

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'ELECTRONIQUE**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Electronique**

**Par**

**ARAB Tarek**

**THÈME**

***Caractérisation électromagnétique des matériaux  
magnéto diélectriques à base de composite  
(Titanate/Ferrite, Oxyde de Fer)***

**Soutenue le 20 / 10 / 2022 devant le Jury:**

AMARDJIA Nourredine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BOUZIT Nacerdine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BOUROUBA Nacerdine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BENTOUMI Miloud	M.C.A.	Univ. Mohamed Boudiaf - M'Sila	Examineur
BAKHTI Haddi	M.C.A.	Univ. Mohamed Boudiaf - M'Sila	Examineur
AIT KAKI Abdelaziz	M.C.A.	Univ. Larbi Ben M'Hidi de O.E.B	Examineur
JUAN PABLO Martínez Jiminéz	Professeur	Université Zaragoza Espagne	Invité
KHOUNI Habib	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

# REMERCIEMENT

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre et le courage pour dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à remercier Monsieur **Mr. BOUZIT Nacerdine**, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1-, et Directeur du Laboratoire d'instrumentation Scientifique pour ces soutiens et ses efforts consentis à diriger cette thèse. Je tiens également à remercier Monsieur **Dr KHOUNI Habib**, Maître de conférences à l'université Ferhat Abbas Sétif -1 - pour les réponses à mes diverses questions.

Je remercie également, **Monsieur JUAN PABLO Martinez Jimenez** Professeur au laboratoire de caractérisation électromagnétique au département de physique appliquée à l'université de Zaragoza-Espagne. pour avoir mis à notre disposition le banc de caractérisation TDS, merci pour sa générosité et sa précieuse aide et conseils.

Mes remerciements vont également à **Mr BOUROUBA Nacerdine**, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1 - pour ses aides et conseils et pour avoir accepté d'être membre de Jury.

Toute ma gratitude va à **Monsieur Amardjia Nouredine** Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1- pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également au **Dr Bakhti ElHaddi**, Maître de conférences classe A à l'université de M'sila, **Dr Bentoumi Miloud** Maître de conférences classe A à l'université de M'sila, **Dr AIT KAKI Abdelaziz**, Maître de conférences classe A à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous les chercheurs d'unité de recherche des matériaux émergents (**URME**) de l'université Ferhat Abbas Sétif -1-.pour leur aide inestimable.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire d'instrumentation scientifique (LIS) (**Delfouf Rabah, Djouada Djahida, Brahimi Abdelhalim, Kouzrit Daoud...**) Doctorants au département d'électronique de l'université de Sétif -1-.

Je termine mes remerciements en s'adressant à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

# Dédicaces

A mes parents

A ma grande famille

# *Sommaire*

# Sommaire

N°Page

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

1

## Chapitre 1: Les matériaux magnéto diélectriques

6

1.1 Introduction

6

1.2 Les matériaux magnétodiélectriques

7

1.2.1 Les différents aspects des ferrites

7

1.2.1.1 Les ferrites spinelles

11

1.2.1.2 Les ferrites de type grenat

12

1.2.1.3 La ferrite hexagonale

12

1.2.2 Les multiferroïques.

13

1.2.3 Les composites céramiques à matrices polymères

13

1.3 Etude cristallographique des matériaux utilisés

16

1.3.1 Etude cristalline de la ferrite

16

1.3.2 Etude cristalline du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

17

1.3.4 Etude cristalline du titanate  $\text{BaTiO}_3$

22

1.3.4.1 Les propriétés diélectriques de  $\text{BaTiO}_3$

23

1.4 Comportement hyperfréquence des ferrites

25

1.4.1 Caractérisation électromagnétique des matériaux en ferrite

27

1.4.2 Modélisation des milieux magnétiques

29

1.4.2.1 Tenseur de Polder

29

1.4.2.2 Tenseur de Rado

30

1.4.2.3 Approches de Lab-STICC

30

1.5 Conclusion

31

Références

32

## Chapitre 2: Instrumentations et technique de caractérisation

35

2.1 Introduction

35

2.2 Propagation des ondes électromagnétiques dans la ligne coaxiale	35
2.3 La spectroscopie en domaine temporel	37
2.3.1 Principe de mesure	38
2.3.1.1 Description du système RDT	38
2.3.1.2 Analyse de la réflexion du RDT pour une charge R L C	40
2.3.1.3 Méthode de la première réflexion	43
2.3.1.4 Méthodes de multiréflexions	44
a- Méthode de la ligne court-circuitée	45
b- La méthode de la ligne adaptée	46
2.4 Magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating sample magnetometer) (VSM)	50
2.4.1 VSM Basé sur l'électroaimant	50
2.4.2 Les composantes du VSM électronique	52
2.4.3 Le VSM vectoriel	53
2.4.3.1 Constantes d'anisotropie à partir des données de magnétisation	54
vectorielle	
2.4.4 Magnétomètre a échantillon vibrant EZ7-VSM	55
2.5 Conclusion	56
Références	57

## **Chapitre 3: les lois de mélanges**

3.1 Introduction	58
3.2 Loi de Claussius-Mossotti	58
3.3 Formalisme de Genzel et Martin	60
3.4 Formalisme de Reynold et Hough	60
3.5 Loi de Bruggeman	61
3.6 Lois prenant en compte la microstructure	62
3.6.1 Modèle de Lichtenecker-Rother	62
3.6.2 Modèle de Yonezawa	63
3.6.3 Modèle de Kim	64
3.7 Principes de mélange avancés	64
3.7.1 Mélanges multi phases	65
3.7.2 Effets de forme des inclusions	65
3.7.3 Matériaux avec perte diélectrique	66
3.8 Calcul de la permittivité et la perméabilité effectives des composites sur la base du modèle de procédé de dilution MPD	67
3.9 La classification des modèles diélectriques pour les composites céramiques/polymères	69
3.10 Contribution des dipôles magnétiques à la fonction diélectrique effective	70
3.11 Dépendance et dispersion de la permittivité en fréquence	73

3.12 Théorie de la percolation	76
3.13 Conclusion	80
Références	81
<b>Chapitre 4: Résultats et discussions</b>	<b>84</b>
4.1 Introduction	84
4.2 Modélisation théorique pour les composites hétérogènes	85
4.3 Protocole expérimental de la spectroscopie temporelle	88
4.4 Mode de préparation des échantillons	89
4.5 Etude du comportement électromagnétique du [RE, BT, FE/FR] dans le domaine temporel	90
4.6 Comportement diélectrique de composites [RE, BT, FE/FR] dans le domaine des hyperfréquences	92
4.6.1 Analyse en basse fréquence (250 MHz)	92
4.6.1.1 Effet de l'oxyde de fer et de la ferrite sur le comportement de la conductivité du mélange	92
4.6.1.2 Effet de l'oxyde de fer sur le comportement de la permittivité du mélange	94
4.6.1.3 Effet de la ferrite sur le comportement de la permittivité du mélange	94
4.6.2 Processus de modélisation	95
4.6.3 Analyse en haute fréquence jusqu'à 12,5 GHz	101
4.6.3.1 Comportement du composite ternaire (RE-BT-FR)	101
4.6.3.2 Comportement du composite ternaire (RE-BT-FE)	101
4.7 Comportement magnétodiélectrique de [RE, BT, FE/FR] dans le domaine des microondes	102
4.7.1 Comportement magnétique des composites ternaire M-H	102
4.7.1.1 Effet de l'oxyde de fer sur l'aimantation statique du mélange	103
4.7.1.2 Effet du ferrite sur l'aimantation statique du mélange	104
4.8 Conclusion	107
Références	108
<b>Conclusion générale</b>	<b>110</b>
<b>Publications et communication</b>	<b>112</b>

*Liste des  
figures*

# Listes des Figures

<b>Chapitre 1: Les matériaux magnétodiélectriques</b>	page
Fig. 1. Distribution du moment magnétique dans les matériaux (ferromagnétique, ferrimagnétique)	08
Fig. 2. Diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines de Weiss	09
Fig.3. Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (H) ou $M_s$ est l'aimantation à saturation, $M_r$ est l'aimantation rémanente et $H_c$ est le champ coercitif	10
Fig. 4. Variation du champ coercitif en fonction du rayon $r$ de la nanoparticule: quand $r > r_c$ , la nanoparticule est composée de plusieurs domaines magnétiques, quand $r_0 < r < r_c$ , la nanoparticule est dans l'état monodomaine bloqué, quand $r < r_0$ , la nanoparticule est dans l'état superparamagnétique	11
Fig. 5. Diagramme de phase commun des ferrites hexagonales M, S, Y, Z, W	12
Fig. 6. Diagramme de composition des MnZn-ferrite	17
Fig. 7. Schéma d'une cellule primitive de la structure spinelle inverse	18
Fig. 8. Schéma de la configuration électronique de $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ dans la magnétite	19
Fig. 9. Courbe de magnétisation d'un matériau bloqué dur et soft avec les caractéristiques d'une courbe d'hystérésis ( $M_s$ , $M_R$ et $H_C$ )	20
Fig.10 . Permittivité complexe de la poudre $Fe_{0.95}O$ , $Fe_{0.94}O$ , $Fe_{0.92}O$ , $Fe_{0.91}O$ , a $Fe_2O_3$ et $Fe_3O_4$ à 2,45 GHz en fonction de la densité relative $d_r$	21
Fig. 11. Structure de la maille pérovskite a) Cubique, b) Quadratique, c) Orthorhombique. Les flèches représentent une direction possible de la polarisation	22
Fig. 12. a- Evolution de la permittivité d'un monocristal de $BaTiO_3$ selon les axes a et c en fonction de la température. b- Les déformations de la maille cristalline sont schématisées pour chaque structure	24
Fig. 13. Mouvement des ions au-dessus (a) et au-dessous (b) de la température de Curie pour le titanate de baryum (c) Schéma du couplage par rétroaction entre le mouvement des ions Ti via des atomes O intermédiaires	25
Fig. 14. Dispositif à micro-onde à base de ferrites	26
Fig. 15. Techniques de caractérisation électromagnétique	28
Fig. 16. Parties réelle et imaginaire des éléments diagonales et hors diagonales du tenseur de perméabilité (modèle de Polder) à l'état saturé. propriété d'échantillon ferrite APC7: $\epsilon = 7.8 - j 0.1$ , $4\pi M_s = 580$ G, largeur de résonance $\Delta H = 400$ Oe, Epaisseur $l = 2.9$ mm, Champ appliqué $H_{dc} = 1600$ Oe	29
Fig. 17: Configuration en domaine d'un matériau ferrimagnétique non-saturé	31
<b>Chapitre 2: Instrumentation et technique de caractérisation</b>	page
Fig. 1. Géométrie coaxiale	36
Fig. 2. Banc de mesure en spectroscopie temporel	37
Fig. 3. Représentation globale des multiréflexions dans un diélectrique	39
Fig. 4. Comportement de différentes charges typiques en réflectométrie temporelle RDT	41
Fig. 5. Affichages sur l'oscilloscope les réponses des impédances $Z_L$ complexe	42
Fig. 6. Dispositif expérimental utilisé en première réflexion	43
Fig. 7. Signaux réfléchis pour la méthode de la première réflexion	43
Fig. 8. Dispositif expérimental en ligne court-circuitée	45
Fig. 9. Représentation des multi-réflexions pour la méthode de ligne court-circuitée	45
Fig. 10. Dispositif expérimental utilisé pour une ligne adaptée	47
Fig. 11. Représentation des multi-réflexions pour la méthode de la ligne adaptée	47
Fig. 12. Représentation schématique des différentes réponses temporelles en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau	48
Fig. 13. Coefficient de réflexion à partir d'un échantillon mince de deux ferrites: (1) ferramic Q2, (2) ferramic Q3	48

Fig. 14. Coefficient de réflexion à partir d'un mince échantillon de diélectrique; glycérine	48
Fig. 15. Coefficient de réflexion à partir d'un mince échantillon d'un diélectrique avec conductivité; méthanol, saturé de chlorure de potassium	49
Fig. 16. Représentation schématique d'un VSM. Les contours rouges et noirs représentent le champ magnétique dipolaire d'un échantillon magnétisé	51
Fig. 17. Schéma du VSM électronique	52
Fig. 18. Schéma de vue en dessus du VVSM	54
<b>Chapitre 3: Les lois de mélanges</b>	page
Fig. 1. Schéma MPD	68
Fig. 2. Parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence de la permittivité électrique dans les modèles de Debye (a) et de Lorentz (b)	75
Fig. 3. Apparition d'une connexion du système d'un bout à l'autre à partir d'une certaine proportion (ici $f_c = 0,5$ ) des liens	77
Fig. 4. Exemple des deux types de percolation	77
Fig. 5. Circuit électrique carré	79
Fig. 6. Variation de la conductivité d'un réseau de résistances en fonction de la concentration	79
Fig. 7. Variation de la polarisation d'un réseau de capacités au voisinage du seuil de percolation	80
<b>Chapitre 4: Résultats et discussions</b>	page
Fig. 1. Variation du $\epsilon'$ d'un composite ternaire en fonction de la fraction volumique $X_2$ (%) avec $\epsilon_1=2$ , $\epsilon_2=400$ et $\epsilon_3=20$	87
Fig. 2. Configuration expérimentale du banc de spectroscopie temporelle SDT	88
Fig. 3. Distribution granulométrique par diffusion laser de la poudre de ferrite (Analyseur laser LA-960)	90
Fig. 4. Les différentes réponses temporelles en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau	91
Fig. 5. Les réponses temporelles en ligne adaptée chargée par les échantillons (0 %, 15%, 30%) de BT du composite RE-BT-FE	91
Fig. 6. Les réponses temporelles en ligne adaptée chargée par les échantillons (0 %, 15%, 30%) de BT du composite RE-BT-FR	92
Fig. 7. Variation expérimentale des $\sigma_s$ (mS / m) du composite ternaire RE-BT-FE en fonction de la fraction volumique de BT	93
Fig. 8. Variation expérimentale de la conductivité $\sigma_s$ (mS/m) du composite ternaire RE-BT-FR en fonction de la fraction volumique de BT	94
Fig. 9. Résultats expérimentaux de la permittivité $(\epsilon_s)_{exp}$ des mélanges ternaires en fonction de la fraction volumique BT avec la loi LLM identifiée	95
Fig. 10. Variation expérimentale et théorique des $\epsilon_s$ du composite ternaire RE-BT-FE en fonction de la fraction volumique BT	97
Fig. 11. Variation expérimentale et théorique des $\epsilon_s$ du composite ternaire RE-BT-FR en fonction de la fraction volumique BT	97
Fig. 12. Variation des facteurs de forme $A_{Licht}$ , $A_{Yon}$ , $A_{(Ro-Li)}$ et $A_{Kim}$ en fonction de la concentration de BT pour le mélange RE-BT-FE	99
Fig. 13. Variation des facteurs de forme $A_{Licht}$ , $A_{Yon}$ , $A_{(Ro-Li)}$ et $A_{Kim}$ en fonction de la concentration de BT pour le mélange RE-BT-FR	100
Fig. 14. Variation de la permittivité complexe ( $\epsilon'$ , $\epsilon''$ ) du composite ternaire RE-BT-FR en fonction de la fréquence	100
Fig. 15. Variation de la permittivité complexe ( $\epsilon'$ , $\epsilon''$ ) du composite ternaire RE-BT-FE en fonction de la fréquence	101
Fig 16. Mesure par VSM des composites RE Titanate Oxyde de fer (0%-15%-30%) FE	103
Fig 17. Mesure par VSM des composites RE-Titanate-Ferrite en fonction du % FR	105
Fig 18. Variation de la perméabilité relative statique a saturation pour les composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction de (FE/FR) %	107

*Liste des  
tableaux*

# Listes des tableaux

<b>Chapitre 1 : Les matériaux magnétoélectriques</b>	page
Tableau 1: Les différents types des composites céramiques	7
Tableau 2: La quantité de ferrite scannée par rayon X et analysée par XRF	16
Tableau 3: Calcul du moment magnétique de la magnétite dans la cellule	19
Tableau 4: Permittivité (partie réelle) de divers oxydes de fer dans la gamme des fréquences entre 0,4 et 10,4GHz	20
<b>Chapitre 2 : Instrumentations et technique de caractérisation</b>	page
Tableau 1: Spécifications abrégées	56
<b>Chapitre 4 : Résultats et discussions</b>	page
Tableau 1. Les valeurs des coefficients du polynôme du facteur de forme pour les composites ternaires	96
Tableau 2. Les valeurs d'erreur relative des lois de mélange pour les deux composites ternaires	98
Tableau 3. Les paramètres du cycle hystérésis des composites RE-BT-FE	104
Tableau 4. Les paramètres du cycle hystérésis des composites RE-BT-FR.	106

*Liste des  
abréviations*

# Liste des abréviations

RDT : Réflectométrie dans le domaine temporel (Time domain reflectometry)  
SDT : Spectroscopie en domaine temporelle (Time domain spectroscopy)  
EZ7-VSM : Easy-system Vibrating Simple Magnetometer (EZ7- magnétomètre à échantillon vibrant)  
MPD : Modèle de procédé de dilution  
RE-BT-FR : Résine époxyde-Titanate de Barium-Ferrite  
RE-BT-FE : Résine époxyde-Titanate de Barium-Oxyde de fer  
EM : Electromagnétique  
Ms : Aimantation de saturation (Magnetization of saturation)  
Mr : Aimantation de rémanence (Magnetization of rémanence)  
Hc : Champ coercitif  
RAM : Matériaux absorbants radar (Radar absorption materials)  
EMI : Interférences électromagnétiques (Electromagnetic Interférence).  
PVDF : Polyvinylidene fluoride.  
GEMT : Théorie de milieu effectif généralisé (Generalized effective medium theory).  
CIP : Carbonyl Iron Particule  
SQX : Scan Quant X  
XRF : X rayon flueurissante  
fcc : Cubique à face centrée (face centered cubic)  
TEM : Ondes transverses électromagnétiques (The Transverse electromagnetic wave).  
LIA : lock-in amplifier  
AC : Alternatif current  
RE : Résine époxy  
BT : Titanate de baryum  
FE : Oxyde de fer  
FR : Ferrite  
LLM : Loi de Lichtenecker modifiée  
EST : Echantillon sous test  
EMU : Electromagnetic units : the quantities in the electromagnetic (EMU) subsystems of CGS  
SI : Système international  
MD : Magnétodiélectrique  
ME : Magnétoélectrique  
MWCNT : Multi-walled carbon nanotubes  
Oh : Octahedral  
Th : Tetrahedral  
NRW : Nicholson-Ross-Weir

*Introduction*  
*générale*

# Introduction Générale

Les développements rapides des applications de télécommunications et de l'électronique vers une taille de dispositif plus petite, une densité d'intégration plus élevée et une fonctionnalité améliorée nécessite des nouveaux matériaux micro-ondes, parmi lesquels les matériaux composites magnétoélectriques aux propriétés diélectriques, électriques et magnétiques importantes.

Les matériaux de ferrite ont été étudiés dans les années trente et leurs applications dans la technologie des appareils micro-ondes remontent aux années cinquante. Les progrès réalisés dans le traitement des matériaux et les dispositifs au cours des dix dernières années ont été spectaculaires et significatifs. Les matériaux ferrites sont des oxydes magnétiques isolants contrairement, à la plupart des matériaux, ils possèdent à la fois une perméabilité élevée et une permittivité moyenne à des fréquences allant du continu aux ondes millimétriques. En raison de leurs faibles pertes par courants de Foucault, il n'existe pas de matériaux ayant une valeur aussi large pour les applications électroniques (conditionnement et conversion d'énergie), ces propriétés leur confèrent également une valeur unique dans les dispositifs à micro-ondes qui nécessitent un couplage fort aux signaux électromagnétiques et un comportement souvent non réciproque [1].

Les composites magnétiques, constitués de particules métalliques ferromagnétiques, mélangés à une matrice non magnétique, sont largement utilisés dans le domaine de l'ingénierie électronique, comme les absorbeurs de micro-ondes, les méta-matériaux accordables, etc. Les propriétés électromagnétiques de ces composites ont suscité une attention particulière et approfondie dans les domaines de la recherche et de l'industriels [2].

Récemment, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux propriétés électromagnétiques des composites magnétiques en fonction de la fréquence, en raison des exigences croissantes des applications en large bande. La perméabilité " $\mu$ " des composites dispersifs en fréquences constitués de particules métalliques ferromagnétiques (le Fer, le Cobalt et les Alliages Ferromagnétiques) a été étudiée dans plusieurs travaux théoriques et expérimentaux [2-4]. Les matériaux composites sont utiles en tant que matériaux absorption en raison de leurs avantages par rapport aux ferrites intrinsèques en termes de légèreté, de coût, de souplesse, de Conception et de propriétés micro-ondes [5].

Alternativement, les composites céramiques conçus à partir des phases ferroélectrique et ferromagnétique présentent des propriétés magnétoélectriques de couplage élevé [6-8], elles posent de sérieux problèmes comme l'inter-diffusion, la réaction chimique et la dilatation thermique différentielle lors du traitement à haute température supérieure à 1000°K qui limitent leurs potentiels d'applications. Ces problèmes peuvent être surmontés dans les composites à base de polymères, où ils sont traités à des températures inférieures à 500°K [9,10]. L'effet de couplage des matériaux multiferroïques indique l'interdépendance des différentes propriétés, le couplage entre ferroélectrique et ferromagnétique qui conduit à un phénomène intéressant connu sous le nom de l'effet magnétoélectrique (ME) qui peut être divisé a un effet de couplage direct qui

est l'apparition de la polarisation électrique lors de l'application d'un champ magnétique et à un effet de couplage inverse qui est l'apparition d'aimantation lors de l'application d'un champ électrique. Les composites multiferroïques prennent de l'importance par rapport aux matériaux multiferroïques monophasés, en raison de leurs couplages ME qui est très élevé et qui peut être mesuré soit par le changement de constante diélectrique " $\epsilon$ " avec un champ magnétique appelé effet magnétodiélectrique (MD), soit par un changement de polarisation (Pr) avec champ magnétique connu sous le nom de l'effet ME. Les composites multiferroïques à effet ME maximal peuvent être obtenus en utilisant la combinaison d'un matériau ferroélectrique (coefficient piézoélectrique élevé, faibles pertes diélectriques) et d'un matériau magnétique (fort coefficient de magnétostriction et résistivité) ainsi qu'une bonne adaptation d'interface entre ces deux phases. [9,10]

Les chercheurs [11] développent des composites à matrice polymère remplis de poudres de ferrites magnétiques, d'oxydes classiques pour fournir une perméabilité magnétique et des poudres diélectriques pour ajuster la permittivité diélectrique. Les polymères de base ont une permittivité diélectrique " $\epsilon$ " autour de 2,5 et une perméabilité magnétique " $\mu$ " égale à un. Les propriétés du composite chargé dépendent simplement de la permittivité  $\epsilon$  de la poudre de charge diélectrique et des ( $\mu$ ,  $\epsilon$ ) de la charge de ferrite magnétique, selon les règles de mélange classiques, les pertes dépendent des propriétés des charges et de la matrice. [11,12]

Très nombreux oxydes diélectriques sont disponibles, offrant des valeurs de  $\epsilon$  allant de 10 à 1000 ou plus, et la plupart d'entre eux sont paramagnétiques avec  $\mu \sim 1$ . Les oxydes ferrimagnétiques offrent des perméabilités très élevées avec de faible perte uniquement en basse fréquence du fait que la perméabilité chute et les pertes augmentent à des fréquences proches de la résonance magnétique, qui se produit vers 10 MHz pour les ferrites spinelles et hexagonales. Les oxydes ferrimagnétiques ont également une permittivité diélectrique qui varie de 10-15, contribuant ainsi à la charge diélectrique. [12]

Les composites plastiques chargés ont des propriétés mécaniques qui dépendent du comportement de la matrice et de la quantité de charge. La rigidité des composites thermoplastiques suit des règles de mélange bien définies pour le comportement élastique. Ces matériaux peuvent être flexibles ou moulés et formés sur place lorsqu'ils sont chauffés. Les résines élastomères seraient plus flexibles, en fonction de la densité de réticulation du gel élastomère et la raideur par rapport la charge en poudre. La plupart des élastomères doivent être durcis au four pour fournir des matériaux à faibles pertes diélectrique. Le travail de [13] présente une étude sur les matériaux ferrite hexagonale cobalt-Z ( $\text{Co}_2\text{Z}$ ) dispersée dans un système thermoplastique à base de polyéthylène, qui donne un matériau magnétodiélectrique à permittivité, perméabilité et tangente de perte très intéressantes pour les applications en hyperfréquences. Ce ferrite possède un champ d'anisotropie cristallographique particulièrement important, de sorte que la résonance ferromagnétique se produit à des fréquences plus élevées atteignant 300 MHz, une perméabilité " $\mu$ " variant

de 10 à 12 et une permittivité " $\epsilon$ " variant seulement autour de 12, bien que ces propriétés varient avec la microstructure.

Dans cette thèse, les objectifs sont la modélisation et la caractérisation électromagnétique des matériaux magnéto diélectrique aux hyperfréquences, et la réalisation de composite magnéto diélectrique à base de titanate, de ferrite et de résine époxy. Afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux composites, un nouveau matériau a été développé avec des propriétés magnéto diélectrique par inclusion de deux phases: diélectrique titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) et magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ferrite). Il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de nouveaux matériaux composites dans les dispositifs à micro-ondes, afin de réduire la taille et le poids des dispositifs tout en conservant les performances similaires. Des échantillons de deux séries (Résine époxy/ $\text{BaTiO}_3$ /Ferrite ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) avec différentes fractions volumiques d'inclusions (0-30%) avec un pas de 2,5% et (70%) pour la matrice.

Notre travail de recherche effectué au Laboratoire d'Instrumentation Scientifique "LIS", département électronique, Faculté de Technologie, Université de Ferhat Abbas Sétif-1 sous la direction du Pr BOUZIT Nacerdine en collaborations avec Mr KHOUNI Habib membre du laboratoire LIS.

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'implication de la Faculté des sciences à l'Université de Zaragoza en Espagne, en collaborations avec Mr JUAN PABLO Martín Jiménez au laboratoire de caractérisation des matériaux en hyperfréquence.

Dans le premier chapitre, nous expliquons les différents types des matériaux magnétodiélectriques; à savoir les ferrites (spinal, grenat, hexaferrite), les multiferroïques, et les composites céramiques ou poudre des oxydes inclus dans une matrice polymère. On a fait une étude sur les propriétés électromagnétiques ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$ ) et structurelle des matériaux utilisés dont la préparation est tels que le titanate de baryum, la magnétite et les ferrites. Ensuite, nous présenterons les méthodes de caractérisation des matériaux micro-ondes, et les différents modèles tensoriels des milieux magnétiques.

Les composites polymère avec des poudres de céramiques ferroélectriques et ferromagnétiques à faible charge inférieur 30%, qui donnent une perméabilité de matériau paramagnétique  $\mu^* \sim 1$ , une permittivité  $\epsilon^*$  comprise entre 4 et 12, et des pertes diélectrique plus faible, en l'occurrence ce type de matériaux qu'on a étudié dans cette thèse.

Nous décrivons dans le deuxième chapitre la technique de caractérisation par réflectométrie temporelle RDT de la permittivité diélectrique complexe et nous faisons par la suite une étude de différentes méthodes d'extraction de la permittivité effective des mélanges dans toute la gamme de fréquences [DC-12,5 GHz].

Ainsi nous décrivons la technique de caractérisation du cycle d'hystérésis magnétique par le système magnétomètre à échantillon vibrant EZ7-VSM.

Dans le troisième chapitre, on a étudié les lois de mélanges appliquées par plusieurs chercheurs sur les matériaux composites. Les lois de mélanges sont toutes basées sur l'hypothèse du milieu effectif qui suppose que les propriétés diélectriques d'un corps hétérogène peuvent être représentées par une propriété diélectrique effective  $\varepsilon^*$  d'un matériau homogène. On a commencé par la description des lois de mélange de base (Loi de Claussius-Mossotti, Formalisme de Genzel et Martin, Formalisme de Reynold et Hough, Loi de Bruggeman), ensuite on a décrit les lois prenant en compte la microstructure (Modèle de Lichtenecker-Rother, Modèle de Lichtenecker-Modifié, Modèle de Yenezawa, Modèle de Kim), et les principes de mélange avancés (Mélanges multi phases, Effet de forme des inclusions, Matériaux avec perte), et le modèle de procédé de dilution MPD, et la classification de ces modèles en trois types. Nous exposons la contribution des dipôles magnétiques à la fonction diélectrique effective aux hyperfréquences, et la dépendance et dispersion de fréquence de la permittivité diélectrique et les phénomènes de percolation.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus dans notre travail qui consiste à étudier le comportement diélectrique du composites a base de titanate de baryum (milieu diélectrique), des oxydes de fer ou de ferrite (milieu magnétique) et résine époxy d'une part, et d'autre part le comportement magnétique de ces composites. Pour cela nous sommes orientés spécialement vers la détermination des caractéristiques diélectriques des composites par réflectométrie temporel (RDT), et le comportement magnétique par le magnétomètre à échantillon vibrant VSM. L'objectif recherché est l'étude de l'influence de la combinaison du titanate et de la ferrite ou l'oxyde de fer avec différentes concentrations sur les paramètres diélectriques et électriques du composite ( $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ), et les paramètres magnétiques du composite (cycle d'hystérésis M-H, Aimantation de saturation  $M_s$ ). Nous allons présenter la modélisation a partir de l'étude théorique en basse fréquence du comportement diélectrique des deux types de mélange ternaire RE-BT-FR et RE-BT-FE utilisant les lois de mélanges: Rother-Lichtenecker, Yonezawa, Kim, et Lichtenecker modifier, nous allons utilisée une méthode numérique d'optimisation non linéaire baser sur l'algorithme simplexe. Cela permettra de valider les résultats expérimentaux obtenus par la SDT avec les modèles théoriques, suivi par un processus de modélisation non linéaire de la permittivité et une étude sur le phénomène de percolation de la conductivité du composite, et enfin l'analyse spectrale de la permittivité diélectrique, et les résultats expérimentaux des cycles d'hystérésis magnétique obtenues par VSM.

La thèse se termine par une conclusion générale qui s'ouvre sur les perspectives suscitées par ces travaux.

## Références

1. V. G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S. D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P. V. Parimi, X. Zuo, C. E. Patton, M. Abe, O. Acher, and C. Vittoria, "Recent advances in processing and applications of microwave ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, pp. 2035–2047, July 2009.
2. P. Chen, M. Liu, L. Wang, Y. Poo, R. Wu, "Frequency dispersive complex permittivity and permeability of ferromagnetic metallic granular composite at microwave frequencies", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 3081 –3086, 2011.
3. A. Sanida, S. G. Stavropoulos, Th. Speliotis, G. C. Psarras, "Probing the magnetoelectric response and energy efficiency in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /epoxy nanocomposites", *Polymer Testing*, 2020.
4. A. B. Irez, E. Bayraktar, I. Miskioglu, "Recycled and devulcanized rubber modified epoxy-based composites reinforced with nano-magnetic iron oxide,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ", *composites Part B*, 2018.
5. D. Y. Kim, Y. C. Chung, T. W. Kang, and H. C. Kim, "Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn Ferrite-Rubber composites", *IEEE Transactions on magnetics*, Vol 32, N° 2, MARCH 1996.
6. V. Castel, C. Brosseau, and J. Ben Youssef, "Magnetoelectric effect in  $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}$  particulate nanocomposites at microwave frequencies", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 106, 064312, 2009 .
7. S. Gioti, A. Sandia, G. N. Mathioudakis, A. C. Patsidis, T. Speliotis and G. Psaras, " Multitasking performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Epoxy Resin Hybrid Nanocomposites}$ ". *Materials* 15, 1784, 2022.
8. R. Revathy, N. kalarikkal, M. Raama Varma, K. P. Surendran," Exotic magnetic properties and enhanced magnetoelectric coupling in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{BaTiO}_3$  heterostructures", *Journal of Alloys and Compounds*, 2021.
9. C. Thirimal, C Nayek, P. M. ugavel, V. Subramanian, "Magnetic, dielectric and magnetodielectric properties of PVDF- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  polymer nanocomposite film", *AIP Advances* 3, 112109, 2013.
10. L. A. Ramajo, A.A. Cristobal, P.M. Botta, J.M. Porto Lopez, M. M. Reboredo, M. S. Castro, "Dielectric and magnetic response of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /epoxy composites", *Composites: Part A*, 2009.
11. T. Ba Do, J. W. Halloran, "Fabrication of polymer magnetics", *IEEE*, 2007.
12. P. Sardarian, H. Naffakh-Moosavy, S. S. S. Afghahi," A newly-designed magnetic/dielectric [ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ @MWCNT] nanocomposite system for modern electromagnetic absorption applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 441, 257–263, 2017.
13. T. Ba Do," High temperature composite materials and magnetodielectric composites for microwave application", *University of Michigan*, 2010.

# *Chapitre 1*

## *Les matériaux magnétodiélectriques*

# Chapitre 1

## Les matériaux magnétodiélectriques

### 1.1 Introduction

Les matériaux magnétodiélectriques sont largement utilisés en électronique hyperfréquence pour ses nombreuses applications en télécommunications et notamment pour la miniaturisation d'antennes, en raison de leur comportement statique et dynamique du tenseur de perméabilité  $\hat{\mu}$ , de la magnétisation, de la permittivité diélectrique et de la résistivité élevée. Tous ces paramètres peuvent représenter le comportement de chaque composant par leur double dépendance à la fréquence et au champ magnétique statique. L'utilisation des matériaux magnétodiélectriques nécessite une connaissance préalable de leurs permittivités et leurs perméabilités. La caractérisation électromagnétique des matériaux magnétodiélectriques est couramment réalisée dans des états démagnétisés, saturés ou partiellement magnétisés. Ces techniques donnent les principales paramètres du matériau, permittivité ' $\epsilon$ ' et tenseur de perméabilité ' $\hat{\mu}$ '. Dans ce chapitre, nous expliquons les différents types des matériaux magnétodiélectriques. Ensuite, nous présenterons l'état de l'art des méthodes de caractérisation des matériaux utilisés dans le domaine des micro-ondes.

Les types des matériaux magnétodiélectriques sont généralement les ferrites qui sont principalement de trois types (Spinal, Grenat et le Hexa ferrite). Il y a aussi les matériaux multiferroïques qui se fusionnent avec les ferromagnétiques, ferroélectriques et ferroélastiques similaires. Une des propriétés clés, commune à ces trois classes de matériaux, est la présence d'un cycle d'hystérésis qui traduit le contrôle d'une caractéristique physique (aimantation, polarisation) par un champ extérieur (magnétique, électrique). Le tableau 1 montre les types des composites céramiques et les composites à poudres de céramique qui peuvent être inclus dans une matrice polymère. Lorsqu'il s'agit de la combinaison de matériaux magnétodiélectriques, une charge ferromagnétique ou ferrimagnétique est placée dans une matrice polymère ou un substrat de ferrite, sous quatre différentes formes de composites qui sont cités dans le tableau 1 avec leurs principales propriétés permittivité, perméabilité et les pertes magnétiques et diélectriques, afin d'apprécier l'ordre de grandeur entre

ces trois paramètres pour les quatre composites, donc notre travail s'articule sur l'étude des composites polymères réalisés avec des poudres diélectriques et des poudres magnétiques qui sont à faibles charges inférieur à 30 %.

**Tableau 1:** Les différents types des composites céramiques

Type des composites	Propriétés
1- les composites avec des métaux ferromagnétiques.	- une permittivité supérieure à la perméabilité ( $\epsilon^* > \mu^*$ ). - une perméabilité plus élevée. - une perte magnétique plus importante.
2- les composites avec des poudres de ferrite.	- une permittivité très supérieure à la perméabilité ( $\epsilon^* > \mu^*$ ). - une perméabilité plus faible. - une perte magnétique et diélectrique plus faible.
3- Les substrats en ferrite.	- une perméabilité très élevée. - une perte magnétique et diélectrique très élevée. - une permittivité comparable avec la perméabilité ( $\epsilon^* \sim \mu^*$ ).
4- Les composites polymères avec des poudres diélectriques et magnétiques à faible charge (< 30 %).	- une perméabilité $\mu^* = 1$ . - une perte diélectrique plus faible. - une permittivité $\epsilon^*$ entre 4 et 12.

## 1.2 Les matériaux magnétodiélectriques

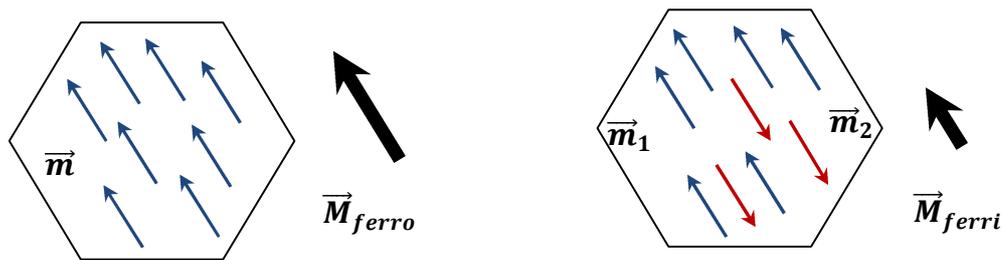
Les matériaux magnétodiélectriques se classent en trois grandes familles: les ferrites (spinelle, grenat et hexagonales), les multiferroïques, et les composites polymères céramiques. Ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines à savoir les résonateurs, les dispositifs absorbeurs de micro-ondes, les applications magnéto-optiques, les mémoires, et d'autres applications, grâce à l'importance de leurs propriétés magnétiques et diélectriques dans le domaine des hyperfréquences [1-3]. Les ferrites hexagonales contenant une structure cristalline très compliquée sont des matériaux magnétodiélectriques capables de travailler dans la gamme de fréquences micro-ondes. Dans la suite de ce paragraphe, on donne les différents types de matériaux magnétodiélectriques, les structures cristallines, les propriétés électriques et magnétiques.

### 1.2.1 Les différents aspects des ferrites

Les matériaux magnétiques peuvent être classés en fonction de leur réponse au champ magnétique macroscopique interne en cinq types de matériaux: diamagnétiques, paramagnétiques, antiferromagnétiques, ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

Les deux derniers types sont les matériaux les plus utilisés dans les domaines des micro-ondes vues leurs propriétés magnétiques macroscopiques [4]. Un matériau ferromagnétique peut conserver un moment magnétique net même après la suppression du champ magnétique externe. La théorie générale du ferrimagnétisme a été développée par Neel dans les années 1940. Les matériaux ferrimagnétiques se comportent comme des matériaux paramagnétiques au-dessus de la température de Curie et peuvent conserver une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie comme les matériaux ferromagnétiques.

Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques (ferrites) possèdent des ions ayant des moments magnétiques permanents ( $\vec{m}$ ) qui sont couplés localement par les interactions d'échange. Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques sont alignés parallèlement, ce qui entraîne une forte aimantation spontanée (Figure 1). En revanche, dans le cas des matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques occupent deux sous-réseaux orientés de manière opposée avec des densités différentes (Figure1).



**Fig. 1.** Distribution du moment magnétique dans les matériaux (ferromagnétique, ferrimagnétique)

Cette disposition des moments magnétiques conduit à une aimantation spontanée ( $M_{ferri}$ ) beaucoup plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques ( $M_{ferro}$ ), ce qui se traduit par une aimantation spontanée non nulle similaire à l'aimantation ferromagnétique mais reste plus faible que cette dernière.

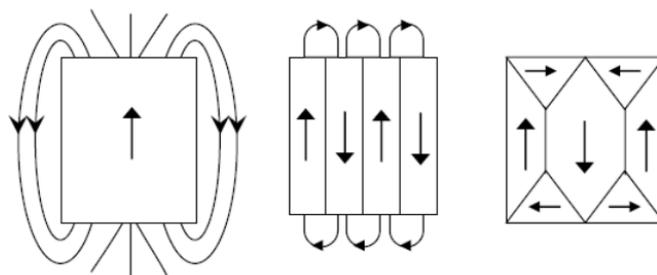
Alors que, les ferrites sont des matériaux ferrimagnétiques avec des oxydes de fer ( $Fe^{3+}$ ) comme composant principal, elles présentent une aimantation spontanée importante à température ambiante. Comme le ferromagnétique, le ferrimagnétique est également constitué de domaines auto-saturés et ils présentent des phénomènes de saturation magnétique et d'hystérésis. Cependant, les ferrites ont un caractère isolant permettant leur utilisation dans de nombreuses applications hyperfréquences [6]. En hautes fréquences, l'effet de peau limite fortement la pénétration des ondes électromagnétiques (EM) dans les matériaux conducteurs [7].

D'autres propriétés électromagnétiques des ferrites sont la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$ , le champ d'anisotropie  $H_a$ , la température de Curie  $T_c$  et l'aimantation à saturation,  $4\pi M_s$ . Les ferrites micro-ondes ont une constante diélectrique relative comprise entre 11 et 17 (peu dispersive en fréquence) avec de très faibles pertes diélectriques ( $\tan \delta_e < 10^{-4}$ ).

Le champ d'anisotropie,  $H_a$  caractérise la rigidité avec laquelle l'aimantation est maintenue dans les directions préférées et la température de Curie  $T_c$ , qui représente la température maximale pour laquelle les ferrites peuvent conserver leurs propriétés magnétiques. Enfin, l'aimantation par saturation,  $4\pi M_s$  est la valeur maximale possible de l'aimantation. L'énergie totale d'un matériau magnétique peut s'écrire comme la somme de plusieurs contributions:

$$E = E_{éch} + E_a + E_d + E_z \quad (1)$$

L'énergie d'échange ( $E_{éch}$ ) tend à aligner les moments voisins, c'est une interaction intense et de courte portée. L'énergie d'anisotropie ( $E_a$ ) tend à aligner les moments dans une direction particulière du matériau. L'énergie dipolaire ( $E_d$ ) est une contribution à longue distance qui tend à refermer le flux magnétique. Enfin, l'énergie Zeeman ( $E_z$ ) rend compte de l'interaction entre les moments et un champ magnétique externe [8]. Pour optimiser la contribution des différentes énergies, en particulier l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie, un matériau magnétique peut se diviser en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois, appelées parois de Bloch (Figure 2).



**Fig. 2.** Diminution de l'énergie dipolaire par création de domaines de Weiss [8].

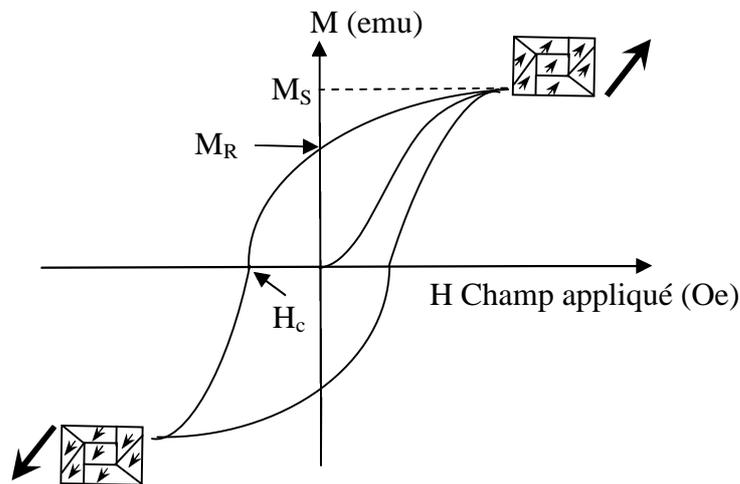
Les moments magnétiques sont parallèles à l'intérieur de ces domaines et antiparallèles entre les domaines. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent, conduisant ainsi à une extension des domaines présentant la même orientation que le champ appliqué, au dépend des autres domaines. Des défauts dans le cristal (dislocations, hétérogénéités, présence d'autres phases...) peuvent entraver le mouvement des parois et former des points d'ancrage. Un champ magnétique élevé sera alors nécessaire pour libérer les parois.

Ce phénomène est à l'origine de l'apparition d'un cycle d'hystérésis observé lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué. Le cycle d'hystérésis est caractérisé par son aimantation rémanente  $M_r$ , son aimantation à saturation  $M_s$  et par son champ coercitif  $H_c$  (Figure 3).

Cependant, la création d'une paroi de Bloch consomme de l'énergie et il existe donc un certain rayon limite  $r_c$  en dessous duquel la configuration la plus favorable sera un unique domaine dont l'aimantation sera orientée suivant une direction particulière, avec:

$$r_c = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2)$$

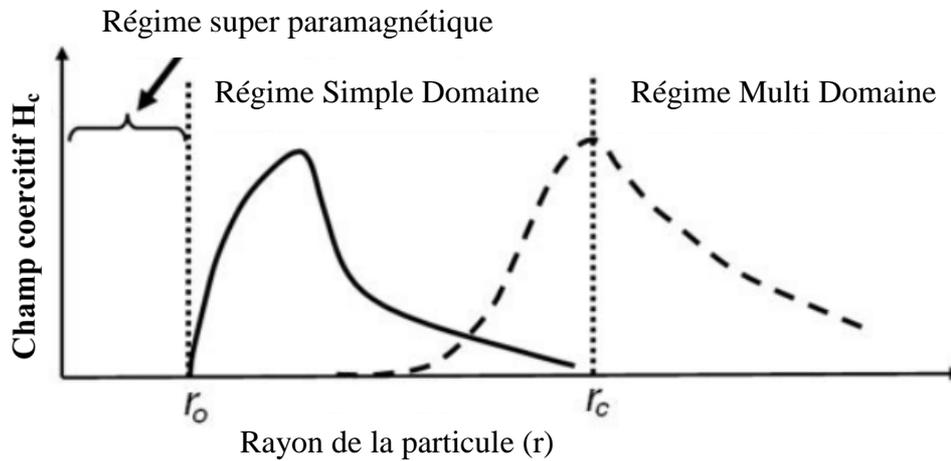
Où  $A$  est la constante d'échange,  $K$  la constante d'anisotropie,  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $M_s$  l'aimantation à saturation du matériau.



**Fig. 3.** Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ( $H$ ) ou  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $M_r$  est l'aimantation rémanente et  $H_c$  est le champ coercitif [8].

Le rayon critique  $r_c$  est de l'ordre de 15 nm pour la magnétite à température ambiante [9, 10]. La nanoparticule est dans ce cas composée d'un unique domaine magnétique dont l'aimantation à température ambiante est stable dans le temps: on parle de nanoparticule monodomaine bloqué. Le cycle d'aimantation est ouvert avec la présence d'un champ coercitif et d'une aimantation rémanente (figure 4).

Lorsque le rayon de la nanoparticule diminue en dessous de  $r_c$ , l'énergie thermique à température ambiante devient suffisante pour faire fluctuer l'aimantation et le cycle d'hystérésis est alors fermé, sans champ coercitif  $H_c$  ni aimantation rémanente  $M_r$  (figure 4).



**Fig. 4.** Variation du champ coercitif en fonction du rayon  $r$  de la nanoparticule: quand  $r > r_c$ , la nanoparticule est composée de plusieurs domaines magnétiques, quand  $r_0 < r < r_c$ , la nanoparticule est dans l'état monodomaine bloqué, quand  $r < r_0$ , la nanoparticule est dans l'état superparamagnétique.

L'application d'un champ extérieur modifie ces domaines; ce qui explique la forme des cycles d'hystérésis. La ferrite n'est plus qu'un simple diélectrique. Cependant il peut être rendu actif par l'application d'un champ magnétique, il est anisotrope au voisinage de la résonance magnétique.

Les ferrites sont principalement divisés en trois sous-groupes: les ferrites spinelles, les grenats (soft ferrites) et les hexaferrites (ferrites durs).

### 1.2.1.1 Les ferrites spinelles

Les ferrites spinelles ont une formule chimique générale de la forme  $MFe_2O_4$  où  $M$  est un ion métallique bivalent (Co, Mg, Mn, Ni, etc.). Ces ferrites ont des champs d'anisotropie de l'ordre de quelques dizaines d'Oersteds, qui situent leur résonance gyromagnétique au voisinage du mégahertz en l'absence de champ magnétique appliqué (fréquence gyromagnétique naturelle). Ce type de ferrite est principalement utilisé dans les bandes de fréquences C, S et X [2]. Deux ferrites portant les abréviations Ni-Zn et Mn-Zn font partie des spinelles qui ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine des radiofréquences (moins de 100 MHz). Les abréviations signifient  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  et  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ , en conséquence. La perméabilité du Ni-Zn est inférieure à celle du Mn-Zn, mais Ni-Zn peut être utilisé dans toute la gamme de fréquences jusqu'à 100 MHz. Les ferrites Mn-Zn ne peuvent être utilisées que dans une plage de fréquences modérée et basse inférieure à 10 MHz [2, 3]. La permittivité diélectrique complexe ( $\epsilon$ ) et la perméabilité magnétique ( $\mu$ ) des matériaux absorbant (RAM) à base de particules magnétiques  $Mn_{0,66}Zn_{0,34}Fe_2O_4$  (particules de ferrite MnZn) noyées dans une matrice diélectrique (silicone de caoutchouc) ont été étudiées dans la gamme de fréquences de 2 à 18 GHz pour les faibles charges 30% [11].

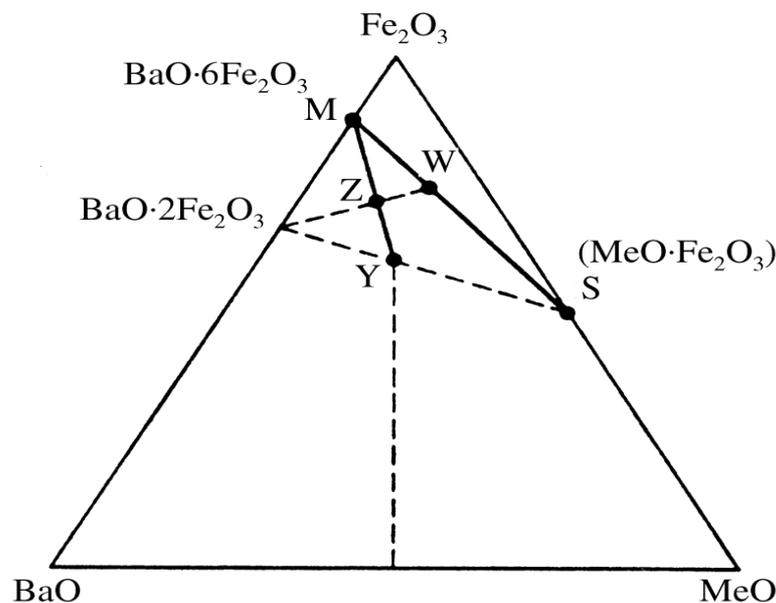
### 1.2.1.2 Les ferrites de type grenat.

Les ferrites de type grenat ont une composition chimique de la forme  $M_3Fe_3O_{12}$ , M étant un ou plusieurs ions de terres rares Lu, Yb, Ho, Tb et Sm [12, 13]. Le grenat magnétique le plus courant est l'yttrium-fer (YIG) qui a la formule chimique  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Ces matériaux sont largement utilisés dans les applications hyperfréquences, malgré leur valeur d'aimantation à saturation moindre car ils présentent de très faibles pertes. La perméabilité initiale des grenats varie de la dizaine à la centaine. Cependant, la plupart des grenats ne peuvent conserver leur amplitude de perméabilité qu'à la fréquence de quelques dizaines de MHz [2].

### 1.2.1.3 La ferrite hexagonale

La ferrite hexagonale est un matériau fonctionnant dans des gammes de fréquences micro-ondes et millimétriques [14, 15]. Les composés basiques des hexaferrites sont la ferrite de baryum ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) du fait de leur structure cristallographique, ces matériaux se caractérisent par leur fort champ magnétique anisotrope interne allant jusqu'à 35 kG "self-biased" et une magnétisation à saturation d'environ 5 KG.

Ces ferrites trouvent leurs applications notamment dans le domaine microonde (1 GHz - 100 GHz), en raison de leurs valeurs élevées de fréquence de résonance gyromagnétique naturelle. Ils sont préorientés pendant le processus de fabrication, avec leur forte aimantation rémanente sans utilisation d'un champ de polarisation DC externe qui influe sur la miniaturisation des dispositifs. Il a une structure cristalline très compliquée qui est construite à partir de l'empilement de symétries hexagonales et rhomboédriques. Les structures cristallines de ferrite hexagonales typiques sont M, W, Y et Z [2, 3, 7, 16] leurs formules  $M=(BaFe_{12}O_{19})$ ,  $W=(BaMe_2Fe_{16}O_{27})$ ,  $Y=(Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22})$  ou  $Z=(Ba_3Fe_{24}O_{41})$ . Le diagramme de phase commun de ces composés est illustré dans la figure 5. Tous ces composés ont été largement étudiés pour améliorer leur magnitude de perméabilité magnétique [16-18].



**Fig. 5.** Diagramme de phase commun des ferrites hexagonales M, S, Y, Z, W [2]

Bien que leurs propriétés magnétiques peuvent être conservée dans la gamme de fréquences micro-ondes, même dans la gamme de quelques GHz, leurs perméabilités sont généralement faibles (Ba-M et du  $\text{Co}_2\text{Y}$ ) soit d'environ quatre fois la moitié de permittivité), Trans-Tech  $\text{Co}_2\text{Z}$  à une perméabilité de 16 équivaut à sa permittivité [19], Sous forme de poudre, cette perméabilité se détériore pour arriver à une grandeur inférieure à 8, qui est inférieure à sa permittivité correspondante de 12.

### 1.2.2 Les multiferroïques.

Les multiferroïques sont une classe à part d'oxydes qui possèdent une phase électrique et une phase magnétique. Il est alors possible d'agir avec un champ électrique sur un état magnétique et réciproquement. On peut classer les multiferroïques en deux grandes catégories:

- Ceux qui possèdent de manière intrinsèque ces deux phases. Cette propriété a été découverte en 1888, citons par exemple  $\text{BiFeO}_3$ , qui combine ferroélectricité et antiferromagnétisme, qui présente une excellente performance en matière de blindage qui éliminent les interférences et l'absorption électromagnétique EMI [20].

- Les composites à base de poudre: cette technique n'est pas nouvelle, et consiste à utiliser des matériaux réduits en poudre. Ils peuvent être ensuite mélangés à un polymère et pressés, ou dilués dans une résine fluide, mais ils restent principalement massifs. Ils connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt du fait du bon contrôle (industriel) de fabrication de poudres de taille nanométrique, ce qui permet d'obtenir des densités de charge élevées (40%) et d'avoir des couplages entre grains bien plus forts et des composés moins poreux [11]. La démonstration de couplages magnétoélectriques de forte intensité, et aussi la limitation des courants de Foucault dans le domaine des microondes [22, 23] sont des avantages de premier plan.

### 1.2.3 Les composites céramiques à matrices polymères

Les calculs théoriques de la permittivité diélectrique effective et de la perméabilité magnétique effective des matériaux composites, à base d'une matrice polymère et de la concentration des inclusions de poudre céramique suivent les lois du mélange qui ont été dérivée par Clausius et Mossotti, Bruggeman. Dans ce paragraphe, nous décrivons les recherches qui ont formulé les matériaux composites et ses applications spécialisées avec variation de la concentration des inclusions pour avoir une perméabilité et une permittivité comparables, a ceux des références [24-29].

Dans les travaux de Thirnal et al [24], le film épais de nanocomposite polymère PVDF- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  fabriqué par la technique de revêtement par trempage sur un substrat en aluminium a montré une cristallisation améliorée de la phase  $\beta$  ferroélectrique. Cela a également été confirmé par une augmentation de la constante diélectrique du composite par rapport au PVDF pur.

Dans les travaux de Liming Yuan et al [24], la permittivité et la perméabilité complexes effectives des composites constitués de 20% de volume de particules de fer carbonyle sphériques isotropes. La permittivité effective a tendance à être constante (environ 5.5), alors qu'elle a une tendance décroissante par rapport à la fréquence, pour la perméabilité effective autour de 1,8 à 2 GHz et 1,35 à 8 GHz. Où le composite avec les particules de fer carbonyle floconneux anisotropes incorporées dans la paraffine à 20 % de volume dans 2-8 GHz a une permittivité constante autour de 10, et la perméabilité décroissante par rapport à la fréquence 2,75 à 2 GHz et 1,7 à 8 GHz. Des comparaisons sont effectuées entre les résultats calculés par différentes formules (Maxwell Garnett, Bruggeman, théorie de milieu effectif généralisé GEMT) avec le modèle de processus de dilution MPD et les résultats mesurés. On pourrait conclure que la formule GEMT avec MPD [24] peut prédire avec précision les paramètres EM efficaces d'un composite magnétodiélectrique.

Ping Chen et al [25] ont étudié expérimentalement la permittivité complexe ' $\epsilon$ ' et la perméabilité ' $\mu$ ', qui dépendant de la fréquence, du composite composé de poudre de fer carbonyle (Carbonyle Iron Particule: CIP) et de résine époxy dans la gamme de fréquences 1-18 GHz. Les dépendances de  $\epsilon$  et  $\mu$  des composites sur la fraction volumique de CIP (0% à 60%) ont été étudiées et élargie, au le modèle de la théorie du effectif de Bruggeman BG EMT à l'équation de percolation phénoménologique à deux exposants (TEPPE = Two-exponent phenomological percolation equation), qui inclut explicitement le seuil de percolation et avec deux exposants de percolation [26]. En théorie, la perméabilité dispersive des particules polycristallines ferromagnétiques comme le CIP peut être décrite par la modification de Gilbert de l'équation de Landau-Lifshitz [27], On constate que les spectres  $\epsilon$  et  $\mu$  effectifs des composites peuvent être correctement calculés par l'utilisation de la combinaison de TEPPE et de modèles dispersifs pour les  $\epsilon$  et  $\mu$  intrinsèques de CIP.

Dans les travaux de Thanh et al.[2], la poudre de  $\text{Co}_2\text{Z}$  (ou  $\text{Z}=(\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$ ) a été combinée avec plusieurs polymères pour formuler des matériaux de permittivité et de perméabilité équivalente dont on s'attend à ce que l'amplitude soit contrôlée par diverses compositions de ferrite.

Kim et al [28], montre que les spectres complexes de perméabilité et de permittivité pour les composites de caoutchouc et MnZn-ferrite augmente par augmentation des fractions volumiques de ferrite de  $v_f = 0, 0.1, 0.2, 0.26, 0.4$ . La valeur de  $\mu'$  diminue en fonction de la fréquence, tandis que  $\mu''$  montre un pic de résonance qui se déplace vers une fréquence plus basse lorsque la fraction volumique de ferrite augmente  $\epsilon'$  est presque indépendant de la fréquence, cependant,  $\epsilon''$  varie de manière très compliquée avec la fréquence, ce qui peut être une conséquence des erreurs de mesure. Ainsi, la perméabilité complexe et la permittivité complexe des matériaux composites varient avec la fraction volumique de la charge. La condition d'adaptation de l'impédance est satisfaite pour les composites de  $v_f = 0.26$  et  $0.4$  (le coefficient de réflexion  $RL < -30$  dB), mais pas pour ceux de  $v_f = 0.1$  et  $0.2$  (Les fréquences d'adaptation, l'épaisseur et la perte par réflexion).

La réalisation des composites polymères-céramiques pour des applications magnétiques [29], bien que les polymères ne soient généralement pas magnétiques, leur facilité de traitement rend la fabrication de composites polymères- céramiques relativement simple. Ces composites contiennent une matrice polymère non magnétique et une charge magnétique, qui se présente généralement sous forme de poudre. Ils constituent une forme monolithique et peu coûteuse de matériau magnétique. Les applications magnétiques classiques et spécialisées bénéficient des composites polymères- céramiques magnétiques. Par exemple: les interférences électromagnétiques (EMI), l'actionnement magnétostrictif, les applications de thermorétraction, la commutation magnétorésistive, des exemples de matrices polymères conductrices sont le polypyrrole [30] et la polyaniline [31, 32]. Néanmoins, les matrices polymères non conductrices, telles que le polyéthylène [33] et d'autres [34, 35], sont les plus courantes, en raison de leur faible coût, de leur grande disponibilité et de leur facilité de traitement.

Enfin, Il y a des travaux de recherches qui se focalisent sur la faisabilité de composites avec permittivité et perméabilité équivalentes, compte tenu du mélange de polymère et céramiques en poudre à perméabilité élevée et à faible permittivité, on s'attend à ce que la perméabilité élevée compense la perte de propriété magnétique de sorte qu'une permittivité-perméabilité égale soit obtenue. Dans ce cas, on présente le travail fait par Thanh et al.[2] qui utilise le titanate de calcium et de magnésium (CMT), un matériau ayant une permittivité élevée et variable et une faible perméabilité ( $\mu' = 1$ ) avec le ferrite de magnésium (TT1-414), qui a une perméabilité élevée ( $\mu' = 80$ ) à 5 MHz et faible permittivité ( $\epsilon' = 10$ ); afin d'obtenir un matériau composite dont la permittivité est égale à la perméabilité.

La combinaison de deux matériaux avec lesquelles, l'un est constitué d'une permittivité diélectrique élevée et l'autre d'une perméabilité magnétique élevée, a certainement surmonté l'effet de dilution sur la perméabilité qui diminuait fortement la contribution de la constante magnétique à celle du composite. Plus la composition de ferrite est élevée, plus la perméabilité magnétique du composite est élevée. Étant donné que la combinaison d'un diélectrique avec une ferrite capable de créer des composites de permittivité-perméabilité équivalent [2].

Pour les applications modernes d'absorption électromagnétique, un nouveau système nanocomposite magnétique/diélectrique réalisé par  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$  et les multiparois carbone nanotubes en composite (MWCNT = multi-walled carbon nanotubes) [36], la combinaison de nanopoudres de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec des matériaux diélectriques a été prometteuse comme une voie efficace pour améliorer leurs propriétés d'absorptions des micro-ondes [37-38]. Compte tenu des avantages du  $\text{BaTiO}_3$  et des MWCNT, la combinaison des deux peut aboutir au développement d'absorbeurs de micro-ondes à haute performance. De plus, le titanate de baryum est déposé sur les multiparois carbone nanotubes en composite ( $\text{BaTiO}_3$ -MWCNT) et il facilite l'absorption des ondes, puis les atténuations diélectrique et magnétique convertissent les ondes en chaleur.

### 1.3 Etude cristallographique des matériaux utilisés

#### 1.3.1 Etude cristalline de la ferrite.

On a constaté à partir des résultats de calcul SQX (Scan Quant X) dans le tableau 2 obtenu par l'analyse XRF (X rayon flouissant) du matériau de forme bâtonnet de ferrite broyé que la composition chimique est MnZn-ferrite. Elles sont comparées aux informations commerciales disponibles fournies par certains fabricants de MnZn-ferrite [39], avec 64,6% de Fe, 16,9% de Mn, 7,87% de Zn et des impuretés 10,63%.

Les matériaux magnétiques doux ayant la formule typique  $M^{2+}Fe^{3+}O^{2-}$ , où  $M^{2+}$  représente un ion métallique divalent ou une combinaison d'ions métalliques divalents (A + B), comme le manganèse-zinc (MnZn). Par rapport à d'autres matériaux, les ferrites présentent plusieurs avantages: résistivité élevée, large gamme de fréquences de fonctionnement, faibles pertes, perméabilité élevée, stabilité en température. Néanmoins, quelques inconvénients tels qu'une faible densité de flux à saturation, une mauvaise conductivité thermique, une faible résistance à la traction et une fragilité, peuvent limiter leur utilisation et leur fiabilité. La formule générale de composition des MnZn-ferrite est  $Mn_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$  [39].

**Tableau 2:** La quantité de ferrite scannée par rayon X et analysée par XRF.

N°	composant	résultat	Unité
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,6	Mass%
2	MnO	16,9	Mass%
3	ZnO	7,87	Mass%
4	SiO <sub>2</sub>	2,86	Mass%
5	Na <sub>2</sub> O	2,68	Mass%
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27	Mass%
7	CaO	1,12	Mass%
8	MgO	0,942	Mass%
9	Cl	0,6	Mass%
10	SO <sub>3</sub>	0,585	Mass%
11	KO <sub>2</sub>	0,422	Mass%
12	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,141	Mass%

L. Petrescu et al [39], présentent des résultats sur une ferrite magnétique douce de type MnZn pour des applications haute fréquence. La composition morphologique, structurale et chimique du matériau  $Mn_xZn_{(1-x)}$ -ferrite où  $x = 0,1$  à  $0,8$  est présentée et discutée. Plusieurs techniques pour obtenir ces ferrites en vrac sont présentées dans d'autres travaux de recherche [40, 41], via le mélange de divers précurseurs et le frittage ultérieur de la poudre résultante.

La plupart des ferrites sont des spinelles [40] de formule  $A_xB_yFe_2O_4$ , où A et B représentent divers cations métalliques "2+" et où "x" et "y" peuvent être choisis dans diverses proportions.

On a constaté que la structure du spinelle est influencée de manière significative par la préparation de la céramique ferrite. Les ferrites spinelles adoptent généralement une structure cristalline constituée d'oxydes ( $O^{2-}$ ) cubiques compacts (fcc), les cations  $A^{2+}$  et  $B^{2+}$  occupant un huitième des sites ou trous tétraédriques et les cations  $Fe^{3+}$  occupant la moitié des sites octaédriques.

Pour une structure et taille des domaines magnétiques d'une application spécifique, il est important de contrôler la composition (% molaire) pour  $Fe_2O_3$ , MnO et ZnO respectivement. Cet aspect assurera une performance optimale pour la densité de flux de saturation ( $B_s$ ), les faibles pertes ( $P_{Fe}$ ), et la perméabilité initiale ( $\mu_i$ ) (Figure 6) [39], et on peut identifier les lignes de température de Curie ( $T_c$ ) à 100 °C et 250 °C, respectivement. L'analyse la plus proche de notre travail est obtenue avec la ferrite de magnésium zinc: Stœchiométrie chimique  $Mn_{0.69}Zn_{0.31}Fe_2O_4$  structure cristalline, pour la synthèse de ce composite on peut choisir la composition en (% molaire) (34.5 mol% MnO, 15,5 mol% ZnO, 50 mol %  $Fe_2O_3$ ) et pour une perméabilité importante (27.5 mol% MnO, 20 mol% ZnO, 52,5 mol %  $Fe_2O_3$ ).

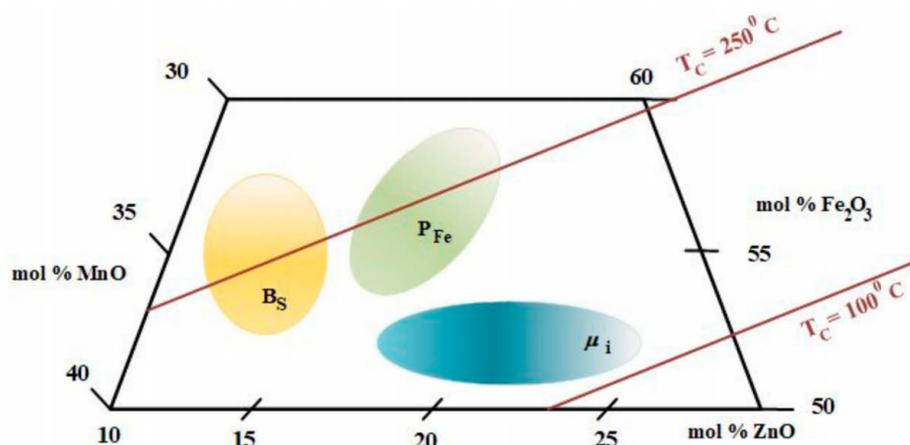


Fig. 6. Diagramme de composition des MnZn-ferrite [42].

La dernière partie de l'étude porte sur l'estimation des pertes magnétiques en hautes fréquences pour cette ferrite en utilisant l'approche de Steinmetz (les pertes par hystérésis sont déterminées pour la MnZn-ferrite). En outre, les peintures spéciales à base de particules de ferrite peuvent être utilisées comme matériaux absorbants dans la gamme de fréquences des micro-ondes (1-300 GHz) en tant que composant des matériaux ou des revêtements absorbant les radars dans les avions furtifs, et dans le revêtement des carreaux d'absorption dans les pièces utilisées pour les mesures de compatibilité électromagnétique [39].

### 1.3.2 Etude cristalline du $Fe_3O_4$

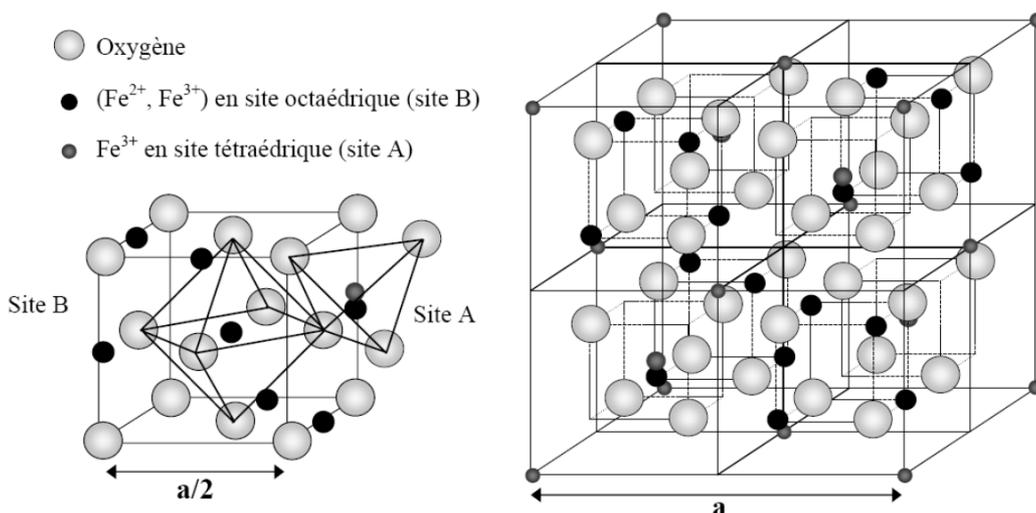
Dans un matériau ferrimagnétique, les atomes (ou ions) ayant des moments magnétiques non nuls (appelés atomes ou ions magnétiques) à l'intérieur d'un domaine ferrimagnétique communiquent entre eux via une

forme de couplage quantique-mécanique appelée interaction de super-échange (car les atomes ou ions magnétiques sont souvent séparés par des atomes ou ions non magnétiques), de sorte que le moment magnétique de chaque atome ou ion magnétique du domaine soit dans l'une des deux directions antiparallèles (opposées) et que la somme vectorielle des moments magnétiques de tous ces atomes ou ions du domaine soit non nulle.

La structure cristallographique de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  présente une structure spinelle inverse. Dans cette structure cristalline, les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent les coins et les faces centrales d'un cube, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent un quart des sites interstitiels octaédriques (formés par la structure anionique), et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent un quart des sites interstitiels octaédriques et un huitième des sites interstitiels tétraédriques. Pour quatre ions  $\text{O}^{2-}$ , il doit y avoir un ion  $\text{Fe}^{2+}$  et deux ions  $\text{Fe}^{3+}$  afin d'avoir une neutralité électrique et d'être cohérent avec la formule chimique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le nombre de chaque type d'ion par cube s'avère que la véritable cellule unitaire est constituée de huit cubes, La magnétite cristallise dans la structure spinelle inverse. La cellule primitive, représentée en Figure 7, est composée de 56 atomes, il y a 32 ions  $\text{O}^{2-}$ , 16 ions  $\text{Fe}^{3+}$  et 8 ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Les ions  $\text{O}^{2-}$  ont des moments magnétiques nuls.

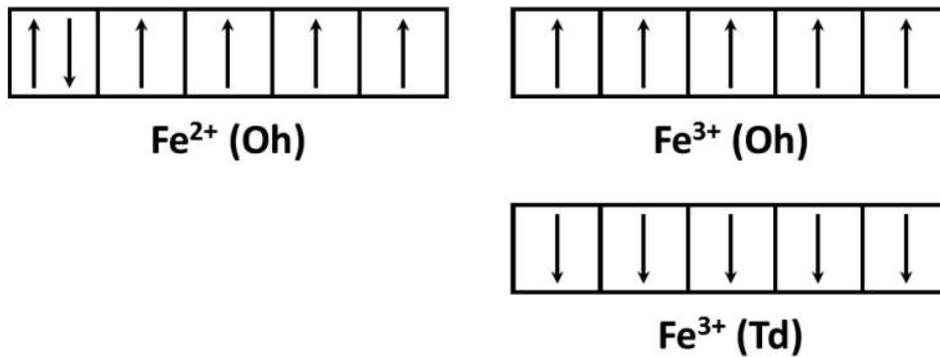
La moitié des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (c'est-à-dire les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupant des sites Oh) et tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont leurs moments magnétiques dans la même direction, tandis que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  restants (c'est-à-dire ceux occupant des sites Th) ont leurs moments magnétiques dans la direction opposée. En d'autres termes, tous les cations occupant des sites Oh ont leurs moments magnétiques dans la même direction, tandis que tous les cations occupant des sites Th ont leurs moments magnétiques dans la direction opposée [43, 44].

Pour la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), les ions ferreux et la moitié des ions ferrites occupent la moitié des sites octaédriques (sites B) du réseau face cubique centrée légèrement distordu de l'oxygène. L'autre moitié des ions ferrites occupe le huitième des sites tétraédriques (sites A) (figure 7). Le contenu de la maille peut s'écrire  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{A}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{B}}\text{O}_4$ .



**Fig. 7.** Schéma d'une cellule primitive de la structure spinelle inverse [45].

La structure magnétique de  $Fe_3O_4$ , contient le  $Fe^{26}$  présente une structure électronique  $[Ar] 3d^6 4s^2$  avec 8 électrons dans la couche électronique externe. Ainsi,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont caractérisés respectivement par 6 et 5 électrons dans leur couche électronique externe représentée dans la figure 8. D'après cela, les cations  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  supportent respectivement 4 et 5  $\mu_B$  de moment magnétique.



**Fig. 8.** Schéma de la configuration électronique de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans la magnétite.

Comme dans la structure spinelle inverse, les spins présents dans les sites Td sont de signe opposé à ceux des sites Oh.  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les sites Oh sont couplés de manière antiparallèle par des interactions à double échange.

Ainsi, dans la structure de la magnétite, les moments magnétiques des cations  $Fe^{3+}$  s'annulent mutuellement. Le moment magnétique net de 4  $\mu_B$  est seulement donné par le  $Fe^{2+}$ . Ainsi, la magnétite présente un comportement magnétique ferrimagnétique. Les calculs du moment magnétique par unité de cellule (tableau3).

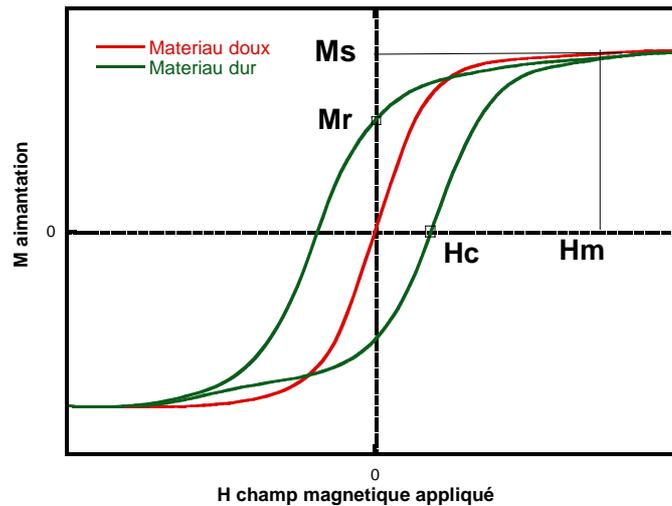
**Tableau 3:** Calcul du moment magnétique de la magnétite dans la cellule.

Site interstitiel	Spin	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$\beta$	Moment magnétique ( $A.m^2$ )
Octaédrique	↑	8		+32	+32 ( $9.27 \times 10^{-24}$ )
Octaédrique	↑		8	+40	+40 ( $9.27 \times 10^{-24}$ )
Tétraédrique	↓		8	-40	-40 ( $9.27 \times 10^{-24}$ )
				+32	+32 ( $9.27 \times 10^{-24}$ )

La saturation magnétique (le moment magnétique par unité de volume à saturation pour une cellule est donnée par:

$$\frac{\text{moment magnétique pour une cellule}}{\text{volume de la cellule}} = \frac{32 (9.27 \times 10^{-24}) A.m^2}{(8.37 \times 10^{-10} m)^3} = 5 \times 10^5 A.m^{-1}.$$

Cette saturation magnétique a montré que ce champ coercitif est proportionnel à la constante d'anisotropie du matériau et à sa magnétisation de saturation. Selon cette observation, un matériau, caractérisé par une faible constante d'anisotropie et une magnétisation de saturation élevée, également appelé matériau magnétique doux, présente un cycle hystérésis qui a un petit champ coercitif. Alors qu'un matériau magnétique dur, caractérisé par une constante d'anisotropie élevée et une faible aimantation à saturation, présente une courbe d'hystérésis avec un champ coercitif important (Figure 9).

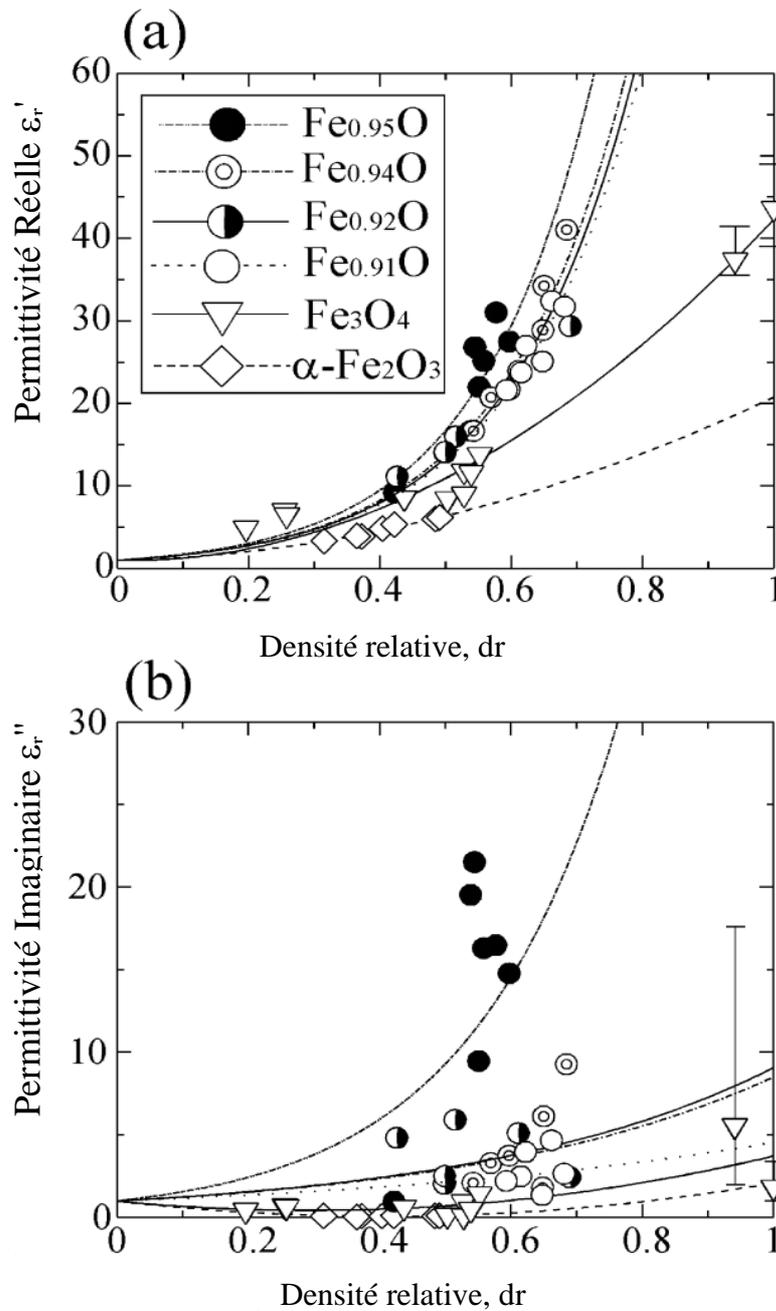


**Fig. 9.** Courbe de magnétisation d'un matériau bloqué dur et doux avec les caractéristiques d'une courbe d'hystérésis ( $M_S$ ,  $M_R$  et  $H_C$ ).

**Tableau 4:** Permittivité (partie réelle) de divers oxydes de fer dans la gamme des fréquences entre 0,4 et 10,4GHz [46].

Fréquence, f/GHz	$\epsilon_r'$ élevée					$\epsilon_r'$ faible
	←					
0.40	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.93	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.45	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.05	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6.05	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7.05	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8.05	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10.04	Fe <sub>0.95</sub> O	Fe <sub>0.91</sub> O	Fe <sub>0.94</sub> O	Fe <sub>0.92</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

La figure 10 montre la relation entre les valeurs de  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$  à 2,45 GHz et la densité relative pour  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>0,95</sub>O, Fe<sub>0,94</sub>O, Fe<sub>0,92</sub>O, Fe<sub>0,91</sub>O et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [46], les valeurs de la permittivité du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, qui ont été rapportées précédemment par [47], sont également incluses dans cette figure. Le tableau 4 montre le classement des grandeurs des valeurs  $\epsilon_r$  à 0,4, 0,93, 2,45, 5,05, 6,05, 7,05, 8,05 et 10,04 GHz. Les valeurs  $\epsilon_r$  des poudres Fe<sub>0,95</sub>O, Fe<sub>0,94</sub>O, Fe<sub>0,92</sub>O et Fe<sub>0,91</sub>O sont toujours supérieures à celles des poudres Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur toute la gamme de fréquence mesurée. Les valeurs  $\epsilon_r$  de Fe<sub>1-x</sub>O semble diminuées avec l'augmentation de x. Il a été rapporté que la conductivité électrique de Fe<sub>1-x</sub>O est supérieure à celles de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [48].



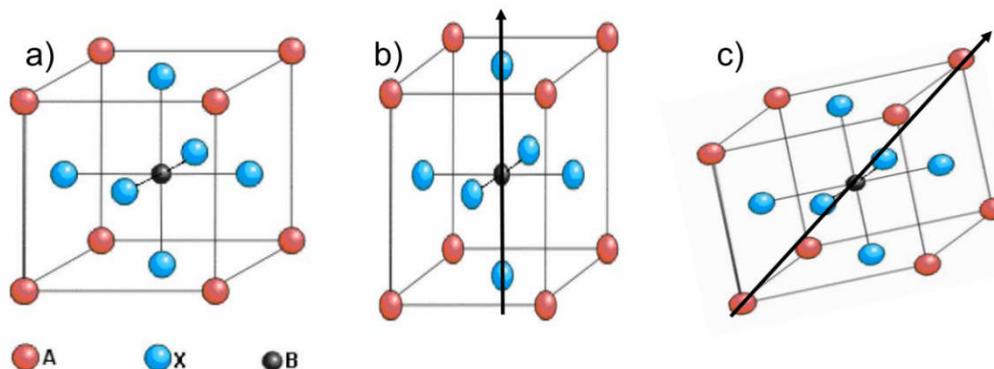
**Fig.10.** Permittivité complexe de la poudre Fe<sub>0,95</sub>O, Fe<sub>0,94</sub> O, Fe<sub>0,92</sub>O, Fe<sub>0,91</sub>O,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 2,45 GHz en fonction de la densité relative  $dr$  [46].

### 1.3.4 Etude cristalline du titanate $\text{BaTiO}_3$

Nous allons à présent, nous intéresser à une famille particulière de diélectriques, les pérovskites. Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) identifié par le minéralogiste russe L.A. Pérovskit. Ce sont aujourd'hui les plus utilisés en couches minces, car elles peuvent présenter des permittivités élevées, ce qui permet de miniaturiser les capacités notamment, et elles peuvent présenter un état piézoélectrique et ferroélectrique. Leur structure correspond toujours à l'alliage  $\text{ABX}_3$  de géométrie cubique (figure 11) où - A- est un cation de grand rayon disposé aux sommets de la maille (par exemple  $\text{Sr}^{2+}$ ) - B- est un cation de rayon plus faible, disposé au centre de la maille (par exemple  $\text{Ti}^{4+}$ ) - X est un anion au centre de chaque face du cube (par exemple  $\text{O}^{2-}$ ), La maille pérovskite est à la base cubique et symétrique - il n'y a donc pas de moments dipolaires - elle est par conséquent paraélectrique. Cependant, le cation B, qui se trouve au centre de l'octaèdre formé par les ions d'oxygène, va avoir un rôle prépondérant dans le caractère du matériau. En effet, lors de déformations de la maille, c'est cet atome qui va avoir la liberté de mouvement et porter le moment dipolaire. A titre d'exemple, nous présentons deux autres structures pour lesquelles la phase ferroélectrique apparaît, et qui se retrouve régulièrement dans les matériaux pérovskites:

- la phase quadratique (figure 11.b) : la direction de polarisation est parallèle à la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube de départ. Comme il existe six axes  $\langle 100 \rangle$  équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe c, les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage de l'atome de B dans l'octaèdre X qui donne naissance à une polarisation spontanée.

- la phase orthorhombique (figure 11.c): Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire a et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique b. Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions  $\langle 110 \rangle$  équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique [49].



**Fig. 11.** Structure de la maille pérovskite a) Cubique, b) Quadratique, c) Orthorhombique. Les flèches représentent une direction possible de la polarisation [49].

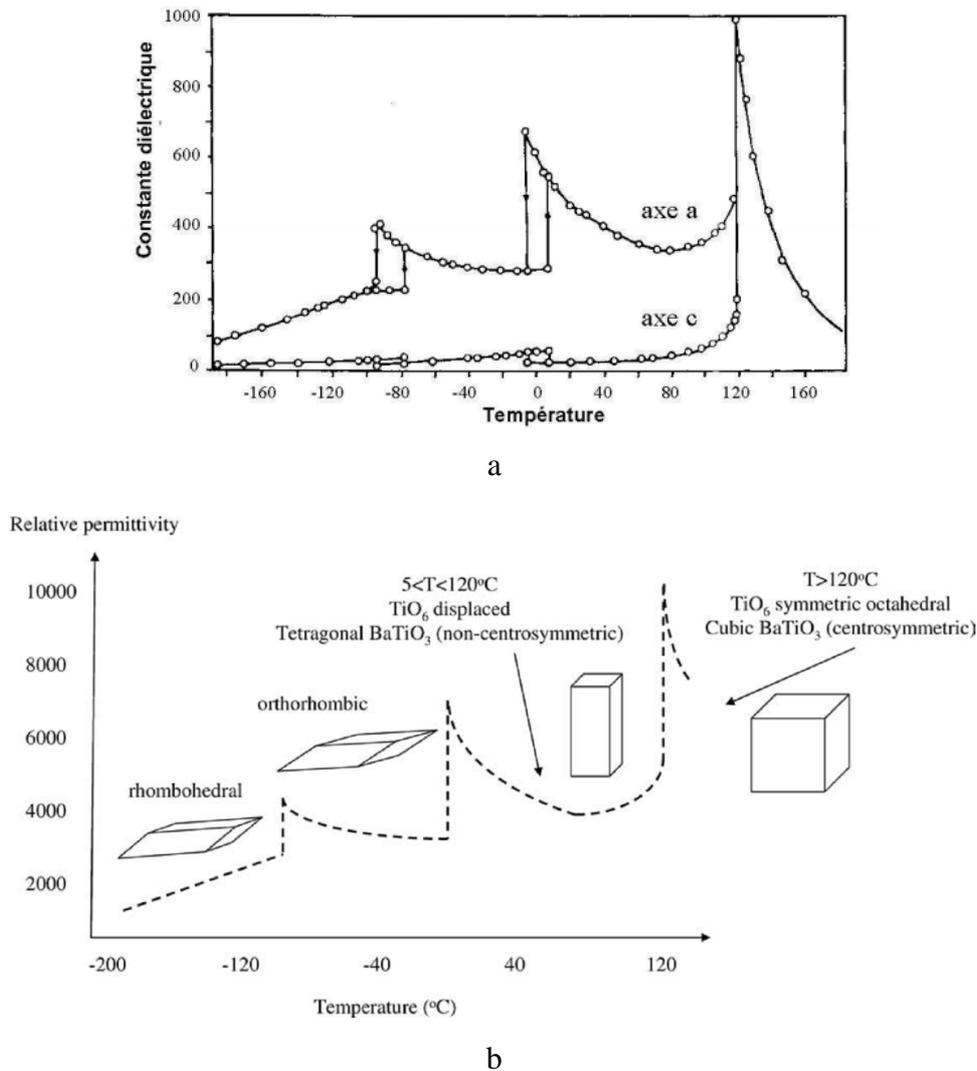
### 1.3.4.1 Les propriétés diélectriques de BaTiO<sub>3</sub>

Pour  $T > T_c$  température de Curie, Le BaTiO<sub>3</sub> sous sa forme cubique est paraélectrique: le matériau a un moment dipolaire macroscopique nul tout en conservant une forte polarisabilité d'orientation conférée principalement par la grande mobilité de l'ion  $Ti^{4+}$  dans la cavité octaédrique.

En dessous de la température de Curie, la maille devient tétragonale. Le matériau est alors dans un état ferroélectrique, c'est à dire qu'il possède un moment dipolaire électrique même en l'absence de champ électrique extérieur. Le matériau peut présenter de propriétés de piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité et ferroélasticité [50]. Tous les matériaux à l'état ferroélectrique sont aussi piézoélectriques: une contrainte appliquée au matériau change la polarisation électrique. De même, un champ électrique  $E$  appliqué au matériau provoque sa déformation. Seuls les matériaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques. Parmi ces matériaux, certains peuvent ne pas changer de moment dipolaire lorsque l'on applique un champ électrique intense. Dans ces matériaux, nous pouvons souvent observer un changement du moment dipolaire lorsqu'ils sont chauffés. C'est le phénomène de pyroélectricité. Parmi les corps pyroélectriques, le sous-groupe des corps ferroélectriques présente la particularité qu'un champ électrique appliqué peut modifier et renverser le sens de la polarisation. Enfin, un matériau est dit ferroélastique s'il possède plusieurs états stables, énergétiquement équivalents, et dont le passage de l'un à l'autre se fait par application temporaire d'une contrainte mécanique externe [52].

Le titanate de baryum, BaTiO<sub>3</sub>, illustre bien ces définitions. La Figure 12 montre l'évolution de la permittivité d'un monocristal mesurée selon les axes  $[100]$ ,  $\epsilon_a$ , et  $[001]$ ,  $\epsilon_c$ . Les valeurs de permittivité apparaissent comme fortement dépendantes de la température. Les anomalies de permittivité qui se manifestent par des valeurs extrêmement élevées de permittivité, observées aux températures 120 °C, 0 °C et -90 °C, ils sont associés aux transitions de phase dans le cristal. Ces évolutions montrent un lien étroit entre les propriétés diélectriques du BaTiO<sub>3</sub> et sa structure cristalline, mettant particulièrement en évidence l'importance des transitions de phase [52].

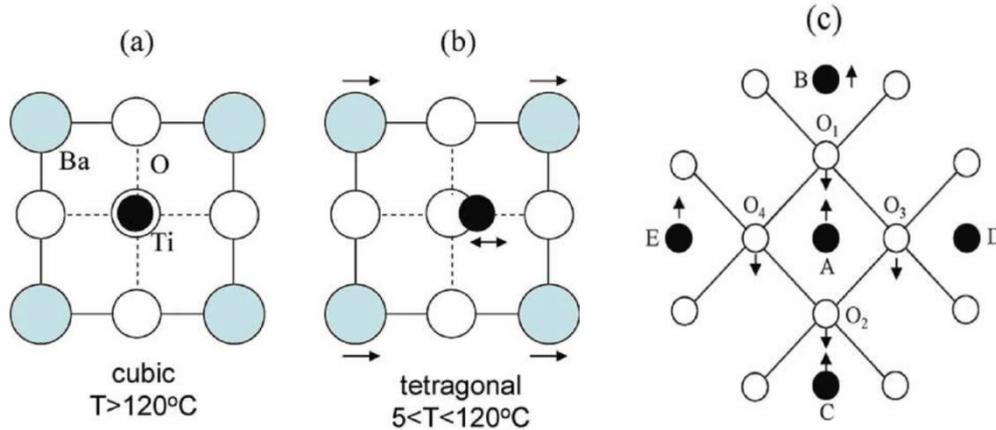
Le titanate de baryum existe dans la phase cubique paraélectrique au-dessus de sa température de Curie de 120 °C, tandis qu'entre 0 et 120 °C la phase tétragonale ferroélectrique est stable. La permittivité élevée du matériau provient d'un changement structurel dans lequel les cations centraux Ba et Ti sont déplacés par rapport aux ions oxygène, la réduction de symétrie qui en résulte conduisant à la formation de grands dipôles électriques.



**Fig. 12.** a- Evolution de la permittivité d'un monocristal de BaTiO<sub>3</sub> selon les axes a et c en fonction de la température. b- Les déformations de la maille cristalline sont schématisées pour chaque structure [51-53].

La distorsion ionique dans le BaTiO<sub>3</sub> est illustrée plus en détail par les figures 13(a, b) en dessous de la température de Curie, se décale le centre de l'atome de Ti central, ainsi que des déplacements plus petits se produisent pour les atomes de baryum. Dans la structure pérovskite, tous les octaèdres ne sont reliés qu'à leurs coins et sont fixés en place par les cations A, de sorte qu'un couplage efficace entre les octaèdres résulte de toute perturbation. Tout déplacement d'un ion titane a un mécanisme de rétroaction efficace via le réseau d'oxygène qui amène les ions titane adjacents à se déplacer dans la même direction, comme le montre la figure 13 (c). Comme décrit par Hippel [53] lorsque l'ion titane A se déplace vers O<sub>1</sub>, le moment dipolaire entre les deux ions devient plus fort et celui entre A et O<sub>2</sub> plus faible. Par conséquent, O<sub>1</sub> se déplace vers A et O<sub>2</sub> s'en éloigne. Le résultat est que les deux ions Ti, B et C, suivent tous les deux le mouvement de A. Les ions de titanate sur le côté (D, E et leurs homologues à l'avant et à l'arrière du plan) se déplacent également dans la même direction en raison du couplage des ions O (O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, etc.) se déplaçant vers le bas en raison de la répulsion de O<sub>1</sub>. Le rôle des ions de baryum est de maintenir les ions d'oxygène en place, réduisant ainsi

le mécanisme de rétroaction qui pourrait autrement conduire à la splendide « catastrophe Mosotti ». Plus la force de liaison entre le grand ion métallique et l'oxygène est élevée, plus l'amortissement de la rétroaction est important. Ceci explique l'importance du gros ion métallique dans les variations des valeurs de permittivité pour les différentes pérovskites [53].



**Fig. 13.** Mouvement des ions au-dessus (a) et au-dessous (b) de la température de Curie pour le titanate de baryum (c) Schéma du couplage par rétroaction entre le mouvement des ions Ti via des atomes O intermédiaires [53].

### 1.4 Comportement hyperfréquence des ferrites

La petite approximation du signal de la précession des moments magnétiques, soumis à un champ magnétique statique  $H_{dc}$  et à un champ magnétique micro-onde  $\vec{h}(t)$ , conduit à la relation tenseur entre la densité de flux magnétique et le champ  $\vec{h}$ .

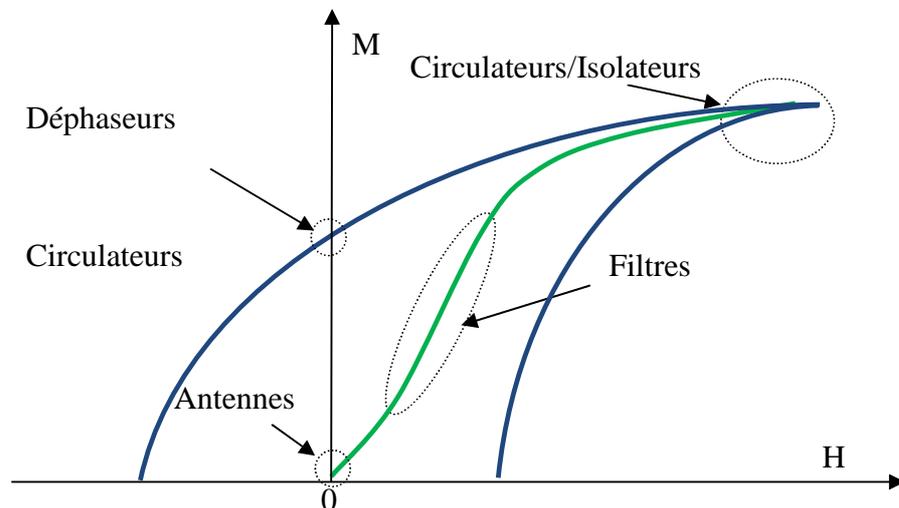
$$\vec{b} = \mu_0 \hat{\mu} \vec{h} \quad (3)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide ( $4\pi 10^{-7}$  H/m), et  $\hat{\mu}$  est la perméabilité tenseur. Si le champ magnétique est appliqué le long de l'axe z du repère cartésien, la perméabilité tenseur est donnée par [54]:

$$\hat{\mu} = \begin{bmatrix} \mu & -jk & 0 \\ jk & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{bmatrix} \quad (4)$$

Lorsqu'un matériau ferrite est placé dans un champ magnétique statique  $H_{dc}$ , ses propriétés EM varient en fonction de la direction de propagation des ondes. Sous l'action d'un champ magnétique externe, le terme extra diagonal  $\kappa$  devient non nul et le matériau devient de nature anisotrope. Cette anisotropie induite est à l'origine du comportement non réciproque des ferrites. En revanche, pour une ferrite démagnétisée  $\kappa = 0$ , le

tenseur de perméabilité devient diagonal. Dans ce cas, la ferrite est considérée comme un matériau isotrope [55]. Dans le domaine de l'électronique hyperfréquence, les ferrites sont largement utilisées dans de nombreuses applications de traitement du signal et de télécommunication. Les dispositifs tels que les circulateurs / isolateurs sont basés sur le comportement non réciproque de la propagation des ondes électromagnétiques dans les ferrites magnétisés. Les dispositifs tels que des filtres accordables, des lignes à retard, des déphaseurs et des atténuateurs variables, etc. exploitent la non-linéarité du comportement EM des ferrites par rapport à un champ magnétique statique. Les ferrites sont également utilisés pour la miniaturisation des antennes et la réalisation d'absorbeurs en bande UHF. Ces dispositifs exploitent la perméabilité élevée des matériaux ferrites à l'état démagnétisé. La flexibilité des propriétés magnétiques de la ferrite est obtenue en contrôlant son état d'aimantation à l'aide du champ magnétique statique,  $H_{dc}$ . Ce champ statique détermine l'emplacement de l'aimantation de la ferrite dans la boucle d'hystérésis.



**Fig. 14.** Dispositif à micro-onde à base de ferrites.

La figure 14 montre l'état de l'aimantation des différentes applications hyperfréquences basées sur les ferrites. En pratique, l'anisotropie des ferrites et l'accordabilité en fréquence des dispositifs sont obtenues par l'application d'un champ magnétique statique [56]. Le comportement dynamique des ferrites est d'abord modélisé par le tenseur de susceptibilité, qui définit la relation entre l'aimantation micro-onde  $\vec{m}$  et l'excitation micro-onde  $\vec{h}$  sous la forme:

$$\vec{m} = \mu_0 \chi \vec{h} \quad (5)$$

Cependant, ce comportement est généralement représenté par le tenseur de perméabilité, qui relie l'induction magnétique hyperfréquence  $\vec{b}$  et l'excitation hyperfréquence  $\vec{h}$  (équation 3).

Les éléments du tenseur  $\vec{\mu}$  ont une double dépendance de la fréquence et du champ magnétique. En pratique, le champ magnétique statique  $H_{dc}$  détermine l'état d'aimantation de la ferrite, c'est-à-dire son point de fonctionnement, qui influence ainsi le comportement dynamique de la ferrite.

$$\hat{\mu} = \begin{pmatrix} \mu(f, \vec{H}_{dc}) & -jk(f, \vec{H}_{dc}) & 0 \\ jk(f, \vec{H}_{dc}) & \mu(f, \vec{H}_{dc}) & 0 \\ 0 & 0 & \mu(f, \vec{H}_{dc}) \end{pmatrix} \quad (6)$$

Pour décrire complètement la réponse dynamique des matériaux magnétiques, y compris les pertes, les composantes complexes du tenseur de perméabilité:  $\mu = \mu' - j\mu''$ ,  $\kappa = \kappa' - j\kappa''$  doivent être prises en compte lors de leur application dans les équations de Maxwell.

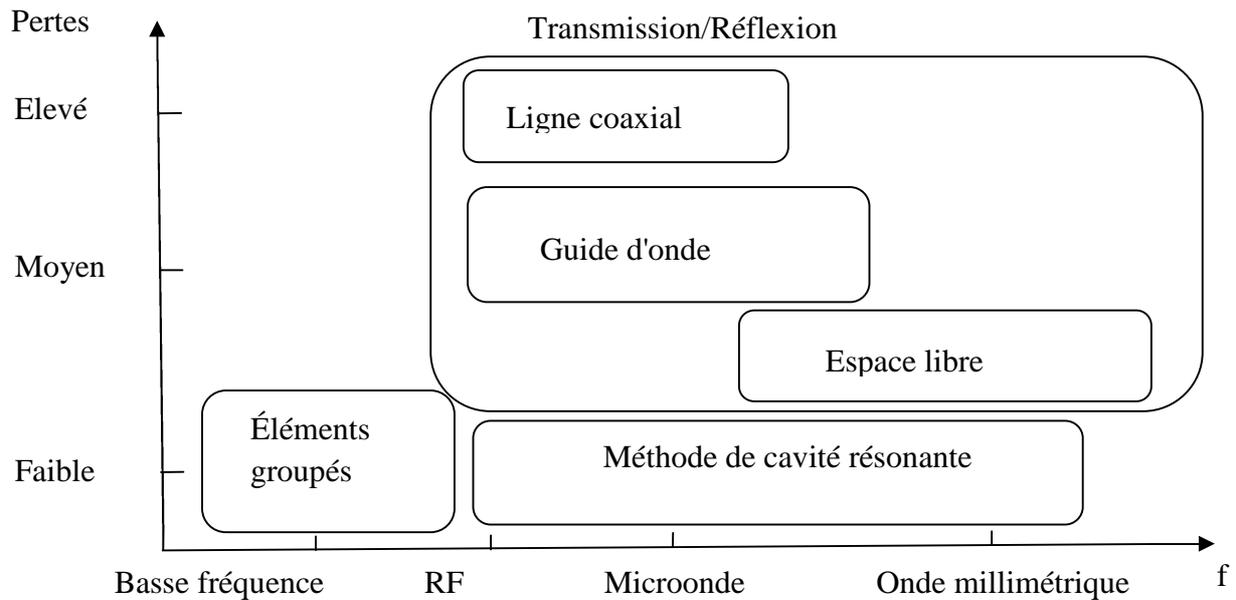
Les effets gyromagnétiques intrinsèques des ferrites donnent une caractéristique de résonance de fréquence aux composants du tenseur. La connaissance du tenseur de perméabilité (équation 6) permet de décrire le comportement EM dynamique des ferrites.

#### 1.4.1 Caractérisation électromagnétique des matériaux en ferrite

Il existe différentes méthodes pour caractériser les propriétés électromagnétiques des matériaux. Ces méthodes varient en fonction de leurs spécifications telles que la gamme de fréquences de fonctionnement, la nature isotrope ou anisotrope du matériau, la forme de l'échantillon et son caractère diélectrique ou magnétique.

Cette section donne un bref aperçu de l'état de l'art de la théorie des micro-ondes et des techniques de caractérisation électromagnétique des matériaux magnétiques. La figure 15 illustre qualitativement les techniques utilisées pour caractériser les propriétés électromagnétiques des matériaux en fonction de la fréquence. Les méthodes de cavité résonnante permettent de déterminer précisément la permittivité ou la perméabilité du matériau magnétique pour une valeur de fréquence fixe.

Ces méthodes sont généralement très précises mais ce sont des techniques mono-fréquences. Il existe des contraintes concernant la taille et la forme de la cavité et de l'échantillon à mesurer. Afin d'obtenir des paramètres à différentes fréquences, il est nécessaire d'utiliser différentes cavités de différentes tailles. Les propriétés dépendantes de la fréquence du matériau ne peuvent pas être obtenues avec ces méthodes. De plus, ils ne conviennent qu'aux matériaux à faibles pertes. Des pertes magnétiques élevées réduiront le facteur de qualité de la cavité, ainsi que la sensibilité de la mesure.



**Fig. 15.** Techniques de caractérisation électromagnétique.

Par contre avec les techniques de transmission/réflexion, il est possible de déterminer des paramètres constitutifs des matériaux sur une large bande de fréquences à partir des coefficients de transmission et de réflexion. Pour la caractérisation des paramètres constitutifs du matériau, il est indispensable que le nombre de paramètres indépendants mesurés soit supérieur ou égal au nombre de paramètres constitutifs à déterminer. C'est-à-dire que pour déterminer  $\epsilon$  et  $\mu$  d'un matériau isotrope tel qu'une ferrite démagnétisée, il est nécessaire de mesurer au moins deux paramètres distincts ( $S_{11}$  ou  $S_{22}$  et  $S_{12}$  ou  $S_{21}$ ).

Dans le cas d'un matériau anisotrope, tel qu'une ferrite magnétisée où la perméabilité est une grandeur tenseur, il est nécessaire de mesurer trois paramètres  $S$  distincts ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$  et  $S_{21}$ ) afin de trouver  $\mu$ ,  $\kappa$  et  $\epsilon$  dans leur forme complexe.

Il faut donc s'assurer que la cellule de mesure est de nature non réciproque ( $S_{21} \neq S_{12}$ ). Bien que les techniques de transmission / réflexion soient très pratiques, la mesure du paramètre  $S$  dans une large bande de fréquence conduit à une diminution de la précision par rapport aux méthodes résonnantes à fréquence unique, en particulier pour les matériaux à faibles pertes [57, 58]. Expérimentalement, la caractérisation électromagnétique des ferrites est couramment effectuée dans des états démagnétisés ou saturés.

Par exemple, la technique de transmission / réflexion en ligne coaxiale [57, 58] est utilisée pour extraire la permittivité scalaire et la perméabilité scalaire des ferrites isotropes à l'état démagnétisé.

En saturation, une cavité résonnante est utilisée pour les mesures de largeur de ligne ( $\Delta H$  et  $\Delta H_{\text{eff}}$ ). Cette grandeur, qui représente les pertes magnétiques du matériau, est un paramètre d'entrée du modèle Polder.

La caractérisation des ferrites dans des états d'aimantation partielle est moins aisée, différentes techniques utilisent une ligne microruban [59], des guides d'ondes rectangulaires [60] et lignes de bande [61, 62].

Le principal avantage de ces techniques est directement lié au fait qu'elles permettent d'accéder aux paramètres du matériau constitutif, à la permittivité scalaire et aux composants du tenseur de perméabilité.

### 1.4.2 Modélisation des milieux magnétiques

Plusieurs modèles tensoriels ont été proposés pour résoudre l'équation de Gilbert [63] (Equation 7) et exprimer le terme d'amortissement pour des ferrites saturés et non saturés.

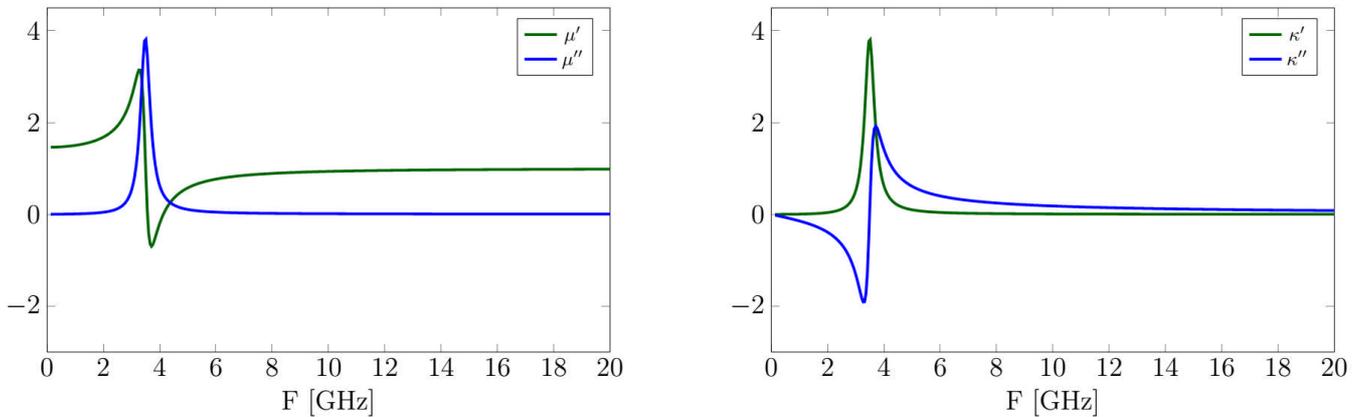
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M}\wedge\vec{H}_i + \frac{\alpha}{M_s}\vec{M}\frac{d\vec{M}}{dt} \tag{7}$$

Avec :

$\gamma$  est le facteur gyromagnétique,  $H_i$  le champ magnétique statique interne du matériau,  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $\alpha$  est l'amortissement qui dépend de la largeur de résonance par la relation :  $\alpha = \gamma \frac{\Delta H}{2f_r}$ ,  $f_r$  est la fréquence de résonance du matériau.

#### 1.4.2.1 Tenseur de Polder

La résolution de l'équation de mouvement du moment (Equation 7) mène à une perméabilité tensorielle exprimée par le tenseur de Polder [64, 65]. Ce modèle est adapté pour les matériaux saturés (Figure. 16).



**Fig. 16.** Parties réelle et imaginaire des éléments diagonales et hors diagonales du tenseur de perméabilité (modèle de Polder) à l'état saturé. propriété d'échantillon ferrite APC7:  $\epsilon = 7.8 - j 0.1$ ,  $4\pi M_s = 580$  G, largeur de résonance  $\Delta H = 400$  Oe, Epaisseur  $l = 2.9$  mm, Champ appliqué  $H_{dc} = 1600$  Oe [5].

$$\hat{\mu} = \begin{bmatrix} \mu_r & -jk & 0 \\ jk & \mu_r & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{8}$$

Où :

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' = 1 + \frac{(w_r + j\alpha w)w_m}{(w_r + j\alpha w)^2 - w^2} \tag{9}$$

$$k = k' - jk'' = \frac{\omega\omega_m}{(\omega_r + j\alpha\omega)^2 - \omega^2} \quad (10)$$

$$\omega_m = \gamma\mu_0 M_s$$

$$\omega_r = \gamma\mu_0 H_i$$

Le comportement des milieux saturés peut être représenté par le tenseur de Polder.

Cependant, pour les milieux non saturés, il existe une grande diversité des configurations possibles pour les domaines de Weiss ce qui interdit le calcul analytique exact de la perméabilité tensorielle.

Les modèles existants du tenseur de perméabilité des milieux non saturés s'appuient sur des hypothèses simplificatrices.

#### 1.4.2.2 Tenseur de Rado

À partir d'une description des phénomènes physiques microscopiques Rado [66] a établi une théorie qui a permis d'exprimer les composantes du tenseur perméabilité.

Ce modèle n'est pas valable pour modéliser quelques situations [67].

$$\mu_r = \mu_z = 1 \quad (11)$$

$$k = -\gamma \frac{M}{\omega} \quad (12)$$

Où

M est l'aimantation du matériau.

#### 1.4.2.6 Approches de Lab-STICC

Une autre approche théorique a été développée par [68, 69] afin de décrire le comportement des ferrites partiellement aimanté. Cela se traduit par la résolution des deux équations d'évolution couplées:

$$\begin{cases} \frac{d\vec{M}_1}{dt} = -\gamma\vec{M}_1 \wedge (\vec{H}_1 + \vec{h} - n \cdot (\vec{m}_1 - \vec{m}_2)) + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}_1 \wedge \frac{d\vec{M}_1}{dt} \\ \frac{d\vec{M}_2}{dt} = -\gamma\vec{M}_2 \wedge (\vec{H}_2 + \vec{h} - n \cdot (\vec{m}_1 - \vec{m}_2)) + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}_2 \wedge \frac{d\vec{M}_2}{dt} \end{cases} \quad (13)$$

Avec :

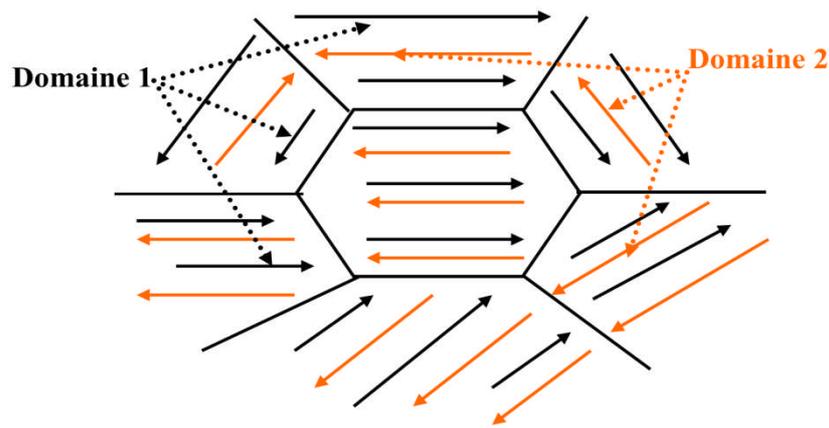
n : est un coefficient démagnétisant qui dépend de la forme du domaine ;

$\vec{h}$ : est le champ magnétique hyperfréquence ;

$\vec{H}_1(\vec{H}_2)$  : est le champ magnétique statique dans le domaine 1 (2) ;

$\vec{M}_1(\vec{M}_2)$ : est l'aimantation macroscopique du domaine 1 (2) ;

$\vec{m}_1(\vec{m}_2)$ : est l'aimantation dynamique induite dans le domaine 1 (2).



**Fig. 17.** Configuration en domaine d'un matériau ferrimagnétique non-saturé.

Ce modèle prend en compte d'une part, les interactions dynamiques entre domaines magnétiques (effet Polder-Smit) et d'autre part les interactions entre grains.

### 1.5 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les différents types des matériaux magnétodiélectriques, les ferrites spinel, Grenat, Hexa ferrite, les multiferroïques, les matériaux composites céramiques et les composites avec des poudres céramiques et matrice polymère.

En suite, on a fait une étude cristallographique des matériaux utilisés, telles que une ferrite magnétique doux de type  $Mn_xZn_{1-x}$ -ferrite qui a une structure spinelle, la magnétite  $Fe_3O_4$  présente la structure spinelle inverse par contre le titanate de baryum présente une structure pérovskite qui permet de situer les propriétés diélectriques. Afin d'orienter notre recherche vers la caractérisation électromagnétique des matériaux magnétiques, on a fait une étude sur le comportement hyperfréquence des ferrites et leurs techniques de caractérisation en hyperfréquence.

Il ressort de cette étude, que les matériaux composites magnétodiélectriques à base de matériaux diélectriques avec permittivité élevée et des matériaux magnétiques avec perméabilité élevée dispersés dans une matrice polymère, nécessite un calcul prédictif en utilisant les lois de mélange pour obtenir un composite avec une permittivité et perméabilité comparable.

## References

1. T. Xu, C.A. Wang, C. Wang, " Synthesis and magnetoelectric effect of composites with  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -epoxy embedded in 3–1 type porous PZT ceramics", *Ceramics International Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.* 2015.
2. T. Ba Do, " High temperature composite materials and magnetodielectric composites for microwave application", *University of Michigan* 2010.
3. M. Ammar, "Étude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés", *Thèse de doctorat de l'école normale supérieure de CACHAN* 2007.
4. *Magnetism: Fundamentals, Materials and Applications.* Springer Science & Business Media, Google-Books-ID: 2w840sO28pAC, Oct. 2002.
5. V. K. Thalakkatukulathil, "Electromagnetic modeling and characterization of anisotropic ferrite materials for microwave Isolators/Circulators", *Thèse doctorat / Université de BRETAGNE OCCIDENTALE.* 2017.
6. M. Pardavi-Horvath, "Microwave applications of soft ferrites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215-216, pp. 171–183, June 2000.
7. C. A. Balanis, *Advanced engineering electromagnetics*, 2nd Edition. Wiley, Google-Books-ID: 2eMbAAAAQBAJ, Jan. 2012.
8. L. Diadra, Leslie-Pelecky, " Magnetic properties of nanostructured materials", *Chem. Mater*, 8, 177.-1783, 1996.
9. T. Jean DAOU, " Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques", *Docteur de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 2007.
10. Ge, J ; HU, Y.; Biasini, M.; Beyermann, W. P.; Yin, Y., "Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters". *angew. Chem. Int. Ed.* 46 (23), 4342-4345, 2007.
11. A. M. Gama, M. C. Rezende, " Complex Permeability and Permittivity Variation of Radar Absorbing Materials Based on MnZn Ferrite in Microwave Frequencies", *Materials Research*.16(5): 997-1001. 2013
12. Valenzuela, Raul, ed. "Magnetic Ceramics. Chemistry of Solid State Materials". Vol. 4. Cambridge University Press. p. 13-20, 24-33, 1994.
13. Etienne Du tremolet de Lacheisserie, Damien Gignoux, Michel Schlenker, ed. "Magnetism: magnetic materials and applications". Springer Science and Business Media, Inc. p.33-63, 89-124, 181-189, 2005.
14. M.-J. Park and S. Kim, "Control of complex permeability and permittivity by air cavity in ferrite-rubber composite sheets and their wide-band absorbing characteristics", *IEEE Transactions on magnetics*, VOL. 35, NO. 5, 1999.
15. D. Cruickshank, "1–2 GHz dielectrics and ferrites: overview and perspectives", *Journal of the European Ceramic Society* 23, 2721–2726, 2003.
16. M. Matters-Kammerer, U. Mackens, K. Reimann, R. Pietig, D. Hennings, B. Schreinemacher, R. Mauczok, S. Gruhlke, C. Martiny, "Material properties and RF applications of high k and ferrite LTCC ceramics", *Microelectronics Reliability* 46, 134–143, 2006.
17. H. Mosallaei, K. Sarabandi, "Magneto-dielectrics in electromagnetics: Concept and applications", *IEEE Transactions on antennas and propagation*, Vol. 52, N°. 6, 2004.
18. H. M. Musal, Jr., D. C. Smith, "Universal design chart for specular absorbers", *IEEE Transactions on magnetics*, Vol. 26, N°. 5, 1990.
19. H.Mosallasaei, K.Sarabandi., "Magneto-dielectrics in electromagnetics: Concept and Applications". *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 52(6): p. 1558-1567, 2004.
20. Y. Li, N. Sun, J. Liu, X. Hao, J. Du, H. Yang, X. Li, M. Cao, "Multifunctional  $\text{BiFeO}_3$  composites: Absorption attenuation dominated effective electromagnetic interference shielding and electromagnetic absorption induced by multiple dielectric and magnetic relaxations", *Composites Science and Technology* 159, 240e250, 2018.
21. V. Castel, C. Brosseau, and J. Ben Youssef, "Magnetoelectric effect in  $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}$  particulate nanocomposites at microwave frequencies", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 106, 064312, 2009 .
22. D. Meier, M. Maringer, Th. Lottermoser, P. Becker, L. Bohatý, and M. Fiebig, "Observation and Coupling of domains in a spin-spiral multiferroic", *Phys. Rev. Lett.* 102, 107202 – Published 11 March 2009.
23. Ch. Thirnal, C. Nayek, P. Murugavel, and V. Subramanian, "Magnetic, dielectric and magnetodielectric properties of PVDF- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  polymer nanocomposite film", *AIP Advances* 3, 112109, 2013.

24. L. Yuan, B. Wang, Y. Xu, Q. Wu, "Calculating the effective permittivity and permeability of composites based on the dilution process model", *Advanced Composites Letters*, Vol. 25, Iss.6, 2017.
25. P. Chen, M. Liu, L. Wang, Y. Poo, R. Wu, "Frequency dispersive complex permittivity and permeability of ferromagnetic metallic granular composite at microwave frequencies", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 3081–3086, 2011.
26. N. Deprez, D.S. Mclachlan, I. Sigalas, "The measurement and comparative analysis of the electrical and thermal conductivities, permeability and Young's modulus of the sintered nickel", *Solid State Commun.* 66, 869–872, 1988.
27. S.B. Liao, *Ferromagnetic Physics (3)*, Science, Beijing, 2000.
28. D. Y. Kim, Y. C. Chung, T. W. Kang, and H. C. Kim, "Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn Ferrite-Rubber composites", *IEEE Transactions on magnetics*, Vol 32, N° 2, MARCH 1996.
29. Deborah D.L. Chung, "Composite materials, functional materials for modern technologies", Springer-Verlag London Ltd, 2002.
30. J.-K. Kim and Y.-W. Mai, *Proc. Int. Con! on Adv. Composite Mater.*, Minerals, Metals & Materials Soc. (TMS), Warrendale, PA, pp. 69-77, 1993.
31. S. Shin and J. Jang, *J. Mater. Sci.*, 35(8),2047-2054, 2000.
32. G. Lu, X. Li and H. Jiang, "Electrical and shielding properties of ABS resin filled with nickel-coated carbon fibers," *Compos. Sci. & Tech.*,56(2),193-2000, 1996.
33. F.A. Hussain and A.M. Zihlif," Electrical Properties of Nickel-Coated Carbon-Fiber/Nylon 66 Composite", *J. Thermoplastic Compos. Mater.* ,6(2),120-129, 1993.
34. P.J.Ives and D.J. Williams, *Proc. Int. SAMPE Symp. and Exhib*, 33, *Materials: Pathway to the Future*, edited by G. Carrillo, E.D. Newell, W.D. Brown and P. Phelan, pp. 385-396, 1988.
35. T. Hartness, *Proc. Int. SAMPE Symp. and Exhib.*, 33, *Materials: Pathway to the Future*, edited by G. Carrillo, E.D. Newell, W.D. Brown and P. Phelan, pp. 1458-1471, 1988.
36. P. Sardarian, H. Naffakh-Moosavy, S. S. Seyyed Afghahi, "A newly-designed magnetic/dielectric [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>@MWCNT] nanocomposite system for modern electromagnetic absorption applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 441, 257–263, 2017.
37. Y.J. Chen, P. Gao, R.X. Wang, C.L. Zhu, L.J. Wang, M.S. Cao, H.B. Jin, "Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> core/shell nanorods: synthesis and electromagnetic properties", *J. Phys. Chem. C* 113, 10061–10064, 2009.
38. X.L. Zheng, J. Feng, Y. Zong, H. Miao, X.Y. Hu, J.T. Bai, X.H. Li, "Hydrophobic graphene nanosheets decorated by monodispersed superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals as synergistic electromagnetic wave absorbers", *J. Mater. Chem. C* 3, 4452, 2015.
39. L.-G. Petrescu, M.-C. ălălina Petrescu, V. Ionită, E. Cazacu and C.-D. Constantinescu, "Magnetic properties of manganese-zinc soft ferrite ceramic for high frequency applications", *Materials* 2019.
40. Dong, L.; Han, Z.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Zhang, X. "Preparation and sinterability of Mn-Zn ferrite powders by sol-gel method". *J. Rare Earth*. 24, 54–56, 2006.
41. Al-Hada, N.M.; Kamari, H.M.; Shaari, A.H.; Saion, E. "Fabrication and characterization of Manganese-Zinc Ferrite nanoparticles produced utilizing heat treatment technique". *Results Phys.* 12, 1821–1825, 2019.
42. Fiorillo, F. "Measurement and characterization of magnetic materials"; Elsevier/Academic Press: Amsterdam, The Netherlands; ISBN 9780080528922, 2004.
43. M. PAULY, "Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport". université de Strasbourg 2010.
44. K. STARTORI,"Etude du couplage d'échange interfacial au sein de nanoparticules magnétiques à base de ferrite préparées via une succession de synthèses par décomposition thermique", thèse doctorat de Strsbourg, 2019.
45. S. Mornet, "Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales", Université bordeaux I, 2002.
46. M. Hotta, Miyuki Hayashi and Kazuhiro Nagata,"Complex permittivity and permeability of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>1-x</sub>O Powders in the microwave frequency range between 0.2 and 13.5 GHz", *ISIJ International*, Vol. 50, No. 10, pp. 1514–1516, 2010.

47. M. Hotta, M. Hayashi, A. Nishikata and K. Nagata: "Complex Permittivity and Permeability of SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Powders in Microwave Frequency Range between 0.2 and 13.5 GHz", *ISIJ Int.*, 49, 1443, 2009.
48. M. Onoda, A. Sasaki, H. Mine and M. Tokuda: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressin. Metall.*, 24, 104, 1969.
49. K. Garelo, "Matériaux magnéto-diélectriques en couches minces à forte perméabilité et à forte permittivité pour les applications microondes", thèse de doctorat de l'université de LIMOGES 2009.
50. M. Bertin, J. P. Faroux, and J. Renault, "Electromagnétisme 4, cours de physique," , Dunod, Ed., pp.70, 1994.
51. Walter J. Merz, "The electric and optical behavior of BaTiO<sub>3</sub>, single-domain crystals", *physical review* 76, 1949.
52. S. Nenez, "Céramiques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de barym-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique". Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne 2001.
53. A.G. Webb, "Dielectric materials in magnetic resonance", *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, Vol. 38A(4) 148–184, 2011.
54. D. M. Pozar, "Microwave engineering". Hoboken, NJ: Wiley, 2012.
55. M. Pardavi-Horvath, "Microwave applications of soft ferrites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215-216, pp. 171–183, June 2000.
56. V. G. Harris, A. Geiler, Y. Chen, S. D. Yoon, M. Wu, A. Yang, Z. Chen, P. He, P. V. Parimi, X. Zuo, C. E. Patton, M. Abe, O. Acher, and C. Vittoria, "Recent advances in processing and applications of microwave ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, pp. 2035–2047, July 2009.
57. W. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies," *Proceedings of the IEEE*, vol. 62, no. 1, pp. 33–36, 1974.
58. A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 19, no. 4, pp. 377–382, 1970.
59. P. Queffelec, P. Gelin, J. Gieraltowski, and J. Loaec, "A microstrip device for the broad band simultaneous measurement of complex permeability and permittivity," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 30, pp. 224–231, Mar. 1994.
60. P. Queffelec, M. Le Floc'h, and P. Gelin, "New method for determining the permeability tensor of magnetized ferrites in a wide frequency range," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 48, pp. 1344–1351, Aug. 2000.
61. P. Queffelec, S. Mallegol, and M. LeFloc'h, "Automatic measurement of complex tensorial permeability of magnetized materials in a wide microwave frequency range," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 50, pp. 2128–2134, Sept. 2002.
62. J. E. Lezaca, P. Queffelec, and A. Chevalier, "Generalized Measurement Method for the Determination of the Dynamic Behavior of Magnetic Materials in Any Magnetization State," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 46, pp. 1687–1690, June 2010.
63. T. L. Gilbert, "A Lagrangian Formulation of the Gyromagnetic Equation of the Magnetization Field", *Phys. Rev.*, vol. 100, no 4, pp 1243-1255, Nov. 1955.
64. D. Polder, "On the theory of ferromagnetic resonance". *Philos. Mag.*, Vol. 40, pp. 99–115, 1949.
65. G.T. Rado, "Theory of the microwave permeability tensor and Faraday effect in non saturated ferromagnetic materials", *Phys. Review*, Vol. 89, pp. 529, 1953.
66. Fatima DJERFAF, "Caractérisation large bande diélectrique et magnétique de couches minces et de substrats", Thèse de doctorat en électronique université de Sétif 2012.
67. P. Quéffélec, "Les composites magnétiques en hyperfréquences : du matériau au dispositif", *Habilitation à Diriger des Recherches*, Université de Bretagne Occidentale, pp. 56-100, 11 décembre 2002.
68. P. Gelin, K. Berthou-Pichavant, "New consistent model for ferrite permeability tensor with arbitrary magnetization state", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol.45, N°8, pp. 1185-1192, August 1997.
69. P. Gelin, P. Quéffélec and F. Le Penec, "Effect of domain and grain shapes on the dynamical behavior of polycrystalline ferrites: Application to the initial permeability", vol.98, Vol.45, Issue 5, 053906, Sep. 1997.

## *Chapitre 2*

### *Instrumentations et technique de caractérisation*

## Chapitre 2

### Instrumentations et technique de caractérisation

#### 2.1 Introduction

La conception des dispositifs électroniques pour les applications micro-ondes nécessite la caractérisation électromagnétique des matériaux hétérogènes en hyperfréquence, diverses méthodes sont utilisées pour la détermination des propriétés des matériaux hétérogènes. Parmi ces méthodes de caractérisation diélectriques et magnétiques. Les techniques diélectriques sont basées sur la détermination de la permittivité diélectrique relative en l'occurrence la réflectométrie en domaine temporel (R.D.T.). Dans le présent travail, nous avons adoptée la RDT pour la caractérisation diélectrique et le magnétomètre à échantillon vibrant EZ-VSM (Easy system Vibrating Simple Magnetometer) pour la caractérisation magnétique du cycle d'hystérésis par application de champ magnétique uniforme.

Nous présentons dans ce chapitre, le dispositif expérimental utilisé pour toutes nos mesures expérimentales. Nous décrivons la technique de caractérisation par réflectométrie temporelle et nous faisons par la suite une étude des différentes méthodes d'extraction de la permittivité effective des mélanges dans toute la gamme de fréquence DC-12,5 GHz. Ainsi nous décrivons la technique de caractérisation du cycle d'hystérésis par le système EZ7-VSM.

#### 2.2 Propagation des ondes électromagnétiques dans la ligne coaxiale

À partir des équations de Maxwell, nous pouvons obtenir l'équation de propagation du champ électrique de mode TEM sur la ligne coaxial:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \varepsilon \cdot \mu \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

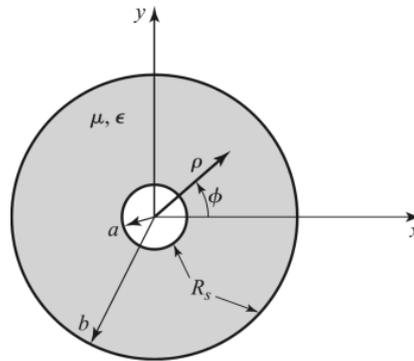
Et par analogie,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} - \varepsilon \cdot \mu \cdot \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (2)$$

Nous allons maintenant déduire l'impédance caractéristique dans le cas particulier d'une ligne coaxiale en fonction des rayons du conducteur intérieur  $a$  et de l'extérieur  $b$ . Pour cela, nous partons de l'idée que seuls

les modes transversaux du champ (que nous désignerons par  $E_\rho$  et  $H_\phi$ ) se propagent à travers la ligne. En travaillant en coordonnées polaires, le champ électrique en un point P à l'intérieur de la ligne sera donné par:

$$E_\rho = \frac{E_0}{r} \cdot e^{j.k.z} \quad (3)$$



**Fig. 1.** Géométrie coaxiale

Où,  $k = w\sqrt{\epsilon \cdot \mu}$  est la constante de propagation. Pour obtenir le champ magnétique perpendiculaire à  $\rho$ , nous devons garder à l'esprit que, au moyen des équations de Maxwell, les deux champs sont liés:

$$H_\phi = \frac{1}{\sqrt{\mu/\epsilon}} \cdot E_\rho \quad (4)$$

Pour obtenir la tension, nous intégrons le champ entre les limites a et b, ce qui donne la relation suivante:

$$V = \int_a^b E_\rho dr = E_0 \cdot \ln\left(\frac{b}{a}\right) \cdot e^{j.k.z} \quad (5)$$

Et l'intensité qui circule dans le conducteur est donnée par:

$$I = \int_c H_\phi d_s = 2 \cdot \pi \cdot E_0 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \cdot e^{j.k.z} \quad (6)$$

Une fois que nous connaissons la tension et l'intensité, nous pouvons procéder à l'obtention de l'impédance caractéristique de la ligne coaxiale:

$$Z = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \cdot \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (7)$$

En général, lorsque la ligne est remplie d'un milieu de permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r^*$  et  $\mu_r=1$ , donc l'impédance caractéristique est:

$$Z = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r^*}} \cdot \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (8)$$

Avec ce modèle, nous avons réussi à mettre en relation les paramètres de la ligne tels que ses dimensions et son impédance, avec la propriété diélectrique que nous allons étudier, à savoir la permittivité diélectrique.

La validité de la méthode est liée à la fréquence de coupure ( $f_c$ ) de l'occurrence du premier mode d'ordre supérieur. L'apparition des modes d'ordre supérieur dans une ligne coaxiale dépend des dimensions de la ligne et des propriétés électromagnétiques du milieu de propagation (perméabilité et permittivité).

$$f_c = \frac{2c}{\pi(a+b)\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \quad (9)$$

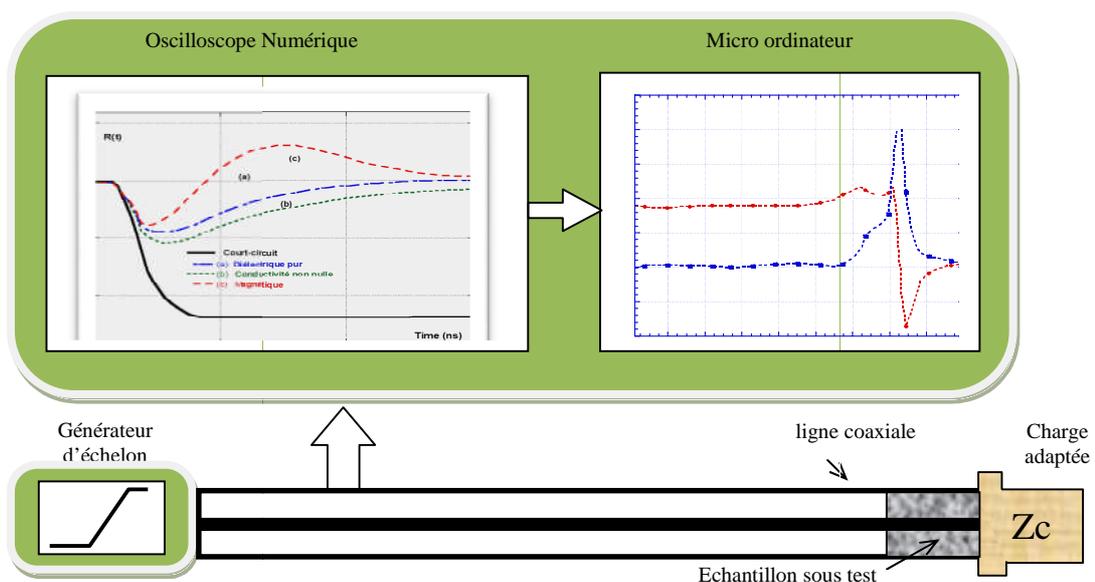
Avec  $c$ : célérité de la lumière.

Pour la norme de la ligne coaxiale APC7, la fréquence de coupure est égale à 19 GHz. par exemple dans [1] quatre point de bruit (à 19.23, 26.5 et 28 GHz) ont été observés dans les résultats expérimentaux pour les couches minces magnétiques, la fréquence limite d'APC7 sans bruits et inférieure égal à 18 GHz.

### 2.3 La spectroscopie en domaine temporel

La spectroscopie dans le domaine du temps (SDT) est une technique de caractérisation électromagnétique du matériau, basée sur le principe de la réflectométrie dans le domaine du temps (RDT). Celle-ci consiste à envoyer un échelon (ou une impulsion) de tension dans une ligne de transmission remplie par le matériau à étudié, puis analyser le comportement de la réflexion à chaque discontinuité ou changement d'impédance, qui est en fonction de la permittivité et la perméabilité [2].

La méthode de la spectroscopie en domaine temporel (SDT) permet l'obtention du spectre de dispersion d'un échantillon placé dans la cellule en une seule mesure. Elle consiste à analyser la réponse à un échelon de tension de la cellule remplie de composite magnétodiélectrique [3]. Le dispositif de mesure utilisé à cet effet est constitué d'un générateur d'échelon de tension (temps de montée 28 ps), d'une ligne coaxiale, d'un oscilloscope à échantillonnage et d'un micro-ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. (voir figure 2).



**Fig. 2.** Banc de mesure en spectroscopie temporel

Dans notre cas, le générateur délivre un échelon de tension d'amplitude de 200 mV, dont le temps de montée est de l'ordre de 28 ps, ce qui permettra de couvrir, après transformée de Fourier, une bande passante s'étendant du statique jusqu'à 12,5 GHz.

Les caractéristiques électromagnétiques [diélectriques ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ), électrique ( $\sigma$ ) et éventuellement magnétiques ( $\mu'$  et  $\mu''$ )] d'un matériau sont alors déterminés en fonction de la fréquence, en traitant soit le coefficient de réflexion  $R(\omega)$ , soit en passant par l'intermédiaire de l'admittance caractéristique du milieu  $Y(\omega)$  (ou de son

impédance  $Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)}$ ) par la résolution inverse des équations transcendantes obtenues à partir des

relations de propagation en lignes coaxiales [3]. L'expérimentation nécessite en plus de la mesure du signal temporel en présence de l'échantillon, celle donnée par la charge étalon (court-circuit) qui permettra de déconvoluer la réponse échantillon et ainsi s'affranchir de la fonction d'appareil.

### 2.3.1 Principe de mesure

Le principe de la RDT consiste à propager dans une ligne supposée sans perte un échelon de tension de temps de montée très bref, dont nous étudions les caractéristiques lorsqu'il rencontre un matériau rempli au bout de cette ligne et étudier la réponse (la réflexion) résultante d'un échantillon. Grâce au coefficient de réflexion propre à l'échantillon mesuré, il est possible de déduire les paramètres électromagnétiques.

#### 2.3.1.1 Description du système RDT

À partir des enregistrements temporels des impulsions obtenus avec et sans le dispositif à caractériser, on obtient par transformée de Fourier les spectres (en module et en phase) de ces impulsions. Leur rapport conduit au coefficient de transmission et de réflexion du matériau. Moyennant certaines hypothèses sur l'échantillon (épaisseur connue, planéité des faces...), la résolution du problème électromagnétique inverse permet d'extraire la permittivité diélectrique du matériau de quelques dizaines de MHz jusqu'à plusieurs GHz [3-4].

Si nous considérons une lame diélectrique d'épaisseur  $d$  et de constante diélectrique  $\epsilon_2$  disposée entre deux milieux différents de longueurs infinies et de permittivités relatives  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_3$ , nous avons de façon générale (figure 3):

$$\rho_i = \frac{Z_{i+1} - Z_i}{Z_{i+1} + Z_i} = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}} \quad n = \sqrt{\epsilon_i} \quad (10)$$

$n$ : indice de réfraction.

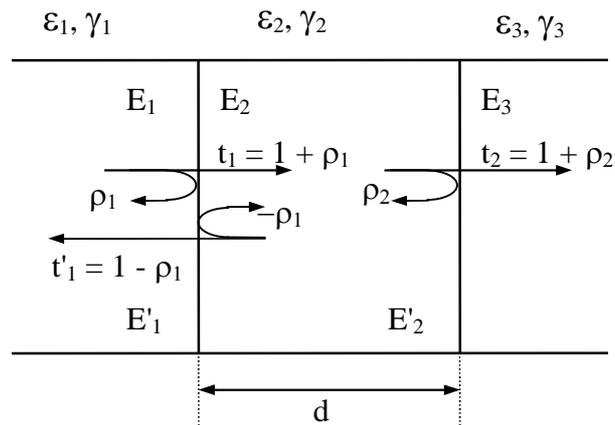
Pour la première interface du côté amont:

$$\rho_1 = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (11)$$

Pour le côté aval:

$$\rho_2 = \frac{Z_2 - Z_3}{Z_2 + Z_3} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (12)$$

Le système des multi réflexions dans un diélectrique d'épaisseur «d» représenté dans la figure 3:



**Fig. 3.** Représentation globale des multi réflexions dans un diélectrique d'épaisseur «d».

Les relations entre les expressions des champs pour les multiréflexions dans un diélectrique :

$$\begin{aligned} E_2 &= (1 + \rho_1)E_1 - \rho_1 E_2' \exp(-\gamma_2 d) \\ E_3 &= (1 + \rho_2)E_2 \exp(-\gamma_2 d) \\ E_2' &= \rho_2 E_2 \exp(-\gamma_2 d) \\ E_1' &= \rho_1 E_1 + (1 - \rho_1)E_2' \exp(-\gamma_2 d) \end{aligned} \quad (13)$$

$E_1$  : champ incident sur le premier dioptre

$E_1'$  : champ total réfléchi au niveau du premier dioptre

$E_2$  : champ total sur le premier dioptre à l'intérieur du diélectrique

$E_2'$  : champ total réfléchi au niveau du second dioptre et à l'intérieur du diélectrique

$E_3$  : champ total transmis

$\rho_1$  : coefficient de réflexion sur le premier dioptre

$\rho_2$  : coefficient de réflexion sur le second dioptre

$\gamma_2$ : constante de propagation dans le diélectrique étudié,  $\gamma_1$  et  $\gamma_3$  constante de propagation dans le vide.

À partir de ce système d'équations linéaires, les coefficients globales de réflexions R et de transmission T sont écrits sous la forme:

$$R = \frac{E_1'}{E_1} = \frac{\rho_1 + \rho_2 \exp(-\gamma_2 d)}{1 + \rho_1 \rho_2 \exp(-\gamma_2 d)} \quad (14)$$

$$T = \frac{E_3}{E_1} = \frac{(1 + \rho_1)(1 + \rho_2) \exp(-\gamma_2 d)}{1 + \rho_1 \rho_2 \exp(-\gamma_2 d)} \quad (15)$$

Ces deux relations fondamentales définissent les principaux protocoles expérimentaux que l'on peut mettre en œuvre en spectroscopie en domaine temporel.

### 2.3.1.2 Analyse de la réflexion du RDT pour charge R L C

La forme de l'onde réfléchie est également évaluée, car elle connaît à la fois la nature de la charge à partir du décalage de l'amplitude. La figure 4 présente quatre types de courbes pour différentes charges d'impédances  $Z_L$ .

$$\rho = \frac{E_r}{E_i} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \quad (16)$$

La connaissance de  $E_i$  et  $E_r$ , tels que mesurés sur l'oscilloscope, permet de déterminer  $Z_L$  en fonction de  $Z_0$ , et vice versa. Dans la figure 4, par exemple, nous pouvons vérifier que les réflexions proviennent bien des terminaisons spécifiées [5, 6].

En supposant que  $Z_0$  est réel (approximativement vrai pour un câble commercial de haute qualité), on observe que les charges résistives reflètent la tension avec la même forme que la tension de commande. La grandeur de la polarité de  $E_r$  déterminée par les valeurs relatives de  $Z_0$  et  $Z_L$ .

Les réflexions produites par les impédances de charge complexes sont également intéressantes figure 4.

Cette forme d'onde pourraient être vérifiées en écrivant l'expression de  $\rho(s)$  en termes de  $Z_L$  spécifique pour chaque exemple:

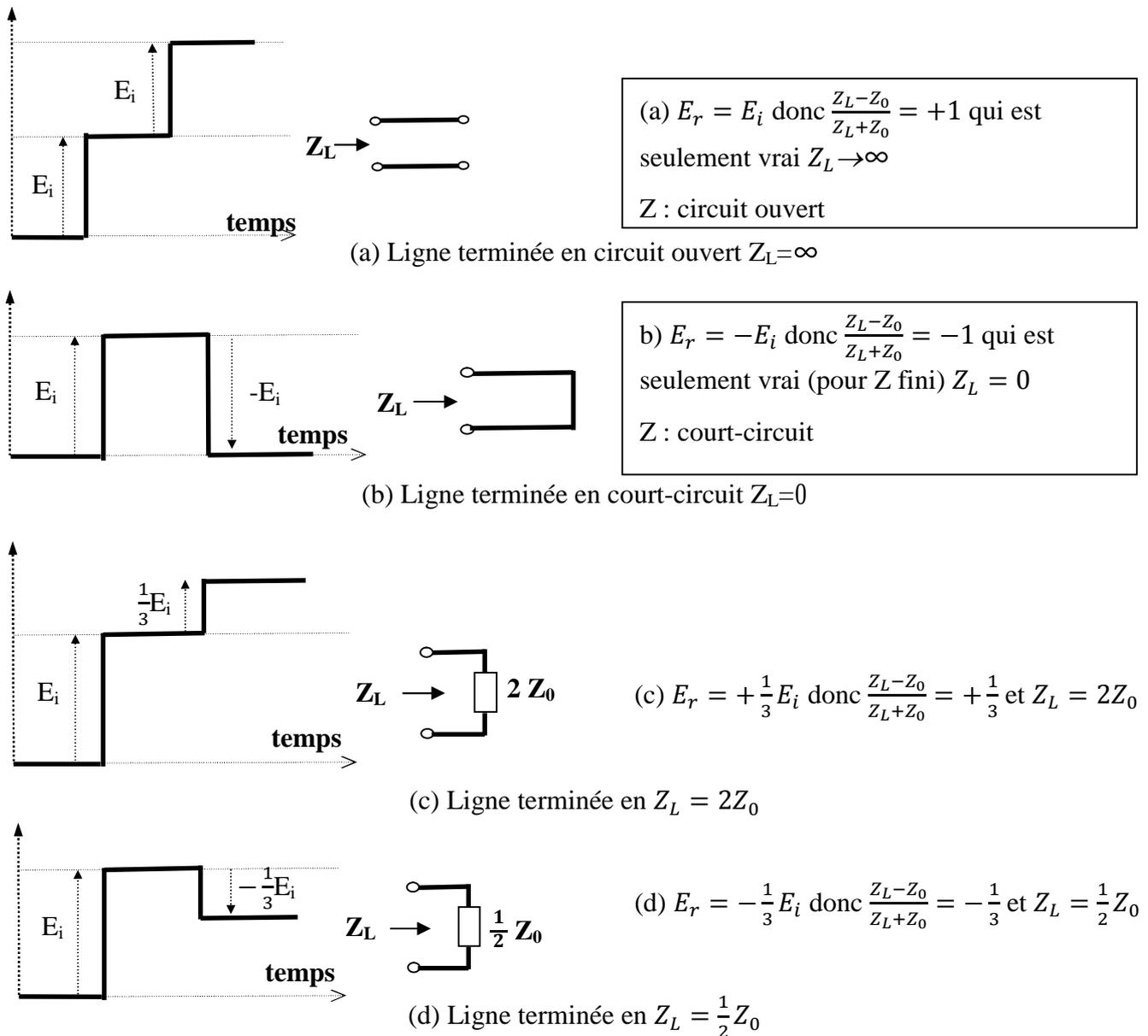
$$\left( Z_L = R + s L, \frac{R}{1 + R C_s}, \text{etc.} \right).$$

Multipliant  $\rho(s)$  par  $\frac{E_i}{s}$  la transformée de Laplace d'une fonction échelon de  $E_i$ , puis en transformant ce produit dans le domaine temporel pour trouver une expression pour  $e_r(t)$ . Cette procédure est utile, mais une analyse plus simple est possible sans recourir aux transformées de Laplace.

L'analyse plus directe consiste à évaluer la tension réfléchie à  $t = 0$  et à  $t = \infty$  et à supposer que toute transition entre ces deux valeurs est exponentielle. (Pour des raisons de simplicité, le temps est choisi comme étant zéro lorsque l'onde réfléchie revient au point de surveillance).

Dans le cas de la combinaison série R-L, par exemple, à  $t = 0$  la tension réfléchie est +  $E_i$ .

C'est parce que l'induction n'acceptera pas un changement soudain de courant; il ressemble initialement à une impédance infinie, et  $\rho = +1$  à  $t = 0$ . Ensuite, le courant dans l'inductance  $L$  s'accumule de manière exponentielle et son impédance chute vers zéro. À  $t = \infty$ , donc  $e_r(t)$  n'est déterminé que par la valeur de  $R$ .



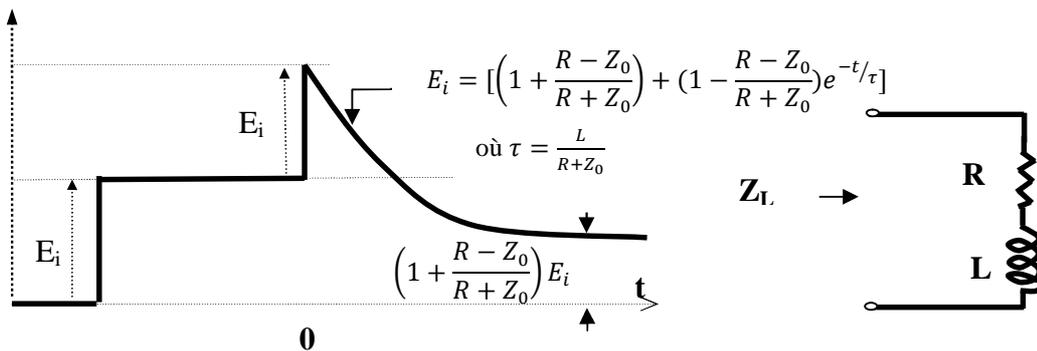
**Fig. 4.** Comportement des différentes charges typiques en réflectométrie temporelle RDT [5]

$$\left(\rho = \frac{R - Z_0}{R + Z_0} \text{ Lorsque } t = \infty\right)$$

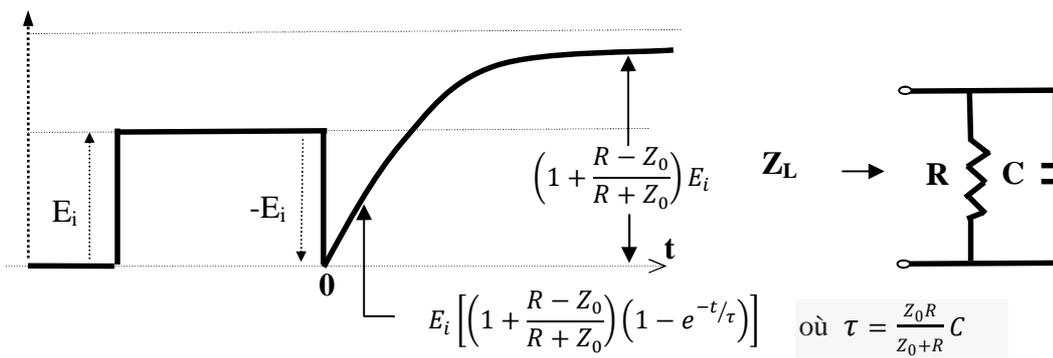
La transition exponentielle de  $e_r(t)$  a une constante de temps déterminée par la résistance effective vue par l'inductance. Puisque l'impédance de sortie de la ligne de transmission est  $Z_0$ , l'inductance voit  $Z_0$  en série avec  $R$ , avec  $\tau$  la constante de temps donnée par :

$$\tau = \frac{L}{R + Z_0} \tag{17}$$

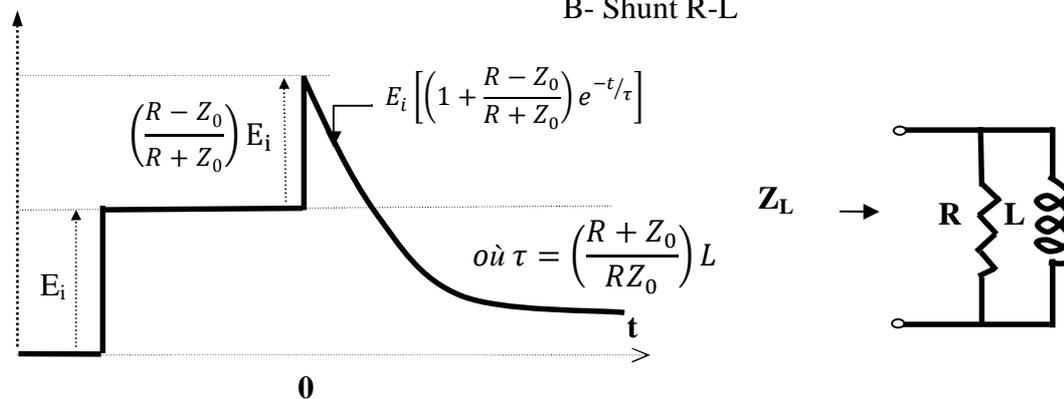
A- Serie R-L



B- Shunt R-C



B- Shunt R-L



D- Série R-C

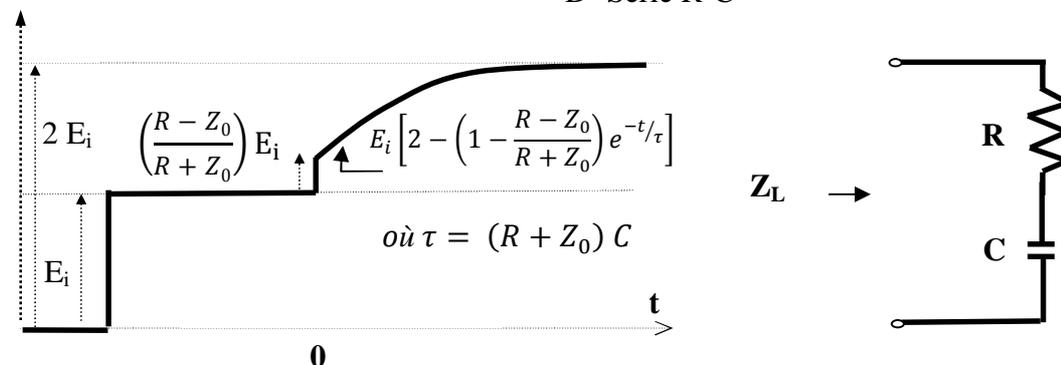


Fig. 5. Affichages sur l'oscilloscope les réponses des impédances  $Z_L$  complexe [5-7]

Une analyse similaire est possible pour le cas de la terminaison parallèle R-C. Au temps zéro, la charge apparaît comme un court-circuit car le condensateur n'acceptera pas un changement soudain de tension. Par conséquent,  $\rho = -1$  lorsque  $t = 0$ . Après un certain temps, cependant, la tension s'accumule sur C et son impédance augmente. À  $t = \infty$ , le condensateur est effectivement un circuit ouvert:

$$Z_L = R \text{ et } \rho = \frac{R - Z_0}{R + Z_0}$$

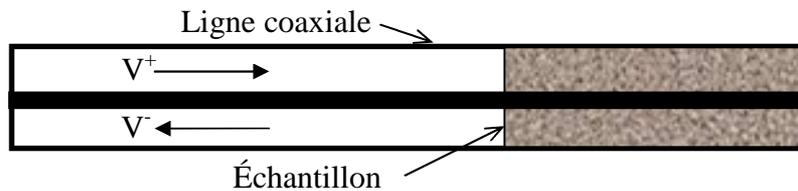
La résistance vue par le condensateur est  $Z_0$  en parallèle avec R, et donc la constante de temps de la transition exponentielle de  $e_r(t)$  est:

$$\tau = \frac{Z_0 R}{Z_0 + R} C \tag{18}$$

Les deux cas restants peuvent être traités exactement de la même manière. Les résultats de cette analyse sont résumés par la figure 5 [5, 6].

### 2.3.1.3 Méthode de la première réflexion

C'est une méthode adaptée au cas des liquides. Le dispositif expérimental utilisé dans cette méthode est représenté par la figure 6:

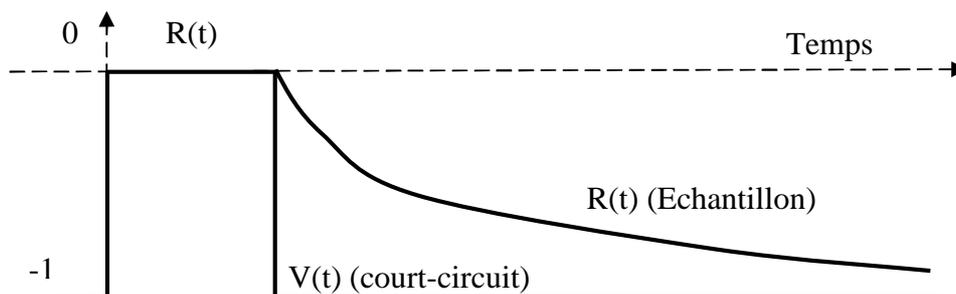


**Fig. 6.** Dispositif expérimental utilisé en première réflexion

L'expérimentation se déroule en deux parties ;

- Enregistrement du signal  $R_{cc}(t)$  réfléchi par l'interface air/diélectrique.
- Mesure du signal  $R_{cc}(t)$  réfléchi par un court-circuit, placé à la limite de la face de l'échantillon.

Les deux signaux sont repérés par rapport à une même origine des temps. Seule la réflexion issue de l'interface air échantillon est prise en compte. La longueur de l'échantillon doit être suffisamment grande pour que toute l'information soit obtenue à partir de la première réflexion [3].



**Fig. 7.** Signaux réfléchis obtenus par la méthode de la première réflexion

Le coefficient de réflexion est donné par:

$$\rho(\omega) = -\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} R_{ec}(t) \exp(-j\omega t) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} R_{cc}(t) \exp(-j\omega t) dt} = -\frac{R_{ec}(\omega)H(\omega)}{R_{cc}(\omega)H(\omega)} \quad (19)$$

Avec  $Z = \frac{Z_0}{\sqrt{\varepsilon}}$ , où  $Z$  représente l'impédance caractéristique du matériau et  $Z_0$  est l'impédance caractéristique de la ligne à air coaxiale, ce qui conduit à :

$$R = \rho = \frac{Z-Z_0}{Z+Z_0} = \frac{1-\sqrt{\varepsilon}}{1+\sqrt{\varepsilon}} \quad (20)$$

La permittivité complexe est donnée par :

$$\varepsilon = \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \quad (21)$$

Dans le cas générale  $\mu \neq 1$  on ne peut pas séparer la permittivité et la perméabilité, pour les études sous champ magnétique où la permittivité ne varie pas en fonction du champ magnétique  $B$ , qui nous permet d'étudier les variations de perméabilité:

$$\mu = \varepsilon \left(\frac{1+\rho}{1-\rho}\right)^2 \quad (22)$$

L'inconvénient principal de cette technique c'est dans la maîtrise d'un décalage éventuel de l'origine des temps. Une faible variation de l'origine des temps aura pour conséquence une variation de phase parasite. Considérant le signal  $R_{cc}(t)$  et le signal temporel donné par l'échantillon décalé d'une quantité  $\delta t$ , la réponse obtenue après utilisation de la transformé de Fourier est donnée par:

$$R_{déca}(\omega) = \frac{TFD[V(t+\delta t)]}{TFD[R_{cc}(t)]} = \frac{\Delta t \sum_0^N V(t+\delta t) \exp(-j\omega t)}{\Delta t \sum_0^N R_{cc}(t) \exp(-j\omega t)} \quad (23)$$

Dans ce cas  $R_{déca}(\omega) = R(\omega) \exp(-j\omega t)$  avec  $R(\omega)$  est le signal recherché. Entre ces deux expressions existe un terme de décalage  $\exp(-j\omega t)$  qui prend des valeurs importantes pour les hautes fréquences dans la bande d'intérêt et en particulier pour les matériaux à faibles pertes.

#### 2.3.1.4 Méthodes de multiréflexions

Nous supposons qu'en amont de l'échantillon l'onde se propage dans une ligne à air parfaite.

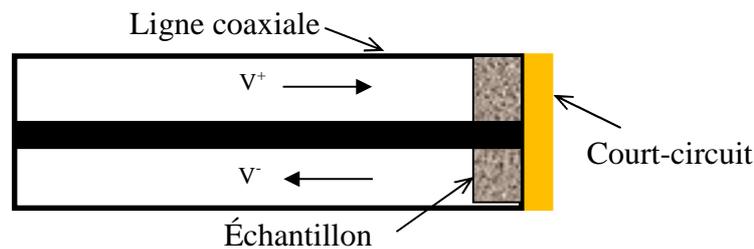
Nous allons présenter plusieurs protocoles expérimentaux qui permettent de définir les paramètres électromagnétiques du matériau. Pour chacun d'eux, nous ferons une étude critique sur leurs domaines d'application pour des matériaux magnétiques ou non, conducteurs ou non afin de faire un choix sur la méthode la mieux adaptée dans le cadre de nos travaux.

En fait, il existe trois méthodes principales qui se diffèrent seulement par la valeur de la charge terminale  $Z_t$  posée après l'échantillon à caractériser et l'extrémité de la ligne coaxiale (ou du guide en général).

Ces trois méthodes sont: la méthode de la ligne court-circuitée; la méthode de la ligne ouverte; la méthode de la ligne adaptée.

**a- Méthode de la ligne court-circuitée**

Dans cette méthode, la charge terminale est un court-circuit entre le conducteur central et le conducteur externe dans le cas d'une ligne coaxiale (figure 8). Dans ce cas :  $Z_t = 0$ . [3, 4, 8]



**Fig. 8.** Dispositif expérimental en ligne court-circuitée

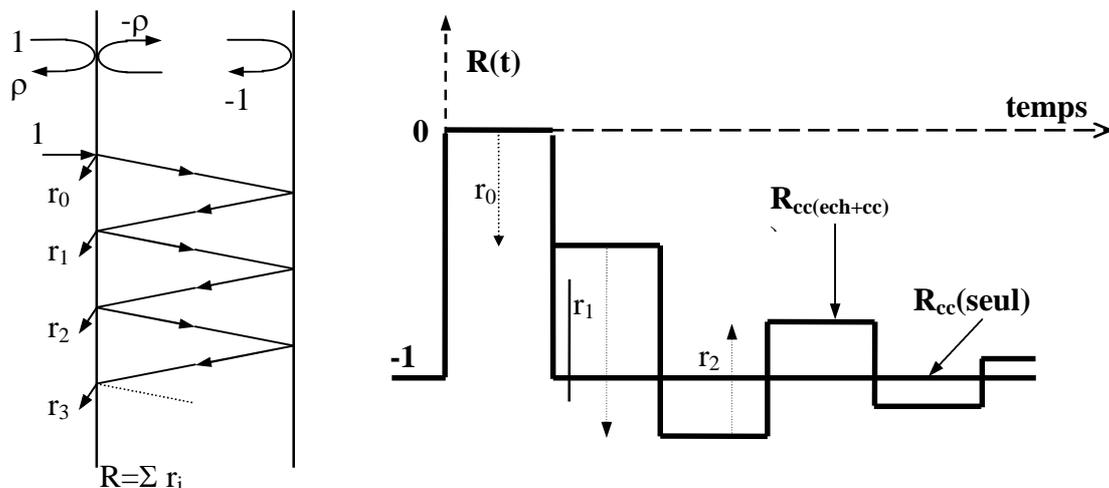
Cette méthode a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques [3], on considérant  $Z_t = 0$  et  $\rho_2 = -1$ , on obtient:

$$\rho_1 = \rho = \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \tag{24}$$

Dans ce cas, l'expression du coefficient de réflexion globale est donnée par:

$$R_c(\omega) = \frac{\rho - \exp(-2\gamma d)}{1 - \rho \exp(-2\gamma d)} \tag{25}$$

Les multiples réflexions présentes dans l'échantillon ainsi que leurs influences sur le signal temporel sont représentés dans la figure 9:



**Fig. 9.** Représentation des multi-réflexions pour la méthode de ligne court-circuitée

Cette méthode, très utilisée pour des fréquences ponctuelles, semble moins intéressante pour la caractérisation des matériaux diélectriques en large bande. L'impédance de l'ensemble matériau plus impédance terminale est donnée par:

$$Z = \frac{1+R_c}{1-R_c} = \left[ \frac{1+\rho}{1-\rho} \right] \frac{1-\exp(-2\gamma d)}{1+\exp(-2\gamma d)} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh(\gamma d) = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon\mu} d\right) \quad (26)$$

Pour les basses fréquences quant  $\gamma d \ll 1$ , l'expression précédente devient :

$$Z \approx \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \left( j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon\mu} d \right) = j\mu \frac{\omega}{c} d \quad (27)$$

Avec «c» célérité de la lumière, cette méthode sera principalement utilisée pour des mesures de perméabilité sur des matériaux magnétiques ou des matériaux de grandes longueurs.

L'équation transcendante (26) sert à obtenir la permittivité et la perméabilité, on peut obtenir une solution simple dans le cas où on disposerait d'un matériau avec deux échantillons avec épaisseurs ( $d$  et  $2d$ ) [9], on aura alors:

$$Z_1 = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon\mu}\right) \quad (28)$$

$$Z_2 = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} 2d \sqrt{\varepsilon\mu}\right) \quad (29)$$

On pose  $p = Z_1/Z_2$  et  $x = \exp(-2d\sqrt{\mu\varepsilon} j(\omega/c))$ , on obtient :

$$p = \left( \frac{1-x}{1+x} \right) \left( \frac{1+x^2}{1-x^2} \right) = \frac{1+x^2}{(1+x)^2} \quad (30)$$

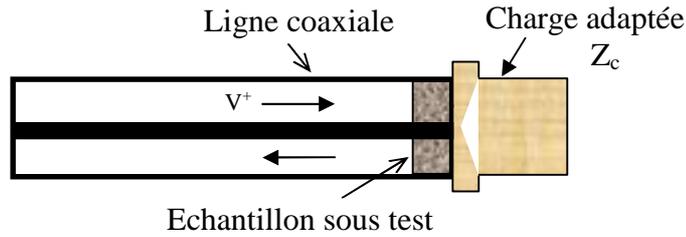
Connaissant  $x$ ,  $c_1 = \sqrt{\varepsilon\mu}$  que l'on porte dans l'expression de  $Z_1$  et on a :  $c_2 = \sqrt{\mu/\varepsilon}$ , l'expression finale est donnée par:

$$\varepsilon = \frac{c_1}{c_2} \quad (31)$$

$$\mu = c_1 c_2 \quad (32)$$

### b- La méthode de la ligne adaptée

L'extrémité de la ligne est chargée par une impédance égale à l'impédance caractéristique du câble  $Z_0$ . Sur l'oscilloscope, on ne visualise que l'échelon générée (aucune impulsion de retour). L'échelon arrive, après un certain temps, à l'autre extrémité du câble (légèrement affaibli) et comme la charge  $Z_c$  est parfaitement adaptée, elle dissipe toute la puissance de l'impulsion reçue [3, 4, 8, 10, 11].



**Fig. 10.** Dispositif expérimental utilisé pour une ligne adaptée

Pour ce protocole expérimental, au niveau de la première interface, nous avons:

$$\rho_1 = \rho = \frac{1-\sqrt{\epsilon}}{1+\sqrt{\epsilon}} \tag{33}$$

Au niveau de la deuxième interface, nous avons :

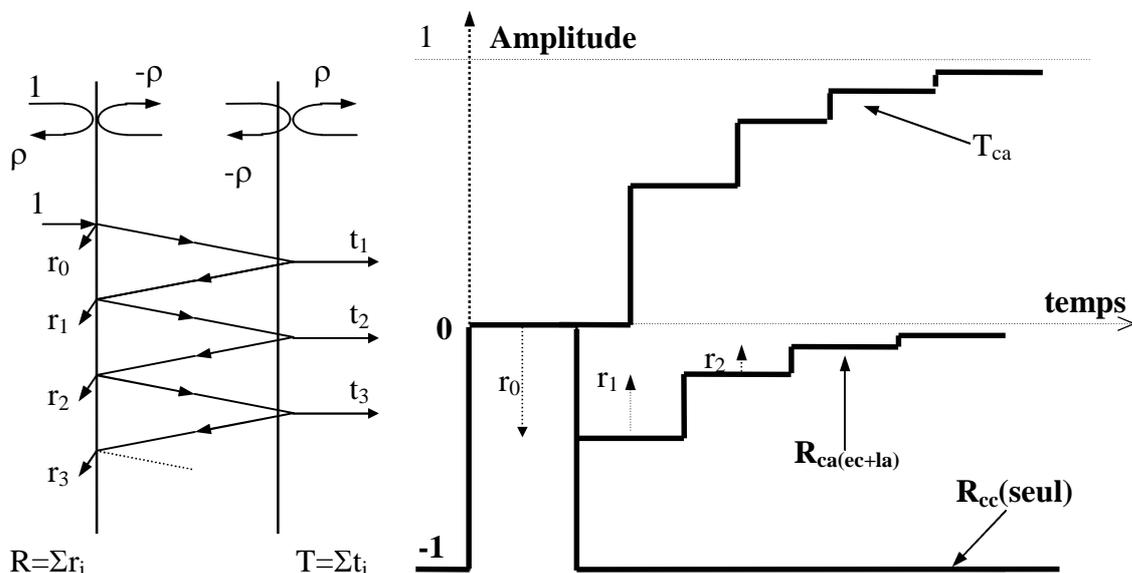
$$\rho_2 = -\rho = \frac{\sqrt{\epsilon}-1}{\sqrt{\epsilon}+1} \tag{34}$$

Les expressions des coefficients de réflexion et de transmission sont données sous la forme

$$R = \frac{\rho(1-\exp(-2\gamma d))}{1-\rho^2 \exp(-2\gamma d)} \tag{35}$$

$$T = \frac{(1-\rho^2) \exp(-\gamma d)}{1-\rho^2 \exp(-2\gamma d)} \tag{36}$$

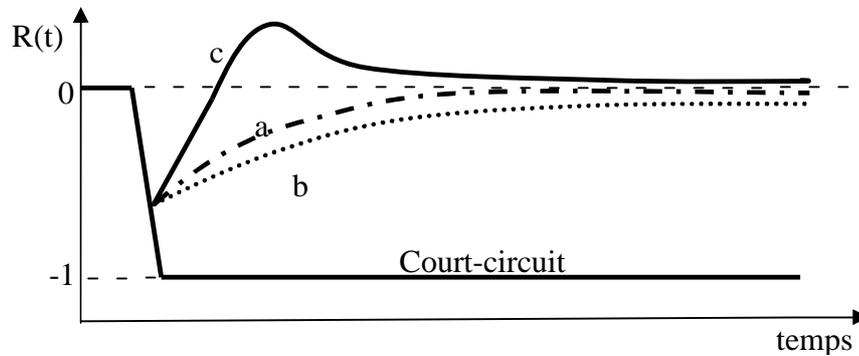
Les signaux correspondants sont schématisés ci-dessous pour la transmission  $T_{ca}$  et la réflexion  $R_{ca}$ .



**Fig. 11.** Représentation des multi-réflexions pour la méthode de la ligne adaptée

Nous présentons sur la figure 12 une synthèse des différents comportements des matériaux [12]:

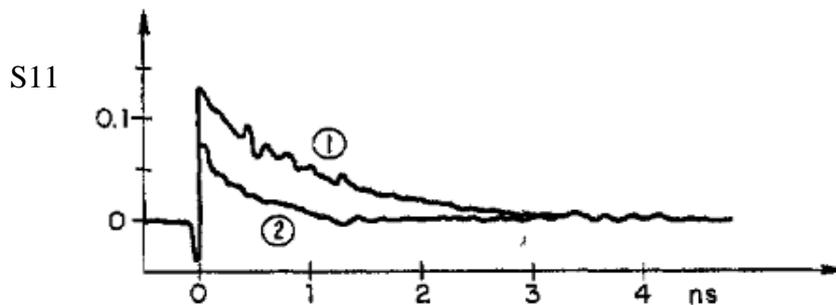
- un milieu diélectrique pur ( $\sigma=0, \mu=1$ ), la courbe a figure 12.
- un matériau présentant une conductivité non nulle ( $\sigma \neq 0$  et  $\mu=1$ ), la courbe b figure 12.
- un matériau magnétique (ferrite) ( $\mu \neq 1$  et  $\sigma=0$ ), la courbe c figure 12.



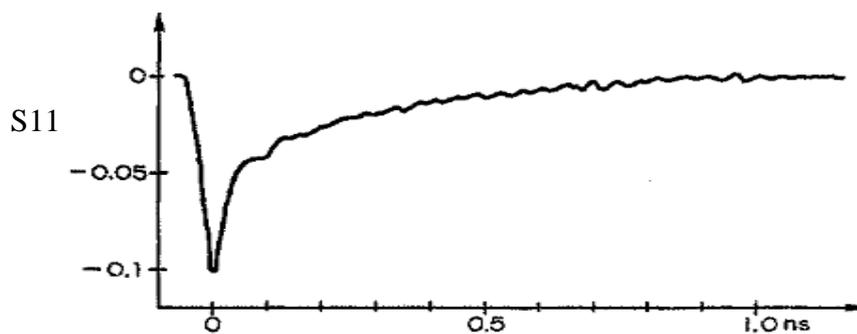
a:  $\mu=1, \sigma=0$ ; b:  $\mu=1, \sigma \neq 0$ ; c:  $\mu \neq 1, \sigma=0$

**Fig. 12.** Représentation schématique des différentes réponses temporelle en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau [3]

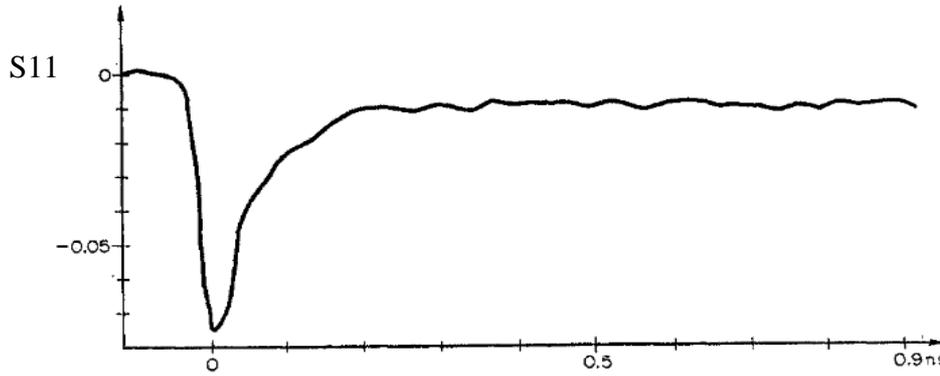
Pour les matériaux magnétiques, on a remarqué dans la figure 13 au début de réflexion simuler le circuit ouvert, la référence des phases est décalée en aval, l'impédance de ferrite est élevée presque  $Z_{\infty}$ , après un certain temps va diminuer jusqu'a l'impédance du système équivalent à charge adaptée. On a constaté que le ferrite-charge adaptée est un système dynamique ouvert-adapté sur la figure 13.



**Fig. 13.** Coefficient de réflexion à partir d'un échantillon mince des deux ferrites: (1) ferramic Q<sub>2</sub>, (2) ferramic Q<sub>3</sub>. [12]



**Fig. 14.** Coefficient de réflexion à partir d'un mince échantillon de diélectrique; glycérine [12].



**Fig. 15.** Coefficient de réflexion à partir d'un mince échantillon d'un diélectrique avec conductivité; méthanol, saturé de chlorure de potassium.[12]

Ce protocole expérimental, comme nous pouvons le voir sur la figure 12, permet de visualiser directement sur l'écran de l'oscilloscope les propriétés du matériau afin de choisir la méthode de caractérisation la plus juste pour étudier un matériau de caractéristiques non définies a priori.

L'admittance de l'ensemble échantillon plus charge terminale est donnée par :

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1-R}{1+R} \tag{37}$$

On obtient alors :

$$Y = \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right) \frac{1+\rho \exp(-2\gamma d)}{1-\rho \exp(-2\gamma d)} \tag{38}$$

Dans le cas général ou l'échantillon présente une perméabilité non nulle, il vient :

$$Y = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \sqrt{\mu} + \sqrt{\epsilon} + (\sqrt{\mu} - \sqrt{\epsilon}) \exp(-2j\frac{\omega}{c}d\sqrt{\epsilon\mu})}{\mu \sqrt{\mu} + \sqrt{\epsilon} - (\sqrt{\mu} - \sqrt{\epsilon}) \exp(-2j\frac{\omega}{c}d\sqrt{\epsilon\mu})} \tag{39}$$

Qui peut être écrite sous la forme :

$$Y = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \left( 1 + \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \tanh(j\frac{\omega}{c}d\sqrt{\epsilon\mu}) \right)}{\mu \tanh(j\frac{\omega}{c}d\sqrt{\epsilon\mu}) + \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}}} \tag{40}$$

Cette équation est aussi une équation transcendante, sa résolution nécessite un traitement informatique.

Pour une quantité faible de  $\gamma d$ , ( $\gamma d \ll 1$ ), quand  $t \rightarrow \infty$  ( $\omega \rightarrow 0$ ):

$$\exp(-2\gamma d) = 1 - 2\gamma d \tag{41}$$

Avec un échantillon qui présente une conductivité, la permittivité s'écrit sous la forme:

$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' - j\sigma/(\omega\epsilon_0)$ , et en remplaçant  $\rho$  par sa valeur (33), l'expression précédente (35) devient:

$$R(\omega \rightarrow 0) = \frac{(1-\epsilon' + j\epsilon'' + j\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega})j\frac{\omega}{c}d}{2 + \left( 1 - \sqrt{\epsilon' - j\epsilon'' - j\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}} \right)^2 j\frac{\omega}{c}d} \tag{42}$$

D'autres travaux ont été réalisés par Nicholson et Ross [13], dont cette méthode de Nicholson-Ross-Weir (NRW) est basée sur l'association de deux coefficients de transmission et de réflexion pour obtenir  $\epsilon$  et  $\mu$ . C'est une dérivée de la méthode généralement utilisée avec les analyseurs de réseaux.

Cette méthode est devenue une méthode de référence pour les mesures de permittivité et de perméabilité des matériaux isotropes à l'état démagnétisé. Le principal avantage de cette méthode est la simplicité de l'analyse et des calculs utilisant la théorie classique des lignes de transmission. Il est possible de calculer la perméabilité magnétique et la permittivité diélectrique à partir des paramètres S mesurés simultanément avec la SDT.

## **2.4. Magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating sample magnetometer) (VSM)**

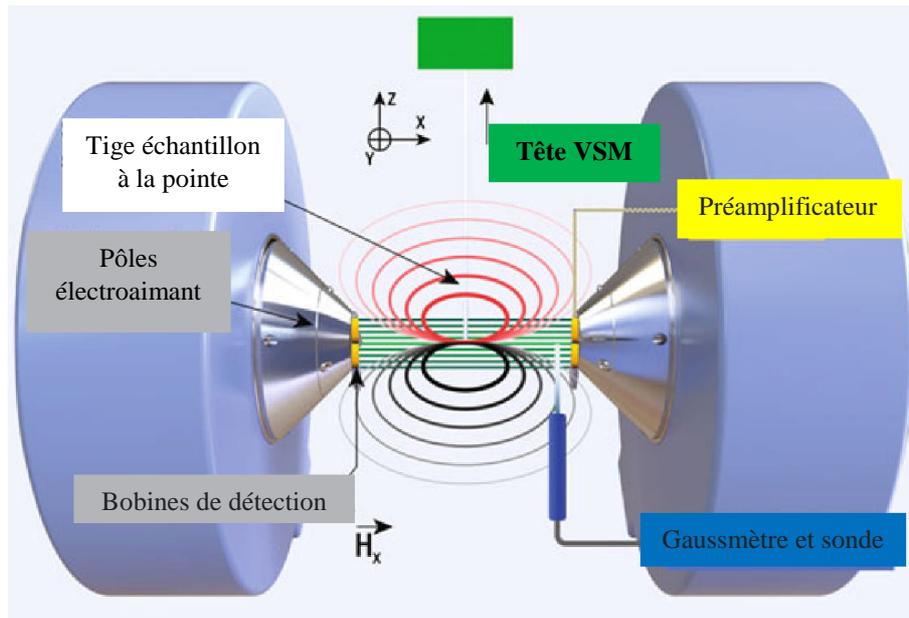
### **2.4.1. VSM Basé sur l'électroaimant**

Le magnétomètre à échantillon vibrant a été développé à l'origine par Simon Foner [15, 16] du laboratoire Lincoln du MIT. Foner a breveté la technologie VSM [17] et a vendu une licence exclusive à Princeton Applied Research Corporation (PARC) pour développer et commercialiser le VSM.

Les premiers VSM étaient appelés magnétomètres Foner. Dans un VSM à électro-aimant, un matériau magnétique vibre dans un champ magnétique uniforme  $H$  généré par un électro-aimant, induisant un courant électrique dans des bobines de détection convenablement placées. La tension résultante induite dans les bobines de détection est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. L'effet de la température peut être effectué dans un cryostat et fours intégrés, dont l'intervalle variant entre 4,2 °K à 1273 °K.

La figure 16 montre une représentation schématique d'un VSM à électroaimant. Un champ magnétique variable dans la direction  $x$  est produit par un électro-aimant alimenté par une alimentation bipolaire appropriée. Des bobines de détection transversales au nombre de quatre bobines [18] sont montées sur les faces polaires de l'aimant, deux sur chaque face. Les bobines sont équilibrées de manière à produire un signal (tension) nul en l'absence d'échantillon. Une sonde Hall, qui est reliée à un gaussmètre, est également montée sur la face polaire de l'électroaimant pour un contrôle en boucle fermée du champ magnétique.

Un échantillon de toute forme (solide, poudre, film mince, etc.) est placé dans un porte-échantillon non magnétique approprié qui est fixé à l'extrémité de la tige d'échantillon VSM, qui est à son tour attaché à la tête VSM. L'échantillon est mis en vibration dans la direction  $z$  à l'intérieur des bobines de détection, et la tension induite résultante est transmise à travers un préamplificateur, puis à un amplificateur à verrouillage de bande passante étroite (LIA= lock-in amplifier). La référence LIA est verrouillée en phase sur la fréquence de vibration de l'entraînement de la tête.



**Fig. 16.** Représentation schématique d'un VSM. Les contours rouges et noirs représentent le champ magnétique dipolaire d'un échantillon magnétisé

La tension induite dans les bobines de détection VSM est donnée par :

$$V_{emf} = mAfS \quad (43)$$

où:

$m$  = moment magnétique.

$A$  = amplitude de vibration.

$f$  = fréquence de vibration.

$S$  = fonction de sensibilité des bobines de détection VSM.

$S$  est déterminé en calibrant le VSM avec un étalon magnétique [19, 20], c'est-à-dire un matériau avec une magnétisation connue à un champ appliqué spécifié  $H$ .

La sensibilité d'un VSM dépend de plusieurs facteurs:

- Sensibilité électronique.
- Rejet du bruit par conditionnement du signal.
- Amplitude et fréquence d'entraînement mécanique.
- Bruit thermique des bobines de détection.
- Conception optimisée et couplage (proximité) des bobines de détection à l'échantillon à tester.
- Isolation des vibrations de la tête mécanique par rapport à l'électroaimant et aux bobines de détection VSM.
- Minimisation des sources de bruit mécaniques et électriques environnementales, qui peuvent avoir un effet négatif sur la sensibilité du VSM.

Il ressort de l'équation (43) que l'augmentation de  $A$ ,  $f$  ou  $S$  améliorera la sensibilité au moment; cependant, il y a des limites pratiques à chacun. Des fréquences inférieures à  $\sim 100$  Hz sont généralement utilisées afin de minimiser la génération de courants de Foucault dans les matériaux magnétiques qui sont électriquement conducteurs, et il est également important d'éviter les fréquences proches de la fréquence de ligne et de ses harmoniques d'ordre supérieur. L'amplitude des vibrations doit être suffisamment faible pour garantir que l'échantillon n'est pas soumis à des champs magnétiques non homogènes provenant de la source de champ.

La sensibilité  $S$  peut être augmentée en optimisant la conception des bobines de détection et en augmentant le couplage entre les bobines de détection et l'échantillon à tester. Lorsque les bobines de détection et l'échantillon sont très proches les unes des autres, des effets de taille d'échantillon finie [21] peuvent entraîner des erreurs dans la magnétisation de l'échantillon mesurée. Ces erreurs peuvent être atténuées en utilisant un étalon géométriquement identique à l'échantillon. A première vue, il semblerait qu'il suffi pour augmenter la sensibilité  $S$  de la détection par maximiser le nombre d'enroulements dans les bobines; cependant, cela augmente la résistance des bobines, ce qui à son tour augmente leur bruit thermique qui a un impact négatif sur leur rapport signal sur bruit. Enfin, l'augmentation de la moyenne du signal par l'amplificateur à verrouillage LIA (Lock-In Amplifier) améliore également le rapport signal sur bruit.

#### 2.4.2 Les composantes du VSM électronique

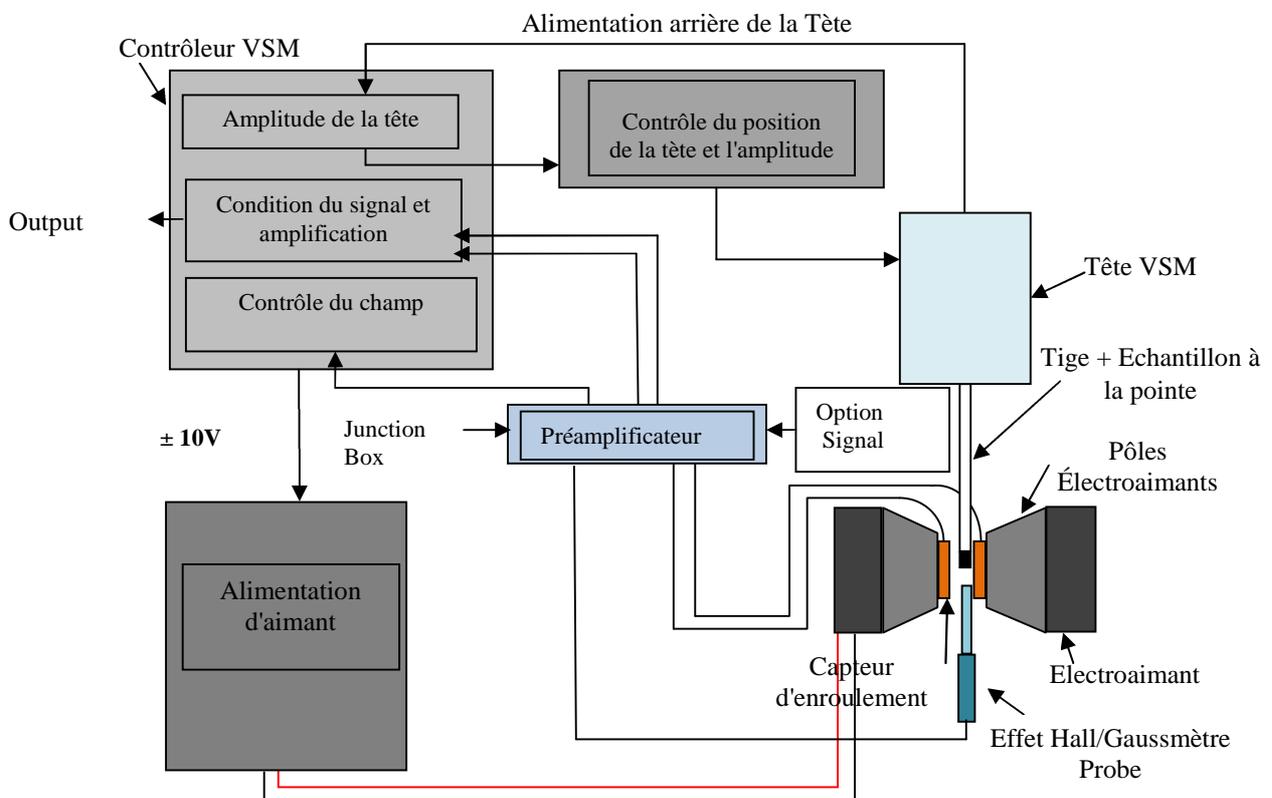


Fig. 17. Schéma du VSM électronique.

Un VSM nécessite un gaussmètre et un capteur Hall pour le contrôle de champ en boucle fermée, un système électronique pour piloter la tête du VSM, un amplificateur de verrouillage (LIA) pour fournir à la tête un signal de référence AC (alternatif current) et mesurer la tension induite dans les bobines de détection, et un contrôleur de température si le VSM est équipé d'un appareil à température variable. Les VSM fabriqués à la maison utilisent généralement un générateur d'onde sinusoïdale introduit dans un amplificateur de puissance pour entraîner la tête, un gaussmètre ou un multimètre commercial interfacé au capteur Hall et un LIA commercial. Les logiciels d'acquisition et de contrôle de données sont généralement écrits en LabVIEW ou Python.

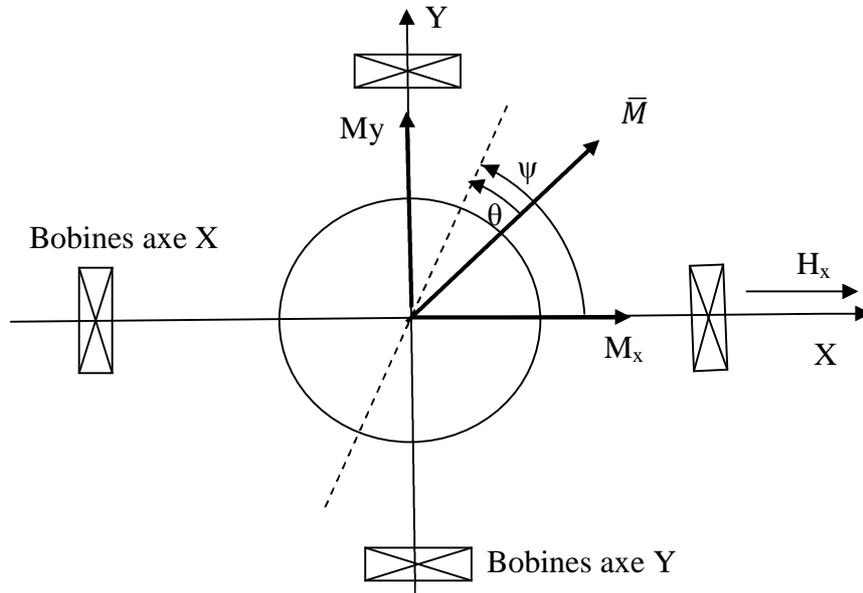
### 2.4.3 Le VSM vectoriel (VVSM)

Un VSM vectoriel (VVSM), ou VSM biaxial [22, 23], permet de mesurer la dépendance angulaire des composantes vectorielles de l'aimantation totale. Le VVSM peut être utilisé pour déterminer les constantes d'anisotropie à partir des courbes de couple.

La méthode habituelle pour déterminer l'anisotropie est la magnétométrie de couple, qui mesure directement le couple macroscopique exercé par un champ appliqué sur la magnétisation d'un échantillon qui n'est pas précisément aligné avec le champ. Bien que le magnétomètre à couple présentent l'avantage d'une sensibilité et d'une précision élevées, ils sont inadaptés à d'autres mesures magnétiques d'intérêt, par exemple les boucles d'hystérésis majeures et mineures, courbes de rémanence, courbes d'inversion de premier ordre (first-order reversal curves FORC), etc. Un VSM normal ou à axe unique ne mesure que la composante de l'aimantation parallèle (ou longitudinale) au champ appliqué  $M_{\parallel}$ , tandis que le VVSM mesure à la fois  $M_{\parallel}$  et  $M_{\perp}$ , la composante de l'aimantation perpendiculaire (ou transversale) au champ appliqué;  $M_{\perp}$  est directement lié au couple macroscopique, et le VVSM fournit donc des informations essentiellement identiques à celles fournies par un magnétomètre à couple.

Méthodologie de la mesure par VVSM, une illustration schématique de la vue de dessus du VVSM est présentée à la figure 18, avec différents angles définissant les directions de magnétisation et de champ appliqué. Une paire de bobines de détection est parallèle au champ appliqué et détecte la composante de magnétisation longitudinale au champ  $M_{\parallel} = M_x$ . Un deuxième ensemble de bobines est monté à angle droit par rapport au champ appliqué et détecte la composante de magnétisation transversale au champ  $M_{\perp} = M_y$ . Par conséquent, le VVSM peut être utilisé pour mesurer l'anisotropie dans le plan xy. La rotation de l'échantillon,  $\psi$ , dans le plan xy est obtenue en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe z par l'intermédiaire d'un moteur fixé à la tête du VSM commandé par ordinateur. Pour mesurer l'anisotropie dans le plan (IP: in plan), un échantillon est monté sur un porte-échantillon à montage inférieur de sorte que le champ appliqué soit parallèle au plan de l'échantillon.

Pour mesurer l'anisotropie hors du plan (OOP: out of plan), un échantillon est monté sur un porte-échantillon à montage latéral de sorte que l'orientation du champ appliqué peut varier de parallèle (IP) à perpendiculaire (OOP) par rapport au plan de l'échantillon. L'axe de magnétisation facile et dur des échantillons IP ou OOP peut être déterminé en mesurant  $M_x$  et  $M_y$  en fonction de l'angle à la rémanence ( $H = 0$ ).



**Fig. 18.** Schéma de vue en dessus du VVSM.

#### 2.4.3.1 Constantes d'anisotropie à partir des données de magnétisation vectorielle [23]

La densité d'énergie du système est donnée par la somme des densités d'énergie d'anisotropie et de potentiel magnétique:

$$E_T = E_a + E_p$$

Dans le cas de la symétrie uniaxiale, on a:

$$E_a = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

Où  $\theta$  est l'angle entre  $M$  et la direction d'aimantation facile de l'échantillon, et  $K_0$  est une constante et indépendante de l'angle. L'énergie potentielle est donnée par  $-\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ ; Par conséquent:

$$E_p = -\mu_0 M H \cos(\Psi - \theta)$$

Où  $\psi$  est l'angle entre  $H$  et la direction facile d'aimantation (voir Fig. 18). Si  $K_2 \ll K_1$  :

$$E_T \approx K_0 + K_1 \sin^2 \theta - \mu_0 M H \cos(\Psi - \theta) \quad (44)$$

A l'équilibre, l'énergie totale est minimisée, ce qui nécessite que  $dE_T/d\theta = 0$  ; Par conséquent:

$$K_1 \sin(2\theta) = \mu_0 M H \sin(\Psi - \theta) \quad (45)$$

L'expression de gauche est le couple  $\tau = -dE_a/d\theta$  exercé sur l'aimantation  $M$  du fait de l'anisotropie intrinsèque du matériau, et l'expression de droite est le couple exercé sur  $M$  par le champ magnétique appliqué. Puisque,  $M \sin(\Psi - \theta) = M_{\perp}$ , l'aimantation transverse :

$$K_1 \sin(2\theta) = \mu_0 M_{\perp} H$$

Lorsque  $M_{\perp}$  est un maximum,  $\sin(2\theta) = 1$ . D'où :

$$K_1 = \mu_0 M_{\perp}^{max} H \quad (46)$$

La mesure de  $M_{\perp}$  en fonction de l'angle  $\psi$  permet donc de déterminer la constante d'anisotropie  $K_1$  et le couple  $\tau$ .

Une autre méthode d'extraction d'une valeur pour  $K_1$  et également d'une valeur pour  $K_2$  consiste à ajuster la courbe de couple à une série de Fourier. Toutes les données de la courbe de couple sont ensuite utilisées pour calculer l'anisotropie, pas seulement la valeur crête.

En gardant les termes dans l'énergie d'ordre  $\sin^4\theta$ , le couple est:

$$\tau(\theta) \approx (K_1 + K_2) \sin(2\theta) - 2K_2 \sin(4\theta) \quad (47)$$

$K_1$  et  $K_2$  peuvent tous deux être extraits par les moindres carrés en ajustant la courbe de couple à cette fonction. Si les grandeurs des composantes de Fourier pour  $2\theta$  et  $4\theta$  sont respectivement  $\tau_{2\theta}$  et  $\tau_{4\theta}$ , alors  $K_2 = -\tau_{4\theta}/2$ ,  $K_1 = \tau_{2\theta} - K_2$ . Si on ne garde que les termes d'ordre  $\sin 2\theta$  dans l'énergie, alors  $K_1 = \tau_{2\theta}$ .

#### 2.4.4 Magnétomètre à échantillon vibrant EZ7-VSM:

Le magnétomètre à échantillon vibrant (system Easy) EZ7-VSM peut atteindre des champs jusqu'à 21,5 kOe dans un espace d'échantillonnage de 4mm et des champs supérieurs à 17,5 kOe avec la chambre de température en place [24, 25].

Le faible bruit de champ inférieur à 5 mOe RMS en fait du VSM à électroaimant le plus approprié pour les mesures des échantillons à faible champ coercitif, le système est également fait pour des mesures appropriés pour les échantillons à champ coercitif élevée en raison de son champ maximal élevé.

Ce type de VSM peut mesurer des échantillons liquides, en poudre, solides, en vrac et en couches minces et est fourni avec des porte-échantillons pour tous ces types d'échantillons. Les excellentes performances à faible bruit dans le monde réel font de ce VSM un excellent choix pour les échantillons à faible moment magnétique.

Avantages de l'utilisation de l'EZ7 VSM [25]

- Bruit inférieur à 0,5  $\mu\text{emu}$  lorsqu'il est utilisé avec l'option de température EZ1-LNA.
- Bruit inférieur à 0,1  $\mu\text{emu}$  dans un espace échantillon utilisable.
- Bruit de champ  $< 5$  mOe.
- Champ magnétique le plus élevé de 1,75 T avec chambre de température et / ou bobines vectorielles à la place de tout système de taille similaire.

**Tableau 1:** Spécifications abrégées.

	À un espace d'échantillon de 4 mm	Avec espace suffisant pour le contrôle de la température
Champ maximum	21,5 KOe	21,5 KOe
Bruit de signal (pas de moyenne)	0,4 $\mu\text{emu}$	2,5 $\mu\text{emu}$
Bruit de signal (moyennes sur 100)	0,1 $\mu\text{emu}$	0,5 $\mu\text{emu}$

## 2.5. Conclusion

Nous avons étudié dans la première partie de ce chapitre la propagation d'onde électromagnétique dans une ligne coaxial APC7. Dans la deuxième partie, nous avons étudié les différentes méthodes de mesure utilisant la Spectroscopie en Domaine Temporelle SDT pour la caractérisation électromagnétique des matériaux et les coefficients de réflexion pour charges RLC. Nous avons donné les dispositifs de la réflectométrie temporelle RDT ainsi que les expressions pour déterminer la permittivité. Parmi les méthodes étudiées, nous utiliserons la méthode des multiples réflexions à charge adaptée. Dans la troisième partie, nous avons étudié la technique de mesure utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant EZ7-VSM pour la caractérisation de cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques.

## References

1. S. Takeda, H. Kijina-Aoki, H. Masumoto, and H. Suzuki, "Permeability measurement up to 30 GHz of a magnetically isotropic thin film using a short-circuited coaxial line", *J. Magn. Soc. Jpn.*, 43, 91-98, 2019.
2. H. Fellner-Feldegg, "The measurement of dielectrics in the time domain", Hewlett-Packard Laboratories, Palo Alto, California 1968.
3. N. Bouzit, "Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle : application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates ", thèse de doctorat, Sétif, 2002.
4. T. Zakri, "Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de matériaux poreux en vue de l'estimation de leur teneur en eau : modèles de mélange et résultats expérimentaux", Thèse De Doctorat, Grenoble ,1997.
5. Time Domain Reflectometry Theory, application note 1304-2, Agilent technologies, 5966-4855, USA 2002.
6. J. A. Strickland, 'Time-Domain Reflectometry measurements', TEKTRONIX,
7. D. J. Dascher, "Measuring parasitic capacitance and inductance using TDR", *Hewlett-Packard Journal*, August 1996.
8. T. S. Clarkson, Leslie Glasser, Richard W. Tuxworth And Graham Williams, "Advances in molecular relaxation and interaction processes", Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
9. A. M. Bottreau, Yves Dutuit, and Jacques Moreau, "On a multiple reflection time domain method in dielectric spectroscopy: Application to the study of some normal primary alcohols", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 66, No.8, 1977.
10. R. H. Cole, "Dielectric response by real time analysis of time domain spectroscopy data", *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 78, No. 14. 1974.
11. T.S. Crlaekson And G. WILLIAMS, "Practical aspects of time domaln reflectoiwetry", *Chemical Physics Letters*, 1975.
12. P. Alto, "A thin-sample method for the measurement of permeability, permittivity, and conductivity in the frequency and time domain", Hewlett-Packard, , California, 1972.
13. A.M.Nicolson, G.F.Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques", *IEEE Transsactions On Instrumentation And Measurement*, Vol.Im-19, No.4. 1970.
14. A M. Gama, M. C. Rezende, "Complex permeability and permittivity variation of radar absorbing materials based on MnZn ferrite in microwave frequencies", *Materials Research*; 16(5): 997-1001; 2013.
15. B. Dodrill, J. R. Lindemuth, "Vibrating sample magnetometry", Springer Nature Switzerland AG 2021.
16. J. Mallinson, " Magnetometer coils and reciprocity", *Journal of Applied Physics* 37, 2514, 1966.
17. US Patent # 2,946,848.
18. A. Zieba, S. Foner, " Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers", *Review of Scientific Instruments* 53, 1344, 1982.
19. C. A. Handwerker, R. L. Watters, " Standard reference material 772a magnetic moment standard – nickel sphere", National Institute of Standards & Technology, 2005.
20. D. P. Pappas, S. T. Halloran, R. R. Owings, and F. C. S. da Silva, " Development of a thin film magnetic moment reference material", National Institute of Standards & Technology, 2008.
21. J. Lindemuth, J. Krause, B. Dodrill, " Finite sample size effects on the calibration of vibrating sample magnetometer", *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 37, NO. 4, 2001.
22. J.P.C. Bernards, G.J.P. van Engelen and H.A.J. C r a m e r, " An improved detection coil system for a biaxial vibrating sample magnetometer", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 141-146 , 123 1993.
23. P. Stamenov, J. M. D. Coey, " Vector vibrating-sample magnetometer with permanent magnet flux source", *Journal of Applied Physics* 99, 08D912, 2006.
24. Microsense, USA, [www.microsense.net](http://www.microsense.net)
25. Lake Shore Cryotronics, USA, [www.lakeshore.com](http://www.lakeshore.com)

## *Chapitre 3*

### *Les lois de mélanges*

# Chapitre 3

## Les lois de mélanges

### 3.1 Introduction

De nombreuses études expérimentales sur le comportement magnétodiélectrique de mélanges binaires ou ternaire ont été réalisées dans des domaines allant des basses fréquences à l'infrarouge. En même temps, des lois de mélange classiques ou particulières ont été appliquées afin de rendre compte de la variation de la permittivité diélectrique effective et de la perméabilité magnétique effective en fonction du rapport volumique des constituants. Les études mettant en présence deux phases dispersées dans une matrice polymère, phase diélectrique et phase magnétodiélectrique présentant un fort contraste diélectrique entre eux, tels que les mélanges diélectrique-magnétique, se sont révélées être particulièrement difficiles et délicates.

Les lois de mélanges sont toutes basées sur l'hypothèse du milieu effectif qui suppose que les propriétés diélectriques d'un corps hétérogène peuvent être représentées par une propriété diélectrique effective  $\epsilon^*$  d'un matériau homogène.

Les lois de mélange diélectrique sont des formules algébriques avec lesquelles la permittivité effective du mélange peut être déterminé en fonction des permittivités des constituants, de leurs fractions volumiques, et éventuellement de certains autres paramètres caractérisant la microstructure du mélange. L'utilisation du concept de permittivité effective, ou macroscopique, implique que le mélange répond à l'excitation électromagnétique comme s'il était homogène.

La recherche actuelle sur les formules de mélange se concentre beaucoup sur les mélanges de matériaux complexes, par exemple des milieux bi-anisotropes et non linéaires.

### 3.2 Loi de Clausius-Mossotti

Puisque tout corps est hétérogène même si l'on ne considère qu'une seule espèce chimique car les molécules sont des entités matérielles discrètes, le champ électrique varie au niveau microscopique. En certains points le champ microscopique est supérieur au champ macroscopique auquel, nous avons accès par la mesure habituelle, en d'autres points, il est inférieur. Pour cette raison, le champ local qui agit effectivement sur une particule est différent du champ macroscopique. Selon les auteurs Mossotti ou Lorentz [2, 3] ont proposé un modèle permettant d'exprimer le champ local en fonction des divers grandeurs macroscopiques définissant le système. Considérons le cas de particules dispersées dans le vide.

Extrayons alors, par la pensée, un échantillon de forme sphérique, faisant place ainsi à une cavité vide, tout en maintenant les dipôles extérieurs à la cavité dans la position qu'ils occupaient avant l'extraction pour ne pas modifier les lignes de champ. Il apparaît ainsi des charges disposées sur la surface de la cavité, leurs répartitions en réalité discrète, peut être considérée comme continue si le diamètre de la sphère est assez grand. Ces charges créent un champ électrique au centre de la cavité [2].

Le champ total de Mossotti  $E_z$  est égal à la somme de toutes les contributions des champs élémentaires des charges avec P polarisation,  $\epsilon_0$  permittivité du vide, soit:

$$E_z = \frac{P}{3 \epsilon_0} \quad (1)$$

Si on considère que les inclusions intérieures à la cavité ne contribuent pas au champ local, soit parce que, on peut les négliger car elles sont toutes très distantes les unes des autres soit parce que leurs contributions s'annulent mutuellement (cas d'un environnement cubique [2, 3]), le champ local  $E_1$  est la somme du champ macroscopique E et du champ de Mossotti  $E_z$  :

$$E_1 = E + \frac{P}{3 \epsilon_0} \quad (2)$$

La polarisation est par définition le moment dipolaire par unité de volume. Or, le moment dipolaire d'une inclusion est égal au produit de la polarisabilité par le champ électrique local qui agit sur cette inclusion. Si N est le nombre des moments dipolaires par unité de volume,  $\alpha$  est la polarisation de la particule, nous avons donc:

$$P = N \alpha E_1 \quad (3)$$

La susceptibilité diélectrique est définie par :

$$\chi = \epsilon_m - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (4)$$

de (2), (3) et (4), nous tirons la relation de Clausius-Mossotti [2]:

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (5)$$

N peut être relié à la fraction volumique v par :

$$N = \frac{3 v}{4 \pi r_0^3} \quad (6)$$

$r_0$  : rayon de l'échantillon sphérique.

Cette loi permet de vérifier expérimentalement si le produit  $N.\alpha$  est bien proportionnel à  $v$  [4,5]. Si tel n'est pas le cas, il faut prendre en compte les interactions dipôle-dipôle qui affectent la polarisabilité et par conséquent, modifier cette loi [6, 7], sa validité a été confirmée pour de faibles fractions volumiques. Par contre, elle est remise en cause pour des fractions volumiques élevées, comme pour la majorité des lois de mélange.

### 3.3 Formalisme de Genzel et Martin

Le formalisme proposé par Genzel et Martin [8] permet d'aboutir à la loi de Maxwell Garnett. Ils égalisent la polarisation moyenne du mélange à la somme pondérée des polarisations moyennes des constituants:

$$\bar{P}_m = (1 - v)\bar{P}_1 + v\bar{P}_2 \quad (7)$$

or,

$\bar{P}_i = \varepsilon_0 (\varepsilon_i - 1) \bar{E}_i$  avec  $i = 1, 2, \dots, m$ . on reportant ces expressions dans (7), il vient:

$$(\varepsilon_m - 1) \bar{E}_m = (\varepsilon_1 - 1)(1 - v) \bar{E}_1 + (\varepsilon_2 - 1)v \bar{E}_2 \quad (8)$$

de la même manière, le champ moyen du mélange est égal à la somme pondérée des champs moyens dans les divers constituants:

$$\bar{E}_m = (1 - v) \bar{E}_1 + v \bar{E}_2 \quad (9)$$

On a ici les relations (8) et (9) qui constituent les relations de base.

D'autre part, on démontre dans [8, 9] que le champ  $E_i$ , à l'intérieur d'une sphère de constante diélectrique  $\varepsilon_i$  placée dans un milieu de constante diélectrique  $\varepsilon^*$  dans lequel est appliqué un champ  $E^*$ , a pour expression:

$$E_i = \frac{3 \varepsilon^*}{\varepsilon_i + 2 \varepsilon^*} E^* \quad (10)$$

Suivant les situations, nous allons être amenés à définir les termes de (10) pour aboutir aux différentes lois de mélange.

### 3.4 Formalisme de Reynold et Hoogh

L'avantage de ce formalisme est de mettre en évidence les concepts communs qui conduisent à plusieurs lois de mélange connues.

Il ne s'agit pas de démontrer ces lois; pour cela, il faut se placer dans les divers contextes dans lesquels elles ont été établies en se référant aux articles originaux de Reynold et Hough [10] qui égalisent le déplacement électrique moyen du mélange à la somme pondérée des déplacements électriques moyens des constituants:

$$\bar{D}_m = (1 - v)\bar{D}_1 + v\bar{D}_2 \quad (11)$$

et de la même manière pour le champ électrique:

$$\bar{E}_m = (1 - v)\bar{E}_1 + v\bar{E}_2 \quad (12)$$

Or par définition:  $\bar{D}_i = \varepsilon_i \bar{E}_i$  avec  $i=1,2,\dots,m$

Il vient alors avec (11) et (12):

$$\varepsilon_m \bar{E}_m = \varepsilon_1 (1 - v)\bar{E}_1 + \varepsilon_2 v\bar{E}_2 \quad (13)$$

$$\bar{E}_m = (1 - v)\bar{E}_1 + v\bar{E}_2 \quad (14)$$

Signalons que le formalisme de Reynold et Hough est tout à fait similaire à celui de Genzel et Martin. En effet (14) et (9) sont identiques et (13) s'obtient en faisant la somme entre (8) et (9).

### 3.5 Loi de Bruggeman

Supposons que le matériau soit constitué d'un mélange des sphères des constantes diélectriques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ . Appliquant alors l'hypothèse du milieu "self-consistant" (la permittivité relative du milieu  $\varepsilon^* = \varepsilon_m$ ) aussi bien à la matrice hôte qu'aux inclusions. Avec (10) nous avons:

$$\bar{E}_1 = \frac{3 \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_m} \bar{E}_m \quad (15)$$

$$\bar{E}_2 = \frac{3 \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_m} \bar{E}_m \quad (16)$$

En reportant (15) et (16) dans (13) et (14) il vient :

$$(1 - v) \frac{3 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_m} + v \frac{3 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_m} = 1 \quad (17)$$

$$(1 - v) \frac{3 \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_m} + v \frac{3 \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2 \varepsilon_m} = 1 \quad (18)$$

En retranchant (17) à (18), nous obtenons l'équation de Bruggeman [11]:

$$(1 - v) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + v \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} = 0 \quad (19)$$

Cette expression peut encore s'écrire:

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) = v [(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) - (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)]$$

soit

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m) = 3 v \varepsilon_m (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

Les deux dernières équations donnent la loi de Bottcher [12]. Ainsi, à travers des raisonnements apparemment différents, ces deux auteurs trouvent des expressions analogues pour définir la constante diélectrique effective.

Lee et Kim ont rapporté que la théorie du milieu effectif de Bruggeman peut être appliquée de manière appropriée pour calculer la perméabilité et la permittivité effective des composites de caoutchouc de silicone -MnZn-ferrite [13-15].

### 3.6 Lois prenant en compte la microstructure

Les différentes lois de mélange, basées sur le calcul du champ local par la méthode de Lorentz, considèrent indifféremment un arrangement spatial des particules soit aléatoires soit périodiques. L'effet de moyenne, lors du passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, masque les différences qui sont importantes liées à la façon dont sont réparties les particules à l'intérieur du mélange.

Cependant, dans les milieux périodiques, les auteurs comme Mac Phedran et Mac Kenzie [16] ont montré que pour une concentration donnée, le choix du type de réseau (cubique simple, cubique centré, cubique face centrée) conditionnait fortement la valeur de la permittivité du mélange. Dans les milieux désordonnés, il peut de plus apparaître des amas de particules à côté des particules isolées. C'est pourquoi, nous présentons quelques lois récentes qui permettent de prendre en compte des paramètres de microstructures.

#### 3.6.1 Modèle de Lichtenecker-Rother

Cette loi est basée sur des considérations statiques des mélanges diélectriques. Les études expérimentales utilisent la formule de Lichtenecker [17] même dans le cas des milieux anisotropes.

Cette loi est particulièrement mieux adaptée pour la description du comportement diélectrique des mélanges probabilistiques pour toutes les fractions volumiques. Dans la loi logarithmique, la géométrie des inclusions ne joue pas un rôle important dans la détermination du comportement diélectrique macroscopique du mélange.

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

$$\epsilon_{\text{eff}} = G (\epsilon_1, \epsilon_2, \dots \dots \epsilon_N, \quad V_1, V_2, \dots \dots V_N ) \tag{20}$$

Le but de Lichtenecker est de déterminer la forme de G, il a trouvé deux formes possibles pour cette fonction.

Pour deux constituants, l'expression s'écrit selon la forme:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{eff}} &= (V_1 \epsilon_1^\alpha + V_2 \epsilon_2^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \\ \epsilon_{\text{eff}} &= \epsilon_1^{V_1} \epsilon_2^{V_2} \end{aligned} \tag{21}$$

La généralisation à un mélange de N phases conduit:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{eff}}^\alpha &= \sum_{i=1}^N V_i \epsilon_i^\alpha \quad \text{avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \\ \epsilon_{\text{eff}} &= \prod_{i=1}^N \epsilon_i^{V_i} \quad \text{avec } (\alpha = 0), \text{ désordonnés} \end{aligned} \tag{22}$$

$\alpha=-1$  modèle série,  $\alpha=1$  modèle parallèle,  $\alpha=0$  c'est la loi logarithmique de Lichtenecker, cette loi est valable pour les milieux diélectriques et magnétiques.

### 3.6.2 Modèle de Yonezawa

La première loi développée par Rother et Lichtenecker [18], incluant le paramètre de forme "n'" [19], est réécrite sous la forme exponentielle suivante:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right)^{yn'} \cdot \epsilon_1^x \cdot \epsilon_2^y \tag{23}$$

x: fraction volumique de la matrice, y: fraction volumique des inclusions.

Yonezawa et Cohen ont présenté une expression pour un système multiphasés [20] et ont introduit un facteur de forme unique n' pour la constante diélectrique, à savoir:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{1+n'S}{1-S} \tag{24}$$

Avec  $S$  la contribution diélectrique de tous les composants du mélange sous forme:

$$S = \sum \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + n'} \quad (25)$$

Yonezawa et Cohen ont présenté une expression de la constante diélectrique  $\varepsilon$  d'un système composite dilué [21].

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + n'} = \sum v_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + n'} \quad (26)$$

Où " $i$ " est le nombre de phases du composite et  $n'$  dépend de la géométrie des particules.

### 3.6.3 Modèle de Kim

En 1992, Stölzle et al. ont exprimé  $k$  de l'équation de Lichtenecker-Rother comme l'équation du premier ordre de la concentration de la charge ( $p$ ), de sorte que le changement d'état de distribution de la charge provoqué par l'augmentation de la concentration de la charge puisse être considéré [22-24]. Les constantes constituées de la fonction de  $k(p) = Ap + B$  sont des constantes matérielles déterminées par les types de milieu.

Dans cette étude, l'effet microscopique du matériau a été induit en appliquant un facteur de correction ( $z$ ) dans l'équation de Lichtenecker-Rother. Ainsi, une nouvelle équation a été exprimée sous la forme suivante

$$(\varepsilon_{eff})^k = z p (\varepsilon_1)^k + (1 - z p)(\varepsilon_m)^k \quad (27)$$

$z = a * f + b$ . fonction linéaire,  $a$  et  $b$  dépendent des résultats expérimentaux.

Où  $\varepsilon_{eff}$ ,  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_1$  sont des permittivités complexes du matériau composite, de la matrice polymère et de charge, respectivement  $A$ ,  $B$  et  $z$  peuvent être obtenus numériquement en utilisant les valeurs expérimentales de la permittivité du composite, ces trois valeurs sont définies comme des fonctions de fréquence, généralement linéaire [25, 26].

### 3.7 Principes de mélange avancés

Le traitement de base d'un mélange en tant qu'un milieu effective dans les premières sections ci-dessus était le modèle le plus idéalisé que l'on puisse imaginer: un mélange binaire avec des composants diélectriques isotropes et la géométrie d'inclusion était sphérique. Il y a des «matériaux» dans le monde réel qui suivent assez bien ce modèle [27].

Mais la plupart des milieux n'obéissent pas aux hypothèses du mélange de base Maxwell Garnett [27]. Par conséquent, sa généralisation à des hétérogénéités plus compliquées est nécessaire. C'est le but de la présente section.

### 3.7.1 Mélanges multiphases

Pour écrire la loi des mélanges où il y a plusieurs composants, il faut choisir l'un des composants comme hôte, puis traiter l'effet de polarisation de toutes les phases invitées séparément, chaque terme de la phase de la permittivité contribue à la somme des permittivités.[27].

Le résultat final est :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_e} = \sum_{n=1}^N v_n \frac{\varepsilon_{i,n} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{i,n} + 2\varepsilon_e} \quad (28)$$

Où  $\varepsilon_e$  la permittivité de composant hôte,  $v_n$  est la fraction volumique des inclusions de la nième phase dans le mélange, et  $\varepsilon_{i,n}$  est sa permittivité et bien sûr, cela peut être résolu pour la permittivité effective:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_e + 3\varepsilon_e \frac{\sum_{n=1}^N v_n \frac{\varepsilon_{i,n} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{i,n} + 2\varepsilon_e}}{1 - \sum_{n=1}^N v_n \frac{\varepsilon_{i,n} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{i,n} + 2\varepsilon_e}} \quad (29)$$

Ici encore, toutes les inclusions de toutes les phases ont été supposées sphériques.

### 3.7.2 Effets de forme des inclusions

L'hypothèse d'une forme sphérique pour les inclusions doit être relâchée car de nombreux milieux naturels possèdent des inclusions d'autres formes. La polarisabilité des petites particules peut bien sûr être calculée pour n'importe quelle forme mais en général cela nécessite un effort numérique [27].

Les seules formes pour lesquelles des solutions analytiques simples peuvent être trouvées sont les ellipsoïdes. Heureusement, les ellipsoïdes permettent de nombreux cas particuliers pratiques, comme les disques et les aiguilles, par exemple les paramètres importants de la géométrie d'un ellipsoïde sont ses facteurs de dépolarisation. Si les demi-axes d'un ellipsoïde dans les trois directions orthogonales sont  $a_x$ ,  $a_y$  et  $a_z$ , les facteurs de dépolarisation  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  (les facteurs dans la direction  $a_x$ ,  $a_y$  et  $a_z$  respectivement) [27].

Les trois facteurs de dépolarisation pour tout ellipsoïde satisfont l'équation (30):

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (30)$$

Une sphère a trois facteurs de dépolarisation égaux de  $1/3$ . Les deux autres cas particuliers sont un disque (facteurs de dépolarisation  $1,0,0$ ) et une aiguille  $(0, 1/2, 1/2)$ . Pour les ellipsoïdes de révolution, ellipsoïdes prolif et oblate ( $a_x > a_y = a_z$ ) calculés par [28].

Pour un ellipsoïde général avec trois axes différents, les facteurs de dépolarisation doivent être calculés. Osborn et Stoner ont tabulé les facteurs de dépolarisation d'un ellipsoïde général [29, 30].

Pour le mélange aligné où les ellipsoïdes être alignés. Alors la permittivité effective du mélange est anisotrope, c'est-à-dire qu'elle a différentes composantes de permittivité dans les différentes directions principales.

Si au contraire du mélange aléatoire tous les ellipsoïdes sont orientés aléatoirement, le mélange est isotrope et la permittivité effective  $\epsilon_{\text{eff}}$  est un scalaire, la permittivité effective des mélanges est faiblement dépendante de la forme des inclusions si le contraste diélectrique est faible, Mais lorsque le contraste augmente, la permittivité macroscopique dépend fortement de la forme d'inclusion: les sphères donnent la plus faible permittivité, les aiguilles une plus grande permittivité et les disques fourniront le plus grand effet. Enfin, si les inclusions ne sont ni alignées ni orientées aléatoirement mais suivent plutôt une distribution d'orientation, les densités de moment dipolaires sont pondérées par la fonction de distribution et intégrées dans toutes les directions spatiales pertinentes.

### 3.7.3 Matériaux avec perte diélectrique

Dans l'analyse ci-dessus, il a été implicitement supposé que toutes les permittivités sont des nombres réels. La perte diélectrique n'a pas été corrigée. Les lois de mélange qui résultent de l'analyse réelle peuvent cependant être utilisées dans le domaine complexe avec certaines restrictions. Quelles sont ces limitations?.

La réponse à ce problème de perte dielectrique dépend de la structure du mélange, de la taille et de la forme des inclusions et du mécanisme de perte lui-même. Si le mécanisme de perte est le même dans le matériau en vrac que dans le cas où ce matériau est sous forme de petites particules, et le calcul du champ interne inhérent à la dérivation de la formule de mélange est valable également pour le cas avec perte, alors aussi l'imaginaire une partie de la formule de mélange donne correctement les pertes de mélange.

Ceci est également intuitivement clair: les particules conductrices sans contact dans une matrice non conductrice ne rendent pas le mélange conducteur.

Le facteur de perte diélectrique représente la partie imaginaire de la permittivité, qui varie en fonction de  $\omega^{-1}$  pour le matériau d'inclusion conducteur, est converti en absence de perte dans la région des basses fréquences et pertes de conduction normales aux hautes fréquences (exemple Maxwell – Wagner [31]).

Des problèmes d'application des formules de mélange surviennent lorsque le champ interne des inclusions, en raison de pertes, n'est pas calculable à partir des rapports de permittivité comme cela a été fait dans les sections précédentes. C'est le cas des mélanges où les inclusions sont importantes par rapport à la profondeur de pénétration du champ dans les inclusions.

À l'intérieur des inclusions avec perte, le champ se désintègre de façon exponentielle et la décroissance rapide n'est pas compatible avec le calcul algébrique du champ intérieur.

Par conséquent, la formule de mélange prédit un champ interne trop important, et donne des pertes trop importantes pour le mélange, par exemple, dans le cas de sphères métalliques avec un rayon considérablement plus grand que la profondeur de peau  $\sqrt{2/w\mu\sigma}$ , où  $\mu$  est la perméabilité magnétique du matériau. Bien que l'analyse précédente se soit concentrée sur le problème du mélange diélectrique, les solutions peuvent être étendues au problème de mélange magnétique. La formule mathématique équivalente de ces problèmes garantit que le résultat de la permittivité effective peut être directement utilisé pour le calcul de la perméabilité magnétique effective. Concernant les mélanges constitués de matériaux plus complexes, comme les milieux chiraux et bi-anisotropes, l'analyse est grandement rationalisée par l'utilisation de l'algèbre à six vecteurs [32], qui combine les quantités de vecteurs électriques et magnétiques dans un super vecteur de six composants.

### **3.8 Calcul de la permittivité et la perméabilité effective des composites sur la base du modèle de procédé de dilution MPD [33]**

Afin de résoudre le problème technique du calcul de la permittivité et de la perméabilité effectives des composites, le travail de [33] a introduit un modèle de processus de dilution (MPD) qui définit le composite de la fraction volumique de particules la plus élevée comme nouveau milieu de matrice et l'ancien milieu de matrice comme inclusion. Avec MPD, la permittivité et la perméabilité complexes des composites pourraient être calculées par la formule de Maxwell Garnett (MG), la formule de Bruggeman (BG) et la théorie généralisée du milieu effective (GEMT) avec un paramètre d'ajustement dont il est un polynôme du second degré de nouveau milieu de particules [34].

Lorsque les particules et le milieu de la matrice sont très bien mélangés, bien que les particules soient toujours anisotropes en ingénierie, les composites pourraient être considérés comme isotropes et homogènes à l'échelle macroscopique. Le composite avec la fraction volumique la plus élevée est considéré comme nouvelle matrice et l'ancienne matrice comme inclusion, la permittivité et la perméabilité effective des autres composites avec une concentration de particules plus faible pourraient être obtenues en ajoutant un milieu de matrice dans le composite avec la fraction volumique de particules la plus élevée.

Le modèle de calcul s'appelle ici MPD. La figure 1 montre le schéma du MPD.

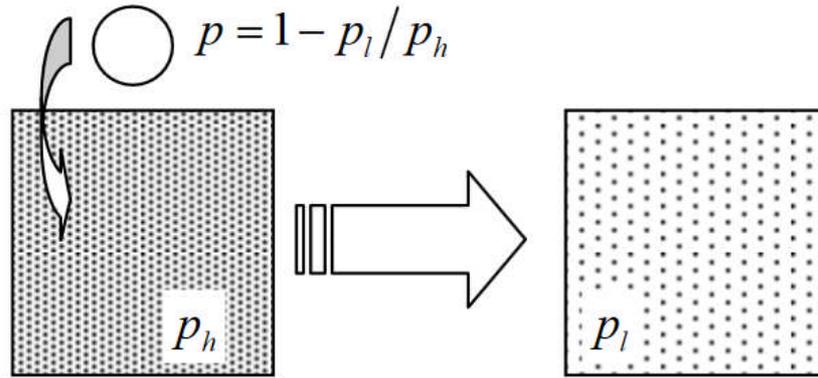


Fig. 1. Schéma MPD

Sur la figure 1,  $p_h$  et  $p_l$  sont les fractions volumiques de particules du composite avec une concentration de particules élevée et faible,  $p$  est la fraction volumique ajoutée du milieu de matrice pour obtenir le composite à faible concentration de particules, c'est-à-dire  $p = 1 - p_l/p_h$ . Étant donné que le milieu de la matrice et le composite à forte concentration de particules sont isotropes, la permittivité et la perméabilité efficaces d'un composite avec une concentration de particules plus faible pourraient être calculées par la formule MG et la formule BG. Les formules sont de formes suivantes.

$$\frac{\varnothing_l - \varnothing_h}{\varnothing_l + 2\varnothing_h} = p \frac{\varnothing_m - \varnothing_h}{\varnothing_m + 2\varnothing_h} \tag{31}$$

$$p \frac{\varnothing_l - \varnothing_h}{\varnothing_l + 2\varnothing_h} + (1 - p) \frac{\varnothing_m - \varnothing_h}{\varnothing_m + 2\varnothing_h} = 0 \tag{32}$$

Où,  $\varnothing_h$  et  $\varnothing_l$  sont la permittivité ou la perméabilité effective du composite avec des concentrations de particules élevée et faible. Dans les applications d'ingénierie, à la fois  $\varnothing_h$  et  $\varnothing_m$  peuvent être obtenus par mesure expérimentale. Lorsqu'il y a une grande différence entre  $p_h$  et  $p_l$ ,  $p$  serait une grande valeur, alors les équations (31) et (32) peuvent être hors des plages d'application de la formule MG et de la formule BG. Afin d'obtenir des résultats plus précis, la formule GEMT est utilisée avec MPD, l'expression peut être écrite comme suit,

$$\frac{\varnothing_l - \varnothing_h}{\varnothing_l + 2\varnothing_h + V(\varnothing_l - \varnothing_h)} = p \frac{\varnothing_m - \varnothing_h}{\varnothing_m + 2\varnothing_h + V(\varnothing_l - \varnothing_h)} \tag{33}$$

Où,  $V$  est défini comme un paramètre d'ajustement.

Ce travail vise à étudier une méthodologie efficace pour prédire avec précision la permittivité et la perméabilité effectives d'un composite en ingénierie. Par conséquent, le paramètre  $V$  a une grande liberté pour laisser la formule GEMT beaucoup plus flexible. Après quelques études, il s'est avéré qu'un polynôme de second ordre est assez bon pour décrire la variation de  $V$  dans la fraction volumique [33,34]. Par conséquent,  $V$  s'écrit comme étant de forme  $V = a p^2 + b p + c$ , dans laquelle  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres sans dimension et obtenus en ajustant des données expérimentales de composites avec différentes concentrations de particules.

La méthode proposée ici évite certains problèmes mathématiques complexes tels que le calcul de la permittivité et de la perméabilité intrinsèques des particules, les distributions géométriques et morphologiques des particules dans les composites, etc. Il pourrait être appliqué à des composites homogènes macroscopiques comprenant des particules isotropes, des particules anisotropes et des particules multiples avec la même proportion. En général, la propriété mécanique des composites sera affaiblie à mesure que la concentration de particules augmente. La concentration de particules ne doit donc pas être trop élevée en ingénierie. Sous la contrainte de la propriété mécanique, la méthode proposée dans ce travail pourrait répondre pleinement à l'exigence de calcul de la permittivité et de la perméabilité des composites dans la conception de matériaux électromagnétiques.

### 3.9 La classification des modèles diélectriques pour les composites céramiques/polymères

Dans la littérature, différents modèles théoriques sont généralement appliqués à différents systèmes composites céramique/polymère, les modèles introduisant différents fondements physiques pour décrire les interactions entre la céramique et le polymère, ils prennent en compte la concentration et la taille de la charge (micro et nano-échelle).

Les modèles théoriques analysés par [36] sont classés en trois groupes.

Le groupe 1 calcule la constante diélectrique d'un composite en supposant des sphères diélectriques dispersées dans une matrice continue, Ils comprennent Rayleigh [20], Maxwell-Garnett [37], Lichtenecker [38], Sillars [39] et Furukawa [39]. Ces modèles étaient historiquement les premiers et considèrent généralement des systèmes composites où des inclusions sphériques sont intégrées dans une matrice polymère. Ni les interactions entre particules ou particule et matrice ni la taille des inclusions ne sont prises en compte.

Le groupe 2 envisage les interactions entre la charge avec les particules voisines et avec le champ électrique appliqué. Ces modèles incluent Bruggeman [20], Maxwell-Garnett [37], Böttcher [40], Kerner [20], Looyenga [24], Paletto [20], Tinga [41], Bergman [42], Jayasundere [43] et Poon [44].

Les équations de ce groupe ont également été développées pour prédire la constante diélectrique d'un composite dans lequel des inclusions sphériques sont intégrées dans une matrice polymère. Ces modèles considèrent la polarisation des matériaux par un champ électrique appliqué, ainsi que les variations de champ local, les interactions avec ce champ et les interactions entre les particules de charge. Avec de faibles concentrations, les interactions entre les inclusions peuvent être négligées, qui deviennent cependant pertinentes avec l'augmentation de la teneur en charge. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau composite, les particules diélectriques se polarisent.

Dans une bonne approximation, chaque particule se comporte comme un dipôle électrique, créant son propre champ et modifiant le champ électrique dans son environnement. À mesure que le nombre de particules dans le composite augmente, les interactions entre chaque particule et ses voisines deviennent importantes et ne peuvent être ignorées [43].

Les modèles du groupe 3 introduisent un facteur de dépolarisation, qui tient compte de la forme et de l'orientation des inclusions. Les fonctions respectives sont Wiener [19], van Beek [45], Tinga [41], Bergman [42], Yamada [46], Yonezawa [20] et Rother [19].

Les modèles théoriques du groupe 3 considèrent les mêmes effets que ceux du groupe 2, mais vont plus loin en incluant des informations sur la forme et l'orientation relative des inclusions, considérées comme des ellipsoïdes dans la plupart des cas. Cette information apparaît dans les équations sous la forme d'un facteur de dépolarisation,  $n$ , ou sous la forme un paramètre de forme,  $n'$ . Le facteur de dépolarisation dépend de la longueur relative des axes principaux de l'ellipsoïde et de l'orientation du champ appliqué par rapport à la particule et il ne peut prendre que des valeurs positives [47, 48].

### 3.10 Contribution des dipôles magnétiques à la fonction diélectrique effective.

Pour tenir compte de la contribution des dipôles magnétiques dans l'expression de la fonction diélectrique effective d'un composite diélectrique métal préalablement négligée par les théories du milieu effectif de Maxwell Garnett et de Bruggeman, D Stroud et F Pan [49] ont formulée en 1978 un modèle self consistant qui non seulement prends en compte la contribution des dipôles magnétiques induits dans les particules métalliques mais élargissent aussi les théories du milieu effectif à des particules non nécessairement sphériques [50].

La fonction diélectrique est donc déterminée de manière self consistante à partir de la relation liant la propagation du vecteur déplacement électrique à la propagation du champ électrique dans le milieu composite :

$$\int D(x, w) e^{iK^*.z} dx = \varepsilon^* \int E(x, w) e^{iK^*.z} dx \quad (34)$$

$k^*$  est le vecteur d'onde exprimant la propagation de l'onde dans le milieu composite macroscopiquement isotrope, il est relié à  $(\omega)$  par la relation :

$$k^* = \frac{\sqrt{\epsilon^*} \omega}{c}$$

Le champ dans le composite varie aléatoirement, et pour évaluer  $\epsilon^*$  de l'équation (34) le calcul du champ se fait donc dans chaque grain. Soit le  $i^{\text{eme}}$  grain supposé homogène de volume  $V_i$  centré à l'origine, le champ incident sur le grain est:

$$\vec{E}_{\text{inc}} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad \text{et} \quad \vec{B}_{\text{inc}} = \sqrt{\epsilon^*} \vec{E}_{\text{inc}} \times \vec{Z}$$

Le champ électrique au point  $x$  dans le composite sera constitué de l'onde incidente plus la somme des ondelettes diffusées par les différents grains dans le composite.

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_{\text{inc}}(x, t) + \sum_i \vec{E}_{\text{diff}}^i(x, t)$$

Ou  $\vec{E}_{\text{diff}}^i$  est le champ diffusé par le  $i^{\text{eme}}$  grain, il est donné par la relation:

$$\vec{E}_{\text{diff}}^i(\theta, \varphi) = \frac{e^{ikr}}{kr} S_i(\theta, \varphi) \quad (35)$$

$S_i(\theta, \varphi)$  est l'amplitude de diffusion dans la direction  $(\theta, \varphi)$ . L'amplitude de diffusion vers l'avant pour la  $i^{\text{eme}}$  particule qui est supposée avoir un rayon  $R_i$  et une fonction diélectrique  $\epsilon_i(\omega)$  est donnée par la relation :

$$S_i(0) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(a_l^i + b_l^i) \quad (36)$$

Ou:  $l$  est la contribution partial de toutes les ondes,  $a_l^i$  et  $b_l^i$  sont les coefficients multipolaires électriques et magnétiques caractérisant le champ diffusé, ces coefficients sont donnés par les expressions standards :

$$a_l^i = \frac{\psi_l'(y_i) \psi_l(x_i) - \mu_i \psi_l(x_i) \psi_l'(y_i)}{\psi_l'(y_i) \xi_l(x_i) - \mu_i \psi_l(y_i) \xi_l'(x_i)}$$

$$b_l^i = \frac{\mu_i \psi_l'(y_i) \psi_l(x_i) - \psi_l(y_i) \psi_l'(x_i)}{\mu_i \psi_l'(y_i) \xi_l(x_i) - \psi_l(y_i) \xi_l'(x_i)}$$

avec:

$$x_i = \frac{wR_i(\varepsilon^*(w))^{1/2}}{c}$$

$$y_i = \frac{wR_i(\varepsilon_i(w))^{1/2}}{c}$$

$$\mu_i = \frac{(\varepsilon_i(w))^{1/2}}{(\varepsilon^*(w))^{1/2}}$$

$\psi_l(x) = x J_l(x)$ ;  $J_l(x)$  sont les fonctions sphériques de Bessel.

$\xi_l(x) = x h_l^1$ ;  $h_l^1(x)$  sont les fonctions de Henkel.

Les primes dans les formules de  $a_l^i$  et  $b_l^i$  expriment une différentiation par rapport à l'argument. En négligeant tous les termes à l'exception des coefficients des dipôles électriques et magnétiques et en gardant que les 1<sup>er</sup> termes ayant un développement en puissance de  $x_i$ , on obtient [49, 51]:

$$a_l^i = \frac{2lx_i^3 (\varepsilon - \varepsilon^*)}{3 (\varepsilon + 2\varepsilon^*)}$$

$$b_l^i = \frac{2lx_i^5 (\varepsilon - \varepsilon^*)}{45 \varepsilon^*}$$

Le concept de milieu effectif caractérisé par une constante diélectrique effective  $\varepsilon^*$  stipule que l'amplitude de diffusion avant S(0) doit s'annuler, ceci conduit à écrire :

$$\sum_{i=0}^{\infty} S_i(0) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) (a_l^i + b_l^i) = 0 \quad (37)$$

En substituant  $a_l^i$  et  $b_l^i$  dans l'équation (37) on obtient :

$$\sum_i n_i \left[ \frac{2x_i^3 (\varepsilon_i - \varepsilon^*)}{3 (\varepsilon_i + 2\varepsilon^*)} + \frac{x_i^5 (\varepsilon_i - \varepsilon^*)}{45 \varepsilon^*} \right]$$

Où  $n_i$  est le nombre de particules de type  $i$  par unité de volume.

$$n_i x_i^3 \propto V_i, n_i x_i^5 \propto V_i R_i^2$$

$$\sum_i V_i \left[ \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon^*)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon^*)} + \frac{1}{30} \frac{(wR_i)^2 (\varepsilon_i - \varepsilon^*)}{c^2 \varepsilon^*} \right] = 0 \quad (38)$$

$\frac{1}{30} \frac{(wR_i)^2 (\varepsilon_i - \varepsilon^*)}{c^2 \varepsilon^*}$  : Terme dû aux dipôles magnétiques.

$V_i$  étant la fraction volumique occupée par les particules de type  $i$ , en négligeant les termes de dipôles magnétiques ce qui revient à prendre  $\frac{w R_i}{c} = 0$  on retrouve l'équation du milieu effectif de Bruggeman :

$$\sum_i V_i \frac{(\epsilon_i - \epsilon^*)}{(\epsilon_i + 2\epsilon^*)} = 0$$

Si on se ramène à un composite biphasique dont les fonctions diélectriques des composants sont  $\epsilon_a$  et  $\epsilon_b$  ; de fractions volumiques  $V_a = V$  et  $V_b = 1-V$  , et si l'on suppose que les particules sont approximativement sphériques de même rayon  $R$  l'équation (39) prends la forme simple :

$$V \frac{(\epsilon_a - \epsilon^*)}{(\epsilon_a + 2\epsilon^*)} + (1 - V) \frac{(\epsilon_b - \epsilon^*)}{(\epsilon_b + 2\epsilon^*)} + \gamma \left[ V \frac{(\epsilon_a - \epsilon^*)}{\epsilon^*} + (1 - V) \frac{(\epsilon_b - \epsilon^*)}{\epsilon^*} \right] = 0 \quad (39)$$

Ou  $\gamma = \frac{1}{30} \frac{(w R)^2}{c^2}$ ; l'équation (39) permet le calcul de la fonction diélectrique effective du composite en tenant compte de la contribution des dipôles magnétiques.

### 3.11 Dépendance et dispersion de la permittivité en fréquence

Dans les matériaux, il existe de nombreux mécanismes de polarisation physique (dipolaire, intrefaciale, atomique, électronique). Une description plus correcte de la relation constitutive - qu'un simple diélectrique «constant» entre le déplacement et le champ électrique présente la dépendance comme un opérateur de convolution:

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + \int_{-\infty}^t X(t - t') E(t') dt' \quad (40)$$

où le premier terme est la réponse à allure libre qui contient la permittivité du vide  $\epsilon_0$ , et la réponse matérielle est décrite par le noyau de susceptibilité  $\chi(t)$ , qui, en raison des exigences de causalité, disparaît pour les arguments négatifs.

Dans les applications d'ingénierie, il est plus pratique de travailler dans le domaine fréquentiel, ce qui signifie que la dépendance temporelle explicite au transformation de Fourier et que la permittivité est fonction de la fréquence  $\omega$ .

La variation de la permittivité par rapport à la fréquence est appelée dispersion.

Différents mécanismes physiques de la réponse diélectrique des matériaux peuvent être décrits par certains modèles de dispersion. Certaines applications importantes pour les applications de télédétection sont:

- le modèle Debye [53], adapté aux fluides et autres matériaux contenant des moments dipolaires électriques permanents. Un paramètre caractéristique des matériaux Debye est le temps de relaxation des moments. Ce temps détermine la fréquence de relaxation, et les ondes radio de cette fréquence seront atténuées dans le milieu.

- pour les matériaux solides, le modèle de Lorentz [53] décrit les fréquences de résonance et d'amortissement pour les fréquences caractéristiques des molécules du milieu. Autour de la résonance, une dispersion très forte a lieu.

- pour les métaux, le modèle de Drude [53] peut être utilisé pour modéliser leur comportement de type électronique libre.

Le processus de mélange peut affecter fortement les caractéristiques dispersives des matériaux. Par exemple, si des sphères métalliques sont mélangées dans un environnement non dispersif, le mélange devient un milieu de Lorentz avec un comportement résonnant.

L'évolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité avec la fréquence est caractéristique de l'existence d'une dispersion diélectrique à plus haute fréquence, il apparaît clairement une augmentation brutale de la permittivité imaginaire  $\epsilon_r''$ . Cette augmentation de la permittivité imaginaire caractérise la transition du matériau de la phase ferroélectrique à la phase para électrique [52].

Quand la fréquence augmente, l'admittance de l'échantillon n'est plus adaptée, on pourrait voir apparaître des relaxations diélectriques interfaciales et électroniques.

Selon le modèle de Lorentz, les électrons sont considérés comme des particules amorties liées harmoniquement soumises au champ externe [53]. La permittivité fournie par le modèle de Lorentz peut s'écrire comme suit:

$$\epsilon(f) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j \left( \frac{\Delta f}{f_0^2} \right) f - \left( \frac{f}{f_0} \right)^2} - j \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad (41)$$

Dans cette formule,  $\epsilon_s$  et  $\epsilon_{\infty}$  sont la constante diélectrique statique et la permittivité de la région optique, respectivement. Le paramètre  $f_0$  est la fréquence de résonance,  $\Delta f$  est la largeur de la raie de résonance lorentzienne au niveau de -3 dB, le terme  $\Delta f / f_0^2$  est le paramètre de fréquence de relaxation.

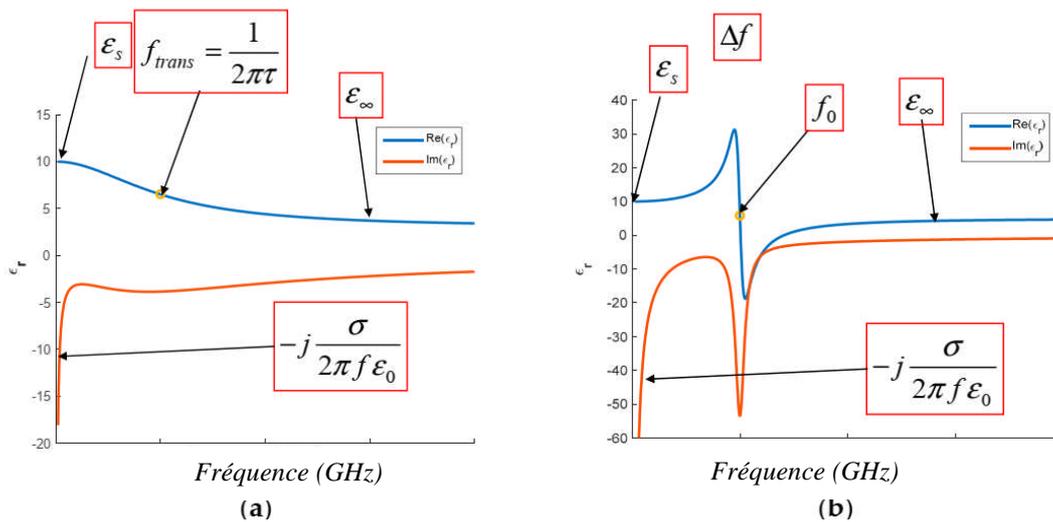
Le modèle de Debye décrit les propriétés des matériaux diélectriques polaires [53]. Cela peut être interprété comme un cas particulier du modèle de Lorentz lorsque le vecteur de déplacement est remplacé par l'angle de rotation  $\theta$  du dipôle (c'est-à-dire l'angle entre les dipôles et le champ d'excitation  $E$ ).

La vitesse à laquelle la polarisation peut se produire est limitée: à mesure que la fréquence du champ EM externe augmente, les moments dipolaires ne sont pas capables de s'orienter assez rapidement pour maintenir l'alignement avec l'excitation et la polarisabilité totale diminue. Cette chute, associée à la réduction de la permittivité et à l'occurrence d'absorption d'énergie, est appelée relaxations ou dispersions diélectriques. Le mécanisme de relaxation dans les matériaux diélectriques dipolaires est décrit par le modèle de Debye [53]:

$$\epsilon(f) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j2\pi f\tau} - j \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \tag{42}$$

Les parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence de la permittivité électrique dans le cas des modèles de Debye (a) et de Lorentz (b) sont reportées dans les figures 2a et 2b, respectivement [53].

Il convient de souligner que, dans le processus itératif, cinq paramètres doivent être estimés pour le modèle de Lorentz ( $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_{\infty}$ ,  $f_0$ ,  $\Delta f$ ,  $\sigma$ ). Ces paramètres sont mis en évidence par la figure 2b. De même, l'estimation des quatre paramètres est nécessaire pour le modèle de Debye ( $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_{\infty}$ ,  $f_{trans}$ ,  $\sigma$ ), comme indiqué à la figure 2a.



**Fig. 2.** Parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence de la permittivité électrique dans les modèles de Debye (a) et de Lorentz (b) [53].

Les matériaux réels peuvent présenter plusieurs résonances, qui peuvent être caractérisées comme une combinaison de plusieurs termes de Lorentz et de Debye, comme suit [53]:

$$\varepsilon(f) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{n=1}^N \frac{\varepsilon_{s,n} - \varepsilon_{\infty}}{1 + j \left( \frac{\Delta f_n}{f_{0,n}^2} \right) f - \left( \frac{f}{f_{0,n}^2} \right)^2} + \sum_{m=1}^M \frac{\varepsilon_{s,m} - \varepsilon_{\infty}}{1 + j 2\pi f \tau_m} - j \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0} \quad (43)$$

Afin de modéliser le comportement diélectrique des composites, nous avons proposé le modèle modifié qui est composé de modèle des spectres de résonance de la permittivité complexe qui est proposé par Born et Wolf [54], et le modèle des spectres de résonance de la susceptibilité magnétique qui est proposé par Miles, Wertphal et Hippel [54].

L'équation des spectres de résonance de la permittivité complexe des composites époxydes pourrait être construite comme suit [54]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \alpha \varepsilon_{\infty})(f_0)^2}{(f_0^2 - f^2 + jf\gamma)} \quad (44)$$

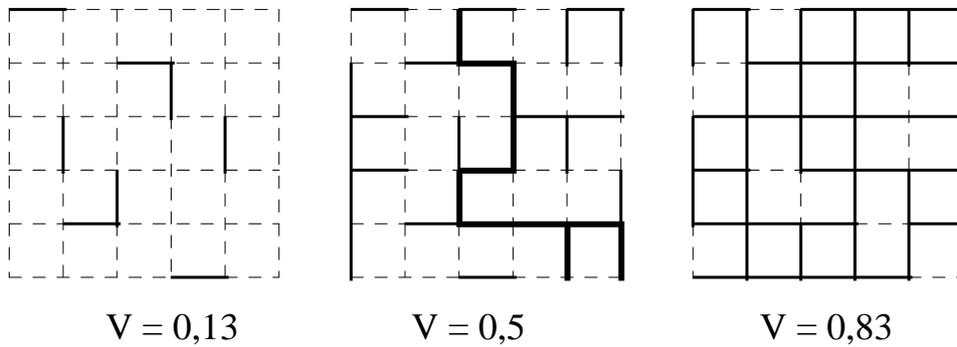
Où  $f_0$  est la fréquence de résonance. Les constantes empiriques  $\alpha$  et  $\gamma$ ,  $\alpha$  est le facteur de conversation de résonance a la relaxation diélectrique (Type de dispersion),  $\gamma$  est le facteur d'amortissement d'un type de résonance et représente la demi-largeur ou la largeur d'une ligne spectrale.

### 3.12 Théorie de la percolation

L'étude expérimentale de la conductance d'un milieu statistiquement aléatoire, avec des inclusions conductrices ou non conductrices, indique qu'en dessous d'une certaine concentration de ses inclusions, le milieu est isolant, et au dessus de cette concentration, le système est conducteur. Pour une fraction  $V$  d'inclusions conductrices plus faible que la fraction volumique de seuil critique du dopage  $V_c$ , il peut y apparaître seulement des amas conducteurs localisés, isolés les uns des autres. Lorsque le dopage atteint la valeur critique  $V_c$ , appelée "seuil de conduction ou de percolation", déterminé expérimentalement, un amas conducteur continu apparaît [55]. Ce concept a été introduit en 1956 par J. M. Hammersley et S. R. Broadbent [56]; il permet une description statistique des systèmes formés d'objets pouvant être reliés entre eux. La théorie de percolation est appliquée chaque fois que le problème implique des connexions dans des systèmes hétérogènes et désordonnés [56, 57]. En effet, soit  $V$  un paramètre définissant le degré moyen de connexion entre plusieurs sous unités d'un système quelconque. Lorsque  $V = 0$ , toutes les sous unités sont totalement isolées les unes des autres. Par contre, lorsque  $V = 1$ , toutes les sous unités sont connectées à leurs voisines; il y a donc connexion du système d'un bout à l'autre [58].

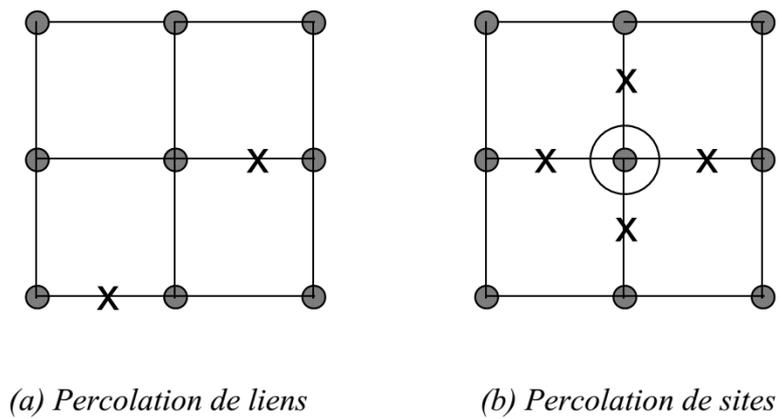
En commençant par  $V = 0$ , on crée des connexions de telle sorte qu'on augmente la valeur de  $V$ . La valeur critique  $V_c$  de  $V$  est définie au point où il y a une première connexion d'un bout à l'autre du système.

Pour  $V < V_c$ , il n'existe aucune connexion continue. Pour  $V > V_c$ , il existe au moins une connexion continue des sous unités d'un point à l'autre du système (Figure 3).



**Fig. 3.** Apparition d'une connexion du système d'un bout à l'autre à partir d'une certaine proportion (ici  $V_c = 0,5$ ) des liens [59].

Il existe deux types de percolations: La percolation de liens et la percolation de sites. La première concerne des structures en grille et où le contact entre deux mailles voisines s'établit à l'aide d'un lien (Figure 4.a). La deuxième concerne les structures qu'on peut assimiler à un cadre carré (ou cube) divisé en autant de cases qu'on le désire; les particules sont représentées par des carrés (ou cube) et le contact entre les carrés (ou cubes) a lieu dès que deux cases voisines sont remplies. On peut donc dire que la percolation de sites est une percolation de lien où, dès qu'une case se remplit, les quatre liens issus de cette case sont disponibles (Figure 4.b) [60].



**Fig. 4.** Exemple des deux types de percolation [60]

De nombreuses études ont été consacrées au comportement de structures hétérogènes au voisinage du seuil de percolation  $V_c$ . Celles-ci ont montré qu'au voisinage de  $V_c$ , toutes les quantités caractéristiques des amas, telle que la longueur de corrélation  $\xi$  (distance moyenne entre sites occupés dans un même amas), varient comme une puissance de la différence  $(V-V_c)$ .

L'étude en fréquence de la conductivité  $\sigma(\omega, V)$  et de la permittivité  $\varepsilon(\omega, V)$  présente un grand intérêt. En utilisant les propriétés analytiques générales de la permittivité effective complexe d'un mélange aléatoire exprimée en fonction de la permittivité de chaque constituant, Bergman et Imry [61] développèrent les comportements de  $\sigma(\omega, V_c)$  et  $\varepsilon(\omega, V_c)$  en lois de puissance.

$$\begin{cases} \sigma(\omega, V_c) \propto \omega^x \\ \varepsilon(\omega, V_c) \propto \omega^{-y} \end{cases} \quad (45)$$

Au voisinage du seuil de percolation, les exposants critiques  $x$  et  $y$  sont supposés satisfaire l'équation suivante:  $x+y=1$ .

Ces variations en fonction de la fréquence rendent compte de deux effets; la diffusion anormale dans les amas et la polarisation interfaciale entre les amas [62]. Les prédictions théoriques basées sur les effets de polarisation interfaciale entre les agrégats donnent les valeurs,  $x = 0,74$  et  $y = 0,26$  ainsi que les lois d'échelle suivantes [61]:

$$x = \frac{t}{t+s} \text{ et } y = \frac{s}{t+s} \quad (46)$$

Avec  $t$  et  $s$  exposants critique qui donne une idée sur la vitesse de l'augmentation de la conductivité et de la polarisation autour du seuil de percolation respectivement.

Quant à l'approche de la diffusion anormale, les valeurs critiques sont calculées en se basant sur les relations suivantes obtenues pour les temps courts de diffusion [63,64]:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\mu}{v(2+\theta)} = \frac{\mu}{2v-\beta-\mu} \\ y &= \frac{2v-\beta}{v(2+\theta)} = \frac{2v-\beta}{2v-\beta-\mu} \end{aligned} \quad (47)$$

avec  $\beta$ ,  $\mu$ , et  $v$  exposants critiques de la théorie de la percolation au voisinage du seuil de percolation dont les valeurs respectives, généralement acceptées dans la littérature pour un réseau 3D, sont 0,40 , 2,00 et 0,88 .  $\theta$  est un exposant qui décrit le processus de la diffusion pour des temps courts, il est lié aux autres coefficients par la relation :

$$\theta = \frac{\mu-\beta}{v} \quad (48)$$

Les valeurs obtenues sont :  $x = 0,60$  et  $y = 0,40$ .

Ces relations (47) sont valables pour  $w > w_\xi \approx \xi^{-(2+\theta)}$  où  $w_\xi^{-1}$  est le temps de diffusion pour une distance  $\xi$ .  $w = 2\pi f$  étant la fréquence angulaire.

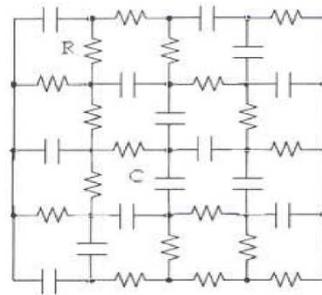
Dans le cas d'un système dont les liens sont remplacés par des résistances de valeurs unités, et où le lien absent est remplacé par un isolant (figure 5). L'évolution de la conductivité  $\sigma$  sera de la même forme que celle indiquée dans la figure 6. Elle suivra une loi d'échelle (49) au voisinage du seuil de percolation [64]:

$$\sigma(V) = \sigma_0(V - V_c)^t \tag{49}$$

$V$ : pourcentage de particules conductrices dispersées dans une matrice isolante.  $\sigma_0$  ( $S.m^{-1}$ ): conductivité des inclusions conductrices.

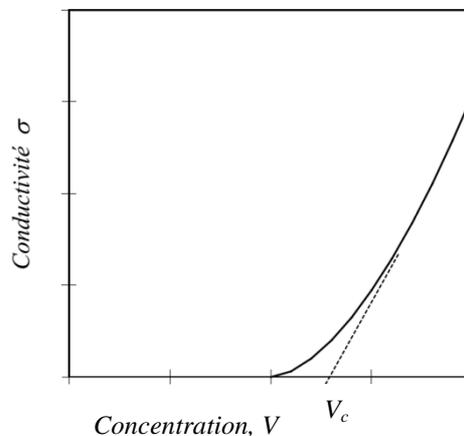
$t$ : exposant critique qui donne une idée sur la vitesse de l'augmentation de la conductivité autour du seuil de percolation.

$V_c$ : seuil de percolation qui indique le minimum de quantité de charges pour produit un chemin continu de conduction.



**Fig. 5.** Circuit électrique carré [64].

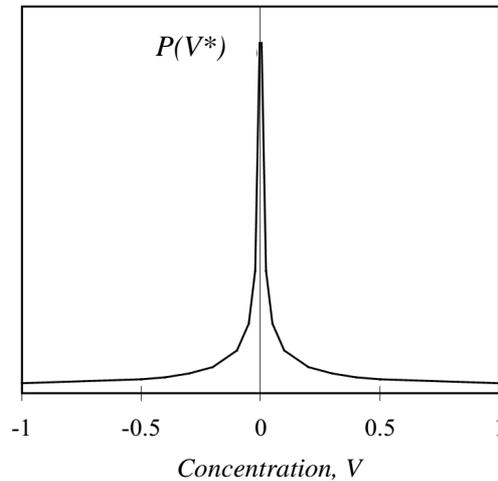
Dans le cas où  $V < V_c$ , la conductivité macroscopique est nulle. Au delà de  $V_c$ ,  $\sigma$  suit une loi de puissance en  $(V-V_c)^t$ .



**Fig. 6.** Variation de la conductivité d'un réseau de résistances en fonction de la concentration [60]

Si on remplace maintenant les liens manquant par des capacités, on observe une variation de la polarisation de la forme (Figure7):

$$P(V) \propto |V - V_c|^{-s} \quad (50)$$



**Fig. 7.** Variation de la polarisation d'un réseau de capacités au voisinage du seuil de percolation [60]

La théorie de percolation n'est valable qu'au voisinage du seuil de percolation. Par conséquent, il est nécessaire de disposer d'un grand nombre d'échantillons dans une gamme très étroite de fractions volumiques [60].

### 3.13 Conclusion

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les notions et les formules de base nécessaires à la compréhension de l'origine de la permittivité, les phénomènes de polarisation dans les milieux diélectriques et quelques lois de mélanges utilisées pour la prédiction de la permittivité effective d'un milieu matériel. Concernant les milieux magnétodiélectriques, par analogie avec toutes les lois de mélange sont appliqué à la permittivité et à la perméabilité. Ainsi nous avons fait une étude sur le calcul de la permittivité et la perméabilité effective des composites sur la base du modèle de procédé de dilution MPD. La contribution des dipôles magnétiques à la fonction diélectrique effective a été effectuée, enfin nous avons présenté la dépendance et la dispersion de fréquence de la permittivité et la théorie de percolation de la conductivité.

Il ressort de ce chapitre, que la modélisation d'un milieu hétérogène, et par conséquent la prédiction de sa permittivité effective et perméabilité effective, nécessite la connaissance des propriétés de ses constituants (permittivités complexes, perméabilité complexe, géométrie, forme de grain...) et les paramètres qui les influencent.

## Références

1. A. Balana, "Etude du comportement électromagnétique des milieux hétérogènes en ondes centimétriques, modélisation", Thèse doctorat université de bordeaux 1990.
2. C. Kittel - " Introduction à la physique de l'état solide."; Dunod , Paris, 5<sup>i</sup>ème édition, 1983.
3. Encyclopaedia Universalis, "Les Diélectriques." , Paris, 1985.
4. W. T. Doyle, I. S. Jacobs , " The influence of particle shape on dielectric enhancement in metal-insulator composites", J. Appl. Phys. 71 (8), 15 April 1992.
5. J. M. Kelly, J. O. Stenoien, E. Isbell , " WaveGuide measurements in the microwave region on metal powders suspended in paraffin Wax ", J. of applied physics, Vol.24, N° 3, p. 258, 1953.
6. C. G. Granqvist, O. Hunderi , " Optical properties of ultrafine gold particles", Physical review B, Vol.16, N° 8, 1977.
7. C. G. Granqvist - Zeitschrift für Physik B, " Far infrared absorption in ultrafine metallic particles: calculations based on classical and quantum mechanical theories", Z. Physik B 30, 29-46, 1978.
8. L. Genzel, T.P. Martin , " Infrared Absorption By Surface Phonons And Surface Plasmons In Small Crystals", Surface science, 34, pp.33-49 , 1973.
9. J.A. Stratton - "Théorie de l'électromagnétisme." , Dunod , Paris, 1961.
10. J. A. Reynolds, J.H. Hough , " Formulae for dielectric Constant of Mixtures "Proc. Phys. Soc. B, 70, 769, 1957.
11. D.A.G. Bruggen , "Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen ", Annalen der Physik , 5 Folge, Band 24, p.636, 1935.
12. D. Polder, J. H. Van Santen – Physica XII, N° 5, (1946).
13. B T Lee and H. C. Kim, "Prediction of electromagnetic properties of MnZn ferrite-silicone rubber composites in wide frequency range," J Phys D .Appl. Phys., 1996.
14. H. M. Musal, Jr., H T Hahn, and G G Bush, "Validation of mixture equations for dielectric-magnetic composites," J Appl Phys., vol. 63, no. 8, pp. 3768-3770, 1988.
15. D. Y . Kim, Y . C. Chung, T. W. Kang, and H. C. Kim, " Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn ferrite-rubber composites", IEEE Transactions On Magnetics, Vol 32, No 2, March 1996.
16. D.S. Mc Lachlan , " Equations for the conductivity of macroscopic mixtures "J. Phys. C : Solid State Phys. vol. 19, p. 1339-1354, 1986.
17. K. Lichtenecker, K. Rother, " Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes aus allgemeinen prinzipien der stationären Strömung "Physik. Zeitschr. 32, 255, 1931.
18. Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, C. P. Wong, " A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory "IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES 23, 4 ,2000.
19. Z. Ahmad, A. Prasad, K. Prasad, " A comparative approach to predicting effective dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PVDF composites " Physica B Condens. Matter 404, 3637-3644, 2009.
20. T. Bhimasankaram, S.V. Suryanarayana, G. Prasad, " Piezoelectric polymer composite materials ", Current Science, Vol. 74, No. 11, pp. 967-976, 1998.
21. F. Yonezawa and M. H. Cohen, " Granular effective medium approximation", Journal of Applied Physics 54, 2895, 1983.
22. M.E Achour, M. El Malhi, J.L. Miane, F. Carmona, F. Lahjomri, "Microwave properties of carbon black-epoxy resin composites and their simulation by means of mixture laws", J of Polymer Science, Vol. 73, pp. 969-973, 1999.
23. H. Ragossing, A. Feltz., " Characterization of dielectric powders by a new defined form factor", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, pp. 429-444, 1998.
24. H. Looyenga, "Dielectric constants of heterogeneous mixture", Physica, Vol.31, pp.41-406, 1965.
25. J.B. Kim, Tae-Wook Kim, Chun-Gon Kim, "A study on the simulation of complex permittivities of carbon black/epoxy composites at a high frequency band", Composites Research January 2005.
26. J. Sheen, Z.-W. Hong, "Microwave measurements of dielectric constants by exponential and logarithmic mixture equations ", Progress In Electromagnetics Research, PIER 100, 13-26, 2010.

27. A. Sihvola, " Mixing rules with complex dielectric coefficients", *Subsurface Sensing Technologies and Applications* Vol. 1, No. 4, 2000.
28. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Second Edition, Oxford, Pergamon Press, Section 4. 1984.
29. J.A. Osborn, "Demagnetizing factors of the general ellipsoid", *The Physical Review*, v. 67, no. 11 –12, p. 351 – 357. 1945.
30. E.C. Stoner, "The demagnetizing factors for ellipsoids", *Philosophical Magazine*, Ser. 7, vol. 36, no. 263, p. 803– 821. 1945.
31. J.B. Hasted, "Aqueous dielectrics", p. 238, Chapman and Hall, London. 1973.
32. I.V. Lindell, A.H. Sihvola, K. Suchy, "Six-vector formalism in electromagnetics of bi-anisotropic media", *J. Electromagnetic Waves Applic.*, v. 9, no. 7 8, p. 887–903. 1995.
33. L. Yuan, B. Wang, Y. Xu, Q. Wu, " Calculating the effective permittivity and permeability of composites based on the dilution process model", *Advanced Composites Letters*, Vol. 25, Iss.6, 2017.
34. K. K. Kärkkäinen, A. H. Sihvola, K. I. Nikoskinen, " Effective permittivity of mixtures: numerical validation by the FDTD method", *IEEE Transactions On Geoscience And Remote Sensing*, Vol. 38, NO. 3, May 2000.
35. K. Kärkkäinen, A. Sihvola, K. Nikoskinen, " Analysis of a three-dimensional dielectric mixture with finite difference method", *IEEE Transactions On Geoscience And Remote Sensing*, VOL. 39, NO. 5, MAY 2001.
36. M. Carvalho Araújo, C.M. Costa, S. Lanceros-Méndez, "Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014.
37. C.W. Nan, Comment on "Effective dielectric function of a random medium", *Phys.Rev. B* 63, 2001.
38. F. Carpi, D. De Rossi, Improvement of electromechanical actuating performances of a silicone dielectric elastomer by dispersion of titanium dioxide powder, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 12, 835–843. 2005.
39. T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and pzt ceramics, *J. Appl. Phys.* 50, 4904–4912, 1979.
40. W.E.A. Davies, The theory of composite dielectrics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 4, 318–328, 1971.
41. W.R. Tinga, W.A.G. Voss, D.F. Blossey, Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory, *J. Appl. Phys.* 44, 3897–3902, 1973.
42. D. J. Bergman, The dielectric constant of a composite material a problem in classical physics, *Phys. Rep.* 43, 377– 407, 1978.
43. N. Jayasundere, B.V. Smith, Dielectric constant for binary piezoelectric 0–3 composites, *J. Appl. Phys.* 73, 2462– 2466, 1993.
44. Y.M. Poon, F.G. Shin, A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0–3 composites, *J. Mater. Sci.* 39, 1277–1281, 2004.
45. G.F. Dionne, J.F. Fitzgerald, R.C. Aucoin, Dielectric-constants of paraffin-wax–TiO<sub>2</sub> mixtures, *J. Appl. Phys.* 47, 1708–1709, 1976.
46. T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama, Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite, *J. Appl. Phys.* 53, 4328–4332, 1982.
47. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, 2004.
48. A.H. Sihvola, J.A. Kong, " Effective permittivity of dielectric mixtures", *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 26, 420–429, 1988.
49. D.Stroud et F. Pan," Self-consistent approach to electromagnetic wave propagation in composite media: Application to model granular metals " *Physical Rev B* Vol 17, N° 4, 1602, 1978.
50. G. Nassiba, " Etude théorique des propriétés optiques d'un milieu composite diélectrique métal", mémoire de magistère université M'hamed bougara-boumerdes 2005.
51. P. Chylek et V. Srivastava, *Physical Rev B* Vol 27, N° 8, 5098, 1983.
52. N. Bouzit, "Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle: application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates". Thèse de Doctorat. UFAS, 2002.
53. F. Costa, "Electromagnetic Characterisation of Materials by Using Transmission/Reflection (T/R) devices". University Pisa Italy. 2017.

54. H. Do Choi, "Frequency dispersion characteristics of the complex permittivity of the epoxy – carbon black composites". Korea University, 1997.
55. E. Guyon, La physique de la matière hétérogène, Pour la Science, Oct. (1982), p.14.
56. S.R. Broadbent, J. M. Hammersley, Percolation processes I. Crystals and mazes, Proc. Camb. Phil. Soc. 53, (1957), pp. 629-641.
57. M. Grannan, J.C. Garland, D.B. Tanner, " Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold", Phys. Rev. Lett. 46, (1981), 375
58. P.G. de Gennes , La percolation : un concept unificateur, La Recherche N°72, Nov. (1975), p. 919
59. R. Coelho, B. Aldenize, " Les diélectriques: propriétés diélectriques des matériaux isolants ", Ed. Hermès (1993).
60. S. Orłowska, "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites a deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale", Thèse doctorat de l'école doctorale de Lyon.
61. D.J. Bergman, Y. Imry, Phys. Rev. Lett. 39, (1977), p.1222.
62. S. Kirkpatrick, " Percolation and Conduction", Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 574
63. Y. Gefen, A. Aharony, AS. Alexander," Anomalous Diffusion on Percolating Clusters", Phys. Rev, Lett. 50 (1983) 77.
64. T. Mohamed abdeldjalil , " Caractérisation électrique des contacts entre grains des composites par la spectroscopie diélectrique", Mémoire Magistère université de des sciences et de la technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf 2012.

# **Chapitre 4**

## ***Résultats et discussions***

# Chapitre 4

## Résultats et discussions

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus de notre travail qui consiste à étudier le comportement diélectrique du titanate de baryum (milieu diélectrique) mélangé avec l'oxyde de fer ou ferrite (milieu magnétique) d'une part, et d'autre part leur comportement magnétique, pour cela nous sommes orientée spécialement vers la détermination des caractéristiques diélectriques des composites formés à partir de la Résine d'époxyde (RE) chargées par du Titanate de Baryum (BT) et du Ferrite (FR) ou bien avec l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (FE).

L'objectif recherché est l'étude et la modélisation du comportement électromagnétique des composites ternaire, pour voir l'influence de combinaison et de concentration des oxydes sur les paramètres diélectriques et électriques ( $\epsilon^*$ ,  $\sigma$ ) et magnétiques ( $\mu^*$ ) du composite. Cette caractérisation comprend deux mélanges ternaires (RE-BT-FR/FE) en ajoutant de la ferrite (FR) ou de l'oxyde de fer (FE) qui sont des matériaux magnétiques au composite résine titanate (BT) et cela afin de voir leur effet sur la permittivité, la perméabilité et la conductivité des composites.

Nous avons effectué les différentes mesures diélectriques en fonction de la fréquence [DC-12.5 GHz] et de la fraction volumique des constituants en absence de champ magnétique, et une autre caractérisation magnétique seulement en fonction de champ magnétique statique et de la fraction volumique des constituants. Afin de mieux cerner l'objectif défini, on a divisé ce chapitre en trois parties:

Dans la première partie, nous allons présenter l'étude et la modélisation en basse fréquence du comportement diélectrique des deux types de mélange ternaire RE-BT-FR et RE-BT-FE en utilisant les lois de mélanges, Rother-Lichtenecker, Yonezawa, Kim, et Lichtenecker modifiée, nous avons utilisé une méthode numérique basé sur l'algorithme simplexe pour la minimisation des fonctions de Nelder-Mead, cela permettra de valider les résultats expérimentaux obtenus par la SDT avec les modèles théoriques originales et modifiées avec nouvelle approche du facteur de forme.

Dans la deuxième partie, les résultats expérimentaux obtenues par la SDT, nous ont permis de faire une étude du phénomène de conduction des deux mélanges dans les basses fréquences a 250 MHz en fonction de la fraction volumiques des constituants.

Cela permettra d'étudier l'influence de l'ajout du titanate de Baryum sur la ferrite et l'oxyde de fer, suivi par un processus de modélisation et d'analyse spectrale des deux composites RE-BT-FR/FE.

Dans la troisième partie, l'effet de la ferrite et de l'oxyde de fer sur l'aimantation statique des deux composites RE-BT-FR/FE, sont obtenues expérimentalement par VSM. Une analyse effectuée sur le cycle magnétique et la saturation magnétique des deux mélanges RE-BT-FR/FE en fonction du champ magnétique statique de (-3 à +3) KOe et de la fraction volumiques des constituants sera présentée. Cela permettra d'étudier l'influence de l'ajout de la ferrite et de l'oxyde de fer sur le titanate de Baryum.

#### 4.2 Modélisation théorique pour les composites hétérogènes

Les modèles qui décrivent le comportement diélectrique de matériaux composites hétérogènes ont souvent été sujet à modification pour diverses raisons, telles que la dimension, la forme des charges, la morphologie de phase, la nature des constituants et l'interaction entre les particules de charge dans la matrice. L'étude prédictive des propriétés diélectriques de ce type de mélange a porté sur l'application de plusieurs lois de mélange [1], dont la plupart sont limitée à des domaines et à des cas spécifiques de composites non hétérogènes et de mélanges non aléatoires. De plus, les composites à faible charge, dont les grains ont des formes géométriques différentes et répartis au hasard, font toujours l'objet de discussions et d'études scientifiques. Dans les circonstances de ces études, une solution alternative aux lois de mélange proposées est une version basée sur la loi de Lichtenecker, le formalisme de type évoqué par Wakino et al. [2] et construit par la loi de Lichtenecker modifiée décrite dans [3]. Le choix de cette loi probabiliste, qui a répondu au problème du comportement des matériaux, est prouvé par les travaux antérieurs de Lichtenecker, où il a montré son applicabilité [4, 5] et sa validité dans différents types de mélange ternaire résine-titanate-oxyde, et dans les mélanges ternaires à base de noir de carbone [3].

La permittivité diélectrique effective " $\epsilon_{\text{eff}}$ " du mélange ternaire a été déduite de la loi de Lichtenecker sous forme exponentielle par:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_1^{x_1} \cdot \epsilon_2^{x_2} \cdot \epsilon_3^{x_3} \quad (1)$$

$\epsilon_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_3$  sont respectivement les constantes diélectriques du mélange ternaire et de ses trois composants avec  $x_i$  leurs fractions volumiques. En introduisant un facteur de forme  $A_L$ , nous obtenons la loi de Lichtenecker modifiée (LLM):

$$\epsilon_{\text{eff}} = A_L \cdot \epsilon_1^{x_1} \cdot \epsilon_2^{x_2} \cdot \epsilon_3^{x_3} \quad (2)$$

Cette expression peut être réécrite en adoptant la notation de notre travail, les mélanges sont en résine époxy (RE), en titanate de baryum (BT) en plus de l'oxyde de fer (FE) ou de la ferrite (FR), et donnent le constante diélectrique effective dans les relations suivantes:

$$(\varepsilon_{\text{eff}})_{(RE.BT.FE)} = A_{FE} \cdot \varepsilon_{RE}^{x_1} \cdot \varepsilon_{BT}^{x_2} \cdot \varepsilon_{FE}^{x_3} \quad (3)$$

$$(\varepsilon_{\text{eff}})_{(RE.BT.FR)} = A_{FR} \cdot \varepsilon_{RE}^{x_1} \cdot \varepsilon_{BT}^{x_2} \cdot \varepsilon_{FR}^{x_3} \quad (4)$$

$x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  étant respectivement la fraction volumique de la résine époxy, du titanate de baryum et de FE/FR. Nous supposons que  $A_{FE}$  et  $A_{FR}$  sont les facteurs de forme de la loi de mélange et correspondent à chaque troisième matériau du composite, respectivement FE et FR.

La LLM est l'une des nombreuses lois qui introduisent un paramètre qui dépend de la forme des particules.

Dans cette étude, nous considérons trois autres lois décrites dans [6], qui constituent le troisième groupe des lois sur les mélanges. Notre choix est basé sur deux points. Le premier concerne le taux de variation de la permittivité du mélange dans l'intervalle d'étude (0 à 30)%, où les différentes lois donnent des courbes assez proches pour le cas d'un composite ternaire composé d'une matrice à faible permittivité chargée de deux matériaux dont la permittivité du premier est très forte alors que le second a une permittivité moyenne. Le deuxième point concerne les facteurs de forme introduits dans la formulation de ces lois de mélange et qui permettent plus de flexibilité pour le calcul de la permittivité du composite.

Dans la théorie de Lichtenecker-Rother qui permet de simuler la constante diélectrique élevée du composite, Lichtenecker et Rother a proposé la formule ternaire suivante [7]:

$$(\varepsilon_{\text{eff}})^k = (1 - x_1) \cdot (\varepsilon_1)^k + x_2 \cdot (\varepsilon_2)^k + x_3 \cdot (\varepsilon_3)^k$$

$k$ : constante déterminée à partir de la propagation de l'onde dans le milieu composite.

En 1992 Stölzle et al. exprimaient l'exposant "k" sous la forme d'une fonction du premier ordre de la concentration de charge ( $k = Ay + B$ ) [7].

Kim et al. [7] ont proposé une version modifiée de la loi exponentielle dans laquelle, les inclusions ne sont pas parfaitement sphériques, ils introduisent la correction du facteur "z" dans l'équation sous la forme de l'équation précédente.

$$(\varepsilon_{\text{eff}})^k = (1 - z \cdot x_1) \cdot (\varepsilon_1)^k + z \cdot x_2 \cdot (\varepsilon_2)^k + z \cdot x_3 \cdot (\varepsilon_3)^k \quad (5)$$

A, B et z sont obtenus par utilisation de la permittivité complexe expérimentale, les constantes sont des fonctions généralement linéaires en fréquence.

La première loi développée par Rother et Lichtenecker [8], incluant le paramètre de forme " n' " [9], est réécrite sous la forme exponentielle suivante:

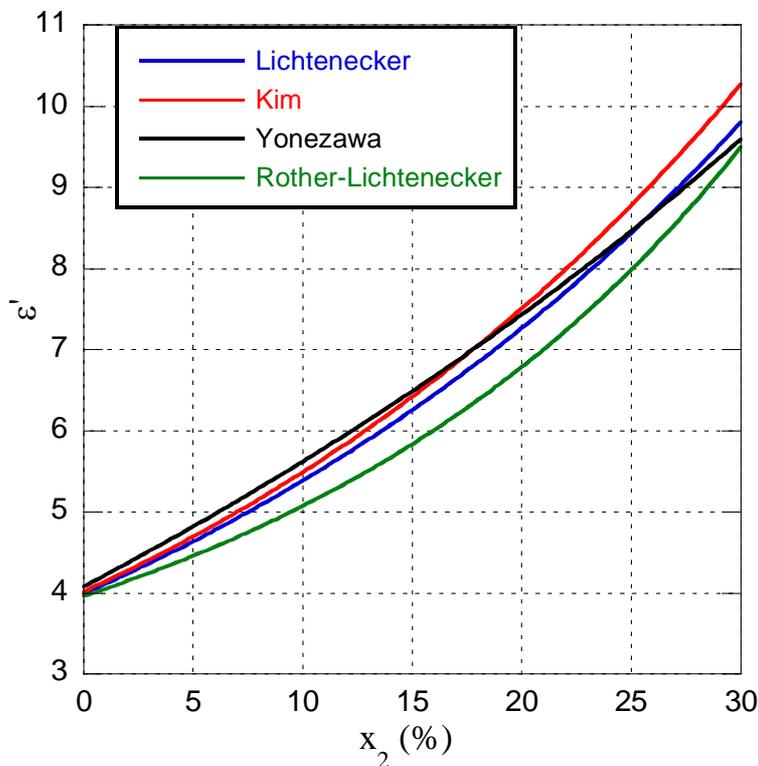
$$\epsilon_{\text{eff}} = \left( \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{yn'} \cdot \epsilon_1^x \cdot \epsilon_2^y \quad (6)$$

Yonezawa et Cohen ont présenté une expression pour un système multiphase [10] et ont introduit un facteur de forme unique " n' " pour la constante diélectrique, à savoir:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{1+n'S}{1-S} \quad (7)$$

Avec S est la contribution diélectrique de tous les composants du mélange sous forme:

$$S = \sum \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + n'} \quad (8)$$



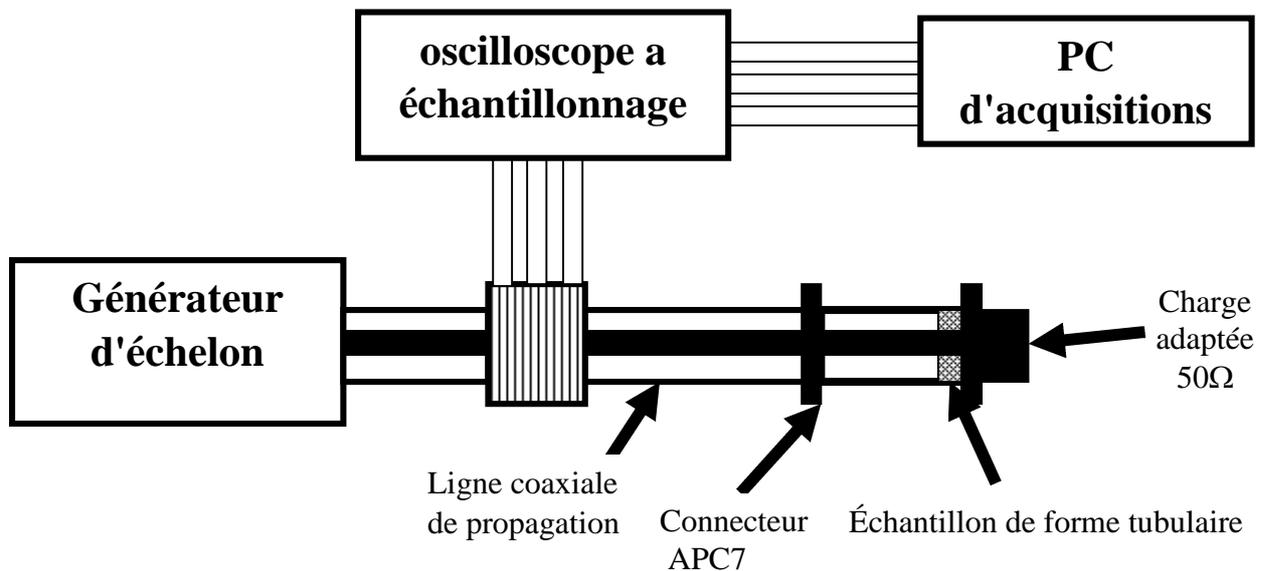
**Fig. 1.** Variation du  $\epsilon'$  d'un composite ternaire en fonction de la fraction volumique  $x_2$  (%) de  $\epsilon_2$  avec  $\epsilon_1 = 2$ ,  $\epsilon_2 = 400$  et  $\epsilon_3 = 20$  [11].

Pour les composites ternaires, l'équation (6) conduit à des expressions compliquées, nous ne pouvons donc donner que les paramètres de loi binaire identifiés par la méthode d'optimisation non linéaire utilisée dans cette étude.

La figure 1 montre la variation de la permittivité décrites par les différentes lois de mélange pour un composite ternaire dont les permittivités sont respectivement  $\epsilon_1 = 2$ ,  $\epsilon_2 = 400$  et  $\epsilon_3 = 20$ . On peut constater que les courbes de Yonezawa et Lichtenecker ont la même tendance sauf celle de Rother Lichtenecker et Kim ont une tendance concave entre (15 et 20)% de  $X_2$  et ils se suivent en présentant un écart constant entre (20 et 30)% de  $X_2$ . Les lois qu'ont étudiées donnent des résultats similaires avec de très faibles écarts [11].

### 4.3 Protocole expérimental de la spectroscopie temporelle

Les résultats expérimentaux de la permittivité diélectrique complexe ont été réalisés par réflectométrie temporelle (RDT), en utilisant la méthode des réflexions multiples. Le système est composé d'un générateur d'impulsion délivrant un niveau d'impulsion de 200 mV et un temps de montée de 28 ps (modèle HP 54121), d'une sonde d'échantillonnage et d'un oscilloscope numérique HP 84120B. L'impulsion de tension se propage le long d'une ligne coaxiale APC-7 dont l'impédance caractéristique est  $Z_0 = 50\Omega$ . L'échantillon composite d'épaisseur prédéfinie "d" est placé à l'extrémité de la cellule de la ligne coaxiale [12] et se termine par une charge adaptée  $Z_0$ . (Fig. 2)



**Fig. 2.** Configuration expérimentale du banc de spectroscopie temporelle SDT.

Les différentes discontinuités présentes dans la ligne coaxiale donnent lieu à une réflexion multiple caractérisée par un coefficient de réflexion complexe, déterminé expérimentalement à partir des mesures de signaux incidents et réfléchis par application de la transformée de Fourier [13].

Pour extraire la permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon^*$  d'un échantillon sous test à partir des signaux de mesure, nous adoptons la méthode de calcul décrite dans [14]. Nous utilisons une expression déjà développée dans des travaux antérieurs au niveau du laboratoire d'instrumentation scientifique qui donne la relation entre l'admittance d'entrée  $Y_{in}(\omega)$ , l'admittance caractéristique  $Y_0$  et la permittivité complexe  $\varepsilon^*$  est donnée par:

$$\frac{Y_{in}(\omega)}{Y_0} = \frac{\sqrt{\varepsilon^*} \cdot \tanh\left(j\frac{\omega d}{c}\sqrt{\varepsilon^*}\right) + 1}{1 + \frac{\tanh\left(j\frac{\omega d}{c}\sqrt{\varepsilon^*}\right)}{\sqrt{\varepsilon^*}}} \quad (9)$$

Où " $\omega$ " est la pulsation angulaire, " $d$ " l'épaisseur de l'échantillon et " $c$ " la célérité de la lumière.

Une méthode numérique décrite dans [14], nous permet de trouver plusieurs solutions dans le plan complexe à l'équation transcendante précédente (9) et d'obtenir ainsi une valeur finale de la permittivité complexe.

En plus du modèle de Debye qui introduit le temps de relaxation " $\tau$ ", le terme de perte diélectrique peut être inséré suivant l'équation (10):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0} \quad (10)$$

Aux basses fréquences, le troisième terme  $\varepsilon_{LF}''$  est considéré comme une contribution ohmique de la permittivité diélectrique et est exprimé par:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0} \quad (11)$$

où  $\sigma_s$  est la conductivité statique du mélange diélectrique en basse fréquence  $f$ , ceci conduit à l'expression suivante [15]:

$$\sigma_s = 2\pi f \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \quad (12)$$

#### 4.4 Mode de préparation des échantillons

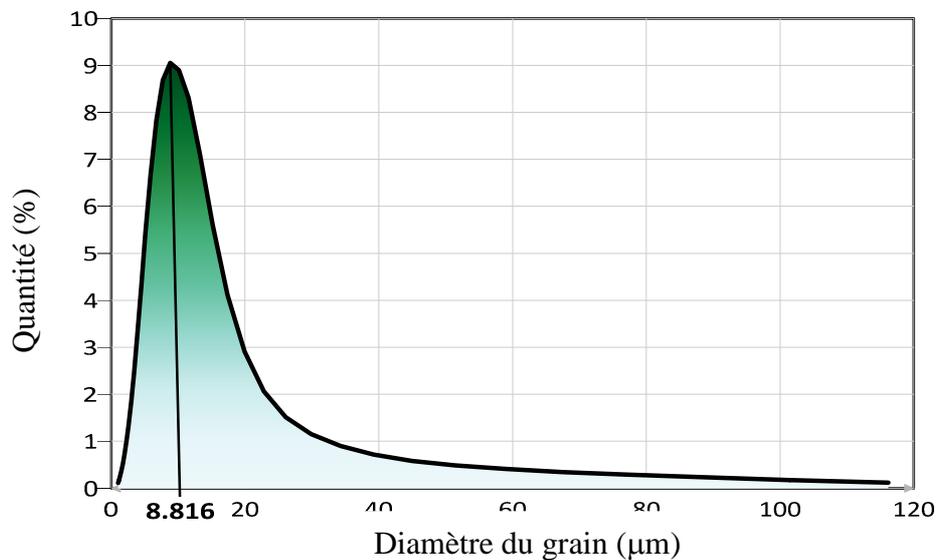
Pour le mode de préparation des composites, on a exploité le protocole utilisé par les doctorants qui nous ont devancé [3-5,15,16] au niveau du laboratoire LIS. On résume la procédure comme suite:

On verse dans un récipient la résine qui est constituée d'un volume de résine époxyde pure et d'un même volume de durcisseur. On mélange les deux produits jusqu'à ce qu'ils forment un seul liquide visqueux.

Ensuite, on verse les charges voulues en faisant attention à ne pas introduire des bulles d'air et on mélange le tout jusqu'à ce qu'il ne reste aucun grain isolé. On continue à mélanger encore afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible. Après cela, on commence à remuer le mélange dans un moule en forme de parallélépipède, après avoir essuyé ses parois intérieures par de la cire, afin de faciliter le démoulage ultérieur. Chaque échantillon est composé donc de 70 % de résine époxyde et de 30 % de charge. Cette charge est un mélange de titanates, d'oxyde de fer ou de ferrite selon des fractions volumiques bien définies (0% à 30%) en pas de 2.5 %. Les poudres du titanate de baryum "BT" et de l'oxyde de fer "FE" sont de diamètre  $\leq 3\mu\text{m}$  selon les catalogues de Sigma-Aldrich et de Prolabo, pour les ferrites qui sont obtenus par broyage, on a réalisé une mesure de granulométrie au niveau de laboratoire de l'unité de recherche (URME Sétif-1) en utilisant un Analyseur laser LA-960 qui donne le diamètre médian de 8,292  $\mu\text{m}$  et de diamètre moyenne 8.816  $\mu\text{m}$  (figure 3).

Les grains des différentes charges sont liés après polymérisation de la résine époxyde. L'utilisation de la résine remplace totalement le volume d'air qui se trouve entre les grains et permet de contrôler leur volume exact dans la composite ternaire.

L'usinage des échantillons, de forme coaxiale de dimension de la cellule de mesure de standard APC-7, a été réalisé au niveau du laboratoire d'instrumentation scientifique.



**Fig. 3.** Distribution granulométrique par diffusion laser de la poudre de ferrite (Analyseur laser LA-960).

#### 4.5 Etude du comportement électromagnétique du [RE, BT, FE/FR] dans le domaine temporel

Un des avantages de la réflectométrie temporelle est la détection de la nature de l'élément sous test figure 4, qu'on va exploiter dans cette étude. La caractérisation par réflectométrie temporelle RDT, nous permet de visualiser les signaux temporels réels sur l'oscilloscope à échantillonnage et voir la nature du composite diélectrique pure courbe a ( $\sigma=0$ ,  $\mu=1$ ), ou bien un composite présentant une conductivité non nulle courbe b ( $\sigma\neq 0$ ,  $\mu=1$ ), soit un composite magnétique courbe c ( $\mu\neq 1$ ,  $\sigma=0$ ) (figure 4).

D'après les courbes de mesure temporelle du composite RE-BT-FE/FR obtenus sur l'écran de l'oscilloscope à échantillonnage dans les figures 5 et 6 les fenêtres de troncature sont pris entre 500ps et 400ps, respectivement, on a constaté que les composites sont des matériaux diélectriques, l'effet magnétique n'apparait pas dans les réponses temporelles des échantillons ( $\mu=1$ ).

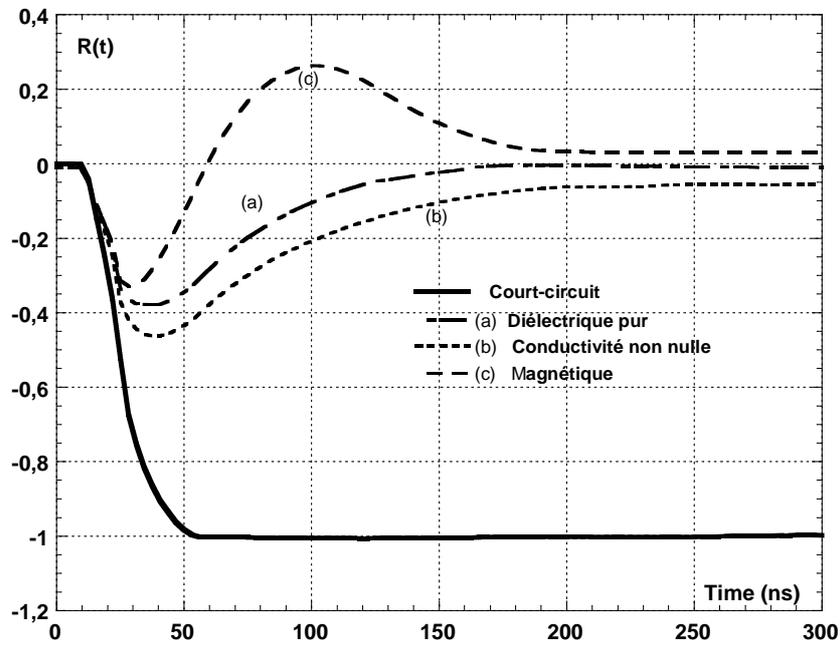


Fig. 4. Les différentes réponses temporelles en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau [14].

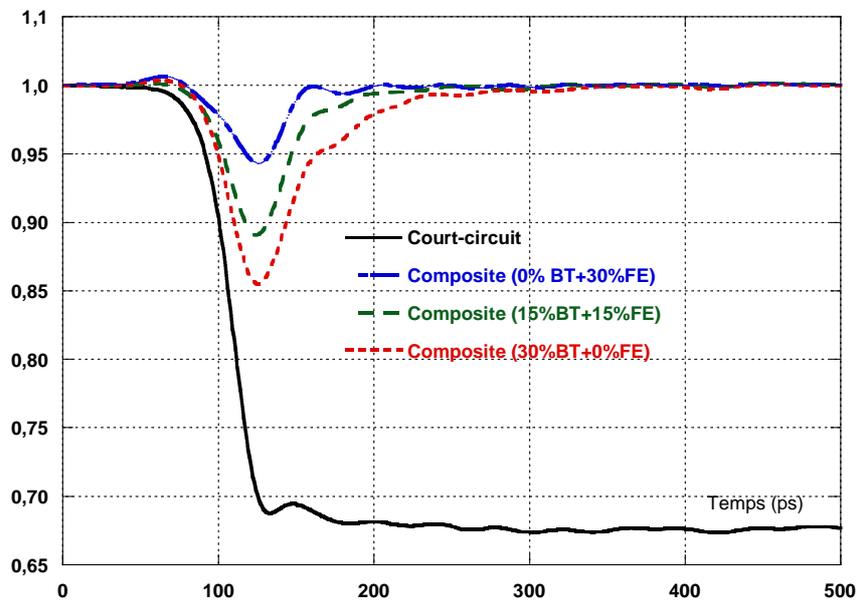
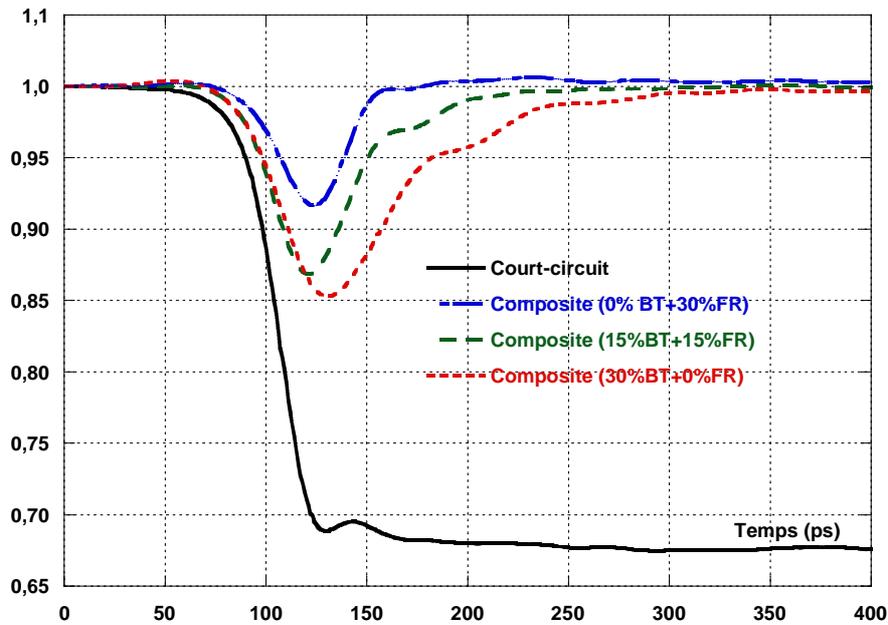


Fig. 5. Les réponses temporelles en ligne adaptée chargée par les échantillons (0 %, 15%, 30%) de BT du composite RE-BT-FE.



**Fig. 6.** Les réponses temporelles en ligne adaptée chargées par les échantillons (0 %, 15%, 30%) de BT du composite RE-BT-FR.

#### 4.6 Comportement diélectrique de composites [RE, BT, FE/FR] dans le domaine des hyperfréquences

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie en domaine de temps (SDT), des deux composites RE-BT-FR et RE-BT-FE, on va commencer par l'analyse basse fréquence à 250 MHz, après le processus de modélisation et enfin l'analyse spectrale.

##### 4.6.1 Analyse en basse fréquence (250 MHz)

D'après les résultats obtenus en large bande de fréquences jusqu'à 12,5 GHz qui présentent une superposition des spectres plats pour la partie réelle de la permittivité  $\epsilon'$ . Ceci renforce l'hypothèse de la modélisation faite sur les composites en fonction du taux de charge des inclusions et garantit la validité du modèle dans cette gamme de fréquence. Ainsi, le modèle reste valable et montre le meilleur ajustement aux données expérimentales, quelle que soit la fréquence. D'autre part, la partie imaginaire de la permittivité  $\epsilon''$  a montré une variation stable et faible sur les fréquences allant du DC à 12,5 GHz. Selon l'équation (12), la conductivité du composite ternaire est liée à la permittivité imaginaire uniquement aux basses fréquences. Par conséquent, l'analyse de ce paramètre est limitée aux basses fréquences et en particulier à une fréquence égale à 250 MHz, ce qui permet d'extraire la valeur de conductivité pour tous les échantillons préparés.

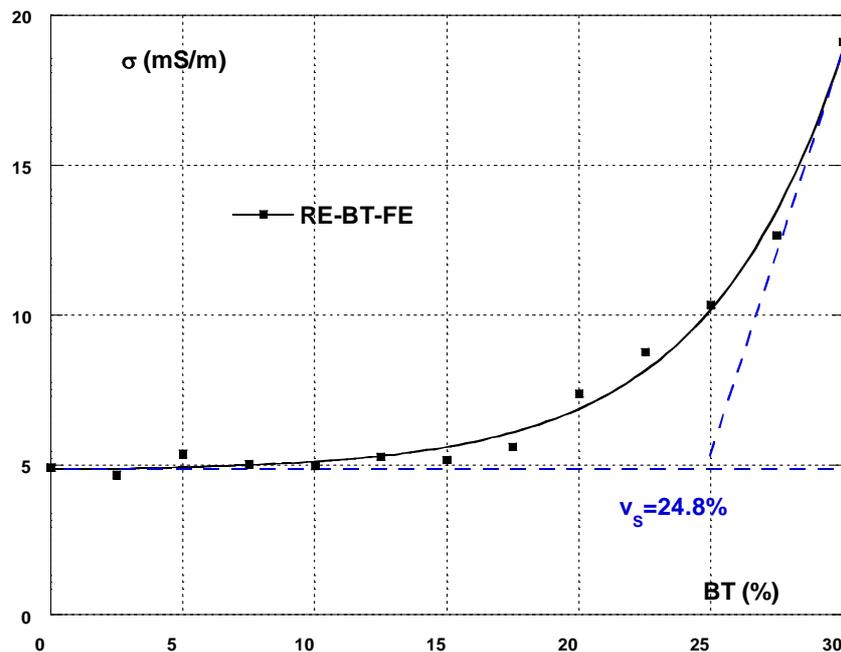
##### 4.6.1.1 Effet de l'oxyde de fer et de la ferrite sur le comportement de la conductivité du mélange

Les figures 7 et 8 montrent les variations de la conductivité statique déduite de l'équation (12) à la fréquence de 250 MHz en fonction de la fraction volumique de BT pour les composites ternaires RE-BT-FE/FR.

Un effet remarquable de l'influence de l'oxyde de fer et la ferrite sur la conductivité pour les composites de faible charges de BT. Les valeurs minimales de conductivité sont d'environ 5 (mS/m) pour la figure 7 et d'environ 2,6 (mS/m) pour la figure 8 correspondant respectivement à l'oxyde de fer et au ferrite. Ce qui nous permet de dire que l'influence du Ferrite aux faibles charges de titanate et moins significative sur la conductivité par rapport à l'oxyde de fer.

Nous observons d'après les différentes courbes obtenues qu'au-dessous d'une certaine concentration de titanate, le composite a une conductivité presque constante et qu'au-dessus de cette concentration, le mélange est plus conducteur.

Ceci s'explique par le phénomène de percolation qui caractérise la conduction électrique dans certains matériaux composites. Aux faibles fractions volumiques du titanate de baryum, la conductivité du mélange reste constante et égale à 5,0 (mS/m) pour RE-BT-FE et 2,6 (mS/m) pour RE-BT-FR, ce qui correspond à la conductivité du mélange de titanate libre RE-FE/FR, c'est-à-dire sans titanate. Nous déterminons le seuil de percolation par prolongation de la droite tangente au point de conductivité maximale jusqu'à l'axe de concentration, comme illustré les figures 7 et 8 [17].



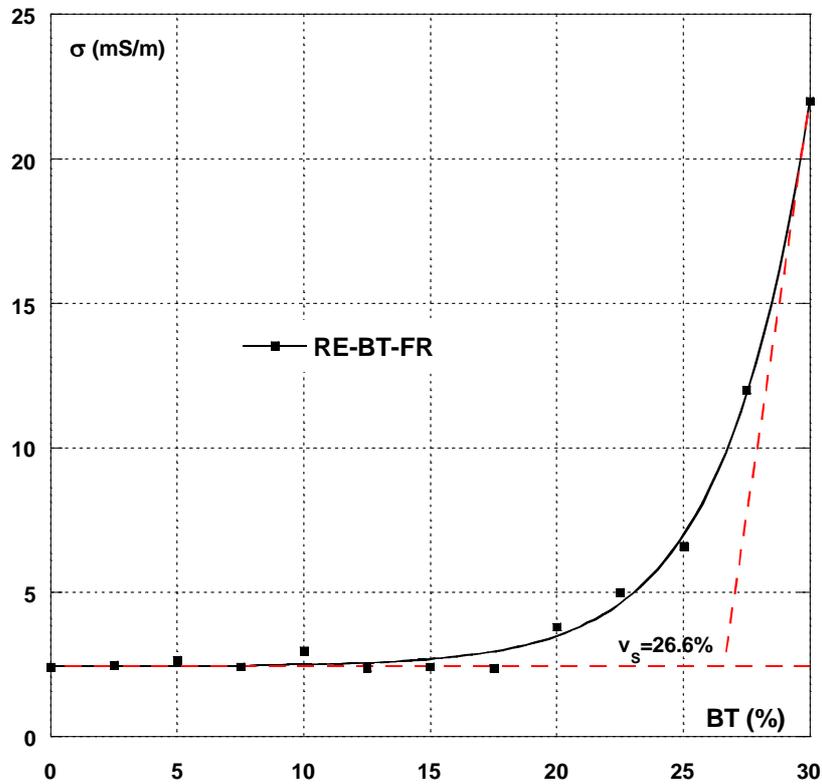
**Fig. 7.** Variation expérimentale de  $\sigma$  (mS / m) du composite ternaire RE-BT-FE en fonction de la fraction volumique de BT [17].

Nous obtenons la valeur seuil  $V_s = 24,8\%$  de la concentration en titanate liée au composite ternaire à base d'oxyde de fer les valeurs les plus élevées de conductivité sont 19,2 (mS / m).

La conductivité du composite réalisé augmente avec la concentration de titanate au-delà du seuil de percolation et reste au même niveau tant que la concentration est inférieure au seuil.

La valeur de seuil de percolation pour le composite a base de ferrite  $V_s = 26,6\%$  extraite de la courbe par extension de la tangente dans le point de la conductivité à 30 %BT est 22,08 (mS / m).

En plus de cette description, nous révélons une similarité entre les courbes de conductivité des figures 7 et 8, caractérisées par les valeurs maximales pour le même type de titanate.



**Fig. 8.** Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  (mS/m) du composite ternaire RE-BT-FR en fonction de la fraction volumique de BT[17].

#### 4.6.1.2 Effet de l'oxyde de fer sur le comportement de la permittivité du mélange

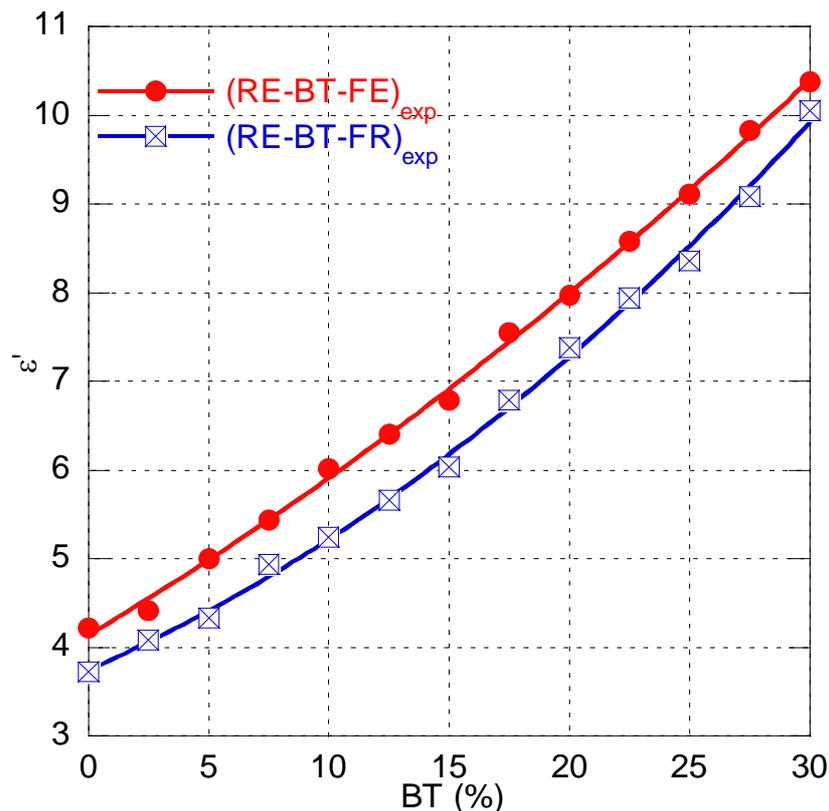
La figure 9 montre les résultats de mesure de la permittivité diélectrique d'un composite ternaire RE-BT-FE à base de l'oxyde de fer associé au titanate de baryum. À partir de cette représentation, on peut noter que la variation de  $\epsilon_s$  du mélange ternaire RE-BT-FE évolue entre deux valeurs limites dont la limite inférieure est associée au mélange binaire RE-FE ( $\epsilon_s = 4,2$ ) et la limite supérieure correspond à la permittivité du mélange binaire RE-BT ( $\epsilon_s = 10,3$ ).

#### 4.6.1.3 Effet de la ferrite sur le comportement de la permittivité du mélange

La figure 9 présente également l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon_s$  en fonction du pourcentage de titanate de baryum pour le mélange ternaire RE-BT-FR.

La figure 9 montre les variations de la permittivité du mélange RE-BT-FR et le mélange RE-BT-FE dont les courbes augmentent parallèlement jusqu'à atteindre une valeur limite autour de 10 avec un écart de 0.3.

Les deux courbes montrent un comportement similaire de la caractéristique diélectrique, évolution normale de la permittivité avec un léger écart des deux mélanges ternaires sous l'effet de la combinaison de la FE/FR sur le titanate de baryum, à savoir une augmentation de la permittivité diélectrique en fonction de la fraction volumique de BT jusqu'à point maximum à 30% (la conductivité de RE-BT-FR est égale 22,08(mS / m) supérieur a celui du mélange RE-BT-FE qui est égale à 19,2 (mS / m) ce qui nous amène a une permittivité différente) [11].



**Fig. 9.** Résultats expérimentaux de la permittivité  $(\epsilon_s)_{exp}$  des mélanges ternaires en fonction de la fraction volumique BT avec la loi LLM identifiée [11].

#### 4.6.2 Processus de modélisation

Les résultats de l'identification de la loi de Lichtenecker sous les deux formes, fondamentale et modifiée sont présentés dans la figure 9 pour les deux mélanges ternaire RE-BT-FE/FR. L'identification des paramètres de loi est réalisée par l'utilisation d'un algorithme d'optimisation non linéaire cherchons le minimum d'une fonction de plusieurs dimensions de manière heuristique [18]. C'est une méthode de recherche basée sur l'algorithme simplex proposé par Nelder-Mead [19].

Dans la loi de Lichtenecker modifiée, il a été supposé que le facteur de forme est défini pour chaque valeur de fraction volumique de BT de sorte qu'il peut être considéré comme une fonction de la concentration en BT.

Selon l'analyse faite sur ce facteur dans [8,9,16], il peut être approché par un polynôme du second degré dont les coefficients sont directement introduits en tant que paramètres à identifier par l'algorithme d'optimisation. Nous écrivons alors  $A_L$  comme suit:

$$A_L = P(x_2) = A_2 \cdot (x_2)^2 + A_1 \cdot (x_2) + A_0 \quad (13)$$

La permittivité réelle des mélanges hétérogènes peut être formulée par l'équation finale comme suit:

$$\varepsilon_{tern} = P(x_2) \cdot \varepsilon_1^{x_1} \cdot \varepsilon_2^{x_2} \cdot \varepsilon_3^{x_3} \quad (14)$$

Cette nouvelle approche nous permet une estimation directe et optimale du facteur de forme. En comparant les deux courbes de la figure 9, nous pouvons constater le meilleur ajustement du nouveau modèle de Lichtenecker modifié aux résultats expérimentaux.

Pour les autres lois de mélange décrites dans le paragraphe 4-2, nous appliquons le même principe, à savoir la multiplication de la permittivité  $\varepsilon_{tern}$  par le facteur de forme  $A_{mod}$  et obtenir ainsi la nouvelle formulation de la permittivité du mélange ternaire:

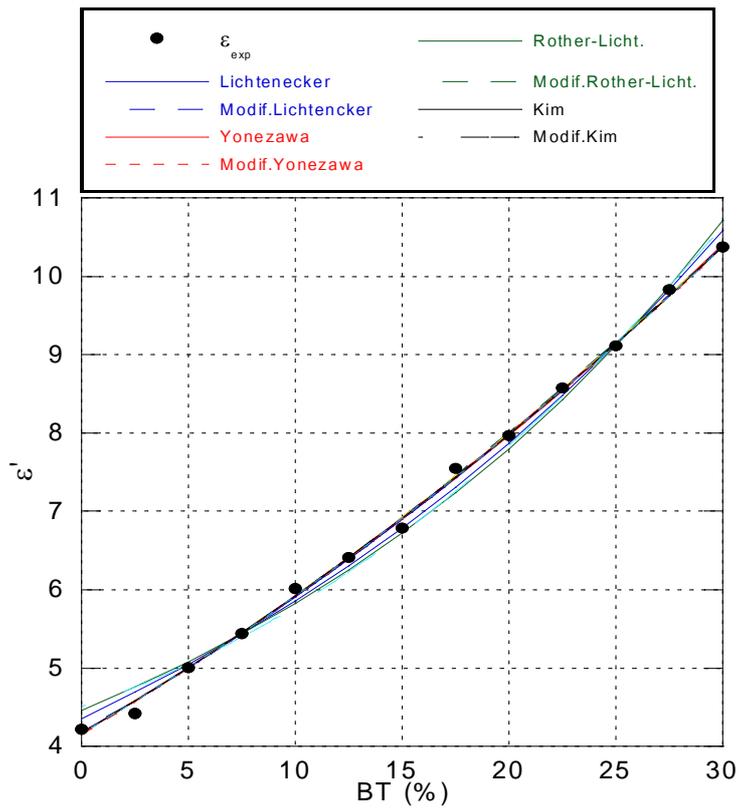
$$\varepsilon_{new} = A_L \cdot \varepsilon_{tern} \quad (15)$$

Les coefficients des polynômes sont l'indicateur du degré de dépendance du facteur de forme par rapport au pourcentage BT. Dans le tableau 1, nous reportons ces trois coefficients pour chaque loi de mélange et pour les deux types de composites ternaires.

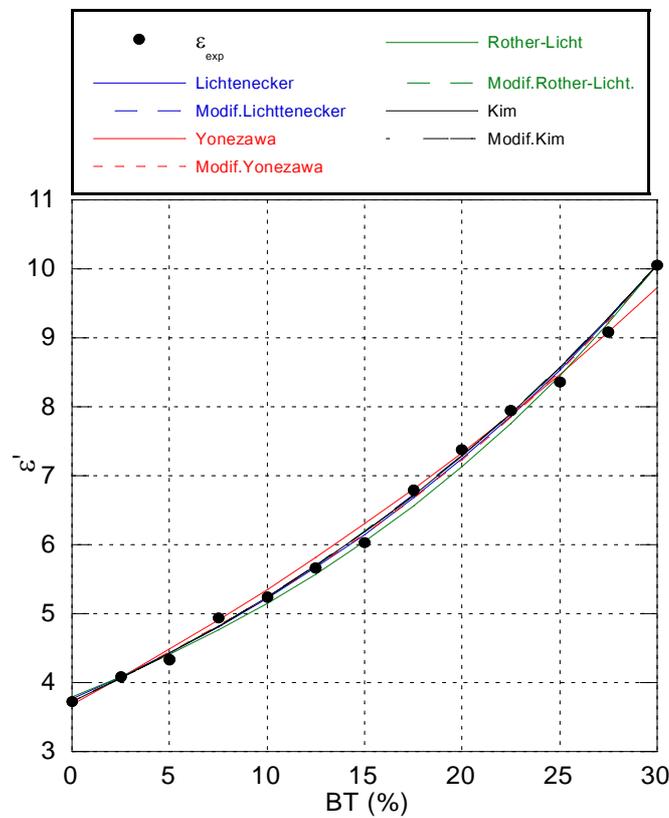
**Tableau 1:** Les valeurs des coefficients du polynôme du facteur de forme pour les composites ternaires.

Composite	Lois de mélange	$A_2$	$A_1$	$A_0$
<b>RE-BT.FE</b>	Lichtenecker	-2.1505	0.7065	0.9616
	Yonezawa	-0.2125	0.0613	0.9975
	Rother-Lichtenecker	-3.3881	1.1181	0.9381
	Kim	-0.0000	0.0000	1.0000
<b>RE-BT.FR</b>	Lichtenecker	-0.4779	0.1732	0.9910
	Yonezawa	2.0436	-0.5431	1.0129
	Rother-Lichtenecker	-1.4274	0.4814	0.9840
	Kim	0.0000	-0.0000	1.0000

Les figures 10 et 11 montrent les courbes des lois de mélange de Lichtenecker, Yonezawa, Rotherlichtenecker et Kim ainsi que leurs nouvelles versions modifiées pour les mélanges ternaires RE-BT-FE et RE-BT-FR respectivement.



**Fig. 10.** Variation expérimentale et théorique de la permittivité du composite ternaire RE-BT-FE en fonction de la fraction volumique BT [17].



**Fig. 11.** Variation expérimentale et théorique de la permittivité du composite ternaire RE-BT-FR en fonction de la fraction volumique BT [17].

Dans les deux figures, nous observons l'amélioration de l'ajustement des modèles avec facteur de forme par rapport à ceux des lois d'origine par rapport aux données expérimentales. Pour évaluer qualitativement les différences entre les résultats théoriques et expérimentaux, un pourcentage de déviation relatif,  $\Delta_\varepsilon$ , a été calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$\Delta_\varepsilon = \frac{|\varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon_{\text{mod}}|}{\varepsilon_{\text{exp}}} \cdot 100\% \quad (16)$$

Le tableau 2 présente l'erreur relative  $\Delta_\varepsilon$  calculée pour les deux versions des lois du mélange, appliquée aux deux mélanges ternaires RE-BT-FE et RE-BT-FR.

**Tableau 2 :** Les valeurs d'erreur relative des lois de mélange pour les deux composites ternaires.

Composites	Lois de mélange	$\Delta_\varepsilon$ (%) Lois originales	$\Delta_\varepsilon$ (%) Lois modifiées
<b>RE-BT.FE</b>	Lichtenecker	22.3	11.6
	Yonezawa	12.3	12.1
	Rother-Lichtenecker	33.1	11.6
	Kim	11.9	11.9
<b>RE-BT.FR</b>	Lichtenecker	16.8	15.7
	Yonezawa	20.9	15.9
	Rother-Lichtenecker	22.1	15.7
	Kim	15.7	15.7

Le premier point que nous pouvons dire est que les erreurs sur les lois modifiées sont inférieures à celles des premières. Cela signifie que les nouvelles lois modifiées montrent une amélioration par rapport à celles des lois originales en termes d'ajustement des données expérimentales. Exception faite pour la loi de Kim qui ne montre aucun changement d'erreur pour les deux versions. Le deuxième point est que les erreurs des lois modifiées sont proches les unes des autres et valent environ 11,6 et 15,7 respectivement pour les mélanges RE-BT-FE et RE-BT-FR.

Dans notre étude, la méthode de modélisation est appliquée à tous les mélanges ternaires du type (Résine-Titanate-FE / FR), selon les équations (13) et (15).

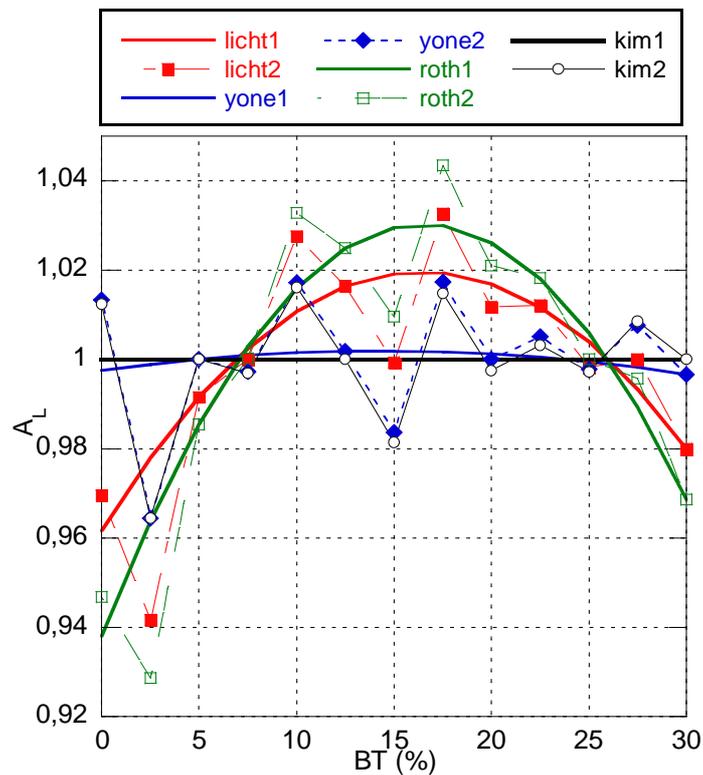
$$\varepsilon_{\text{tern}} = A_L \cdot \varepsilon_1^{x_1} \cdot \varepsilon_2^{x_2} \cdot \varepsilon_3^{x_3} \quad (17)$$

où  $A_L$  est le facteur de forme du composite ternaire;  $\varepsilon_{\text{tern}}$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$  sont respectivement la permittivité du composite et de ses constituants par rapport à leurs fractions volumiques  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ . La somme de ces quantités est égale à l'unité ( $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ ).

L'application de l'algorithme simplex qui implémente la méthode d'optimisation décrite ci-dessus nous a permis de trouver les valeurs des facteurs de forme pour chaque type de composite ternaire.

Le comportement des facteurs de forme  $A_{Licht}$ ,  $A_{Yon}$ ,  $A_{(Ro-Li)}$  et  $A_{Kim}$  associés respectivement à des mélanges ternaires RE-BT-FE et RE-BT-FR, est donné aux figures 12 et 13. Ces facteurs relatifs à leurs modèles, ont été évalués pour différentes proportions de titanate de baryum allant de 0% à 30%.

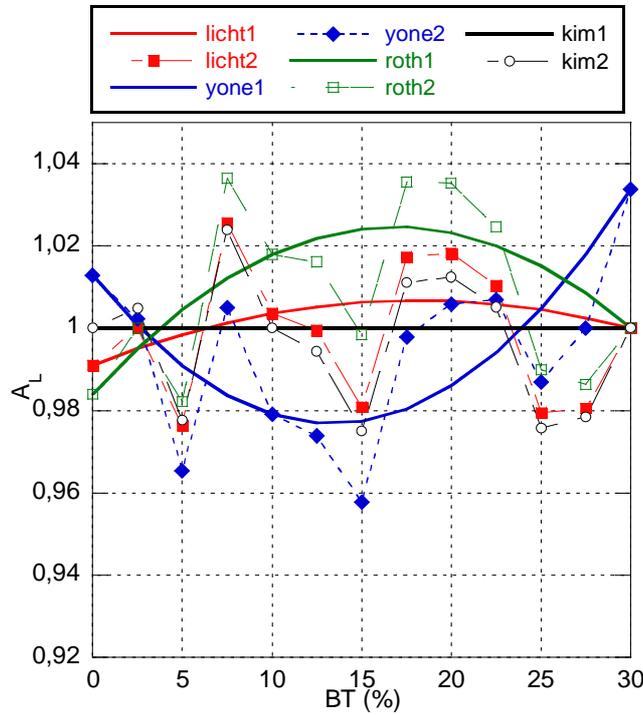
Sur la figure 12, la courbe représentant le facteur de forme  $A_{Yon}$  est presque constante, ce qui montre que le mélange ternaire RE-BT-FE a une bonne cohérence avec l'utilisation de la loi de modélisation de Yonezawa pour les fractions volumiques de titanate dans l'intervalle de 0% à 30%, tandis que la courbe de  $A_{Kim}$  est constant. De plus, les valeurs de ces facteurs sont très proches de l'unité, ce qui montre que le comportement diélectrique du dernier composite ternaire est parfaitement modélisé par les deux lois de Yonezawa et de Kim. Pour les facteurs  $A_{Licht}$  et  $A_{(Ro-Li)}$ , ils présentent une forme parabolique qui montre que les lois associées peuvent être améliorées la permittivité diélectrique modélisée [21].



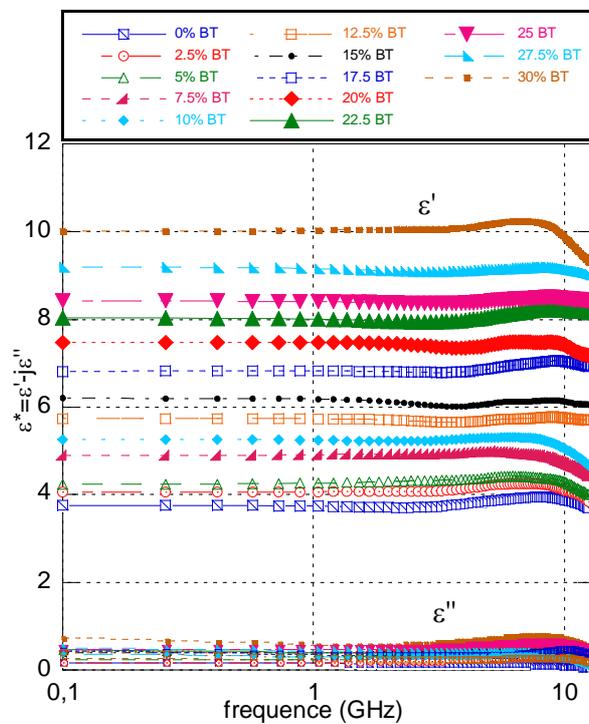
**Fig. 12.** Variation des facteurs de forme  $A_{Licht}$ ,  $A_{Yon}$ ,  $A_{(Ro-Li)}$  et  $A_{Kim}$  en fonction de la concentration de BT pour le mélange RE-BT-FE [17].

Sur la figure 13, la courbe de  $A_{Kim}$  est toujours constante et égale à l'unité, ce qui confirme que la loi de Kim peut également modéliser la permittivité du composite ternaire RE-BT-FR sans nécessiter la correction du facteur de forme.

L'évolution des facteurs de forme  $A_{Licht}$ ,  $A_{Yon}$  et  $A_{(Ro-Li)}$  pour le composite RE-BT-FR suit une tendance parabolique et par conséquent, ces facteurs peuvent contribuer à l'amélioration de l'ajustement des données en s'ajoutant aux nouvelles lois modifiées, la LLM donne le meilleur ajustement [17].



**Fig. 13.** Variation des facteurs de forme  $A_{Licht}$ ,  $A_{Yon}$ ,  $A_{(Ro-Li)}$  et  $A_{Kim}$  en fonction de la concentration de BT pour le mélange RE-BT-FR [17].



**Fig. 14.** Variation de la permittivité complexe ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) du composite ternaire RE-BT-FR en fonction de la fréquence [17].

### 4.6.3 Analyse en haute fréquence jusqu'à 12,5 GHz

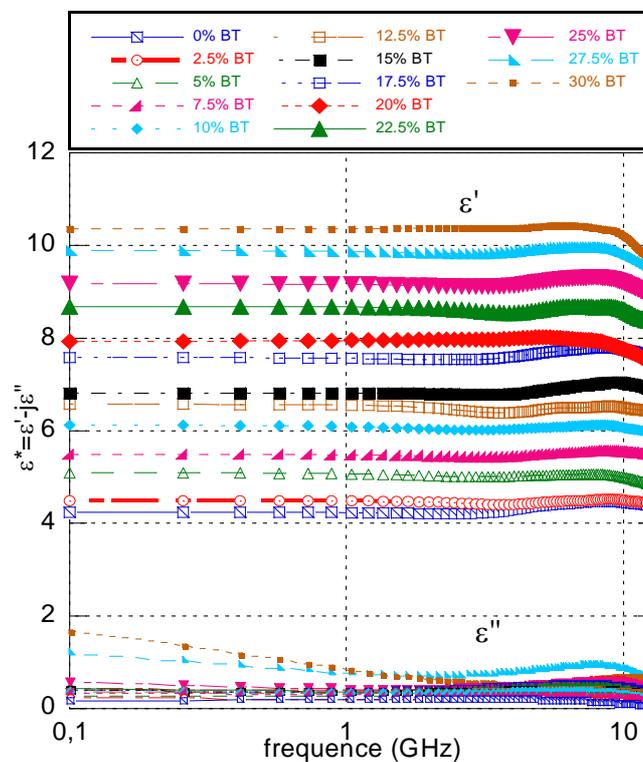
La modélisation de la permittivité des composites (RE-BT-FR) et (RE-BT-FE) et l'étude de leur conductivité en basse fréquence dont des matériaux diélectriques à faible perte, dans cette section on présente les résultats de mesure de nos composites ternaires (RE-BT-FR) et (RE-BT-FE) pour un spectre de fréquence allant du DC à 12,5 GHz.

#### 4.6.3.1 Comportement du composite ternaire (RE-BT-FR)

Les courbes de la figure 14 indiquent les variations de la permittivité en fonction de la fréquence [DC, 12.5 GHz] des composites ternaires (RE-BT-FR) pour les différentes fractions volumiques du BT%, elles montrent l'évolution de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour différentes combinaisons de la concentration volumique des constituants pour les composites à base de ferrite-BT. On peut voir la superposition des courbes des spectres que les permittivités réelles et imaginaires diminuent légèrement avec l'augmentation de la fréquence, avec la diminution du taux de charge de titanate, une diminution linéaire de la permittivité réelle est observée (figure 14) [17].

#### 4.6.3.2 Comportement du composite ternaire (RE-BT-FE)

Les courbes de la figure 15 indiquent les variations respectives de la permittivité en fonction de la fréquence [DC, 12.5 GHz] et les fractions volumique du BT (0-30)% avec un pas de 2.5% des composites ternaires (RE-BT-FE).



**Fig. 15.** Variation de la permittivité complexe ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) du composite ternaire RE-BT-FE en fonction de la fréquence [17].

La figure 15 montre l'évolution de la partie réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité complexe de l'ensemble d'échantillons ternaires RE-BT-FE, en fonction de la fréquence dans une plage allant de DC à 12.5 GHz. L'examen des résultats graphiques permet de mettre en évidence trois points d'analyse. Premièrement, nous observons que presque toutes les dispersions spectrales de  $\epsilon'$  obtenues pour différentes fractions volumiques autour de la percolation (22.5% à 30%) présentent une tendance plate allant de la tension continue à 12.5 GHz avec une légère diminution à haute fréquence. Deuxièmement, il y a une augmentation de ( $\epsilon'$ ) lorsque la concentration de BT augmente. Le troisième point d'analyse est caractérisé par l'absence de résonance, ce qui montre que le phénomène de relaxation s'étend au-delà de la fréquence de 12,5 GHz. Par contre, la permittivité imaginaire ( $\epsilon''$ ) est proche de zéro, ce qui concorde avec la très basse conductivité des inclusions qui caractérise les deux constituants, à savoir BT et FE [17].

#### **4.7 Comportement magnétodiélectrique de [RE, BT, FE/FR] dans le domaine des microondes**

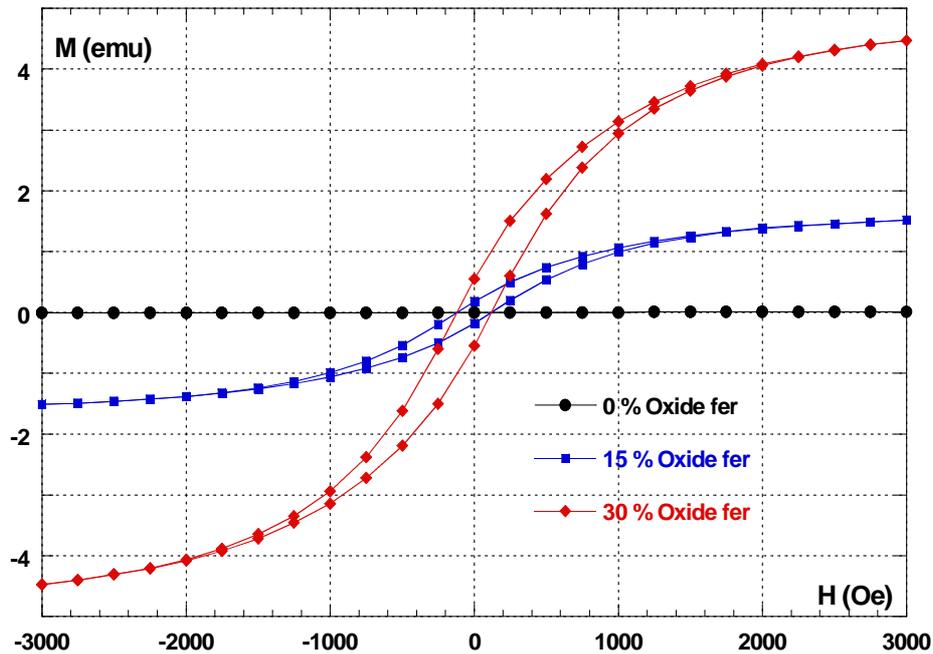
L'effet magnétoélectrique (ME) existe depuis des décennies et plusieurs matériaux et concepts ont été étudiés, Un effet ME significatif est également observé dans le cas des multiferroïques composites à couches minces deux-phases réalisés en combinant des substances ferroélectriques et ferromagnétiques, pour varie la permittivité (la perméabilité) en fonction de champ magnétique (électrique) [20-22]. Dans notre travail, nous étudions l'influence de l'oxyde de fer (FE) et la ferrite (FR) sur le titanate de baryum (BT) en hyperfréquence avec une explication de l'effet électromagnétique statique à partir du cycle d'hystérésis (M-H).

L'utilisation du magnétomètre à échantillon vibrant VSM, nous donne les cycles d'hystérésis M-H des échantillons, en appliquant un champ magnétique statique sur une plage de (-3 KOe à +3 KOe) afin d'évaluer leur saturation magnétique et leur cristallographique. Cependant, les récentes découvertes de composite dont le fort couplage ME ont déclenché une renaissance [22]. La symétrie ME permet d'induire l'aimantation magnétique (respectivement, la polarisation diélectrique) par l'application d'un champ électrique (respectivement, magnétique) [20,21], la magnéto-résistance est quantifiée pour chercher la dépendance de la percolation et le champ magnétique appliqué. Nous avons suggéré à la place que nos observations renforcent le scénario, dans lequel le couplage ME est médiatisé par la contrainte à travers les interfaces entre les phases magnétostrictives et piézoélectriques [20-21].

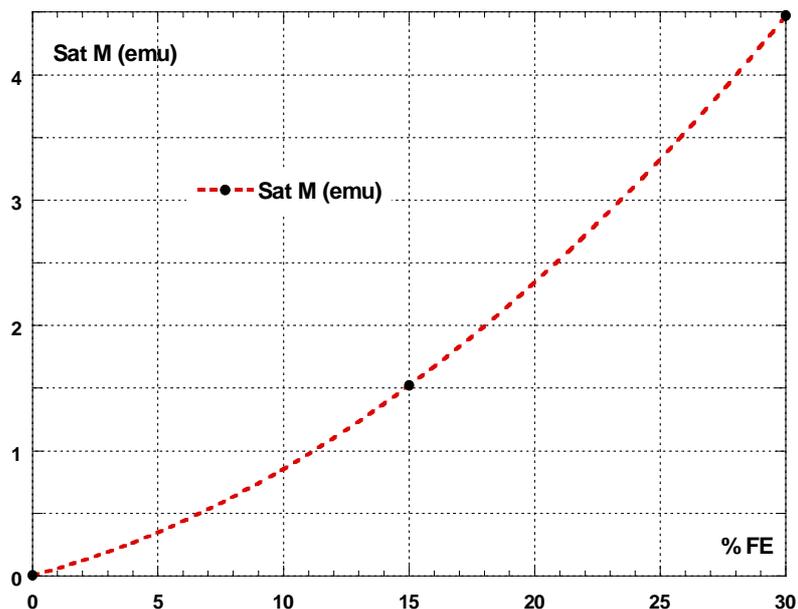
##### **4.7.1 Comportement magnétique de composites ternaire M-H**

Les différentes composites ont été soumises à un cycle d'aimantation et de désaimantation avec un EZ7-VSM pour obtenir une boucle d'hystérésis comme le montre les figures 16 et 17 qui donne une valeur de champ coercitif ( $H_c$ ) et l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'aimantation rémanente, tous déterminés à partir de la boucle d'hystérésis (voir tableau 3 et 4).

## 4.7.1.1 Effet de l'oxyde de fer sur l'aimantation statique du mélange



a) Boucles d'hystérésis du moment magnétique a température ambiante pour le RE-BT-FE.



b) Valeurs des saturations d'aimantation (moment magnétique) en fonction du % FE.

**Fig 16.** Mesure par VSM des composites RE Titanate Oxyde de fer (0%-15%-30%) FE.

Les cycles d'hystérésis  $M - H$  (moment magnétique) des différents composites RE-BT-FE ont été mesurés à température ambiante par un magnétomètre à échantillon vibrant (EZ7- VSM) par application d'un champ magnétique statique de (-3 à +3) KOe dans une seule axe (distribution isotrope des inclusions).

Les graphes de la figure 16 (a) et (b) montrent les mesures de cycle d'hystérésis M-H des composites RE-BT-FE et de l'aimantation de saturation (moment magnétique) à 3 KOe respectivement.

L'inclusion de l'oxyde de fer a sensiblement amélioré la perméabilité magnétique statique pour des concentrations élevées. Les champs coercitifs pour le composite FE (0%-15%-30%) et les aimantations de rémanence sont faibles (tableau 3, Fig.16 a), on peut constater que les pertes d'hystérésis sont très faibles en présence du champ magnétique statique. L'évolution de l'aimantation de saturation à 3 KOe en fonction du pourcentage de l'oxyde de fer "FE" est non linéaire avec tendance concave de valeur maximum 4,5 emu (moment magnétique) (tableau 3, Fig.16 b). Les propriétés magnétiques du composites RE-BT-FE ont confirmé qu'il s'agissait d'un matériau ferrimagnétique doux ( $\mu_{\max} \leq 1,5$ ) avec les fortes charges de l'oxyde de fer.

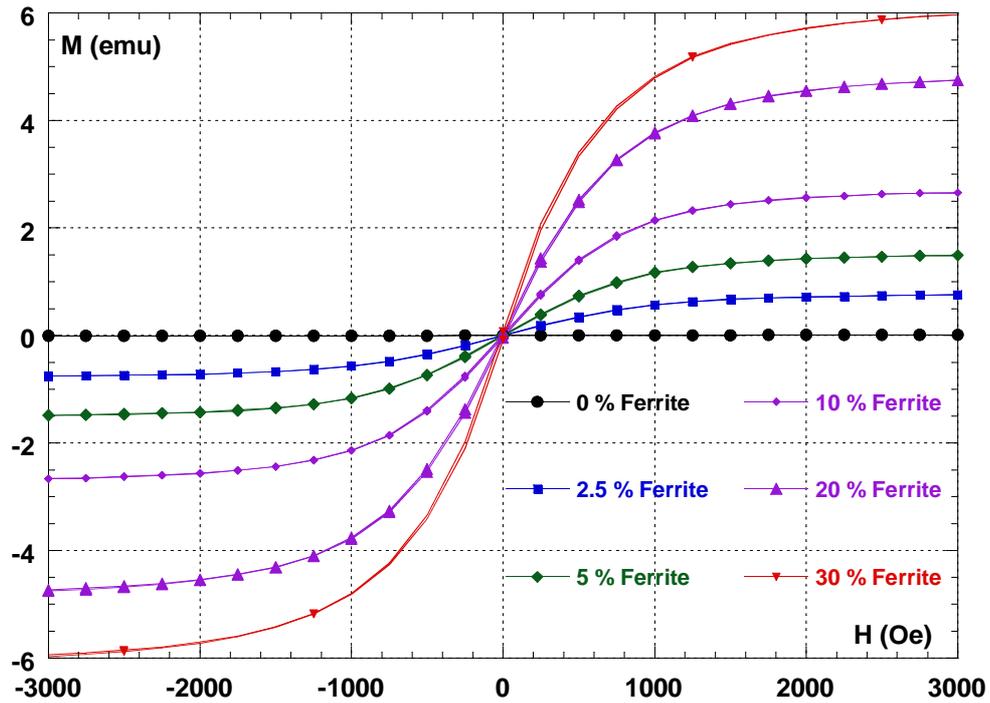
**Tableau 3:** Les paramètres du cycle hystérésis des composites RE-BT-FE.

RE-BT-FE	Hc (Oe)			Ms (emu)			Mr (emu)		
	En haut	En bas	moyen	En haut	En bas	moyen	En haut	En bas	moyen
0 % FE	36,004	-36,634	36,319	$6,571 \cdot 10^{-3}$	$-6,560 \cdot 10^{-3}$	$6,565 \cdot 10^{-3}$	$391,602 \cdot 10^{-6}$	$-399,763 \cdot 10^{-6}$	$395,682 \cdot 10^{-6}$
15 % FE	117,794	-117,904	117,849	1,515	-1,514	1,514	$180,712 \cdot 10^{-3}$	$-180,954 \cdot 10^{-3}$	$180,833 \cdot 10^{-3}$
30 % FE	119,274	-119,491	119,382	4,471	-4,469	4,470	$551,134 \cdot 10^{-3}$	$-552,073 \cdot 10^{-3}$	$551,603 \cdot 10^{-3}$

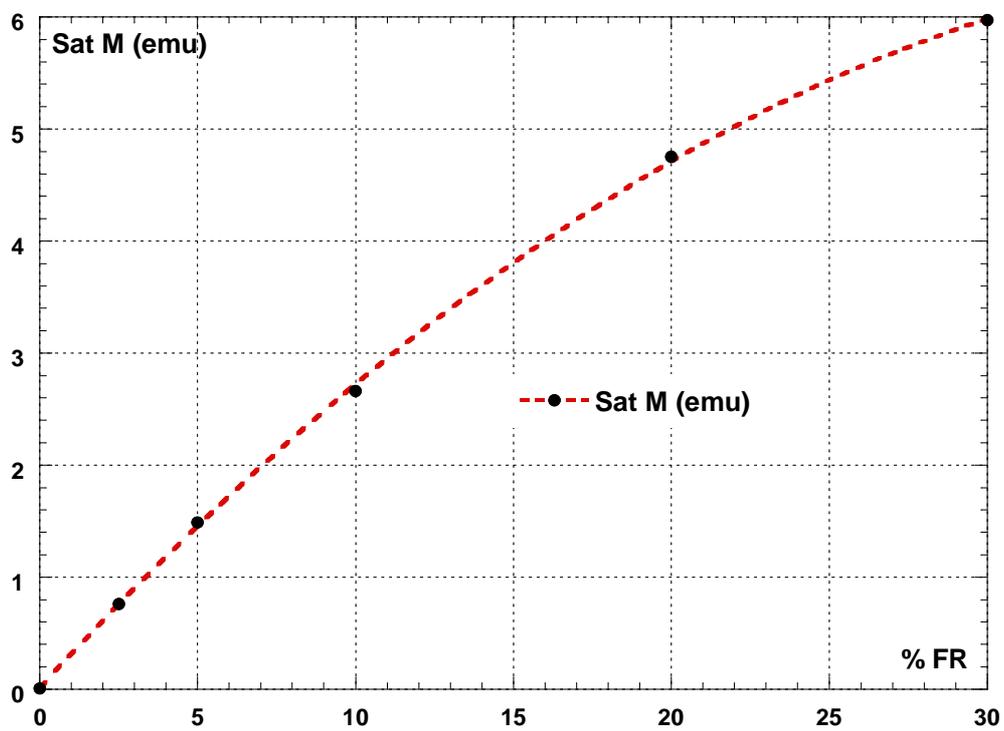
#### 4.7.1.2 Effet de la ferrite sur l'aimantation statique du mélange

La figure 17 montre les mesures de cycle d'hystérésis M-H par (EZ7- VSM) du moment magnétique des composites RE Titanate Ferrite (a) et l'aimantation de saturation à 3 KOe (b) par application d'un champ magnétique statique de (-3 à +3) KOe.

L'inclusion du ferrite a sensiblement amélioré la perméabilité magnétique statique pour des concentrations élevées. les surfaces des courbes d'hystérésis sont presque nulle, il n'y a pas des champs coercitive et des aimantations de rémanences (tableau 4, Fig.17 a), on peut constater, qu'il n'y a pas des pertes d'hystérésis en présence de champ magnétique statique l'évolution de l'aimantation de saturation (moment magnétique) à 3KOe en fonction de % FR est linéaire de valeur maximum 6 emu (tableau 4, Fig.17 b). Les propriétés magnétiques du composites RE-BT-FR ont confirmé qu'il s'agit d'un matériau ferrimagnétique doux ( $\mu_{\max} \leq 1,8$ ) avec de fortes charges en ferrite.



a) Cycles d'hystérésis du moment magnétique a température ambiante pour le RE-BT-FR.



b) Valeurs des saturations d'aimantation (moment magnétique) en fonction du % FR

Fig 17. Mesure par VSM des composites RE-Titanate-Ferrite en fonction du % FR.

**Tableau 4:** Les paramètres du cycle hystérésis des composites RE-BT-FR.

RE-BT-FR	Hc (Oe)			Ms (emu)			Mr (emu)		
	En haut	En bas	moyen	En haut	En bas	moyen	En haut	En bas	moyen
0 % FR	36,004	-36,634	36,319	$6,571 \cdot 10^{-3}$	$-6,560 \cdot 10^{-3}$	$6,565 \cdot 10^{-3}$	$391,60 \cdot 10^{-6}$	$-399,763 \cdot 10^{-6}$	$395,682 \cdot 10^{-6}$
2,5 % FR	8,539	-8,178	8,359	$759,955 \cdot 10^{-3}$	$-760,70 \cdot 10^{-3}$	$760,330 \cdot 10^{-3}$	$6,415 \cdot 10^{-3}$	$-6,141 \cdot 10^{-3}$	$6,278 \cdot 10^{-3}$
5 % FR	7,288	-6,917	7,103	1,490	-1,491	1,491	$11,642 \cdot 10^{-3}$	$-11,043 \cdot 10^{-3}$	$11,343 \cdot 10^{-3}$
10 % FR	7,02	-6,702	6,852	2,662	-2,663	2,662	$21,579 \cdot 10^{-3}$	$-20,650 \cdot 10^{-3}$	$21,114 \cdot 10^{-3}$
20 % FR	7,979	-7,640	7,810	4,452	-4,754	4,753	$45,077 \cdot 10^{-3}$	$-43,136 \cdot 10^{-3}$	$44,107 \cdot 10^{-3}$
30 % FR	10,449	-10,372	10,410	6,126	-6,130	6,128	$98,169 \cdot 10^{-3}$	$-97,428 \cdot 10^{-3}$	$97,798 \cdot 10^{-3}$

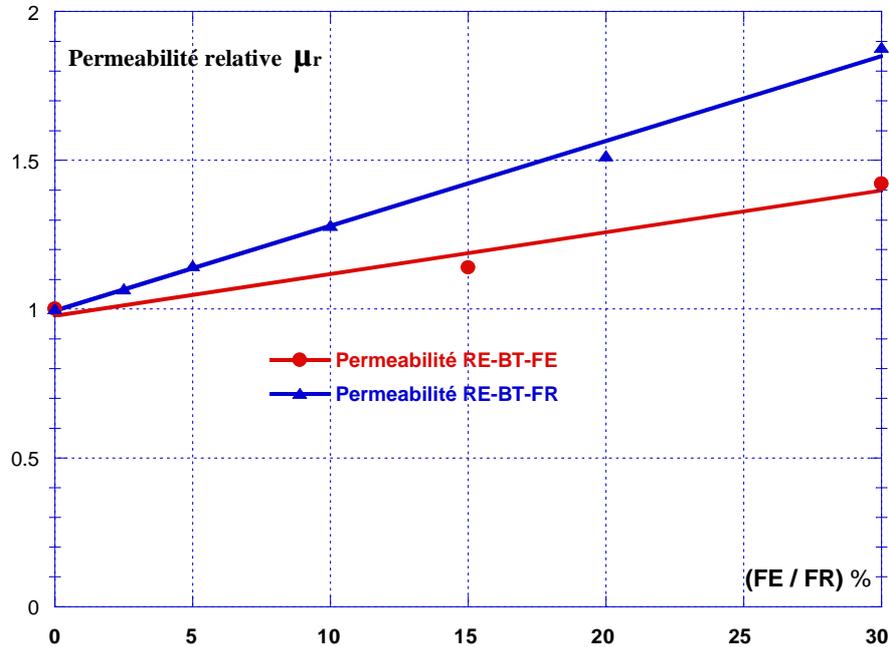
Dans le sous-système EMU de CGS,  $B = H + 4\pi M$ , où B et H ont les mêmes dimensions d'unités avec des noms différents, gauss (G) et oersted (Oe). Comme on l'a noté, "l'aimantation magnétique, lorsqu'elle est écrite sous la forme  $4\pi M$ , est également en gauss et peut être considérée comme un champ résultant du moment magnétique. Lorsque l'aimantation est exprimée simplement par M (le moment magnétique m par unité de volume), ses unités sont  $\text{erg} \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . En termes d'unités de base,  $\text{erg} = \text{cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-2}$  et  $\text{G} = \text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; par conséquent,  $\text{erg} \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , les unités de M et G, sont dimensionnellement homogène mais pas numériquement équivalentes " [22,23].

Dans les matériaux magnétiques de perméabilité  $\mu_r$ ,  $B = \mu_r H$ , où  $\mu_r$  est sans dimension en EMU. La conversion de la susceptibilité volumique sans dimension  $\chi$  de l'EMU vers le SI est basée sur la correspondance entre  $\mu_r = 1 + 4\pi\chi$  dans l'EMU et la perméabilité relative  $\mu_r = \mu / \mu_0 = 1 + \chi$  dans le SI; c'est-à-dire que  $4\pi\chi$  (EMU) correspond à  $\chi$  (SI);  $\{\mu_0\}$  n'est pas impliqué. Cela découle également de la définition  $\chi = M / H$ , à la fois en EMU et SI, et  $4\pi\chi$  (EMU) ayant des unités de gauss par oersted (sans dimension). La conversion de la sensibilité spécifique (masse) découle de celle de la sensibilité volumique [24].

Les données expérimentales de la perméabilité magnétique statique mesurer avec VSM a été illustré par la figure 18, elle présente l'évolution de la perméabilité magnétique des deux types de composites (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction de % BaTiO<sub>3</sub>.

La présence d'inclusion de poudre de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\mu_{\text{FE}} = 2,401$ ) ou de poudre de ferrite ( $\mu_{\text{FR}} = 3,845$ ), nous ont permis d'améliorer les propriétés du perméabilité magnétique du composite, Seulement, l'inclusion progressive de ferrite et (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a conduit à de faibles croissances de la permittivité diélectrique et de la perméabilité magnétique pour les composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR). Les valeurs de perméabilité du mélange (RE-BT-FR) ( $\leq 1,8$ ) sont plus importantes que celles du mélange

(RE-BT-FE) ( $\leq 1,5$ ), les composites (RE-BT-FR/FE) sont des matériaux ferrimagnétiques doux avec les faibles charges du titanate.



**Fig 18.** Variation de la perméabilité relative statique à saturation pour les composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction de (FE/FR) %.

#### 4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude sur le comportement magnétodiélectrique des matériaux composites constitués d'un mélange de titanate de baryum et d'oxyde de fer/ferrite dispersé dans une matrice de résine époxy, caractérisé par la technique SDT dans la bande DC-12,5 GHz d'une part, et par VSM d'autre part. Les résultats expérimentaux montrent qu'aucun effet magnétique n'apparaît par l'ajout de faible charge (<30 %) d'oxyde de fer / ferrite dans les mélanges ternaires avec résine et titanates ( $\mu=1$ ) en absence de champ magnétique statique. par contre elles montrent l'effet sur leur permittivité complexe et leur conductivité. on peut considérer comme des matériaux diélectriques avec une évolution normale de la permittivité diélectrique avec un léger écart entre les deux composites (RE-BT-FR/FE). La validation de la loi de Lichtenecker modifiée pour la modélisation est prouvée par le meilleur ajustement du modèle théorique avec le résultat expérimental. L'amélioration de l'ajustement des données est obtenue en multipliant la permittivité identifiée par un facteur de forme polynomiale. L'application d'une méthode numérique d'identification des paramètres du modèle prouve son efficacité pour ce type de modélisation.

Le choix de l'oxyde de fer et de la ferrite comme charges magnétodiélectriques est récompensé par sa large utilisation dans la fabrication de circuits et de dispositifs électroniques. Dans l'étude de la conductivité, les composites montrent un comportement de percolation avec lequel nous avons estimé un seuil de niveau à 24,8% pour le composite RE-BT-FE et à 26,6% pour le composite RE-BT-FR.

Ils se caractérisent par une conductivité constante pour des fractions volumiques faibles et augmentent brusquement une fois atteignent un seuil permettant d'atteindre la valeur maximale à 19,2 mS/m et 22,4 mS/m respectivement pour RE-BT-FE et RE-BT-FR. En générale la conductivité de toutes les composites est acceptable pour les applications microonde. Ainsi que l'augmentation de la fraction volumique de l'oxyde de fer / ferrite améliorer l'aimantation de saturation, dans ce cas les composites (RE-BT-FR/FE) sont des matériaux ferrimagnétiques doux, l'aimantation des deux composites (RE-BT-FR/FE) est identique en absence de champ magnétique statique.

Les résultats de ces travaux contribueront à la création de nouveaux matériaux a une comportement diélectrique ( $\epsilon \gg 1$ ) (effet des titanates) et magnétique ( $\mu \ll 1$ ) (effet des ferrites) pour une utilisation future dans la technologie des composants microélectroniques ayant utilisée pour but la miniaturisation des systèmes de télécommunication tels que les antennes, les filtres et les capteurs. Ces composites sont reconnus comme des céramiques diélectriques à faibles pertes et de conductivité très faible ( $\sigma \ll 1$ ).

## Références

1. J. Sheen, Z.-W. Hong, C.-W. Su, H.-C. Chen, "Microwave measurements of dielectric constants by exponential and logarithmic mixture equations", *Progress In Electromagnetics Research, PIER 100*, 13-26, 2010.
2. K. Wakino, T. Okada, N. Yoshida, K. Tomono, "A new equation for predicting the dielectric constant of a mixture", *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2588-2594, 1993.
3. H. Khouni, N. Bouzit, J. P. Martinez Jimenez, M. Bouamar, "Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates ( $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ ) with carbon black", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 76: 20201, 2016.
4. A. Benhamouda, J.M. Forniés-Marquina, N. Bouzit, N. Bourouba, "Dielectric behavior of ternary composites of epoxy/ $\text{BaTiO}_3$ /(CuO or MgO)", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 46, 20404, 2009.
5. N. Bourouba, K. Lalla, J. P. Martinez Jimenez, N. Bouzit, "Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates ( $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  or  $\text{BaTiO}_3$ ) associated to oxides (CaO,  $\text{MnO}_2$  or ZnO)", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 65: 10202, 2014.
6. M.C. Araujo, C.M. Costa, S. Lanceros-Méndez, "Evaluation of dielectric models for ceramic/polymer composites: Effect of filler size and concentration", *J. Non Cryst. Solids* 387, 6-15, 2014.
7. J. Kim, T. Kim, C. Kim, "A study on the simulation of complex permittivities of carbon Black/Epoxy composites at a high frequency", *Composites Research*, January 2005.
8. Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, C. P. Wong, "A Precise Numerical Prediction of Effective Dielectric Constant for Polymer-Ceramic Composite Based on Effective-Medium Theory", *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES* 23, 2000.
9. Z. Ahmad, A. Prasad, K. Prasad, "A comparative approach to predicting effective dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PVDF composites", *physica B Condens. Matter* 404, 3637-3644, 2009.
10. T. Bhimasankaram, S.V. Suryanarayana, G. Prasad, "Piezoelectric polymer composite materials", *Current Science.* 74, 967-976, 1998.
11. Habib Khouni, Nacerdine Bouzit, Tarek Arab, "Modeling the dielectric behavior of ternary composites of epoxy/barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) with iron oxide/ferrite (RE-BT-FE/FR)", *Proceedings of 145 th ISERD International Conference, Cairo, Egypt, 11th -12th January 2019*.
12. N. Bouzit, J.M. Forniés-Marquina, A. Benhamouda, N. Bourouba, "Modelling and dielectric behavior of ternary composites of epoxy ( $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ )", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38, 147-152, 2007.

13. A.M. Bottreau, N. Bouzit, Az. Merzouki, "Dielectric behavior study of some composites polyester/MTiO<sub>3</sub> by time domain spectroscopy", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 18, 17-24, 2002.
14. N. Bouzit, "Caractérisation Diélectrique de Matériaux Hétérogènes par Spectroscopie Temporelle : Application à l'Etude de Composites Polyesters Chargés par des Titanates", thèse de Doctorat, UFAS Setif 1, 2002.
15. H. Bakhti, N. Bourouba, N. Bouzit, J. P. Martinez Jimenez, "Dielectric behavior of a sintered heterogeneous ternary composite resin/BT/Cu<sub>2</sub>O", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 80: 20202, 2017.
16. Tarek Arab, Habib Khouni, Nacerdine Bouzit & Juan Pablo Martínez Jiménez, "Study of dielectric behavior of ternary composites of epoxy-barium titanate with iron oxide and ferrite in the band (DC-12.5 GHz)". *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Number 12, Volume 21, 2021.
17. M. Bouchaour, J. P. Martinez Jimenez, N. Bouzit, N. Bourouba, "Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO<sub>2</sub>, CaO) in the band (DC–2 GHz)", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 84: 10201, 2018.
18. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, "Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, 2007.
19. J. Nelder, R. Mead, "A simplex method for function minimization", *Computer Journal*, vol. 7 n°4, 308-313, 1965.
20. V. Castel, C. Brosseau, J. Ben Youssef, "Magnetoelectric effect in BaTiO<sub>3</sub>/Ni particulate nanocomposites at microwave frequencies", *J. Appl. Phys.* 106, 064312, 2009.
21. R. XU, S. ZHANG, F. WANG, Q. ZHANG, Z. LI, Z. WANG, R. GAO, W. CAI, C. FU, "The study of microstructure, dielectric and multiferroic properties of (1-x) Co<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-xBa<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Composites", *ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 48, No. 1, 2019.
22. S. Gioti, A. Sandia, G. N. Mathioudakis, A. C. Patsidis, T. Speliotis and G. Psaras, "Multitasking performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Epoxy Resin Hybrid Nanocomposites". *Materials* 15, 1784, 2022.
23. R.B. Goldfarb, "Magnetic units and material specification, in Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials", ed. by J.E. Evetts, 1st edn., (Pergamon Press, Oxford), pp. 253–258, 1992.
24. V. Franco, Brad Dodrill, "Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization". Springer Nature Switzerland AG 2021.

*Conclusion  
générale*

# Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a été consacré principalement à l'étude des propriétés électromagnétiques des matériaux composites ternaires (résine époxy, titanate de baryum, ferrite) avec des inclusions à faibles fractions volumiques et combinaison de deux phases, diélectrique (titanate de baryum) et magnétique (magnétite ou ferrite), pour obtenir un comportement magnéto-diélectrique applicable à la conception des dispositifs hyperfréquences.

Pour cela, nous avons présenté, les différents types des matériaux magnétodiélectriques, les ferrites (Spinal, Grenat, Hexa ferrite), les multiferroïques, les matériaux composites céramiques et les composites à base d'inclusions et de poudre d'oxydes dans une matrice polymère.

En suite, on a abordé l'aspect cristallographique des matériaux utilisés afin de mieux appréhender la compréhension de la permittivité diélectrique. Une étude sur le comportement hyperfréquence des ferrites et les techniques de caractérisation en hyperfréquence ont été détaillées. Nous avons rappelé le concept de la propagation d'onde électromagnétique dans une ligne coaxial APC7, ensuite, nous avons donné les principes de base des différentes méthodes de mesure utilisant la Spectroscopie en Domaine Temporelle "SDT" pour la caractérisation électromagnétique des matériaux et les coefficients de réflexion pour plusieurs impédances. Nous avons donné leurs dispositifs ainsi que les expressions pour déterminer la permittivité. Parmi les méthodes étudiées, la méthode des multiples réflexions en charge adaptée. Pour déterminer les propriétés magnétiques, on a exploité la technique de mesure utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant EZ7-VSM pour le traçage du cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques.

Nous avons rappelé les notions et formules de base nécessaires à la compréhension de l'origine de la permittivité et les phénomènes de polarisation dans les milieux diélectriques et quelques lois de mélanges utilisées pour la prédiction de la permittivité effective d'un milieu diélectrique. Dans le cas des milieux magnétodiélectriques les lois de mélange sont applicables à la prédiction de la permittivité et la perméabilité effective.

Étant donné que notre étude est basée sur l'étude du comportement magnéto-diélectrique des matériaux composites constitués de deux mélanges de titanate de baryum et d'oxyde de fer / ferrite dispersé dans une matrice de résine époxy, on a fait la caractérisation par la technique SDT dans la bande DC-12,5 GHz d'une part, et une étude sur le comportement magnétique par VSM d'autre part.

Les résultats expérimentaux obtenus par SDT montrent qu'aucun effet magnétique n'apparaît par l'ajout de faible charge (<30%) d'oxyde de fer / ferrite dans les mélanges ternaires avec résine et titanates ( $\mu \sim 1$ , paramagnétique) en absence de champ magnétique statique, par contre, elles montrent l'effet sur leur permittivité complexe ( $\epsilon^*$ ) moyenne et leur conductivité très faible ( $\sigma \ll$ ). Les mesures obtenues par VSM par application de champ magnétique statique montrent l'effet d'oxyde de fer / ferrite sur le cycle d'hystérésis et la saturation magnétique moyenne (composite ferrimagnétique doux).

On peut les considérer comme des matériaux diélectriques à faibles pertes. La validation de la loi de Lichtenecker modifiée pour la modélisation est prouvée par l'optimisation non linéaire du modèle théorique avec le résultat expérimental. L'amélioration de l'ajustement des données est obtenue en multipliant la permittivité identifiée par un facteur de forme polynomiale. L'application de l'algorithme simplexe de Nelder-Mead pour optimisation des paramètres du modèle non linéaire prouve son efficacité pour ce type de modélisation, les lois de mélange modifiées de Lichtenecker, Yonezawa, Rother-lichtenecker et Kim donnent une nette amélioration de l'ajustement des modèles avec facteur de forme par rapport à ceux des lois d'origines par rapport aux données expérimentales. Pour l'étude de la conductivité, les composites montrent un comportement de percolation avec lequel nous avons estimé un seuil de percolation pour chaque composite ternaire (forme des amas quelque soit la distribution aléatoire des inclusions). En générale la conductivité de tous les composites est acceptable pour les applications microondes ( $\sigma \ll$ ). Ainsi que l'augmentation de la fraction volumique de l'oxyde de fer / ferrite (titanate de baryum, respectivement) augmenté la saturation de l'aimantation magnétique (la permittivité diélectrique, respectivement).

Les résultats de ces travaux contribueront à la création de nouveaux matériaux ( $\epsilon \gg$ ,  $\sigma \ll$ ,  $\mu \sim 1$ ,  $M_{\text{sat}} \ll$ ) pour une utilisation dans la miniaturisation et l'amélioration des performances des composants microélectroniques hyperfréquences utilisée dans les systèmes de télécommunication tels que les antennes, les résonateurs et les filtres. Ces composites sont reconnus comme des matériaux diélectriques à faibles pertes et des constituants très utiles dans les systèmes de communication par micro-ondes.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives, pour obtenir des comportements magnétodiélectriques pour les applications suivantes (absorbeurs, antennes, résonateurs et filtres):

- Etude de la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence avec la présence de champ magnétique uniforme pour confirmer l'effet magnétodiélectrique (MD), qui peut être attribué par la variation des permittivités diélectriques des composites créée par le champ magnétique appliqué.
- Elaboration et caractérisation des composites ternaires (Résine époxyde-Titanate-Ferrite) par l'ajout de charge de ferrite ( $> 30\%$ ) dans le composite afin de voir le seuil de l'effet magnétique qui apparaît ( $\mu > 1$ ), pour obtenir des matériaux magnétodiélectriques ( $\mu' \sim \epsilon'$ ) absorbeurs d'ondes électromagnétiques ( $\mu' > 1$ ,  $\mu'' > 1$ ), il est possible de suggérer que les mécanismes de pertes diélectriques dans le domaine des micro-ondes, impliquent des phénomènes de résonance magnétique, de relaxation diélectrique, de conductivité électrique et de perte magnétique.
- La caractérisation des composites magnétodiélectrique en cycles d'hystérésis ferroélectriques P-E et ferromagnétiques B-H afin de révéler le comportement multiferroïque.

*Publications et  
communication*

# Publications et communication

## Publications Internationales

- **Tarek Arab**, Habib Khouni, Nacerdine Bouzit & Juan Pablo Martínez Jiménez, "*Study of dielectric behavior of ternary composites of epoxy-barium titanate with iron oxide and ferrite in the band (DC-12.5 GHz)*". Inorganic and Nano-Metal Chemistry, Number 12, Volume 21, **2021**.

## Publications Nationales: Article in Proceeding

Rabah Delfouf, Nacerdine Bouzit, Nacerdine Bourouba, **Tarek ARAB**. "*Dielectric behavior study of ternary composite materials in wide frequency band*". Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism, Vol. 5 S.I. Nr. 5 **2021**, 946-952.

## Communication: International

- Habib Khouni, Nacerdine Bouzit, **Tarek Arab**, "*Modeling the dielectric behavior of ternary composites of epoxy/barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) with iron oxide/ferrite (RE-BT-FE/FR)*", Proceedings of 145 th ISERD International Conference, Cairo, Egypt, 11th -12th January **2019**

**ملخص:** ان الهدف من هذه الاطروحة هو التوصيف الكهرومغناطيسي للمواد المكونة الثلاثية، بناء على ريسين ايبوكسيد (مصنوفة سامية) محملة بتيتانات بريموم مع فريت او اوكسيد الحديد، ومن اجل هذا استعملنا طريقة التحليل الطيفي للمجال الزمني و نظام تردد العينة المغناطيسي. بواسطة نموذج لشتنيكر المعدل، و باستخدام طريقة التحسين العددي غير الخطية بعامل الشكل قمنا بتحديد السماحية الكهربية والتحقق من تطابق النتائج التجريبية مع المنهج الجديد للقوانين النظرية. تمت دراسة ظاهرة ترشيح الموصلية عند التردد المنخفض 250 ميغاهرتز. اطياف السماحية المركبة عبارة عن اطياف متراكبة بشكل مستقيم، تحصلنا عليها بمنهج التحليل الطيفي بدلالة التردد من ثابت الى 12.5 جيجاهرتز ومعامل حجم تيتانات. كما تمت دراسة مغنطة التشعب و دورة التباطؤ للمركبات باستخدام نظام تردد العينة المغناطيسي من (-3 الى +3) كيلوارستد. ان دراسة الخواص الكهرومغناطيسية لهذه المواد يسمح لنا برؤية تأثير الأوكسيد و الفريت على السماحية الكهربية والنفاذية المغنطيسية. تمت كل هذه الدراسات لرؤية إمكانية تطبيق هذه المواد في الكترولونيك الميكروويف، على سبيل المثال في تصغير حجم الهوائيات المطبوعة و تحسين اداء اجهزة الميكروويف.

**المفاتيح:** المغناطيس-عازل، التحليل الطيفي للمجال الزمني، قانون لشتنيكر المعدل، التحسين غير الخطي، تردد العينة المغناطيسي، المواد المكونة.

**Résumé:** L'objectif de cette thèse est la caractérisation électromagnétique des matériaux composites ternaires à base de résine époxyde (RE) chargé par du titanate de baryum  $BaTiO_3$  (BT) et de la ferrite (FR) ou bien de l'oxyde de fer (FE) (RE-BT-FR ou FE), en utilisant la spectroscopie en domaine temporelle SDT et le système de magnétomètre à échantillon vibrant EZ7VSM. Le modèle de Lichtenecker modifié avec la méthode d'optimisation numérique non linéaire du facteur de forme est employé pour identifier la permittivité effective et permettra de valider la concordance des données expérimentales avec la nouvelle approche des modèles théoriques. Le phénomène de percolation de la conductivité a été étudié en basse fréquence à 250 MHz. Les spectres de la permittivité diélectrique complexe sont des spectres superposés de tendance plate, obtenue par SDT en fonction de la fréquence [DC-12.5 GHz] et la fraction volumique de (%BT). L'aimantation de saturation et le cycle d'hystérésis des composites, obtenus par le système EZ7VSM de (-3 et +3 KOe). L'étude du comportement magnéto-diélectriques du composites (RE-BT-FR ou FE) permet de voir l'effet des oxydes de fer et ferrite sur la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique. Toutes ces études ont été réalisées afin de prévoir d'éventuelles applications de ses matériaux en électronique hyperfréquences, par exemple la réduction de taille des antennes imprimées et l'amélioration des performances des dispositifs microonde.

**Mot clés:** Magnéto-diélectrique, Spectroscopie en Domain Temporel, Loi de Lichtenecker Modifiée, Optimisation non linéaire, Magnétomètre à échantillon vibrant, Matériaux Composites.

**Abstract:** The objective of this thesis is the electromagnetic characterization of ternary composite materials based on epoxy resin (RE) loaded with barium titanate  $BaTiO_3$  (BT) and ferrite (FR) or iron oxide (FE), using the time domain spectroscopy TDS method and the vibrating simple magnetometer EZ7VSM system. The modified law of Lichtenecker with the method of nonlinear numerical optimization of shape factor is employed to identify the permittivity and allows validating the accordance of the experimental data with the new approach of theoretical models. The phenomenon of percolation of the conductivity has been studied in low frequency 250 MHz. The complex dielectric permittivity spectra are superposed with a flat tendency, and are obtained by the TDS as a function of the frequency [DC-12.5 GHz] and the volumetric fraction of (%BT). The magnetization of saturation and the hysteresis cycle of the composites, obtained by the EZ7VSM system in (-3 to +3 KOe). The study of magneto-dielectric compartment of composites (RE-BT-FR or FE) allows observing the iron oxides and ferrite effect on the dielectric permittivity the magnetic permeability. All this studies have been carried out in order to foresee possible applications of these materials in microwave electronics, for example the reduction in size of printed antennas and the improvement of the performance of microwave devices.

**Keywords:** Magneto-dielectric, Time domain Spectroscopy TDS, Modified Lichtenecker's law, Nonlinear optimization, Vibrating Sample Magnétomètre VSM, Composite materials.