamme de temps de 10s à 500s.



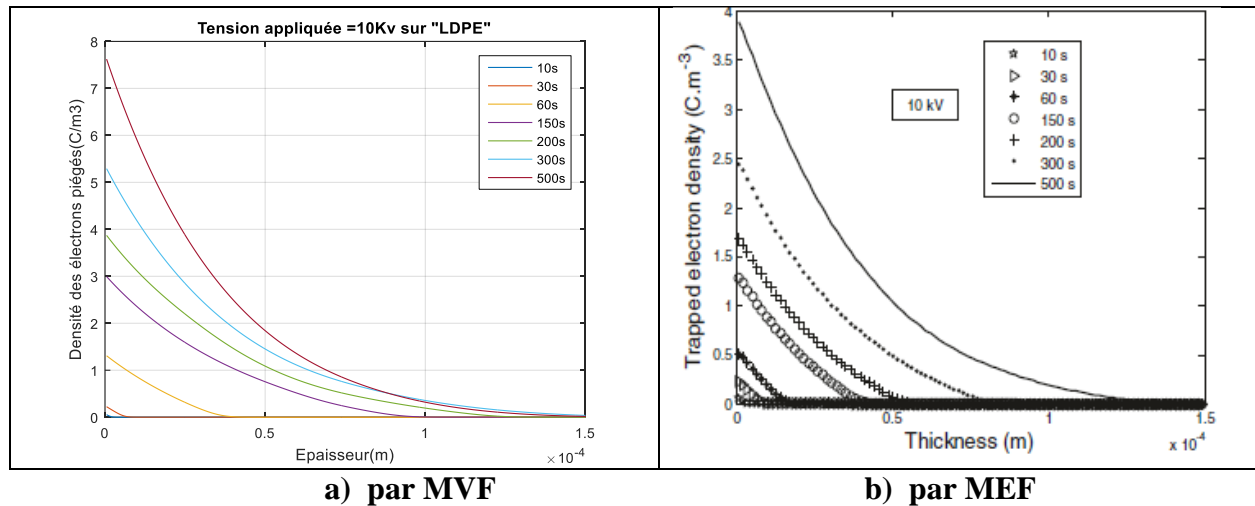


Figure 4.15 : Distribution de la densité de charge, du champ électrique, des densités d'électrons mobiles et piégés dans LDPE sous tension 10 KV .

L'analyse des courbes montre que la forme des courbes est globalement identique pour les deux cas de simulation. Pour les temps faible ($<150s$) les valeurs des différents paramètres sont les mêmes dans les deux cas, mais la différence est plus visible au-delà de 150s, cela est dû à la différence de la méthode numérique utilisée dans la résolution de l'équation de Poisson, car la MEF est basée sur la formulation par le moyen d'une fonction d'interpolation adéquate, tandis que dans la MVF on intègre la fonction de l'inconnue dans un volume élémentaire.

IV.8.6.2. Deuxième validation

Sur la base du modèle de transport de charge bipolaire et des paramètres des nanocomposites LDPE purs et LDPE / Al_2O_3 (tableau 4.1), les concentrations des charges nettes, concentration en électrons piégés, distribution du champ électrique sous différents coefficients de piégeage, concentrations de piégeage et injection de charge les hauteurs de barrière ont été simulées quantitativement. Plusieurs travaux ont déjà simulé le comportement des charges, du champ électriques et des différents courants dans le LDPE et le LDPE/ Al_2O_3 , mais notre contribution est originale de point de vue paramètres de simulation et utilisation de la méthode du volume fini plus simple à mettre en œuvre surtout pour notre cas de géométrie que la méthode des éléments finis utilisés dans tous les travaux rencontrés.

Les paramètres de simulation utilisés pour le LDPE pur sont des valeurs expérimentales tirées de la référence [137-138] et de [139] pour le composite LDPE / Al_2O_3 . De la référence [140], on a constaté qu'il est plus juste de prendre des valeurs différentes de la permittivité entre les deux

matériaux. Notons également que la permittivité relative du LDPE dopé au Al_2O_3 , « ϵ_r » a été prise égale à 2,40 [141].

IV.9 Conclusion

De nos jours, la simulation est une technique largement utilisée en électrotechnique, dans les laboratoires universitaires ou dans les centres de recherche appliquée. En raison, d'une part de la puissance de calcul toujours croissante des ordinateurs, et d'autre part de la nécessité de maîtriser les coûts, elle est devenue un outil d'analyse extraordinaire par son efficacité et par conséquent indispensable.

Il existe plusieurs mesures expérimentales, mais peu de modélisations théoriques sont effectuées pour mieux comprendre la mobilité des charges. Nous avons utilisé la méthode des volumes finis pour résoudre l'équation de Poisson et simuler l'influence d'ajout de 3 % d' Al_2O_3 sur la mobilité des charges du LDPE, cette méthode est très peu utilisée dans ce type de problème malgré sa bonne précision et simplicité par rapport à la méthode des éléments finis MEF, cela est expliqué par l'apparition de plusieurs logiciels de simulation développés par la MEF comme COMSOL Multiphysics, ANSYS, FLUX 2D et 3D,...etc, qui ont prouvé leurs capacités à résoudre n'importe quel système soit linéaire ou non linéaire en deux ou trois dimensions.

Le transport de charges dans le LDPE et ses nanocomposites sous champ électrique continu externe a été étudié par simulation numérique. Nous révélons des changements quantitatifs dans divers processus physiques se produisant dans les matériaux isolants causés par la présence de nanocharges. En particulier, l'affaiblissement du transport de charge dans les nano diélectriques, par rapport au LDPE non chargé, est associé à des hauteurs de barrière plus élevées pour l'injection de charge d'électrode, à une mobilité de charge réduite et à une énergie et une densité de piège accrues. Les résultats simulés démontrent également que l'accumulation de charge d'espace et les améliorations du champ électrique sont moins visibles dans les nanocomposites de LDPE que dans les homologues non remplis. Les courants de conduction réduits et la suppression de l'accumulation de charges d'espace dans le LDPE pur sont vraisemblablement régis par le changement de hauteur de barrière pour l'injection de charges aux interfaces des électrodes diélectriques.

Le modèle bipolaire de transport de charge est caractérisé par l'inclusion de la recombinaison et le piégeage des porteurs de charge, le transport est de type électronique (électron et trous), la génération de charge est une injection de Schottky aux électrodes, pour la conduction elle est caractérisée par une mobilité effective constante, le niveau unique de piégeage profond pour les électrons et pour les trous, sans piégeage, la recombinaison entre charges de signe opposé mobiles et piégées.



CONCLUSION GENERALE

La poursuite du développement du secteur de l'énergie nécessite une isolation solide, fiable, adaptée aux environnements à haute tension. Les matériaux ferroélectriques sont très utilisés pour leur permittivité diélectriques élevée et accordable en tension. Dans ce type d'oxyde, il existe cependant des défauts tels que les lacunes d'oxygène responsables de pertes diélectriques élevées. Pour ne pas avoir de pertes diélectriques trop élevées, il est possible de doper le matériau avec un accepteur d'électrons.

L'objectif initial de ce travail était, en premier lieu, de comprendre les phénomènes liés à la charge d'espace avec des mesures expérimentales et des résultats de modélisation afin de prévoir l'injection de charges qui est souvent synonyme de vieillissement du matériau et de rupture de l'isolant.

Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes d'abord intéressés à élaborer différents matériaux à base des céramiques de type « BaTiO₃ » et faire les mesures nécessaires pour la caractérisation électrique des différents échantillons à différentes valeurs de capacité.

Dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces composites à matrice métallique, nous avons dopé les BaTiO₃ avec des MgO à plusieurs teneurs de 5 à 50% mol. Les résultats obtenus indiquent que la substitution des ions Mg²⁺ dans les ions du site B (Ti⁴⁺) a une influence significative sur les valeurs de Permittivité diélectrique, de facteur de pertes et de l'augmentation de la résistance de la céramique.

La méthode électro-acoustique pulsée PEA a été utilisé pour obtenir des résultats expérimentaux (charges d'espace et champ électrique) que nous avons relevés pour le BaTiO₃ pure.

Une série de mesure de charge d'espace à la température ambiante (25°C), sous contrainte continue (2 kV à 5 kV) à deux polarités différentes ont été réalisées. L'ensemble des résultats a pu être interprété par des phénomènes d'injection de porteurs, avec des mobilités manifestement plus élevées pour les trous que pour les électrons, et que la polarité n'a aucune influence sur les phénomènes d'injection des charges.

Ainsi, sous contrainte alternative, une série de mesure a été réalisé dans une gamme de fréquence allant de 5mHz à 1 Hz pour une tension sinusoïdale égale à 1kV. Pour des grandes valeurs de fréquence d'ordre supérieure à 1Hz, aucune injection de charges n'a été observée, principalement en raison des vitesses d'injection respectives des électrons et des trous, en comparaison à la fréquence de contrainte alternative.

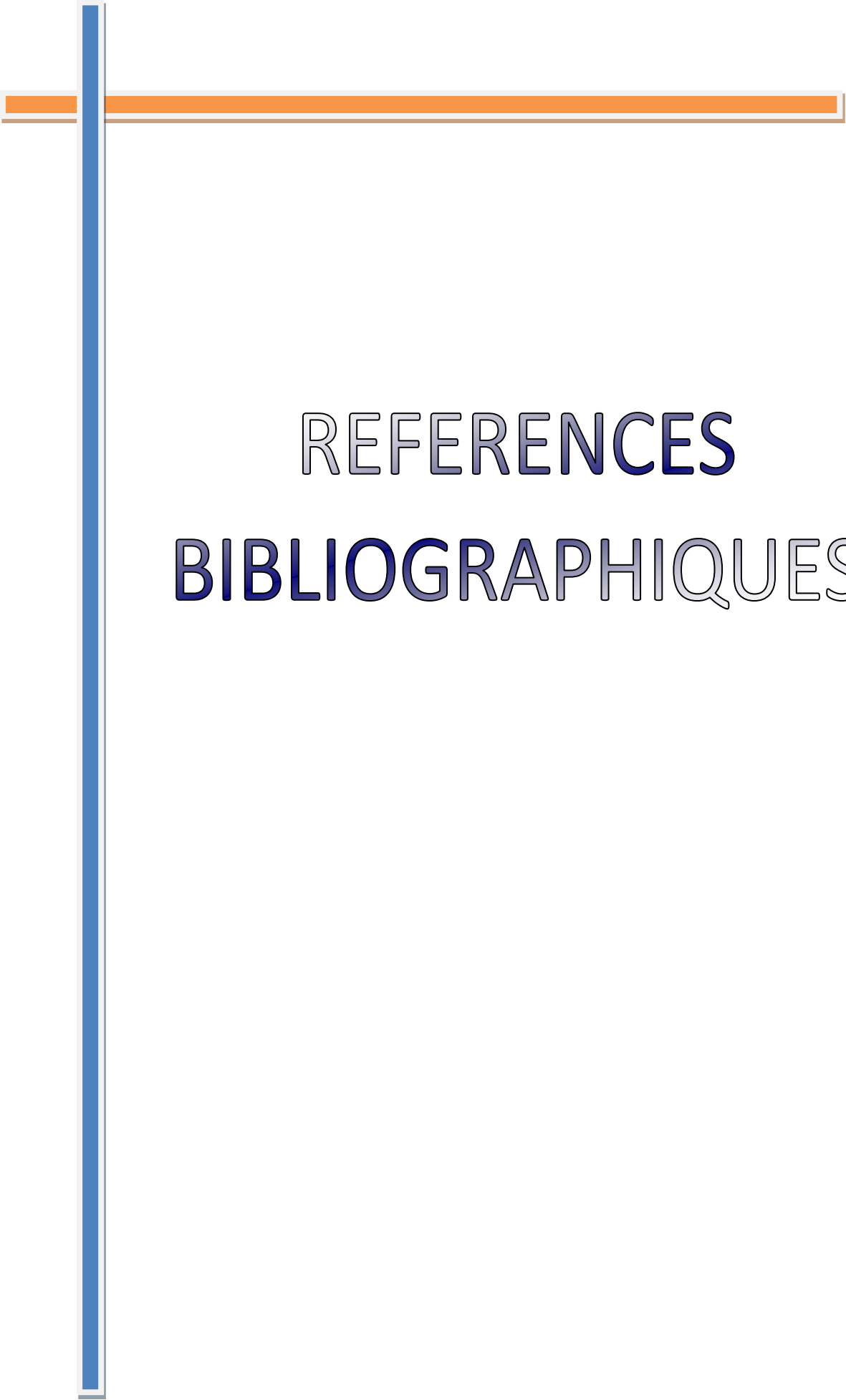
Notre contribution n'est complète sans la dernière partie, c'est bien la modélisation des charges d'espace dans les matériaux composites à matrice organique très utilisé en génie électrique tel que LDPE/Al₂O₃ par le modèle bipolaire de transport de charges. Cette modélisation nécessite

la connaissance de plusieurs techniques numériques telles que la méthode des volumes finis pour résoudre l'équation de Poisson et la méthode de Runge - kutta d'ordre 4 pour résoudre l'équation de continuité.

De plus, quel que soit le matériau en jeu, il est impossible de connaître parfaitement l'historique et la cartographie de chaque échantillon. Ceci implique qu'il a été nécessaire d'introduire des hypothèses simplificatrices sur les mécanismes en jeu et le type de microstructure (homogène ou non). Au niveau numérique, le modèle a été développé afin de résoudre la dynamique d'établissement de la charge.

Ce travail ouvre également des perspectives de recherche sur plusieurs domaines soit expérimental ou modélisation, nous résumons nos propositions des futurs travaux sur ces points :

- Elargir l'étude sur d'autres matériaux afin d'étudier le comportement de ces composites utilisés en haute tension.
- Utiliser d'autres méthodes pour la mesure des charges d'espace tel que la MOTA, FLIMM,etc.
- Appliquer d'autres contraintes sur ces types de composites soit électrique ou mécanique comme la température, l'humidité ou encore des vibrations.
- Développer le modèle utilisé dans modélisation à d'autre type de géométrie, tel que le système cylindrique (forme des câbles et des isolants), ce qui pose des problèmes quant à l'injection de charges aux électrodes, mais aussi sur le champ électrique qui n'est plus uniforme.
- Utiliser d'autres techniques numériques pour la résolution des équations qui régissent le comportement des charges d'espace dans les composites destinés à la haute tension telle que la méthode des éléments finis.
- Faire une validation par modélisation des résultats expérimentaux trouvés par la PEA afin de bien ajuster les paramètres utilisés dans la simulation telle que la mobilité des charges.



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Berrag, S. Belkhiat, L. Madani, "Investigation of dielectric behavior of the PVC/BaTiO₃ composite in low-frequencies". *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 32, N°. 9, pp. 1 - 17, 2018.
- [2] L. Madani, S. Belkhiat, A. Berrag, S. Nemdili, "Investigation of dielectric behavior of water and thermally aged of XLPE / BaTiO₃ composites in the low-frequency range", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 29, N°.27 , pp. 1 - 23, 2015.
- [3] O. Emelyanov, P. Kliuiko, M. Shemet: "Single Partial Discharge in Nonuniform Electric Field for Different Polymer Dielectrics", *IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, Montpellier, 2016.
- [4] Bauer, R. Bonin, R. Brüstle, C. Humpert, "Investigation of the Flashover and Breakdown Voltage of Thin Polymer Films in Liquid Nitrogen" ; *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* , Vol 26, N°. 3, pp. 1-4, April 2016.
- [5] J. W. Zhang; T. C. Zhou; X. Chen; C. Yin; X. H. Zhang; R. Belouadah; "Analysis on dynamic surface potential decay of functional nanocomposite after corona discharge", *11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, pp 808-811, Sydney 2015.
- [6] Y. Wang, Y. Wang, J. Wu and Y. Yin, "Research progress on space charge measurement and space charge characteristics of nanodielectrics," in *IET Nanodielectrics*, vol. 1, N°. 3, pp. 114-121, 10. 2018.
- [7] W. B. Zhu ; B. X. Du ; J. Li ; J. P. Jiang ; J. G. Su ; A. Li ; Z. Y. He ; M. M. Zhang ; P. H. Huang, "Effects of Moisture on Surface Charge Behavior of Fluorinated Oil-impregnated Paper under DC and Pulse Voltages", *2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD)*, Budapest, pp 1- 4 ,2018.
- [8] A. Thabet, N. Salem, E. M. Essam Mohamed, "Modern Electrical Insulations for Power Cables Using Multi-Nanoparticles Technique", *International Journal on Electrical Engineering and Informatics*, Vol. 10, N°. 2, pp 271-279, 2018.
- [9] N. Ramani, A. M. Ariffin, A. Muhamad Safwan, A. Basri, A. Kyairul, A. Baharin, "Observation of Space Charge Formation in XLPE/MgO Nanocomposite", *Journal of Advanced Research in Materials Science* 48, Issue 1, pp 11-16, 2018.
- [10] J. M. Alison, R. M. Hill, "A model for bipolar charge transport, trapping and recombination in degassed cross linked polyethylene", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol. 27, pp. 1291-1299, 1994.

- [11] S. Le Roy, G. Teyssède , C. Laurent, “Modelling Space Charge in a Cable Geometry”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 23, N°. 4, pp 2361 – 2367, 2016 .
- [12] N. Lahoud, “Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique. Application à la fiabilité des matériaux”. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France, 2009.
- [13] G. Mazzanti, G. C. Montanari, L. A. Dissado, “Electrical aging and life models: the role of space charge”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 12, N°5, pp 876-890, 2005.
- [14] C.Laurent, “Diélectriques solides et charge d’espace”, Technique de l’ingénieur, Convertisseurs et machines électriques, P2305, 1999.
- [15] S. Boumous, Z. Boumous, S. Belkhiat, D. Houivet, J. M. Reboul, “ Détermination des densités de charge d’espace dans les céramiques par la méthode de l’onde thermique alternative ”. 6^{ième} conférence internationale sur le génie électrique, Batna, 2010.
- [16] G. Teyssède, C. Lacabanne, “Caractérisation des polymères par analyse thermique”. Technique de l’ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, Vol. 5, P3770, 1996.
- [17] M. Madani, N. Maziad, R. M. Khafagy, “Thermally stimulated depolarization current and thermal analysis studies of gamma irradiated lithium-salt/polymer electrolyte blends”. Journal of Macromolecular Science Part B, Vol 46, N° 6, pp 1191-1203, 2007.
- [18] B. Tabti, M. Mekideche, M. Plopeanu, L. M. Dumitran, A. Antoniu, and L. Dascalescu, “Factors that influence the decay rate of the potential at the surface of non-woven fabrics after negative corona discharge deposition,” IEEE Trans. Ind. Appl, vol.46, pp. 1586 – 1592, 2010.
- [19] M. Kachi, Lucien Dascalescu, “Mécanismes d’écoulement des charges à la surface des polymères granulaires”. Mediterranean Journal of Modeling and Simulation, MJMS Vol.2, pp. 1– 7, 2014.
- [20] Y. Wang, D. Qiang, Z. Xu, G. Chen, A. Vaughan, “ The effect of loading ratios and electric field on charge dynamics in silica-based polyethylene nanocomposites”, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 51, Number 39, 395302, (10pp), 2018.
- [21] S. V. Tewari, R. Chandra, S. K. Sharma, R. Sarathi, A. Sharma, K. C. Mittal, “Surface potential decay of PMMA and POM in air”, Mater. Res. Express , Vol.2, p 045301, 2015.
- [22] M. J. Zoory, “ Study a scanning beam current in focusing ion beam device of overcome mirror effect”, International Journal for Light and Electron Optics, Vol.25, N°3, pp 1043-1057, 2018

- [23] J. Bigarré, C. Attard, P. Hourquebie, J. Matallana, “ SEM-mirror Methods and Application to Insulator Characterization”, IEEE Dielectr.Electr. Insul., vol. 8, pp. 942-952, 2001.
- [24] Ge, B. Wang, S. K. Fanceya “An evaluation of the scanning electron microscope mirror effect to study viscoelastically prestressed polymeric matrix composites”, Materialtoday communications, Vol. 12, pp. 79-87, 2017.
- [25] A. Cherifi, K. Meghriche, A. Toureille, “Space charge measurements: Heat diffusion equation resolution with real limit conditions. Study of exponential stimulus law”. 10ème conférence de la Société Française d’Electrostatique, Poitiers, France, 29-31 Aout 2016.
- [26] N. Didona, S. Agnela, J. Castellona, P. Notinghera, A. Toureillea, J. Matallanab, H. Janahb, P. Mirebeaub, R. Coelhob , “ Distribution du champ électrique sous haute tension continue et gradient de température dans le diélectrique des câbles extrudés”, Journal of Electrostatics Vol. 64, N° 7-9, pp. 456–460, 2006.
- [27] A. Imburgia, R. Miceli, E. R. Sanseverino, P. Romano and F. Viola, “Review of space charge measurement systems: acoustic, thermal and optical methods”, in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 23, N°. 5, pp. 3126-3142, 2016.
- [28] P. Notingher, S. Agnel , A. Toureille, “Thermal Step Method for Space Charge Measurements under Applied dc Field”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 8, pp. 985-994, 2001.
- [29] A. Toureille, S. Agnel, P. Nothinger, J. Castelon, “La méthode de l’onde thermique pour la mesure des charges d’espaces” , Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1. Hermes – Lavoisier, France, Vol.1, pp. 341 – 376, 2017.
- [30] R. Flores Suárez, A. Mellinger, M. Wegener, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt, R. Singh, “Thermal-Pulse Tomography of Polarization Distributions in a Cylindrical Geometry”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 13, N° 5, pp 1030-1035, 2006.
- [31] P. Notingher, S. Holé, L. Berquez, G. Teyssedre, “An Insight Into Space Charge Measurements”, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, Vol. 11, N°.1, pp 26-37, 2017.
- [32] P. Notingher, S. Hole, S. Baudon, O. Fruchier, L. Boyer, S. Agnel, “Toward nondestructive high resolution thermal methods for electric charge measurements in solid dielectrics and components”, Proc. Joint Electrostatics Conference, Canada, pp 1-10, 2012.

- [33] F. Zheng, Y. Zhang, Z. An, C. Liu, J. Dong and C. Lin, “Thermal pulse method with an applied field”, 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), pp. 427-430, Bologna, 2013.
- [34] S. Lang, D. K. Gupta, “Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, pp 2151-2160, 1986.
- [35] J. Riffaud, “Mesures de charges d’espace en continu pendant une irradiation électronique par la méthode Electro-Acoustique Pulsée (PEA)”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France, 2016.
- [36] A.Velazquez-Salazar, L.Berquez, D.Marty Dessus, “Thermal modeling and calibration in (F)LIMM under electrical DC field :theory and experiment”, *IEEE-TDEI* ,N° 3,pp.783-790, 2018.
- [37] A. Petre, D. Mary, D. Marty-Dessus, “Electroluminescence and space charge measurements for the study of pen ageing under UV irradiation”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 6, No. 3, p. 1049 – 1054, 2004.
- [38] J. M. Reboul, F. Mady, “Mesures simultanées de charges d’espace et de courants de dépolariation thermo stimulées sur des polymères”, *Journal of Electrostatics* Vol. 64, pp. 520–524, 2006.
- [39] S. Boumous, Z. Boumous, S. Belkhiat, D. Houivet, J.M.Reboul, “Détermination des densités de charge d’espace dans les céramiques par la méthode de l’onde thermique alternative”, *Revue des Sciences et de la Technologie –RST-* Vol. 2, N°.1, pp. 67-73, 2011.
- [40] J.M. Reboul, “Mise au point d'une nouvelle méthode à onde thermique alternative pour l'étude des charges d'espace dans les films diélectriques : techniques expérimentales et protocoles pour le traitement du signal ”, Thèse de Doctorat, Université de Caen, Basse-Normandie, France, 2000.
- [41] A. Imburgia, P. Romano, M. Caruso, F. Viola, R. Miceli, E. Riva S. verino, A. Madonia, G. Schettino, “Contributed Review: Review of thermal methods for space charge measurement”, *Review of scientific instruments* Vol.87, pp (1-8), 2016.
- [42] S. Boumous, Z. Boumous, S. Belkhiat, D. Houivet, J. M. Reboul, “Etude du phénomène de vieillissement des condensateurs céramiques”. 11^{ème} journées maghrébines des sciences des matériaux, Mahdia Tunis, 2008.

- [43] N. A. Othmana, M. A. M. Piaha, Z. Adzisa, N. A. Ahmada, “Comparative study on space charge distribution measurements using PEA and PWP methods on high voltage insulation”, *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, Vol.64, N°.4, pp. 43–47, 2013.
- [44] T. Takada , Y. Tanaka , N. Adachi , X. Qin, “Comparison between the PEA method and the PWP method for space charge measurement in solid dielectrics”, *IEEE Transactions on Dielectr*, Vol. 5, Issue: 6, 944-951, 1998.
- [45] R. J. Fleming, “Space Charge in Polymers, Particularly Polyethylene”. *Brazilian Journal of Physics*, Vol.29, N° .2, pp.280-294, 1999.
- [46] S.Yali , Z. Yewen, H. Stéphane, Z. Zhien; Y. Liming, G. Cong ,C. Zhiyu, Y. Enke ,Z. Xinlong Z. Feihu , A. Zhenlian. Erratum: “Pressure wave propagation method for space charge measurement in coaxial geometry”. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. Vol 26, pp 671-671, 2019.
- [47] T. Oda, K. Yamashita, “Charge behavior analysis in thin solid film by using simultaneous TSDC and LIPP measurements”, *Proceedings of the Fifth International Conference on Applied Electrostatics*, pp 1-5 , China, 2004.
- [48] R. Bodega, P. Morshuis, JJ. Smit, “Space charge measurements on multi-dielectrics by means of the pulsed electroacoustic method”, *Dielectrics and Electrical Insulation*, *IEEE Transactions Vol 13*, N° 2. 272 - 281 ,2006.
- [49] S. Boumous, Z. Boumous, G. Teysse, “ Space charge density measurement by PEA method in ceramics ”, 2nd International Conference on Electrical Energy and Systems, October 21-23, 2014, Annaba, Algeria,.
- [50] S. Boumous, Z. Boumous, S. Belkhiat , G. Teysse, “Measurement of space charge by pulsed electro acoustic method PEA”, 3rd International Conference on information processing and Electrical engineering, November 24-25, 2014.Tebessa, Algeria.
- [51] Perrin, V. Griseri, C. Laurent , K. Fukunaga, T. Maeno, L. Levy, D. Payan, D. Schwander, “Space charge detection in kapton and PTFE polymer films by the Open pulsed electro acoustic method”, *High Performance Polymers*, Vol. 20, pp. 535–548, 2008.
- [52] G. Chen, M. Hao ,Z. Xu, A.Vaughan , J.Cao, and H.Wang, “Review of High Voltage Direct Current Cables”, *CSEE JOURNAL OF POWER AND ENERGY SYSTEMS*, Vol. 1, N° 2, pp 9-21, 2015.
- [53] M. Arnaout, K. Chahine, F. Baudoin, L. Berquez, D. Payan, “Iterative deconvolution of PEA measurements for enhancing the spatial resolution of charge profile in space polymers”,

- Hindawi Publishing Corporation, Journal of Polymers, Volume 2016, Article , 11 pages, 2016.
- [54] S. Serra, S. Iarlori, S. Scandolo, M. C. Righi, G. Santoro, “Self-trapping Vs. non-trapping of electrons and holes in organic insulators: Polyethylene”, Chem. Phys. Lett., Vol. 360, pp. 487-493, 2002.
- [55] K. Kaneko, T. Mizutani, Y. Suzuoki, “Computer simulation on formation of space charge packets in xlpe films”, IEEE Trans. Dielect. Elec. Ins., Vol. 6, pp. 152-158, 1999.
- [56] S. Li, D. Min, W. Wang and G. Chen, “Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites”, in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 23, no. 5, pp. 2777-2785, October 2016.
- [57] S. Le Roy, T.T.N. Vu, C. Laurent, G. Teysse, “Modelling charge generation and transport in solid organic dielectrics under DC stress,” Proc. European Seminar on Materials for HVDC cables and accessories, JiCable-HVDC Conference, Perpignan, p 4.1, 2013.
- [58] J. A. Anta, G. Marcelli, M. Meunier, N. Quirke, “ Models of electron trapping and transport in polyethylene: Current–voltage characteristics”, Journal of applied physics, Vol. 92, N°. 2, pp. 1002-1008, 2002.
- [59] M. Fukuma, M. Nagao, M. Kosaki, “Computer analysis on transient space charge distribution in polymer”, International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Brisbane, AUSTRALIE, pp. 24-27, 1994.
- [60] M. Fukuma, G. Teysse, K. Fukunaga, C. Laurent, “ Millisecond-time range analysis of space charge distribution and electroluminescence in PE and PEN under transient electric stress”. Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP. 69 – 72, 2004.
- [61] F. kharchouche , “Modélisation et Elaboration des Varistances à Coefficient de Température Positif ” , Thèse de doctorat , université de Sétif 2014.
- [62] H.R. Rukmini, R.N.P. Choudary and V.V. Rao, “Structural and dielectric properties of Pb 0.91(La,K)0.09(Zr0.65Ti0.35)0.9775O3 ceramics”, J. Mat. Sci, 34, 4815. 1999.
- [63] F. Kharchouche, S. Belkhiat, D.E.C. Belkhiat , “Non-linear coefficient of BaTiO₃-doped ZnO varistor”, sci. Meas. and Technol. IET, Vol 7,N° 6, pp. 326–333, 2013.
- [64] A. Berrag, S. Belkhiat, L. Madani , “Investigation of dielectric behavior of the PVC/BaTiO₃ composite in low-frequencies” , International Journal of Modern Physics B, Vol. 32, N°. 9, 1850110, (17 pages), 2018.

- [65] M.N. Vijatovic, J.D. Bobic, B.D. Stojanovic, "History and Challenges of Barium Titanate: Part I", *Science of Sintering* 40, 155, 2008.
- [66] D.-Y. Lu, X.-Y. Sun, B. Liu, J.-L. Zhang, T. Ogata, "Structural and dielectric properties, electron paramagnetic resonance, and defect chemistry of Pr-doped BaTiO₃ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds* 615, pp 25-34, 2014.
- [67] X. Huang, H. Liu, H. Hao, S. Zhang, Y. Sun, W. Zhang, L. Zhang, M. Cao, "Microstructure effect on dielectric Properties of MgO-doped BaTiO₃-BiYO₃ ceramics" *Ceramics International* Vol. 41, N° 6, 7489-7495, 2015.
- [68] S.D. Chavan, S.G. Chavan, D.J. Salunkhe, "Dielectric and Ferroelectric Properties of (Ba_{0.95}Ca_{0.05}) (Ti_{0.90}Zr_{0.1}) O₃ Composition", *Internal Journal of Multidisciplinary Research and Development* Vol 1, N°7, pp 114-116, 2014.
- [69] M.J. Wang, H. Yang, Q.L. Zhang, Z.S. Lin, Z.S. Zhang, D. Yun, L. Hu, "Microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ ceramic doped with yttrium, magnesium, gallium and silicon for AC capacitor application", *Materials Research Bulletin* Vol 60, pp 485-491 ,2014.
- [70] M. Aghayan, A. Khorsand Zak, M. Behdani, A. Manaf Hashim, "Sol-gel combustion synthesis of Zr-doped BaTiO₃ nano powders and ceramics: Dielectric and ferroelectric studies", *Ceramics International* Vol 40, N° 10, Part B, pp 16141-16146, 2014.
- [71] D. Ma, X. Chen, G. Huang, J. Chen, H. Zhou, L. Fang, "Temperature stability, structural evolution and dielectric properties of BaTiO₃-Bi (Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ perovskite ceramics" , *Ceramics International* Vol 41, N° 5, Part B, pp 7157-7161, 2015.
- [72] J.-J. Zhao, Yong -ping Pu, Pan-pan Zhang, L. Cheng, Si-jie Li, Li Feng, "Effect of Na₂Ti₆O₁₃ addition on the microstructure and PTCR characteristics of Ba_{0.94}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.06}TiO₃ ceramics", *Ceramics International* Vol 41, N° 3, Part B, pp 4735-4741, 2015.
- [73] M. Smith , K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus and M. L. Steigerwald, "Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO₃", *J. Am. Chem. Soc.* Vol 130, N° 22, pp 6955-6963, 2008.
- [74] Y.L. Chen and S.F. Yang, "PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties", *Advances in Applied Ceramics* Vol 110, N° 5; pp 257-269,2011.
- [75] S. Urek and M. Drogenik, "PTCR behaviour of highly donor doped BaTiO₃ ", *Journal of the European Ceramic Society* 19, 913. (1999).

- [76] J. Daniels, K. H. Hardtl, and R. Wernicke, "PTC effect of barium titanate", *Philips Technical Review*, Vol 38, N° 3, pp 73-82. 1979.
- [77] S Park, M.H. Yang, Y..H. Han, "Effects of MgO coating on the sintering behavior and dielectric properties of BaTiO₃", *Materials chemistry and physics*, Vol 104, N° 2–3, pp 261-266, 2007.
- [78] M Ma, Y. Wan , Y. Lu, W. Wu, Y. Li, "Effect of ball mill method on microstructure and electrical properties of BaTiO₃ based PTCR ceramics", *Ceramics international*, Vol 41, Supplement 1, pp S804-S808, 2015.
- [79] GD. Silveira, M.F.S. Alves, L.F. Cotica, R.A.M. Gota, W.J. Nascimento, D. Garcia, J.A. Eiras, L.A. Santos, "Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO₃ ceramics", *Materials Research Bulletin*, Vol 48, N° 5, pp 1772-1777, 2013.
- [80] J Miao, Z. Zhang Z. Liu, Y. Li, "Investigation on the dielectric properties of Mg-doped (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.85}Zr_{0.15}) O₃ ceramics", *Ceramics International* 41, S487, (2015).
- [81] L. Li, M. Wang, Y. Liu, J. Chen, N. Zhang, "Decisive role of MgO addition in the ultra-broad temperature stability of multicomponent BaTiO₃-based ceramics", *Ceramics International*, Vol 40, N° 1, Part A, pp 1105-1110, 2014.
- [82] W Cai, C.L. Fu, J.C. Gao, C.X. Zhao, "Dielectric properties and microstructure of Mg doped barium titanate ceramics", *Advances in applied Ceramics*, Vol 110 ,N°3, pp 181-185 , 2011.
- [83] C. Vittayakorn, D. Bunjong, R. Muanghlua, N. Vittayakorn, "Characterization and properties of BaTiO₃/MgO nanocomposite ceramics", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol 12, N° 5, pp 493-495, 2011.
- [84] JS. Park, Y.H. Han, "Effects of MgO coating on microstructure and dielectric properties of BaTiO₃", *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1077, 2007.
- [85] D. Yan-Ling, W. Chun-Lei, L. Ji-Chao, Z. Xin-Hua, W. Fu-Ning, L. Jian, Z. Yuan-Hu, Y. Na, M. Liang-Mo, "Two-dimensional metallic behavior at polar MgO/BaTiO₃ (110) interfaces", *Chin. Phys. B*, Vol 24, N°3, pp 1-7, 2015.
- [86] H. Yamamoto, S. Sendai, H. Ninomiya, "Electroconductive Composite Ceramics", US4110260 A, 4,110,260, 1978.
- [87] J. A Zaykoski, C. A. Martin, I.G. Talmy, G. Zoski, "Two-Phase Ceramic Dielectrics", *Advances in Dielectric Materials and Electronic Devices*, Vol 174, pp 55-67, 2006.
- [88] F. Kharchouche, S. Belkhiat, "Effect of spark plasma sintering on microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* Vol 29, N° 19, pp 16238–16247, 2018.

- [89] F. Kharchouche, "Effect Of sintering temperature on microstructure and electrical properties of ZnO-0.5 mol% V₂O₅-0.5 mol%Cr₂O₃ varistors", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol 29, N° 5, pp, 3891–3897, 2018.
- [90] Al-Shahrani, S. Abboudy, "Positive temperature coefficient in Ho-doped BaTiO₃ ceramics", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol 61, N° 6, pp 955-959, 2000.
- [91] S. Rattanachan, Y. Miyashita, Y. Mutoh, "Fracture Toughness of BaTiO₃-MgO Composites Sintered by Spark Plasma Sintering", *Proceedings of the 8th International symposium on fracture mechanics of ceramics*, p.287, February 25-28, University of Houston, Houston Texas, 2003.
- [92] S. Belkhiat, F. Keraghel, "Oxygen and Carbon Effect on the Segregation Energy of Be on Cu-4 at.%-Be Alloy Surface", *International Review of Physics*, Vol 1, 258, 2007.
- [93] S. Belkhiat, F. Keraghel, "Characterization of Al-3.49wt%-Li Alloy Oxidized Surface Using Auger Electron Spectroscopy", *Rom. Jour. Phys.* Vol 52, 309, 2007.
- [94] S. Belkhiat, F. Keraghel, "Hydrogen and Carbon Effect on Cu-4% at. Be Alloy Oxidized Surface", *Review of Physics*, Vol 1, 159, 2007.
- [95] P. Simon, "Synthèse des nanoparticules d'oxyde de titanate par pyrolyse laser. Etude des propriétés optiques de la structure électronique", *These Doctorat*, Paris sud XI, 2011.
- [96] S. Le Moal, M. Moors, J M. Essen, C. Breinlich, C. Becker, K. Wandelt, "Structural and compositional characterization of ultrathin titanium oxide films grown on Pt₃Ti (111)", *J. Phys: Condens. Matter* Vol 25, N° 4 5013, 2013.
- [97] B.D. Evans and M. Stapelbrock, "Fusion/fission neutron damage ratio for alumina", *J. Nucl. Mater*, Vol 85–86, Part 1, 2, pp 497-502, 1979.
- [98] Y. Chen, M.M. Abraham, M. T. Robinson, J.B. Mitchell and R.A. Van Konynenburg, "Production of point defects in 14.8 MeV neutron -irradiated MgO", *Proc of Intern. Conf. on Radiation Effects and Tritium Tech. Fusion Reactors*, Gatlinburg, TN. USERDA CONF 750989 Vol. 2. p. 492, 1975.
- [99] J. Mazierska, D. Ledenyov, M. V Jacob, J. Krupka, "Precise microwave characterization of MgO substrates for HTS circuits with superconducting post dielectric resonator", *Superconductor science and technology*, Vol 18, N° 1, pp 18-23, 2005.
- [100] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, W. Cao, "Losses in Ferroelectric Materials". *Materials Science and Engineering R* Vol 89, N°, pp 1-48, 2015.

- [101] O. Gallot-Lavallee, V. Griserie, G. Teyssède, C. Laurent, “The pulsed electro-acoustic technique in research on dielectrics for electrical engineering”, RS - RIGE. Volume 8 N° 5-6, pp 749-772, 2005.
- [102] R. Liu, C. Törnkvist, M. Jeroense, “Space-Charge Measurement Technologies and Their Potential Applications” Sensors and Materials, Vol 29, N° 8 pp 1089–1098, 2017.
- [103] G. Teyssède et C. Lacabanne, “Caractérisation des polymères par analyse thermique”, Technique de l’ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, vol. 5, P3770, 1996.
- [104] G. Teyssède et C. Laurent, “Charge Transport Modeling in Insulating Polymers: From Molecular to Macroscopic Scale”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 12, N° , pp. 857-875, 2005.
- [105] C. Laurent., “Diélectriques solides et charge d’espace”, Technique de l’ingénieur, Convertisseurs et machines électriques, P2305, 1999.
- [106] C. Thomas, “Développement de la méthode électro-acoustique pulsée pour des mesures sous contrainte périodique de forme arbitraire caractérisation de la charge d’espace dans les isolants polymères”, Thèse de l’université de Toulouse, 2008.
- [107] A. KOZYREV, A. IVANOV, V. KEIS, et al. - “Ferroelectric films: nonlinear properties and applications in microwave devices” - IEEE - session WEIF Vol 54, pp 985-988, 1998.
- [108] Zi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, A. S. Bhalla , J. of Appl Physics, vol 92, n°3, pp 1489-1493 2002.
- [109] Z. Boumous, S. Boumous et S. Belkhiat, soumis et présenté IX Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 8-10 Mai 2004, Oran Algérie.
- [110] A. Toumanari, B. Er-Raha, L. Lifsal, D. Khatib, W. Kinase, “ Calculation of the spontaneous polarization in the ferroelectric phases of BaTiO₃” Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV – Physics, Vol 2, N° 5, pp 781-786, 2001.
- [111] H. ZHENG, S.J. Dodd, L.A. Dissado, J.C. Fothergill, A. Allais, L. Kebbabi, “A system for PEA space charge measurement on HVDC mini-cables under different isothermal temperatures: Influence of cable clamping force on PEA measurements”, Proceedings of IEEE international conference on solid dielectrics, ICSD, pp 476-479, Italy, 2013.
- [112] G. Mier-Escurra, A. Rodrigo-Mor, P. Vaessen, “A Calibration Method for Acoustic Space Charge measurements Using Multilayer Samples”, Sensors 18, pp 2508 (1-11), 2018.
- [113] Qingguo Chen, Jinfeng Zhang , Minghe Chi , Peng Tan , Wenxin Sun, “Effect of Temperature on Space Charge Distribution of Oil–Paper Insulation under DC and Polarity Reversal Voltage”, Energies Vol 11, N° 9, pp 2271(1-13) , 2018.

- [114] E. Kuffel, “High Voltage Engineering, Pergamon press”, Oxford, UK, pp. 266-277, 1984.
- [115] H. Nouri, H. Ait Said, Y. Zebboudj, N. Zouzou, L. Dascalescu, “Analysis of Electric Field and Current density in an Electrostatic Precipitator”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 23, N° 2, pp. 665-670, 2016.
- [116] J.-L. M. Yaobi N’guessan, “ Méthode des éléments finis mixtes et conditions aux limites absorbantes pour la modélisation des phénomènes électromagnétiques hyperfréquences” . Thèse de doctorat de l’école centrale de Lyon, France, 1995.
- [117] H. J. Lee and W. E. Schiesser, “Ordinary and partial differential equation routines in C, C++, Fortran, Java, Maple and Matlab”. Chapman & Hall / CRC press, pp. 20-113, 2004.
- [118] S. C. Chapra, P. R. Canale, “Numerical methods for engineers”, Michigan university, New York, tired edition, pp 849 – 875, 1998.
- [119] S.Boumous, “Application de la méthode des volumes finis pour l’étude tridimensionnelle du champ électromagnétique – cas du chauffage par induction-”, mémoire de Magister de l’univ de Jijel 2001.
- [120] S. Boumous, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, J.Bernard, J.M.Reboul “finite volume method Simulation of dielectric characteristic in ferroelectric capacitor” , conference electroceramics , Manchester , UK, 2008.
- [121] Robert Eymard, Gallouet Thierry, Raphaèle Herbin, “Finite volume method”, Article · January ,DOI: 10.4249/scholarpedia.9835 · Source: DBLP, 2010.
- [122] K. Kaneko, Y. Suzuoki, and T. Mizutani, “Transient Current and Space Charge Behavior due to Double Injection”, proc. International Symposium on Electrical Insulating Materials, Himeji, JAPAN, pp. 44-47, 2001.
- [123] G. Teyssedre, C. Laurent, G. C. Montanari, F. Palmieri, A. See, L. A. Dissado, and J. C. Fothergill, “Charge Distribution and Electroluminescence in Cross-Linked Polyethylene under DC Field”, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 34, N°18, pp. 2830-2844, 2001.
- [124] H. Nouri, M. Aissou, H. Ait Said, Y. Zebboudj, “Finite Element Method Investigation of Electrostatic Precipitator Performance”, International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields, John &Wiley, Vol 28, pp. 138–154, 2015.
- [125] K. Adamiak, “Adaptative approach to finite element modelling of corona fields”, IEEE Transactions on industry applications, Vol. 30, N°. 2, 1994.
- [126] H. Nouri, A. Tabbel, N. Douib, H. Ait Said, Y. Zebboudj, “Numerical analyze of corona discharge on HVDC transmission lines”. World Academy of Science, Engineering and Technology Electrical and Computer Engineering Vol.2, N°.5, 2015.

- [127] N. Meftali, S. Bouazabia, I. Fofana, A. El Maouhab, “Effect of injection barrier height on charge transport under bipolar injection”, *International journal of numerical modelling*, Vol 32, N° 1, pp 2478 (1-17), 2019.
- [128] F. Liu, H. van Eersel, Pe. A. Bobbert, R. Coehoorn, “Three-Dimensional Modeling of Bipolar Charge-Carrier Transport and Recombination in Disordered Organic Semiconductor Devices at Low Voltages”, *Phys. Rev. Applied* Vol 10, N°5, pp 054007 (1-14), 2018.
- [129] Y. A. Baadj, H. Boukhari, F. Rogti, “Bipolar Charge Transport Model Optimized to Simulate the Space Charge Build-Up Within the Bi-Dielectric System”, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol 19, N° 5, pp 356–364, 2018.
- [130] I. Boukhris, E. Belgaroui, A. Kallel, “Physical and Numerical Modelling for Bipolar Charge Transport in Disorder Polyethylene Under High DC Voltage”, *International Journal on Electrical Engineering and Informatics*, Vol 2, N° 4, pp 313-324, 2010.
- [131] S. Le Roy, G. Teyssèdre, C. Laurent, “Modelling Space Charge in a Cable Geometry”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol 23, N°4, pp 2361 – 2367, 2016.
- [132] Meng H. Lean and Wei-Ping L. Chu, “Modeling Bipolar Charge Transport in Layered Polymer Films with Graded Permittivity Layers”, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 5, No. 2, 81-90, 2016
- [133] S. T. Karris, “Numerical analysis using MATLAB and spreadsheets”, Second edition, Orchard publications, pp. 1- 21, 2004.
- [134] S. R. Otto, J. P. Denier, “An introduction to programming and numerical methods in matlab. Springer- Verlay”, London, p.p. 247 – 286, 2005.
- [135] J. T. Manassah, “Elementary mathematical and computational tools for electrical and computer engineers using MATLAB”. CRC press LLC, p.p. 96 – 135, 2001.
- [136] L. M. Skvortov, “Diagonally implicit Rung- Kutta methods for stiff problems”, *Computational mathematics and mathematical physics*, Vol 46, N°12, pp 2110 –2123, 2006.
- [137] H. Boukhari, F. Rogti, “Numerical Modeling of Charge Transport in Polymer Materials Under DC Continuous Electrical Stress”, *Transactions of electrical and electronic materials*, Vol. 16, N°. 3, pp. 107-111, 2015.

- [138] A. Gargouri, I. Boukhris, E. Belgaroui, A. Kallel, “Packet charge dynamic in thin polyethylene under high dc voltage”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, Vol 7, N° 29, pp 1-8, 2013.
- [139] A.T. Hoang, Y.V. Serdyuk, S.M. Gubanski, “Charge Transport in LDPE Nanocomposites Part II—Computational Approach”, *Polymers*, Vol 8, N° 103, pp 1-16, 2016.
- [140] L. Zhang , Y. Zhou, J. Tian, Y. Sha , Y. Zhang , H. Wu , Y. Wang, “ Experiment and simulation of space charge suppression in LDPE/MgO nanocomposite under external DC electric field”, *Journal of Electrostatics*, Vol 72, pp 252-260, 2014.
- [141] W. Wang, S. Li, “ A transition of interface characteristics in LDPE/Al₂O₃ nanocomposites by permittivity simulation”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol, 25 , N° 1 , pp 2-12, 2018.



TRAVAUX SCIENTIFIQUES
DU L'AUTEUR

Publication internationale:

1. **S. Boumous**, S.Belkhiat, F.Kharchouche, « MgO Effect on The Dielectric Properties of BaTiO₃ », Journal Engineering, Technology & Applied Science Research; Vol 9, N° 3, pp 4092-4099, 2019.

Publication nationale :

1. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, J.M.Reboul, « Détermination des densités de charge d'espace dans les céramiques par la méthode de l'onde thermique alternative », Revue des Sciences et de la Technologie –RST- Volume 2 N°1 /janvier 2011

Communications internationales :

1. **S. Boumous**, Z.Boumous, S.Belkhiat, « Modélisation et simulation des cycles d'hystérésis des céramiques PZT », IX emes journées Maghrébines des sciences des matériaux, Oran 2004.
2. Z. Boumous, **S.Boumous**, S.Belkhiat, « Vérification du modèle type frottement sec sur le comportement hystérique du BaTiO₃ », IX^{emes} journées Maghrébines des sciences des matériaux, Oran 2004.
3. **S. Boumous**, Z.Boumous, « Application de la méthode des volumes finis pour la modélisation du électromagnétique », conférence internationale sur le génie électrique, Batna 2004.
4. **S. Boumous**, Z.Boumous, S.Belkhiat, « Mesure et simulation des pertes par hystérésis dans les condensateurs ferroélectriques ». Proceeding du XI journées maghrébines des sciences des matériaux, Mahdia, Tunis, 2008
5. **S. Boumous**, Z.Boumous, S.Belkhiat, D.Houivet, J.M.Reboul « Etude du phénomène de vieillissement des condensateurs céramiques ». proceeding du XI journées maghrébines des sciences des matériaux, 4-8 novembre 2008 Mahdia Tunis
6. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, J.Bernard, J.M.Reboul, “finite volume method Simulation of dielectric characteristic in ferroelectric capacitor”, Conference electroceramics, Manchester, UK, 2008.
7. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, ” BaTiO₃ thin films Preparation and measurement of dielectric characteristics », ICEL'09, conférence en génie électrique, Oran 2009.
8. Z. Boumous, **S. Boumous**, S. Belkhiat, D.Houivet, ” Barium Titanate Materials in Ferroelectric Applications”, première conférence internationale sur les mines et la métallurgie, Annaba, Mars 2010
9. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat “ Space charge simulation in ferroelectric thin film”, première conférence internationale sur les mines et la métallurgie, Annaba, Mars 2010.
10. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, J.M.Reboul, « Détermination des densités de charge d'espace dans les céramiques par la méthode de l'onde thermique alternative », 6^{eme} conférence internationale sur le génie électrique, Batna 2010.
11. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, « Influence de la composition des phases cristallines sur les propriétés diélectriques des céramiques BaTiO₃ » 6^{eme} conférence internationale sur le génie électrique, Batna 2010.
12. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, J.Bernard, J.M.Reboul « Barium Titanate Materials in Ferroelectric Applications », SFE 2010, Montpellier, France, Septembre 2010.
13. Z. Boumous, **S. Boumous**, S. Belkhiat « Simulation of space charge effects in ferroelectric thin film capacitor », International symposium on Aircraft Materials, Fes, Maroc, Mai, 2012.

14. Z. Boumous, **S. Boumous**, S. Belkhiat « Modeling hysteresis in piezoceramic capacitor», International symposium on Aircraft Materials, Fes, Maroc , Mai, 2012.
15. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat « Space charge measurement in ferroelectric ceramics with PEA method », International symposium on Aircraft Materials, Fes, Maroc , Mai, 2012.
16. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat « Application of ATWM for measuring space charge in ferroelectric ceramics », International symposium on Aircraft Materials, Fes, Maroc , Mai, 2012.
17. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat « Space charge measurement in dielectric materials », fourth International Meeting on Dielectric Materials, Marrakech, Maroc , Mai, 2013.
18. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat « Ageing effect on ferroelectric ceramics hysteresis », fourth International Meeting on Dielectric Materials, Marrakech, Maroc , Mai, 2013.
19. Z. Boumous, **S. Boumous**, S. Belkhiat « Modelisation et caracterisation des céramiques à base d'Alumine », fourth International Meeting on Dielectric Materials, Marrakech, Maroc , Mai, 2013.
20. **S. Boumous**, Z. Boumous, G.Teyssedre, « Space charge density measurement by PEA method in ceramics », 2nd International Conference on Electrical Energy and Systems, October 21-23, 2014, Annaba, Algeria.
21. **S. Boumous**, Z. Boumous, S.Belkhiat , G.Teyssedre, "Measurement of space charge by pulsed electro acoustic method "PEA" ", 3rd International Conference on information processing and Electrical engineering , November 24-25, 2014, Tebessa, Algeria.

Communications nationales :

1. **S. Boumous**, Z. Boumous, S. Belkhiat, D.Houivet, J.M.Reboul, « Piezoelectric transformer simulation on round shape radial vibration mode » 1^{ere} conférence nationale sur le génie électrique, Souk Ahras 2010.



PUBLICATION

MgO Effect on The Dielectric Properties of BaTiO₃

Samira Boumous

Laboratory of Electrical Engineering and
Renewable Energy, Mohamed Cherif
Messaidia University, Souk Ahras, Algeria
boumous@yahoo.fr

Saad Belkhiat

Laboratory DACHR,
Ferhat Abbas Setif University 1,
Setif, Algeria
belsa_set@yahoo.fr

Faïcel Kharchouche

Laboratory DACHR,
Ferhat Abbas Setif University 1,
Setif, Algeria
Kharchouche.electro@yahoo.fr

Abstract—The dielectric properties of barium titanate as functions of the MgO addition in various rates are investigated in this paper. The ceramics were prepared by conventional methods. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry, were applied to determine the structure and microstructure of the studied material. Phases MgO, TiO and TiO₂, have been detected. Decrease of the grain size with increasing MgO content was observed. Measurements of ϵ_r , $\text{tg}\delta$ and resistance have been performed at temperatures ranging from 30⁰C to 400⁰C. The electric permittivity (ϵ_r) showed a considerable decrease with increasing MgO concentration. Additionally, for low MgO concentration (10≤mol.% MgO) a shift of the dielectric loss peak ($\text{tg}\delta_m$) towards low temperatures was observed. When the MgO content was ≥15mol.% MgO the $\text{tg}\delta_m$ moved into higher temperatures. The obtained results indicate that the substitution of Mg²⁺ ions in B-site ions (Ti⁴⁺) had a significant influence on the values of ϵ_r , $\text{tg}\delta$ and the resistance increase of the ceramics.

Keywords—BaTiO₃; MgO-doped BaTiO₃; thermistors PTC; dielectric properties; electric permittivity

I. INTRODUCTION

Barium titanate (BaTiO₃) is considered one of the most promising systems for applications in electro-optic devices, memory devices, temperature sensors, time delay circuits, current limiters, current stabilizers and capacitors [1]. BaTiO₃ is used as doping in other electrical engineering applications such as varistors [2] and in polymer composites like cable insulation sheaths [3, 4]. The dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ can be efficiently controlled by dopant addition. BaTiO₃ is used in electric devices manufactured to work at temperatures less than its Curie temperature ($T_c=120^\circ\text{C}$). In devices functioning at a temperature other than 120⁰C, it is mixed with other materials such as Mg, PbTiO₃ (PT), Zr oxide, and other oxides, in order to shift T_c , above or under 120⁰C [5-11]. Pure BaTiO₃ exhibits very high electric permittivity, since it has positive -temperature-coefficient resistivity (PTCR) above the Curie temperature [12, 13]. This phenomenon was considered as a consequence of the double Schottky barrier, formed at the grain boundaries and of the strong temperature dependence [14]. The PTCR phenomenon of doped BaTiO₃, has been explained in [13, 15]. It has been concluded that the PTCR effect is caused by defect distribution in the samples. The effects of sintering conditions have been investigated in [11, 13, 16-19].

BaTiO₃, as additive in a varistor based ZnO, reduced the grain growth of ZnO as a function of the content of BaTiO₃. It is found that an excess of 9.6wt% BaTiO₃ leads to the BaTiO₃ phase segregation on the surface of the sample [2]. MgO-doped BaTiO₃ has been less studied. MgO is very often added at small amounts, less than 3mol.%. This MgO ratio is generally used in multi-component BaTiO₃-based ceramics, as high temperature capacitor in order to improve their temperature stability. MgO as an aliovalent in BaTiO₃ plays a decisive role in achieving ultra-broad temperature stability [20-23]. The effect of the aliovalent dopant on the bulk electrical conductivity is strongly dependent on its substitution site in the BaTiO₃ perovskite structure. Site replacement in the crystal lattice mainly depends on the dopant's ionic radius [8, 10, 13]. For small ions, with ionic radius $r\leq 0.09\text{nm}$, dopants preferentially occupy the Ti site. For intermediate ions, with $0.09\text{nm}<r<0.099\text{nm}$, dopants can substitute either Ti or Ba depending on dopant concentration, sintering conditions and Ba/Ti molar ratio. For larger ions, with $r\geq 0.099\text{nm}$, dopants preferentially occupy the Ba sites. In [21-22], the solid solution between MgO (content <1.5%) and BaTiO₃ presents a XRD pattern, characteristic only of a single phase structure (BTO). This implies that Mg²⁺ ions have entered the unit cell maintaining the perovskite structure of solid solution. MgO phase in addition to the BTO phase, is detected for Mg contents, greater than 1.5% [21].

Electro-conductive composite ceramics are composed of an independent phase, of conglomerates and a continuous phase connecting mutually the independent phase of conglomerates. They are composed of an independent phase of conglomerates (50%-98% by weight) and of a continuous phase (2%-50% by weight) [24]. These ceramics can exhibit stable electro conductivity-temperature characteristics. They can be excellent in thermal shock resistance, in mechanical strength, and in chemical resistance. Concerning MgO-doped BaTiO₃ composite, only a few studies have been made [25]. In this paper, 5mol.%, 10mol.%, 15mol.%, 20mol.%, 30mol.%, and 50mol.% MgO-doped BaTiO₃ have been studied. The study aims to modify the BT-based materials characteristics such as T_c , electric permittivity and broaden the maxima peak. Sintering effect, microstructural evolution and incorporation degree of Mg into lattices (BaTiO₃) have been discussed as functions of the MgO content. Electric permittivity and resistance have been measured in temperatures ranging from 20⁰C to 400⁰C.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

High-purity commercial powder BaTiO_3 (code 01-081-2200), obtained from ALFA AESAR, was used as starting material with 70nm grain size. Using a conventional ceramic procedure, BaTiO_3 based varistor samples, doped with various contents of MgO (0, 5, 10, 15, 20, 30, 50mol.%) were prepared. These samples are termed as BTM0, BTM5, BTM10, BTM15, BTM20, BTM30 and BTM50 respectively. Reagent grade oxides were mixed and homogenized in absolute ethanol media for 2 hours by planetary high-energy ball milling in a polyethylene bowl with zirconia balls. The slurry has been dried and sieved through a 200 mesh screen to produce granules without binder. The obtained powder was calcined at 1150°C for two hours in air at heating and cooling rates of 5°C/min. After drying and granulating with polyvinyl alcohol (PVA 4wt%) granules were uniaxially pressed into pellets under 20MPa and then CIPed at 200MPa. The pellets were placed in an alumina crucible and sintered at 1250°C for 2h in air at heating and cooling rates of 5°C/min, and silvered on both sides for electrical measurements. Silver electrodes were deposited by screen printing on each face. The sintered samples were all lapped and polished to be 1.0mm thick. The final samples had about 8mm i diameter and 1.0mm thickness. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using an automated diffractometer, Phillips PW-1710 type, coupled to a copper anode X-Ray tube. The microstructure of the samples was characterized by scanning electron microscopy (SEM type Hitachi-S2150) equipped with energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer for elemental analysis. Dielectric measurements were carried out with the use of an impedance analyzer RLC (Wayne Kerr 6420). The measurements have been performed from room temperature up to 400°C, at a heating rate of 3°C/min. ϵ_r , $\text{tg}\delta$ and resistance were measured. Under an alternate electric field, the electric permittivity of the material can be expressed by a complex permittivity such $\epsilon = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$. The dielectric loss tangent is defined as $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$. In the following, we use the simplified notation ϵ_r and we will speak simply of permittivity to denote the real part of relative permittivity $\epsilon'(\omega)$.

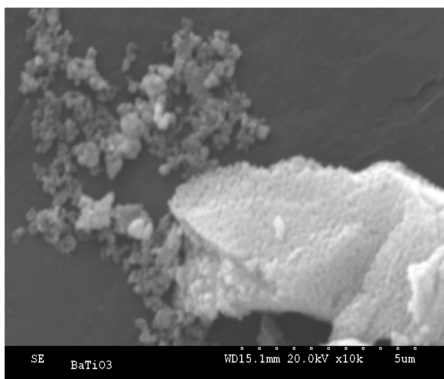


Fig. 1. SEM image of the commercial BaTiO_3 powder

III. RESULTS AND DISCUSSION

Commercial powder (BaTiO_3) was used. It is composed of a very small agglomeration, whereas the grains were very fine,

of the order of 70nm. Figure 1 shows a SEM image of the commercial BaTiO_3 powder. We can see grain sizes smaller than one micrometer. In order to analyze the effect of MgO content on the microstructure and grain sizes, the samples have been characterized by SEM and XRD. Figure 2 shows the SEM images and EDX spectra of samples BTM0, BTM5 and BTM10 sintered at 1250°C. We can see in Figure 2(a) that the grain sizes of BaTiO_3 , are larger in comparison with the ones of the same sample before sintering (Figure 1). They are larger than 1 μm , while some are even larger than 10 μm . The bimodal microstructure of fine and large matrix grains can be attributed to the temperature effect, as in the case of ZnO [2] and to presence of titanium oxide. The EDX spectrum characteristic of BTM0 (Figure 3(a)) indicates that, there are 60.30atom% of oxygen, 20.77atom% of Ti and 18.84atom% of Ba.

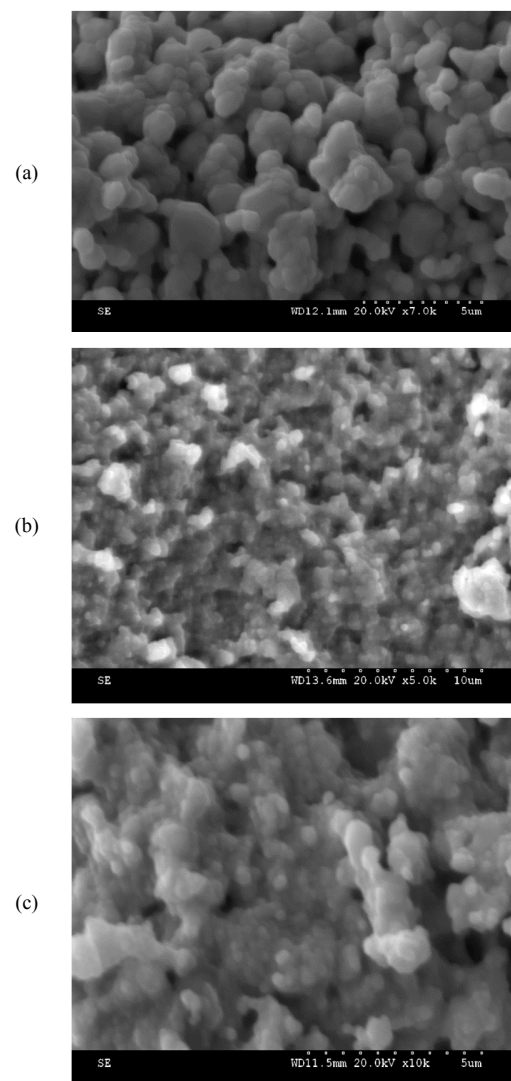


Fig. 2. SEM image of MgO-doped BaTiO_3 after sintering at 1250°C (a) BTM0, (b) BTM5, (c) BTM10

The grain size of BTM0 (pure) has increased under the temperature effect. Figures 2(b) and 3(b) show the morphology

and EDX spectrum of the sample BTM5. We can see that the grains are smaller. The surface morphology revealed some clear grain shapes. Figure 2(b) is brighter than Figure 2(a). We can see some bright domains, characteristics of MgO. The incorporation of MgO particles into the matrix is confirmed by EDX spectrum (Figure 3(b)). Au peak artifacts of sample preparation and support grid are noticed. In Figure 2(c), of the sample BTM10, the brightness domains are greater, the grain sizes are smaller and the brightness is stronger than that of Figure 2(b), since MgO content is greater than that of the samples BTM0 and BTM5.

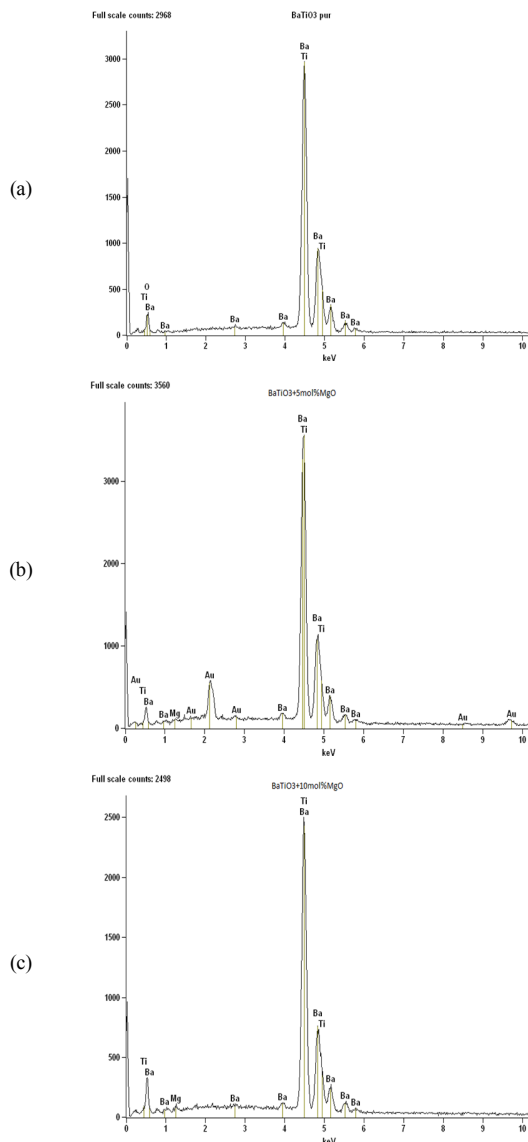


Fig. 3. EDX spectrum of MgO-BaTiO₃ compared with pure BaTiO₃. (a) BTM0, (b) BTM5, (c) BTM10

We can see the effect of MgO on the microstructure of the sample. The doping with MgO led to a consequent decrease in the grain size. The samples sintered at 1250°C show that grain sizes are smaller, whereas, undoped BaTiO₃ exhibits larger

grain sizes (greater than 1µm). The most large grain size was estimated to be 10µm. For the sample BTM10, the grain size was in the order of 300nm. The result is in agreement with the findings in [21]. Incorporation of MgO particles in BaTiO₃ led to the grain growth inhibition of the composite. Even in other system such as (Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO₃-MgO-SiO₂, MgO has been detected in the grain boundary region where MgO acts as a grain growth inhibitor [8, 26]. It is thus confirmed that in a MgO-BaTiO₃ system the grain growth is inhibited by the secondary phase which can be due to excess of MgO, existing in the grain boundary.

EDX mapping of elemental distribution of Ba, Ti, Mg and O has shown that MgO is highly dispersed in the BaTiO₃ matrix. We can see that the density of Mg in the BTM10 sample is greater than that of the sample BTM5. The distribution of the chemical elements is homogenous except for Mg in BTM10 probably near the grain boundaries where the solid solutions can be located. The non-homogeneity is characterized by a strong concentration in these regions. These are the dark regions in the SEM image representing the morphology of the sample. The SEM image and mapping of elemental distribution shows that BaTiO₃ seems to be covered with MgO particles.

A. X-Ray Diffraction

The diffraction pattern of X-ray (XRD) of these powders was performed for 45min at angle of 2θ, in temperatures ranging from 20°C to 80°C. The XRD spectra of the samples, BTM0, BTM5 and BTM10 sintered at 1250°C, are shown in Figure 4. The pure BaTiO₃ spectrum has been used as a reference.

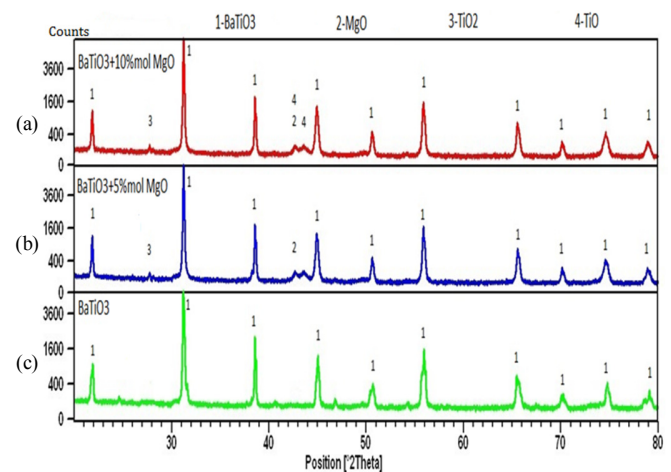


Fig. 4. XRD spectra of (a) BTM10, (b) BTM5 and (c) BTM0 sintered at 1250°C

1) BTM0

A representative XRD spectrum of the sample BTM0 is shown in Figure 4(c). The XRD study confirms the formation of the cubic system. All diffraction peaks coincide to that one of reference code 01-074-1964 where lattice parameter was equal to 4.0060Å. The obtained diffraction pattern is characteristic of a single perovskite phase.

2) BTM5

The XRD spectrum of the sample BTM5 (Figure 4(b)), reveals that the microstructure consists of three phases: BaTiO₃ grain (primary phase) characterized by a peak appearing at an angle of $2\theta=31.559^\circ$ and corresponding to (110) reflection plane. The other phases, MgO and TiO₂ are characterized by peaks appearing, at angles $2\theta=42.917^\circ$ and $2\theta=28.527^\circ$ and correspond to (200) and (421) reflection planes respectively. The peak corresponding to the reflection plane is smaller (421). The parameters of these phases are given in the Table I. The increase in lattice constant of MgO-doped BaTiO₃, supports that Mg²⁺ ions occupy Ti sites and expand the cell size, which is compatible with the acceptor doped behavior of MgO-doped BaTiO₃. Three phases are detected in BTM5. The result suggests that the solubility limit of MgO in BaTiO₃ has been exceeded whereas authors in [21] evaluate it between 1 and 1.5 at.%. They found only a second phase (MgO) from 2 at.% of MgO. In [22] where MgO content was only 1.0 vol%, the secondary phase (MgO) has not been detected. However, our samples contain more than 5 mol% MgO. The solid solution between MgO and BTO occurred by dissolution of a low amount of MgO (<1.5 at.% MgO) into BaTiO₃ and Mg²⁺ replaces Ti⁴⁺, since the ionic radius of Mg²⁺ is larger than that of Ti⁴⁺. This result is in agreement with [8, 16, 21, 22]. As our samples contain more than 1.5 at.% MgO, other phases of MgO and TiO₂ have been detected. MgO phase is the non-dissolved excess which is located in the grain boundaries. Furthermore, TiO₂ phase was formed via the reaction of MgO with BaTiO₃. The Ti atoms seem also segregated in the grain boundaries under oxide form. The segregation phenomenon is explained below using the energies of oxides formation. Otherwise, in the multi-component BaTiO₃-based ceramics, the Ti-rich phase forms via the reaction of excess TiO₂ with BaTiO₃ but MgO addition suppresses the Ti-rich phase as reported in [20]. Our bi-component sample (BTM5) seems to be insufficient to suppress the Ti-rich phase.

TABLE I. PARAMETERS OF CHARACTERISTIC PHASES – BTM5

| Phase | Reference code | Crystal system | a (Å): | b (Å): | c (Å): | Density [g/cm ³] |
|--------------------|----------------|----------------|--------|--------|--------|------------------------------|
| BaTiO ₃ | 01-075-0461 | Cubic | 4.0119 | 4.0119 | 4.0119 | 6.00 |
| MgO | 01-078-0430 | Cubic | 4.2112 | 4.2112 | 4.2112 | 3.56 |
| TiO ₂ | 01-088-1175 | Tetragonal | 4.5172 | 4.5172 | 2.9400 | 4.42 |

3) BTM10

The XRD spectrum of the sample BTM10 (Figure 4(a)) reveals that the microstructure consisted mainly of four phases: i) A primary phase (BaTiO₃ grains) characterized by a peak appearing at an angle $2\theta=31.559^\circ$ and corresponds to (110) reflection plane, ii) the MgO phase characterized by a peak appearing at an angle $2\theta=42.906^\circ$ and corresponds to (200) reflection plane, iii) the TiO₂ phase characterized by a peak appearing at an angle $2\theta=27.911^\circ$ and corresponding to (110) reflection plane, and finally iv) the TiO phase characterized by a peak appearing at an angle $2\theta=43.671^\circ$ and corresponding to (240) reflection plane. The detection of TiO phase indicates that 10 mol.%, as ratio of MgO, begins to reduce a part of TiO₂ phase into TiO phase. The parameters of these phases are given in Table II. We can see that MgO density has increased in

comparison with the density of BTM5 (Table I), while those of BaTiO₃ and TiO₂ have kept the same values. The result is in agreement with [27], and indicates that the amount of intergranular pores is decreasing with increasing MgO. Consequently, the hardness of the BaTiO₃-MgO composite increased with increase in the MgO content.

TABLE II. PARAMETERS OF CHARACTERISTIC PHASES – BTM10

| Phase | Reference code | Crystal system | a (Å): | b (Å): | c (Å): | Density [g/cm ³] |
|--------------------|----------------|----------------|--------|--------|--------|------------------------------|
| BaTiO ₃ | 01-075-0461 | Cubic | 4.0119 | 4.0119 | 4.0119 | 6.00 |
| MgO | 01-078-0430 | Cubic | 4.2123 | 4.2123 | 4.2123 | 4.21 |
| TiO ₂ | 01-088-1175 | Tetragonal | 4.5170 | 4.5170 | 2.9400 | 4.42 |
| TiO | 01-072-0020 | Monoclinic | 5.8550 | 9.3400 | 4.1420 | 4.91 |

The models of diffusion and segregation, based on the sublimation enthalpies (bond energy) and the bond-breaking theory, are detailed in [28-30]. A preferential interaction coefficient (β) between the various atoms has been used to explain the evolution of the segregation. Concerning BaTiO₃, $\beta = \Delta G_{\text{TiO}_2}^0 - G_{\text{BaO}}^0, G_{\text{TiO}_2, \text{BaO}}^0$ are the enthalpies of mixing of the intermetallic compound.

If $\beta > 0$ there is interaction between Ba and oxygen. The segregation energy of Ba increases with the superficial concentration of O.

If $\beta < 0$, the interaction between Ba and oxygen is of repulsive type. The element with the stronger tendency to segregate will push the other elements towards the bulk.

The obtained results concerning the sample BTM10 can be explained as follows.

Taking account of mixing enthalpies of components BaO (-609.4kJ/mol), MgO (-603.6kJ/mol), TiO₂ (-940kJ/mol), Mg²⁺ (-4.66.85kJ/mol), Ti (468kJ/mol), the component having the lowest heat, of sublimation, segregates to grain boundaries (or to the surface) and the element that has the stronger tendency to segregate, pushes the other elements towards the bulk. The calculation method of segregation energy is developed in [28-30] The TiO₂ enthalpy is the smaller ($\beta=-331$). This one segregates to grain boundaries and pushes MgO to the bulk, therefore Mg²⁺ substitutes for Ti⁴⁺, since Ti⁴⁺ and Mg²⁺ ions have respectively, 0.605 and 0.720Å radius. Mg²⁺ ion is more likely to replace the Ti⁴⁺ ions instead of substituting for Ba²⁺ (1.61Å) [16]. Also, as the mixing enthalpies of components BaO and MgO are very close, the dissolution of MgO into BaTiO₃ was easier. Thus, when MgO content is greater than 1.5% (as carried out in [21]), the excess is located in the grain boundaries or adsorbed at the surface [16, 23].

Concerning the fourth phase (TiO), it is known that beyond the oxygen solubility limit into titanium, different oxides can be formed such as Ti₆O, Ti₃O and TiO. However, stability of TiO has been obtained for an oxygen content between 34.5 at.% and 55.6 at.% [31]. The ratio of measured oxygen (60.25 at.%) is beyond this limit confirming the stability of the TiO phase. However, the driving force for the formation of the TiO_x originates from the respective energies of formation [32]. Segregation and Ti oxide formation depend on temperature, oxygen pressure and exposition time. TiO phase has been

detected only in BTM10 which contains 60.25 at.% oxygen. The energy of TiO formation is greater than that of TiO₂, therefore, it is expected to detect, especially TiO₂ but the result indicates reduction of TiO₂ into TiO if one considers that the titanium segregates, under TiO₂ form. In this case, the chemical reaction of TiO₂ reduction can be considered. As the energy of TiO formation (-517.9kJ/mol) is greater than that of BaO, β will be greater than 0, since it is equal to 91.5 kJ/mol. Thus, TiO cannot segregate from grains towards grain boundaries. It is formed in the grain boundaries after the reduction of TiO₂ into TiO. The chemical reaction can be explained by using Ellingham diagram which shows the stability of the oxide as a function of temperature. A given metal can reduce the oxides of all metals whose lines lie above its own on the diagram. For Mg, $2\text{Mg} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{MgO}$ line lies below the $\text{Ti} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{TiO}_2$ line and so Mg can reduce TiO₂ into Ti. For higher content of MgO (greater than 5 mol%) a part of TiO₂ is dissolved in the matrix, another part is reduced into TiO if the partial oxygen pressure in the matrix is lower than the equilibrium pressure value with the metal oxide at a given temperature. The remainder of TiO₂ is located in the grain boundaries. The result is in agreement with [20-22] since MgO was detected in the grain boundary regions of the system.

TiO₂ reduction into TiO, can be explained in the following way. Ti atoms, or a portion of them, can segregate in the grain boundaries under metallic form, instead of oxide form, and Mg atoms (under metallic form) diffuse into the matrix. Oxidations of Ti and Mg occur respectively in the grain boundaries and in the matrix. The formed oxides will depend of the oxygen amount in the matrix. If the oxygen amount located in the grains boundaries is low, TiO oxide can be formed, in addition to TiO₂ oxide. Finally, from the results of the microstructure, density data and XRD analysis as reported in [22] suggest that a quantity of MgO did not dissolve into the BaTiO₃ and remains present under the form of phase inclusion in the BaTiO₃ matrix and is located in the BaTiO₃ grain boundaries. Some Mg²⁺ ions have dissolved into the lattice to substitute Ti⁴⁺ ions on the B site of BaTiO₃ maintaining the perovskite structure of solid solution with additional phases such as TiO₂ and TiO when MgO content is greater than 5 mol%. The results confirm the ones carried out in [21]. Concerning the microstructure of this system, abnormal grain growth was found in pure BaTiO₃ with a 10 μm average grain size. After addition of MgO particles into the system, the grain size decreased to less than 1 μm for BTM5 and continuously decreased, with increasing MgO content (sample BTM10). MgO incorporation in the grain boundaries might be the grain growth inhibitor as reported in [8, 20-22].

High and stable electric permittivity, over a broad temperature range is significant for BaTiO₃-based ceramics due to their use in multi-layer ceramic capacitors [20, 23]. MgO is an important additive in BaTiO₃-based ceramics, because of its interesting electric properties. It has low electric permittivity (9 to 10.1), high dielectric strength (10 to 35kV/mm), apparent porosity null (%), tg δ around 9.10^{-3} and high use temperature (1800°C) [33-35]. The presence of MgO in BaTiO₃ matrix decreases the intergranular pores and increases the hardness of the MgO-BaTiO₃ composite [27]. The four samples (BMT15,

BMT20, BMT30 and BMT50), have been processed to achieve ultra-broad-temperature stability.

B. Temperature Dependence of Dielectric Loss

Energy losses in ferroelectric materials are one of the most critical issues of high power devices. Ferroelectrics combined with MgO as a function of intrinsic and extrinsic defects should have other behavior regarding dielectric loss. The tg δ of a dielectric material is a useful indicator of dielectric loss. The samples with uniform microstructure, narrow grain size distribution, and less defects, exhibits low dielectric loss properties. Figure 5 shows the tg δ of the BTM0, BTM5, BTM10 samples over a temperature ranging from 25 to 300°C.

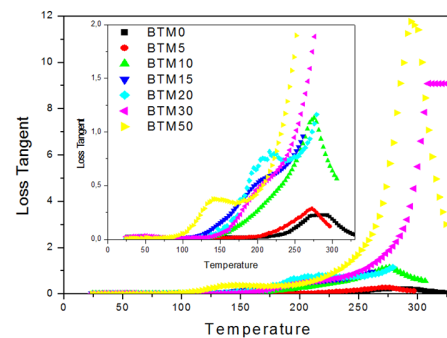


Fig. 5. tg δ versus temperature of all samples

BTM0 exhibits broad peak between 270°C and 290°C. The dielectric loss increases with increasing MgO content. The maximum values of tg δ for the three samples are ~ 0.15, 0.25 and 1.15 and correspond to temperatures 285°C, 270°C and 270°C respectively. For BTM5 and BTM10 the maximum is shifted to 270°C. The moving of loss peaks towards low temperature with increasing Mg content has been reported in [19]. In higher temperature range (200-500°C), the high dielectric loss peak may be induced by the polarization of free space charge associated with a thermally active relaxation process. The results are in agreement with [19-21, 36]. Authors in [21] attribute the result to the increase in the oxygen vacancies. In our case the oxygen vacancy concentration increases with increasing MgO content, since Mg²⁺ is an acceptor for BaTiO₃ and a double ionized oxygen vacancy (V_O⁺⁺) is formed in addition to the reduction of TiO₂ into TiO phase. However, MgO addition with multi-component BaTiO₃-based ceramics, for example BaTiO₃ co-doped with Y, Ga and Si [8], reduces dielectric loss, because of Y³⁺ doping. When the amount of MgO increases, (BTM15 and BTM20), the maxima of the loss curves shifted towards lower temperatures. These curves are characterized by oscillations around 200°C. At this temperature, the losses are greater than that of BTM5 and BTM10. The curve of the sample BTM20 presents a peak well resolved at 200°C. However, for the samples BTM30 and BTM50, the losses increase in comparison with that of BTM15 and BTM20, to reach respectively maxima at 9 and 12. These peaks are shifted towards higher temperatures (300°C) in comparison with that of BTM15 and BTM20. The increase of the losses can be so attributed to the increase of the oxygen

vacancies with the increase of MgO such as previously explained for BTM5 and BTM10.

C. Temperature Dependence of Electrical Resistance

Figure 6 shows the resistance versus temperature, in the temperature range from 25°C to 400°C, of all samples. It is a typical resistance-temperature characteristic of a BaTiO₃ based PTCR material. Impurities and lattice imperfections play an important role in the exhibition of the PTC effect, in the doped samples, since the losses are in connection with these imperfections [21]. Their conductivities are influenced by intrinsic defects such as oxygen vacancies and cation vacancies, and the extrinsic defects produced by dopant addition. Here, divalent Mg ions (under oxide form) are added to substitute Ti ions in the BaTiO₃. The conductivity seems to be influenced by oxygen vacancies generated by Ti, and the lattice deformation of the composite (4.0119Å) is larger than that of pure BaTiO₃ (4.0060) (see Tables II and III), proving that Mg substitutes Ti. TiO phase has been detected in BTM10, contributing to cation vacancy generation. The evolution of resistance versus temperature in Figure 6 shows the influence of these imperfections on the resistance. We can see that as the MgO content increases, the resistance is increasing along. However, the switching temperatures of the samples BTM0 and BTM5 are around 270°C, whereas that of BTM10 is located at 225°. The characteristic of BTM10 presents oscillations below the switching temperature (225°C). Authors in [17] attribute the temperature stability of the resistance, below the switching temperature (of PTCR ceramics), to the uniform grain size.

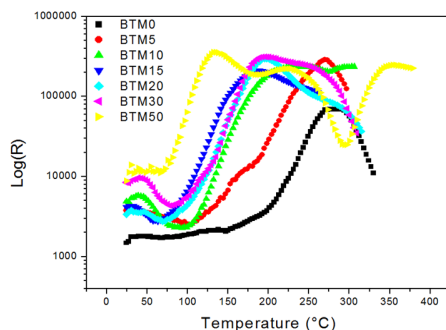


Fig. 6. Resistance versus temperature of all samples

Looking to the SEM image in Figure 2(a)-(b) corresponding to the samples BTM0 and BTM5, the grain sizes are lightly different, whereas the grain size, in the two samples, is in the order of μm . The switching temperature of the two samples is remains equal to 270°C. Only the amplitude of BTM5 is enhanced beyond $10^5\Omega$ because of MgO doping. However the grain size of BTM10 (Figure 2(c)) is smaller than that of the two precedent samples, in the order of a few hundred nanometers. We can see also that the resistance of this sample evolves differently. This one presents a broad peak where its maximum (smaller than that of BTM5) begins at 225°C and ends by oscillations until 350°C. The resistance, at room temperature, increases with MgO content increasing but, that of BTM10 decreases at 100°C, becomes smaller than that of BTM5, and afterwards increases again.

However, the curves of the samples BTM15, BTM20 are close in point of view form, and evolve in the same way with the sample BTM10. The maxima are less broad than that of BTM10 and their maxima are shifted towards 175°C. The minima are higher than the ones of the BTM10. The sample BTM30 has a broad maximum which begins at 175°C and ends at 270°C. Its minimum is higher than the ones of BTM15 and BTM20. However, the curve of the sample BTM50 begins by a minimum, around 10000, greater than that of all other samples, and afterwards it increases to reach a maximum (around 30000), greater than that of all other samples. It is inferred that more MgO content reduces more TiO₂ into TiO or even into Ti, more cation vacancies are generated and the resistance is rising. This maximum appears at the Curie temperature (125°C) and ends with oscillations with a minimum well resolved at 300°C. These results confirm that, as MgO content increases, the dielectric loss of MgO-doped BaTiO₃ increases and Curie temperature shifts lower. Consequently, the resistance of the system increases. The result is in agreement with the findings in [21].

D. Electric Permittivity

Figure 7 shows the electric permittivity of MgO-doped BaTiO₃, for various MgO contents, in a temperature range from 20°C to 300°C. A sharp dielectric peak is recorded at Curie temperature (120°C) for BTM0. This T_C value has been found equal to the one reported in [20] for multicomponent BaTiO₃-based ceramics without MgO. Electric permittivity of BTM0 reaches almost 6000 while in [20], it is only 1700. However, MgO effect on BaTiO₃ begins to appear on BTM5 by an enlargement of ϵ_r peak. ϵ_r maximum (5000) is located at 50°C. This enlargement of ϵ_r peak, has been indicated in [20] for samples containing 1.0wt%, 1.5wt% and 2wt% MgO, where maxima (around 2000) was located at 250°C. However, ϵ_r of BTM10 and BTM15, corresponding to the maximum and $T_C=80^\circ\text{C}$, has been evaluated to 4500 and 4250 respectively. The minima are located around 240°C. A broaden peak has been recorded for BTM5. Mg plays a role, in Curie peak depression [8]. The ϵ_r peak is shifted towards lower temperatures. Authors in [21] attribute this result to the diffuseness of the phase transition. The electric permittivity decreases with increasing MgO content. This is in agreement with [8, 16, 21-23]. Our samples contain MgO, TiO₂ and TiO phases in the grain boundaries and even perhaps Ti in BTM30 and BTM50. BTM30 and BTM50 can be even two phase materials, with MgO as continuous phase. The grain boundary is a non-ferroelectric phase, therefore its electric permittivity is lower. Otherwise, the permittivity at room temperature can be explained by the ionic polarization. This one can be calculated using the Clausius-Mossotti equation [8]. ϵ_r decreases with increasing Mg, because of the decrease in ionic polarizability (α) of the dipole as shown in [8]. The more the MgO content is, the smaller is the grain size, and the lower the ϵ_r . This justifies that ϵ_r changes as a function of MgO content over the studied temperature range (from ambient temperature to 250°C). At 250°C and beyond, the curves of ϵ_r (BTM0 and BTM10) present a minimum and increase again. However, for BTM5, the minimum appears at 350°C from which ϵ_r begins to increase slowly but remains smaller than that of BTM0 and BTM10. Concerning the samples BTM20 and BTM 30, the

curve evolution of ϵ_r kept the same form but their maxima, evaluated respectively to 4250 and less than 4000, are shifted towards 100°C. With 20 mol.% of MgO and more (30 mol.%) as dopant, T_C shifts slightly again towards higher temperatures. After the minimum located at 300°C, as we can see in Figure 7, the ϵ_r of BTM30 decreases in comparison with that of BTM20. This part of the curve is comparable with that of BTM10. The ϵ_r of BTM50 is equal to 500. It is 10 times smaller than that of BTM5 and 12 times smaller than that of BTM0. Its curve is characterized by small maxima at 120°C and 200°C and ends by an increase towards 1000 at 400°C. The ϵ_r of the sample BTM50 is close to the value found in [25] where BaTiO₃ and MgO were both in the ratios 50% in volume. The ϵ_r of the two phase material depends not only on the electric permittivity of the two phases (MgO and BTiO₃), but it is highly affected by the structure (phase distribution and grain size) and the stress level between the phases as a result of the differences in their thermal expansion result [25]. The two phases, are promising for the development of high electric permittivity and high dielectric strength capacitors, therefore, the breakdown voltage is expected to be high, since the paraelectric (MgO) phase is continuous at this concentration [25]. Our results confirm the findings in [25] since TiO₂ and TiO phases have vanished in BTM50. Sample BTM50 is a two phase material which is promising to have excellent thermal shock resistance, mechanical strength, and chemical resistance properties.

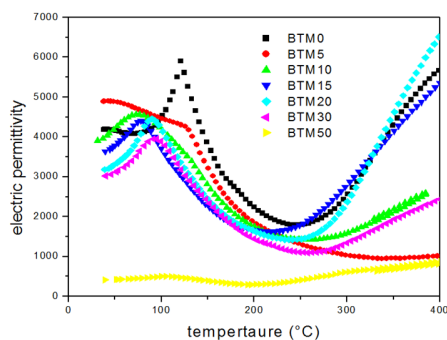


Fig. 7. Temperature dependence of electric permittivity

IV. CONCLUSION

The effects of MgO additions on the microstructure and the dielectric properties of BaTiO₃, have been studied. Oxides MgO and TiO₂ have been detected in the sample BTM5. MgO, TiO₂ and TiO were detected in the sample BTM10. MgO addition at 10 mol.% and more, reduces the TiO₂ phase into TiO phase and can be even reduced into Ti phase. The grain size strongly depends on the MgO content. The average grain size of pure BaTiO₃ was near 10µm, whereas that of doped samples was about 1µm for BTM5 and some hundred nanometers for BTM10. The bimodal microstructure of fine and large matrix grains in BTM0 has been attributed to the temperature effect and to the presence of titanium oxide. ϵ_r decreases with increasing MgO content, while grain size and ϵ_r decrease. The electric permittivity of BTM50 was 12 times smaller than that of BTM0. The maximum peak was broader for increased MgO content. The T_C of BTM10 and BTM15 has been evaluated to 80°C, and to 100°C for BTM20 and BTM30.

Beyond 15mol.% MgO, T_C is shifted again towards higher temperatures. The Curie temperature of BTM50 was equal to that of BTM0 (120°C). The conductivity is influenced by intrinsic defects, oxygen vacancies, and cation vacancies. The extrinsic defects were produced by dopant addition. Divalent ions (Mg) substitute Ti ions. Consequently, the conductivity was influenced by oxygen vacancies generated by Ti and the lattice deformation of the composite. The dielectric loss increases strongly with increasing MgO content. The loss peak, shifts towards low temperatures with increasing MgO content, whereas it may be induced by the polarization of free space charge associated with a thermally active relaxation process. The highest loss ($\text{tg}\delta=12$) has been measured on the BTM50, whereas that of BTM30 was equal to 9. The lowest loss has been measured on BTM0 ($\text{tg}\delta=0.2$) and BTM5 ($\text{tg}\delta=0.3$). TiO₂ and TiO phases have probably vanished in BTM30 and BTM50 samples. These samples, particularly BTM50, can be considered as two-phase materials, which is promising regarding shock resistance, mechanical strength and chemical resistance properties.

REFERENCES

- [1] H. R. Rukmini, R. N. P. Choudary, V. V. Rao, "Structural and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.91}(\text{La,K})_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 34, No. 19, pp. 4815-4819, 1999
- [2] F. Kharchouche, S. Belkhiat, D. E. C. Belkhiat, "Non-linear coefficient of BaTiO₃-doped ZnO varistor", IET Science, Measurement & Technology, Vol. 7, No. 6, pp. 326-333, 2013
- [3] L. Madani, S. Belkhiat, A. Berrag, S. Nemdili, "Investigation of dielectric behavior of water and thermally aged of XLPE/BaTiO₃ composites in the low-frequency range", International Journal of Modern Physics B, Vol. 29, No. 27, pp. 1550186-155191, 2015
- [4] M. N. Vijatovic, J. D. Bobic, B. D. Stojanovic, "History and Challenges of Barium Titanate: Part I", Science of Sintering, Vol. 40, No. 2, pp. 155-165, 2008
- [5] D. Y. Lu, X. Y. Sun, B. Liu, J. L. Zhang, T. Ogata, "Structural and dielectric properties, electron paramagnetic resonance, and defect chemistry of Pr-doped BaTiO₃ ceramics", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 615, pp. 25-34, 2014
- [6] X. Huang, H. Liu, H. Hao, S. Zhang, Y. Sun, W. Zhang, L. Zhang, M. Cao, "Microstructure effect on dielectric Properties of MgO-doped BaTiO₃-BiYO₃ ceramics", Ceramics International, Vol. 41, No. 6, pp. 7489-7495, 2015
- [7] S. D. Chavan, S. G. Chavan, D. J. Salunkhe, "Dielectric and Ferroelectric Properties of $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Composition", Internal Journal of Multidisciplinary Research and Development, Vol. 1, No. 7, pp. 114-116, 2014
- [8] M. J. Wang, H. Yang, Q. L. Zhang, Z. S. Lin, Z. S. Zhang, D. Yun, L. Hu, "Microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ ceramic doped with yttrium, magnesium, gallium and silicon for AC capacitor application", Materials Research Bulletin, Vol. 60, pp. 485-491, 2014
- [9] M. Aghayan, A. Khorsand Zak, M. Behdani, A. Manaf Hashim, "Sol-gel combustion synthesis of Zr-doped BaTiO₃ nanopowders and ceramics: Dielectric and ferroelectric studies", Ceramics International Vol. 40, pp. 16141-16144, 2014
- [10] D. Ma, X. Chen, G. Huang, J. Chen, H. Zhou, L. Fang, "Temperature stability, structural evolution and dielectric properties of BaTiO₃-Bi(Mg_{2/3}Ta_{1/3})O₃ perovskite ceramics", Ceramics International, Vol. 41, No. 5, pp. 7157-7161, 2015
- [11] J. J. Zhao, Y. P. Pu, P. P. Zhang, L. Cheng, S. J. Li, L. Feng, "Effect of Na₂Ti₆O₁₃ addition on the microstructure and PTCR characteristics of Ba_{0.94}(Bi_{0.5}K_{0.5})_{0.06}TiO₃ ceramics", Ceramics International Vol. 41, No. 3, pp. 4735-4741, 2015
- [12] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, "Crystal Structure and the

- Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO₃", Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, pp. 6955-6963, 2008
- [13] Y. L. Chen, S. F. Yang, "PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties", Advances in Applied Ceramics, Vol. 110, No. 5, pp. 257-269, 2011
- [14] S. Urek, M. Drogenik, "PTCR behaviour of highly donor doped BaTiO₃", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, No. 6, pp. 913-916, 1999
- [15] J. Daniels, K. H. Hardtl, R. Wernicke, "PTC effect of barium titanate", Philips Technical Review, Vol. 38, No. 3, pp. 73-82, 1979
- [16] S. Park, M. H. Yang, Y. H. Han, "Effects of MgO coating on the sintering behavior and dielectric properties of BaTiO₃", Materials Chemistry and Physics, Vol. 104, No. 2, 261-266, 2007
- [17] M. Ma, Y. Wan, Y. Lu, W. Wu, Y. Li, "Effect of ball mill method on microstructure and electrical properties of BaTiO₃ based PTCR ceramics", Ceramics International, Vol. 41, pp. S804-S808, 2015
- [18] G. D. Silveira, M. F. S. Alves, L. F. Cótica, R. A. M. Gota, W. J. Nascimento, D. Garcia, J. A. Eiras, L. A. Santos, "Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO₃ ceramics", Materials Research Bulletin, Vol. 48, No. 5, pp. 1772-1777, 2013
- [19] J. Miao, Z. Zhang, Z. Liu, Y. Li, "Investigation on the dielectric properties of Mg-doped (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ ceramics", Ceramics International, Vol. 41, S487-S491, 2015
- [20] L. Li, M. Wang, Y. Liu, J. Chen, N. Zhang, "Decisive role of MgO addition in the ultra-broad temperature stability of multicomponent BaTiO₃-based ceramics", Ceramics International, Vol. 40, No. 1, pp. 1105-1110, 2014
- [21] W. Cai, C. L. Fu, J. C. Gao, C. X. Zhao, "Dielectric properties and microstructure of Mg doped barium titanate ceramics", Advances in Applied Ceramics, Vol. 110, No. 3, pp. 181-185, 2011
- [22] C. Vittayakorn, D. Bunjong, R. Muanghlua, N. Vittayakorn, "Characterization and properties of BaTiO₃/MgO nanocomposite ceramics", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 12, No. 5, pp. 493-495, 2011
- [23] J. S. Park, Y. H. Han, "Effects of MgO coating on microstructure and dielectric properties of BaTiO₃", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, No. 2, pp. 1077-1082, 2007
- [24] H. Yamamoto, S. Sendai, H. Ninomiya, Electroconductive Composite Ceramics, US Patent US4110260 A, 1978
- [25] J. A. Zaykoski, C. A. Martin, I. G. Talmy, G. Zoski, "Two-Phase Ceramic Dielectrics", in: Advances in Dielectric Materials and Electronic Devices: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore, Maryland, USA 2005, Vol. 174, John Wiley & Sons, 2012
- [26] A. Al-Shahrani, S. Abboudy, "Positive temperature coefficient in Ho-doped BaTiO₃ ceramics", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 61, No. 6, pp. 955-959, 2000
- [27] S. Rattanachan, Y. Miyashita, Y. Mutoh, "Fracture Toughness of BaTiO₃-MgO Composites Sintered by Spark Plasma Sintering", 8th International Symposium on Fracture Mechanics of Ceramics, Houston, USA, February 25-28, 2003
- [28] S. Belkhiat, F. Keraghel, "Oxygen and Carbon Effect on the Segregation Energy of Be on Cu-4at.%-Be Alloy Surface", International Review of Physics, Vol. 1, pp. 258, 2007
- [29] S. Belkhiat, F. Keraghel, "Characterisation of Al-3.49wt%-Li Alloy Oxidised Surface Using Auger Electron Spectroscopy", Romanian Journal of Physics, Vol. 52, No. 3-4, pp. 309-317, 2007
- [30] S. Belkhiat, F. Keraghel, "Hydrogen and Carbon Effect on Cu-4% at. Be Alloy Oxidised Surface", available at: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1011/1011.3875.pdf>
- [31] P. Simon, Synthèse des Nanoparticules d'Oxyde de Titanate par Pyrolyse Laser. Etude des Propriétés Optiques de la Structure Electronique, PhD Thesis, Université Paris Sud XI, 2011 (in French)
- [32] S. Le Moal, M. Moors, J. M. Essen, C. Breinlich, C. Becker, K. Wandelt, "Structural and compositional characterization of ultrathin titanium oxide films grown on Pt₃Ti (111)", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 25, No. 4, pp. 45013, 2013
- [33] B. D. Evans, M. Stapelbrock, "Fusion/fission neutron damage ratio for alumina", Journal of Nuclear Materials, Vol. 85-86, pp. 497-502, 1979
- [34] Y. Y. Chen, M. M. Abraham, M. T. Robinson, J. B. Mitchell, R. A. Van Konyenburgh, "Production of point defects in 14.8 MeV neutron - irradiated MgO", International Conference on Radiation Effects and Tritium Technology Fusion Reactors, Gatlinburg, USA, 1975
- [35] J. Mazierska, D. Ledenyov, M. V. Jacob, J. Krupka, "Precise microwave characterization of MgO substrates for HTS circuits with superconducting post dielectric resonator", Superconductor Science and Technology, Vol. 18, No. 1, pp. 18-23, 2005
- [36] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, W. Cao, "Losses in Ferroelectric Materials", Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 89, pp. 1-48, 2015