

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Electronique

**Option: Instrumentation
électronique**

Par

M^r. DELFOUF Rabah

THÈME

**Modélisation et Caractérisation des Matériaux
Composites à Base de (Polymère / Titanates / Magnétite)
en Hyperfréquences**

Soutenue le 11/ 06/ 2023 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	Co-Directeur
TLILI Salah	M.C.A	Univ. Kasdi Merbah - Ouargla	Examineur
KADDOUR Abdelmadjid	Professeur	URAER. CDER - Ghardaïa	Examineur
KHOUNI Habib	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

Année Universitaire

2022-2023

Laboratoire d'Instrumentation Scientifique "LIS"

REMERCIEMENTS

Une thèse de doctorat est souvent décrite comme un travail individuel. Mais la longue liste qui suit prouve définitivement le contraire !

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu, tout-puissant, de m'avoir donné la force et le courage pour dépasser toutes les difficultés, de m'avoir guidé vers cette aventure de doctorat, une expérience à la fois stimulante et enrichissante aux niveaux professionnel et personnel. Dieu Tout-Puissant a dit : « **Si vous comptez les bienfaits d'Allah, vous ne pourrez en arrêter le nombre ! Allah est Absolument et Tout Miséricordieux** » (AN-NAHL. 18.)

« وَإِنْ تَعُدُّوا نِعْمَةَ اللَّهِ لَا تُحْصُوهَا إِنَّ اللَّهَ لَغَفُورٌ رَحِيمٌ »

{ النحل: 18 }

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche du laboratoire d'instrumentation scientifique (LIS) sous la direction du Professeur **Bouzit Nacerdine** de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

Des mots de reconnaissance...

À mon directeur de thèse Monsieur **Bouzit Nacerdine**, Professeur au département d'électronique à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1, pour ses précieux conseils, ses incessants encouragements et surtout sa grande disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et surtout pour ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

À mon co encadrant de thèse Monsieur **Bourouba Nacerdine**, Professeur au département d'électronique à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1, pour son encouragement et ses conseils, et pour ses explications qui m'ont aidé à élaborer la méthode de cette recherche.

Je tiens à remercier respectueusement Monsieur **Amardjia Nouredine** Professeur au département d'électronique à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1, d'avoir présidé mon jury de cette thèse.

REMERCIEMENTS

Je remercie aussi Monsieur **Abdelmadjid Kaddour** Professeur de recherche à l'unité de recherche appliquée en énergies renouvelables, URAER, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, de Ghardaïa, **Tlili Salah** Maître de conférences classe A à l'université de Kasdi Merbah de Ouargla et **Khouni Habib**, Maître de conférences Classe A au département d'électronique à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et d'être membres du jury. Merci à eux pour leurs remarques et critiques constructives.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **Dr. Brahim Abdelhalim** pour avoir répondu à mes correspondances et pour sa précieuse aide, ses conseils avisés concernant les différentes techniques de caractérisation des matériaux composites, et ses explications et orientations sur plusieurs aspects de cette recherche.

Je tiens à remercier profondément Monsieur **Juan Pablo Martinez Jimenez** Professeur et directeur du laboratoire de caractérisation électromagnétique au département de physique appliquée à l'université de Saragosse-Espagne, de sa précieuse aide, conseils et orientations, qu'il trouve ici, l'expression de mon grand respect et toute ma reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **Dr. Arab Tarek**, pour la synthèse et la caractérisation des échantillons, et son encouragement tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Madame **Barrouche Rima**, Ingénieur de laboratoire au département d'électronique à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1, pour sa précieuse aide et sa disponibilité continue dans le laboratoire.

Je tiens à remercier, par ailleurs, Monsieur **Karmed Oussama (Rami)** et son équipe de l'atelier « **ETS-Ben Attia** » de tournage et de fraisage numériques, pour leurs grands aides dans la réalisation de moules pour la fabrication d'échantillons.

Je tiens à remercier tous les doctorants chercheurs de laboratoire d'instrumentation scientifique (LIS) du département d'électronique de l'université de Sétif -1-, (**Chioukh L, Djouada D, Agaba C, Bouchama M...**) pour leur gentillesse et leur soutien en cas de besoin.

REMERCIEMENTS

Plus précisément les doctorantes **M^{lle} Chioukh Labiba**, **M^{me} Djouada Djahida**, et **M^{lle} Agaba Chahinaz** qui j'ai travaillé et collaboré dans plusieurs travaux scientifiques et pour leurs aides inconditionnels.

Sans oublier de remercier Monsieur **Chouadar Nassim** pour toutes les opérations de paiements bancaires nationales et internationales pour les frais de participation aux conférences et pour l'achat de produits chimiques, et Monsieur **Laachi Daoued** pour son approvisionnement continu pour la résine époxyde.

Mes remerciements vont également à mes amis pour leurs aides et soutiens : **Oussama, Hamza, Saïd, Hamoudi, Sofiane (Abid), Rami, Yahia, Sofiane (Benhamoud), Nabil, Lotfi, Mustapha, Abdelhalim, Ayoub, Amine, Mohamed, Khaled, Anis, Karim, Raouf, Rahmouni, Samir, Saddam, Charef et Zinou**. Je le remercie profondément **Sofiane** et **Oussama**, pour leurs encouragements et leur humour.

Je termine mes remerciements en s'adressant à tous mes collègues de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1, les membres de ma famille grand et petit commençant par ma chère mère et mon cher père, mes frères, tous qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail, et que ceux que j'ai oubliés me pardonnent.

*« Je suis reconnaissant à tous
ceux qui m'ont dit non. C'est
grâce à eux que je suis moi-même »*

Albert Einstein

DÉDICACES

À mes très chers parents,

À mon frère Housssem,

À mon frère Kamel,

À mon frère Mourad,

À mon frère Abd el malek (Farid),

À la femme de mon frère (Sameh),

À mon neveu Fathi Loay,

À mon neveu Razin,

À mon neveu Saden,

À toute la famille,

À tous les amis,

*À tous les enseignants qui m'ont aidé de proche ou de loin pour être un
jour un docteur en instrumentation électronique,*

*À tous les membres du laboratoire d'instrumentation scientifique (L.I.S)
du département d'électronique de l'université de Sétif - 1 -, qui m'ont apporté
affection et soutien lors de la réalisation de ce travail.*

Je vous remercie tous.

Rabah Delfouf

A decorative scroll frame with a blue outline and grey scroll ends at the top and bottom corners.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
DÉDICACES	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiv
RÉSUMÉ	xvi
ABSTRACT	xvii
ملخص	xviii

<u>Introduction générale</u>	1
Objectifs de la recherche	3
La méthode choisie.....	4
Applications potentielles	5
L'importance et le progrès des « diélectriques » dans la recherche.....	5
Structure de thèse	7
<u>Bibliographie</u>	10

CHAPITRE I

Matériaux diélectriques : état de l'art

1.1 Introduction	12
1.2 Matériaux composites	12
1.2.1 Constitution des matériaux composites	12
a) Matrice.....	13
b) Renfort.....	13
c) Charge.....	14
1.3 Matériaux diélectriques	14
1.3.1 Matériaux polymères diélectriques	15
a) Contexte et bref historique.....	15

TABLE DES MATIÈRES

b) Application de matériaux polymères diélectriques	16
1.3.2 Matériaux diélectriques hyperfréquences à haute permittivité	17
1.4 Matériaux magnéto-diélectriques.....	18
1.5 Bande de fréquences du rayonnement électromagnétique	18
1.6 Phénomène de polarisation dans la matière	21
1.6.1 Mécanismes de polarisation.....	21
a) Polarisation électronique P_e	21
b) Polarisation atomique P_a	22
c) Polarisation d'orientation (dipolaire) P_d	23
d) Polarisation interfaciale P_i	23
1.7 Les équations de Maxwell.....	23
1.8 Propriétés électromagnétiques des matériaux	24
1.8.1 La permittivité diélectrique.....	24
1.8.2 Conductivité électrique.....	26
1.8.3 Perméabilité magnétique	27
1.9 Matériaux utilisés	27
1.9.1 Matrice hôte : (La résine époxyde)	27
a) Référence du produit : R41	28
b) Applications	28
c) Avantages du produit.....	28
1.9.2 Titanate de Calcium (CaTiO_3)	29
1.9.3 Titanate de Strontium (SrTiO_3).....	30
1.9.4 Matériaux ferrimagnétiques	31
a) Magnétite (oxyde de fer noir) Fe_3O_4	31
1.10 Conclusion.....	33
<u>Bibliographie</u>	34

CHAPITRE II

Modélisation fréquentielle et lois de mélange

2.1 Introduction	38
2.2 Dépendance de la permittivité diélectrique à la fréquence	38
2.3 Théorie dynamique des diélectriques et modèles fréquentiels	40
2.3.1 Le modèle de Debye.....	40

TABLE DES MATIÈRES

2.3.2 Le modèle de Cole & Cole	42
2.3.3 Le modèle de Cole & Davidson.....	44
2.3.4 Le modèle de Havriliak & Negami	45
2.3.5 Comportement de relaxation et de résonance	47
2.4 Homogénéisation de propriétés électromagnétiques dans les milieux hétérogènes	48
2.4.1 Homogénéisation.....	49
2.4.2 Théorie de Clausius Mossotti sur les mélanges hétérogènes.....	50
2.4.3 Prédiction de la permittivité diélectrique.....	51
2.4.3.1 Loi de Maxwell Garnett.....	51
2.4.3.2 Loi de Bruggeman	52
2.4.3.3 Loi de Böttcher.....	53
2.4.3.4 Loi de Birchak.....	53
2.4.3.5 Loi de Looyenga.....	54
2.4.3.6 Lois de Wiener	54
2.4.3.7 Loi de Lichtenecker-Rother	54
2.4.3.8 Loi de Bottreau.....	55
2.4.3.9 Loi de Lichtenecker modifiée	56
2.5 Théorie de percolation	57
2.6. Conclusion.....	60
<u>Bibliographie.....</u>	<u>61</u>

CHAPITRE III

Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

3.1 Introduction	63
3.2 Méthodes de caractérisation des propriétés diélectriques en hyperfréquences.....	63
3.3 Technique de réflectométrie dans le domaine temporel (RDT)	66
3.3.1 Historique sur la RDT	66
3.3.2 Principe du RDT	67
3.3.3 Cellule de mesure.....	69
3.3.4 Méthodes expérimentales employées dans la RDT	70
3.3.5 Protocole expérimentale de mesure par RDT	73

TABLE DES MATIÈRES

3.4 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	78
3.4.1 Informations techniques de base sur VSM.....	78
3.4.2 Collection de données VSM.....	79
3.5 Procédures expérimentales	81
3.5.1 Caractéristiques des matériaux utilisés.....	81
3.5.2 Détermination des fractions volumiques.....	83
3.5.3 Procédé de préparation.....	84
3.5.4 Usinage des échantillons.....	87
3.5.5 Les avantages des nouveaux moules.....	89
3.6 Conclusion	89
<u>Bibliographie</u>	91

CHAPITRE IV

Résultats de caractérisation et de modélisation

4.1 Introduction	94
4.2 Méthodologie expérimentale	95
4.2.1 Composition des échantillons.....	95
4.2.2 Banc de mesure expérimentale.....	96
4.3 Résultats bruts obtenus par RDT	97
4.4 Comportement diélectrique dans la gamme de fréquences [DC - 30 GHz]	99
4.4.1 Détermination de la permittivité complexe des différents composites.....	99
4.4.2 Modélisation fréquentielle de la permittivité complexe des différents composites...	101
4.4.3 Étude comparative entre les valeurs expérimentales et celles du modèle proposé....	105
4.4.4 L'effet des inclusions sur le comportement de la permittivité diélectrique et de la fréquence de résonance des composites.....	106
4.4.5 L'effet des inclusions diélectriques (CT ou ST) sur le comportement des deux composites ternaires.....	108

TABLE DES MATIÈRES

4.5 Comportement diélectrique dans la gamme de fréquences [DC - 5 GHz]	109
4.5.1 Détermination de la permittivité réelle des différents composites.....	109
4.5.2 Détermination de la permittivité imaginaire des différents composites.....	111
4.5.3 Détermination de la conductivité des différents composites.....	112
4.6 Comportement diélectrique des différents composites ternaires en basses fréquences [200 MHz]	114
4.6.1 Analyse basse fréquence.....	114
4.6.1.1 L'effet de Fe_3O_4 sur le comportement de la permittivité statique des différents composites.....	114
4.6.1.2 L'effet de Fe_3O_4 sur le comportement de la conductivité statique des différents composites.....	116
4.6.1.3 L'effet de Fe_3O_4 sur le comportement de la tangente de perte des différents composites.....	117
4.6.1.4 Le facteur de qualité des différents composites.....	118
4.6.2 Modélisation de la permittivité diélectrique par les lois de mélange.....	119
4.6.2.1 Modélisation du facteur de forme.....	120
4.6.2.2 Modélisation par la loi de Lichtenecker modifiée (MLL).....	122
4.6.2.3 Étude comparative entre différents modèles et les valeurs expérimentales.....	124
4.7 Comportement magnétique de deux composites (RE-BT-FE et RE-BT-FR)	126
4.8 Conclusion	131
<u>Bibliographie</u>	134
<u>Conclusion générale</u>	137
Perspectives	142

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading at the corners, framing the central text.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Introduction Générale		
1	Présentation graphique de la répartition des types de documents.	6
Chapitre I		
1.1	Composition d'un matériau composite.	13
1.2	Schéma d'un condensateur plan.	14
1.3	Applications typiques des polymères diélectriques dans divers composants et systèmes électriques.	16
1.4	Spectre électromagnétique et détails des applications microondes.	19
1.5	Schéma d'un condensateur plan rempli d'un diélectrique sous l'action d'une excitation externe.	25
1.6	Illustration de la structure cristalline de CaTiO_3 .	29
1.7	Structure atomique de SrTiO_3 à température ambiante.	30
1.8	Image de la magnétite naturelle.	32
1.9	Structure cristalline de la ferrite.	32
Chapitre II		
2.1	Permittivité complexe dépendante de la fréquence et différents mécanismes de polarisation associés.	39
2.2	Représentation schématique des équations de Debye tracées en fonction de la fréquence.	41
2.3	Diagramme de ϵ' vs ϵ'' affichant un demi-cercle pour les équations de Debye.	41
2.4	Diagramme de ϵ' vs ϵ'' pour le modèle de Cole-Cole.	42
2.5	Permittivité complexe pour le modèle Debye (-----) et pour Cole-Cole ($\alpha = 0,5$) (—).	43
2.6	Diagramme de Cole-Cole avec différentes valeurs du paramètre de distribution symétrique (α).	43
2.7	Permittivité complexe et comportement de type Cole-Davidson avec ($\beta = 0,5$).	44
2.8	Diagramme de ϵ' vs ϵ'' pour le modèle de Cole –Davidson.	45
2.9	Diagramme Cole-Cole pour le modèle Cole-Davidson pour différentes valeurs de (β).	45
2.10	Permittivité complexe et comportement de type Havriliak-Negami.	46
2.11	Diagramme Cole-Cole pour le modèle de Havriliak-Negami.	46
2.12	Illustration de l'homogénéisation d'un composite à deux phases.	49
2.13	Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett.	51
2.14	Cellule unité décrit par la théorie de Bruggeman.	52

LISTE DES FIGURES

- 2.15** Schéma du principe de seuil de percolation f_c des composites. 58
- 2.16** (a) : réseau carré, (b) : réseau carré avec 50 % de sites ouverts, (c) : réseau carré avec 67 % de sites ouverts. 59

Chapitre III

- 3.1** Techniques expérimentales utilisées dans la gamme de fréquence de 10^{-6} à 10^{15} Hz. 64
- 3.2** Principe de la réflectométrie temporelle. 68
- 3.3** (a) Photo de la cellule coaxiale de diamètre 7mm. (b) et (c) Dimensions de la cellule APC-7. (d) Composition de la cellule de mesure APC-7. 69
- 3.4** Réflexions multiples dans un échantillon. 72
- 3.5** Dispositif expérimental de la ligne adaptée. 73
- 3.6** Les impédances dans la ligne de mesure adaptée. 74
- 3.7** Représentations schématiques des différentes réponses temporelles en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau. 77
- 3.8** Un exemple d'une boucle d'hystérésis typique avec l'emplacement de diverses quantités d'intérêt. 79
- 3.9** (a) Le VSM utilisé dans cette étude pour collecter des cycles d'hystérésis d'échantillons. (b) Une disposition schématique du VSM. (c) Un échantillon et le porte-échantillon utilisés pour préparer les échantillons à collecter dans le VSM. (d) Un échantillon préparé sur un porte-échantillon et enveloppé dans un film de Teflon. 80
- 3.10** Les différents matériaux utilisés dans la composition des composites ternaires : (a) La résine époxyde. (b) Titanate de Calcium. (c) Titanate de Strontium. (d) Oxyde de fer noir. 82
- 3.11** La balance électronique utilisée dans la pesée des différentes poudres. (KERN 440-33N) 84
- 3.12** Principales étapes d'un procédé de fabrication des échantillons par moulage. 85
- 3.13** Représentation des inclusions (Charges) dans la matrice hôte (Résine). 86
- 3.14** (a) Type d'échantillon utilisé dans le banc SDT. (b) Type d'échantillon utilisé dans le banc VSM. 86
- 3.15** (a) Les moules parallélépipèdes. (b) Échantillons générés par les moules parallélépipèdes. 88
- 3.16** (a) Le moule cylindrique-creux. (b) Échantillon généré par le moule cylindrique-creux. 89

Chapitre IV

- 4.1** (a) Le banc de caractérisation expérimentale SDT. (b) Schéma du circuit SDT. 96
- 4.2** Réponses TDR du composite en fonction de la concentration du titanate pour : (a) le composite (RE-CT-Fe₃O₄) et (b) le composite (RE-CT-Fe₃O₄). 98

LISTE DES FIGURES

4.3	La variation de la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence dans la bande [DC-30GHz] pour divers composites.	101
4.4	Comparaison des données expérimentales de permittivité complexe ε^* avec les valeurs calculées du modèle proposé en fonction de la fréquence jusqu'à 30 GHz pour divers composites.	104
4.5	Comparaison des données expérimentales de permittivité complexe ε^* avec les valeurs calculées du modèle proposé en fonction de la fréquence jusqu'à 30 GHz pour composite du (RE-TC-FR).	106
4.6	Variation de la permittivité statique ε_s et de la fréquence de résonance f_R en fonction de la concentration en Fe_3O_4 pour différents composites.	107
4.7	Variation de $\sqrt{\varepsilon} \cdot f_R$ en fonction de la concentration des titanates (CT ou ST) pour différents composites.	109
4.8	La variation de la partie réelle ε' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour divers composites.	110
4.9	La variation de la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour divers composites.	112
4.10	L'évolution de la conductivité σ en fonction de la fréquence pour différents composites.	113
4.11	La variation de permittivité statique ε_s pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .	115
4.12	La variation de la conductivité statique σ_s pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .	116
4.13	La variation de la tangente de perte $\text{Tan } \delta$ pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .	117
4.14	La variation du facteur de qualité Q pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .	118
4.15	Les valeurs du facteur de forme (A_ε) pour divers composites.	121
4.16	Les valeurs du facteur de forme avec la ligne de tendance polynomiale pour divers composites.	122
4.17	La modélisation de la permittivité des différents composites ternaires à l'aide d'une version modifiée de la loi de Lichtenecker.	123
4.18	Variation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques pour les différents composites réalisés selon différentes lois de mélange.	124
4.19	Les résultats expérimentaux de perméabilité (μ_r) des deux mélanges ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction de la fraction volumique FE/FR.	127
4.20	Variations du facteur de forme (A_μ) pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction des fractions volumiques FE/FR.	129
4.21	Variation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques de la perméabilité relative μ_r pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction des fractions volumiques FE/FR.	130

A decorative scroll frame with a blue outline and grey scroll ends at the top and bottom corners.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Introduction Générale		
1	Principaux 30 mots clés utilisés en ‘diélectrique’.	7
Chapitre I		
1.1	La permittivité et la tangente de pertes de quelques céramiques en fréquence de 10 GHz.	17
1.2	Bandes de fréquence micro-ondes.	20
1.3	Description des différents types de polarisabilité dans un matériau diélectrique.	22
Chapitre III		
3.1	Méthodes expérimentales utilisées en RDT.	71
3.2	Principaux matériaux utilisés dans l'expérience.	83
Chapitre IV		
4.1	Désignation et composition des échantillons.	95
4.2	Les paramètres du modèle proposé.	104
4.3	Valeurs des erreurs ($\Delta\varepsilon'$ et $\Delta\varepsilon''$) pour divers composites.	105
4.4	Valeurs d'erreur quadratique moyenne en % pour différentes lois de mélanges des deux composites ternaires.	125
4.5	Racine des valeurs d'erreur quadratique moyenne pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE/FR).	131

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading at the corners, framing the title text.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Liste des Acronymes

RE	Résine Epoxy	ZnO	Oxyde de Zinc
TB, BaTiO₃	Titanate de Baryum	CaO	Oxyde de calcium
BT	Barium Titanate	MnO₂	Dioxyde de manganèse
TC, CaTiO₃	Titanate de Calcium	CB	Noir de carbone (Carbon Black)
CT	Calcium Titanate	KTaO₃	Tantalate de Potassium
TS, SrTiO₃	Titanate de Strontium	SrCO₃	Carbonate de strontium
ST	Strontium Titanate	TiO₂	Dioxyde de titane
FE, Fe₃O₄	Oxyde de Fer Noir (Magnétite)	Fe₂O₃	L'oxyde de fer(III), Sesquioxyde de fer
FE	Black Iron Oxide	ABO₃	Formule générale du pérovskite
FR	Ferrite	DC	Direct courant
Pe	Polarisation électronique	TFD	Transformation de Fourier discrète
Pa	Polarisation atomique (ionique)	SDT	Spectroscopie en Domaine Temporel
Pd	Polarisation dipolaire (d'orientation)	TDS	Time Domain Spectroscopy
Pi	Polarisation interfaciale	RDT	Réflexométrie en Domaine Temporel
P_T	Polarisation totale	TDR	Time Domain Reflectometry
PCM-TDR	Programme de Caractérisation des Matériaux par TDR	VSM	Vibrating Sample Magnetometer (Magnétomètre à échantillon vibrant)
WOS	Web Of Science	RNL	Régression Non Linéaire
LIS	Laboratoire d'Instrumentation Scientifique	GRG	Generalized Reduced Gradient Algorithm (Algorithme de gradient réduit généralisé)
MDM	Magneto-Dielectric Materials (Matériaux magnéto-diélectriques)	MLL	Modified Lichtenecker law (Loi de Lichtenecker modifiée)
EM	Électromagnétique	OEM	Onde électromagnétique

LISTE DES ABRÉVIATIONS

GPS	Global Positioning System (Système de positionnement global)	DBS	Direct Broadcasting Satellite (Satellite de diffusion directe)
ITS	Intelligent Transportation Systems (systèmes de transport intelligents)	DR	Dielectric Resonator (résonateur diélectrique)
RF	Radio-frequency (radio-fréquences)	UV	Ultraviolet
VHF	Very High Frequency (très haute fréquence)	UVF	Ultra High Frequency (ultra haute fréquence)
SHF	Super High Frequency (supra-haute fréquence)	EHF	Extremely High Frequency (extrêmement haute fréquence)
AM	Amplitude Modulation (modulation d'amplitude)	FM	Frequency Modulation (modulation de fréquence)
PVC	PolyVinyl Chloride (Polychlorure de vinyle)	PE	PolyEthylene (Polyéthylène)
FCC	Faces Centered Cubic (cubique à faces centrées)	UTE	l'Union Technique de l'Electricité
YIG	Yttrium Iron Garnet (grenat de fer et d'yttrium)	PTC	Positive Temperature Coefficient (coefficient de température positive)
H-N	Havriliak-Negami	C-D	Cole-Davidson
CRIM	Complex Refractive Index Method (méthode de l'indice de réfraction complexe)	CST	Logicielle CST Studio Suite
MIT	Massachusetts Institute of Technology (Institut de technologie de Massachusetts)		

RÉSUMÉ

Titre : Modélisation et caractérisation des matériaux composites à base de (polymère / titanate / magnétite) en hyperfréquences

Cette thèse vise à caractériser, étudier et modéliser la dispersion diélectrique de deux différents composites ternaires sur une gamme de fréquences variée. Les deux composites traités diffèrent par leur type de titanate, l'un avec (CaTiO_3) et l'autre avec (SrTiO_3), chacun associé à l'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) et à la résine époxy comme liant. Les propriétés diélectriques de ces mélanges ont été évaluées à l'aide de la technique de mesure de la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT). Cette étude est en fait divisée en trois parties distinctes, la première partie couvre une gamme de fréquences allant jusqu'à 30 GHz, où le phénomène de dispersion des deux composites a été étudié et le modèle de comportement de dispersion de la fréquence pour la permittivité complexe a été proposé pour améliorer l'efficacité du modèle fréquentiel prédictif par un meilleur choix du facteur d'amortissement et de rapprocher les résultats théoriques et expérimentaux. L'inclusion des deux titanates a augmenté la permittivité et la conductivité des deux composites, déplaçant la fréquence de résonance (f_R) vers la gamme des basses fréquences et provoquant le phénomène opposé pour la permittivité statique (ϵ_s). La comparaison de ces données montre que le modèle proposé est applicable aux combinaisons binaires et ternaires avec une grande précision. Alors que la seconde partie concerne la gamme de fréquences jusqu'à 5 GHz, dans cette section, l'accent est mis sur le comportement fréquentiel de la permittivité complexe et de la conductivité pour les deux composites ternaires. Et la troisième partie celle des analyses des basses fréquences de 200 MHz, portant principalement sur l'effet des deux titanates et du (Fe_3O_4) sur les propriétés électromagnétiques des deux composites ternaires. En ce qui concerne la modélisation du comportement diélectrique des composites ternaires, les résultats obtenus dans cette étude nous ont permis de vérifier la validité de la loi de Lichtenecker modifiée (MLL) et d'autres modèles de prédiction basés sur les lois de mélange. Il a également été remarqué que toutes les lois de mélange utilisés pour cette modélisation fournissaient des valeurs de permittivité diélectrique situées entre les bornes supérieures et inférieures de Wiener. Ces résultats contribueront, espérons-le, à produire de nouveaux matériaux pour une application possible dans le domaine des télécommunications et plus particulièrement dans les composants microélectroniques utilisés dans les systèmes de télécommunications tels que les résonateurs, les substrats, les cavités, les antennes, les absorbeurs d'ondes.

Mots clés : caractérisation, modélisation, matériaux composites, résine époxy, CaTiO_3 , SrTiO_3 , Fe_3O_4 , spectroscopie en domaine temporel, lois de mélange, hyperfréquences.

ABSTRACT

Title: Modeling and characterization of composite materials based on (polymer / titanates / magnetite) in microwave frequencies

This thesis aims to characterize, study, and model the dielectric dispersion of two various ternary composites over a diverse range of frequencies. The two composites treated differ in their type of titanate, one with (CaTiO₃) and the other with (SrTiO₃), each combined with black iron oxide (Fe₃O₄) and epoxy resin as a binder. The dielectric properties of these mixtures were evaluated using the measurement technique of time domain spectroscopy (TDS). This study is actually divided into three distinct parts, the first part covers a frequency range up to 30 GHz, where the dispersion phenomenon of the two composites has been studied and the frequency dispersion behavior model for the complex permittivity was proposed to improve the efficiency of the predictive frequency model by a better choice of the damping factor and to reconcile the theoretical and experimental results. The inclusion of the two titanates increased the permittivity and conductivity of the two composites, shifting the resonance frequency (f_R) towards the low frequency range and causing the opposite phenomenon for the static permittivity (ϵ_s). The comparison of these data shows that the proposed model is applicable to binary and ternary combinations with high accuracy. While the second part concerns the frequency range up to 5 GHz, in this section the focus is on the frequency behavior of the complex permittivity and conductivity for the two ternary composites. And the third part that of the analyzes of low frequencies of 200 MHz, relating mainly to the effect of the two titanates and (Fe₃O₄) on the electromagnetic properties of the two ternary composites. Regarding the modeling of the dielectric behavior of ternary composites, the results obtained in this study allowed us to verify the validity of the modified Lichtenecker law (MLL) and other prediction models based on mixing laws. It was also noticed that all the mixing laws used for this modeling provided dielectric permittivity values located between the upper and lower Wiener bounds. These results will hopefully contribute to producing new materials for possible application in the field of telecommunications and more particularly in microelectronic components used in telecommunication systems such as resonators, substrates, cavities, antennas, wave absorbers.

Keywords: characterization, modeling, composite materials, epoxy resin, CaTiO₃, SrTiO₃, Fe₃O₄, time domain spectroscopy, mixture laws, microwave.

العنوان: نمذجة وتوصيف المواد المركبة على أساس (بوليمر / تيتانات / أكسيد الحديد الأسود) في ترددات المايكروويف

تهدف هذه الأطروحة إلى توصيف ودراسة ونمذجة التشتت العازل لمركبين ثلاثيين مختلفين على عدة نطاقات تردد. يختلف المركبان المعالجان في نوع التيتانات ، أحدهما يحتوي على $(CaTiO_3)$ والآخر بـ $(SrTiO_3)$ ، ويرتبط كل منهما بأكسيد الحديد الأسود (Fe_3O_4) وراتنج الإيبوكسي كمادة رابطة. تم تقييم الخصائص العازلة لهذه المخاليط باستخدام تقنية قياس مطيافية المجال الزمني (TDS). تنقسم هذه الدراسة فعلياً إلى ثلاثة أجزاء متميزة ، الجزء الأول يغطي نطاق تردد يصل إلى 30 جيجا هرتز ، حيث تمت دراسة ظاهرة تشتت المركبين ، وتم اقتراح نموذج سلوك تشتت التردد للسماحية المعقدة لتحسين كفاءة نموذج التردد التنبؤي باختيار أفضل لعامل التخمد والتوفيق بين النتائج النظرية والتجريبية. أدى إدراج العملاقين إلى زيادة السماحية والتوصيلية للمركبين ، مما أدى إلى تحويل تردد الرنين (f_R) نحو نطاق التردد المنخفض والتسبب في الظاهرة المعاكسة للسماحية الثابتة (ϵ_s). تظهر مقارنة هذه البيانات أن النموذج المقترح قابل للتطبيق على التوليفات الثنائية والثلاثية بدقة عالية. بينما يتعلق الجزء الثاني بنطاق التردد حتى 5 جيجا هرتز ، يتم التركيز في هذا القسم على سلوك التردد للسماحية المعقدة والتوصيل للمركبين الثلاثيين. والجزء الثالث من تحليلات الترددات المنخفضة البالغة 200 ميجاهرتز والمتعلقة بشكل أساسي بتأثير التيتان و (Fe_3O_4) على الخواص الكهرومغناطيسية للمركبين الثلاثيين. فيما يتعلق بنمذجة السلوك العازل للكهرباء للمركبات الثلاثية ، سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة بالتحقق من صحة قانون Lichtenecker المعدل (MLL) ونماذج التنبؤ الأخرى القائمة على قوانين الخلط. وقد لوحظ أيضاً أن جميع قوانين الخلط المستخدمة في هذه النمذجة توفر قيم سماحية عازلة تقع بين حدي وينر العلوي والسفلي. نأمل أن تساهم هذه النتائج في إنتاج مواد جديدة للتطبيق المحتمل في مجال الاتصالات السلكية واللاسلكية وبشكل أكثر تحديداً في المكونات الإلكترونية الدقيقة المستخدمة في أنظمة الاتصالات مثل الرنانات ، والركائز ، والتجاويف ، والهوائيات ، وامتصاص الموجات.

الكلمات المفتاحية : توصيف, نمذجة, المواد المركبة, الراتنج الايبوكسيدي $Fe_3O_4, SrTiO_3, CaTiO_3$, التحليل الطيفي للمجال الزمني, قوانين الخلط, ترددات المايكروويف.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Objectifs de la recherche.....	3
La méthode choisie.....	4
Applications potentielles.....	5
L'importance et le progrès des « diélectriques » dans la recherche.....	5
Structure de thèse.....	7

Introduction générale

La recherche sur les matériaux composites a commencé il y a plus d'un siècle, et les efforts de développement de nouveaux produits ont été soutenus dans divers domaines tels que l'industrie du sport, l'aérospatiale, l'isolation des équipements haute tension et le domaine le plus intéressant est le microélectronique micro-ondes. Plus précisément, les matériaux composites permettent de nombreuses applications grâce à leurs propriétés intrinsèques, mécaniques, diélectriques ou encore magnétiques [1]. Le développement des matériaux composites est motivé par le besoin technologique de propriétés que les matériaux naturels n'ont pas. En combinant deux ou plusieurs composants, il devient possible d'obtenir des propriétés très différentes selon celles des phases constitutives afin de répondre aux combinaisons de propriétés requises [2].

Depuis quelques années, le succès des applications micro-ondes est directement lié aux propriétés diélectriques des matériaux composites. Les matériaux diélectriques continuent d'être d'une importance critique. Les appareils électroniques modernes, avec toutes leurs complexités, dépendent extrêmement du type et de la fiabilité des matériaux diélectriques utilisés dans leur construction [3].

Les propriétés diélectriques telles que la constante diélectrique la plus élevée associée à la tangente de perte diélectrique la plus faible dépendraient de l'utilisation du matériau composite diélectrique dans différentes applications électroniques telles que les diodes, le stockage d'énergie et les dispositifs de supercondensateur [4,5].

Afin de répondre aux exigences en termes d'amélioration et de prédiction du comportement diélectrique des composants utilisés dans les domaines d'application hyperfréquences, l'étude de nouveaux matériaux à propriétés électromagnétiques, et classés comme matériaux polymères, est la préoccupation majeure des chercheurs.

Les composites à base de céramique polymère ferroélectrique à haute permittivité diélectrique [6,7] ont été largement utilisés comme matériaux de structure en raison de leurs propriétés diélectriques parfaites sur une large gamme de fréquences, y compris les micro-ondes [8].

En particulier, les composites polymères contenant les matériaux diélectriques seront utilisés comme absorbeurs d'ondes électromagnétiques exploitant la caractéristique d'atténuation des ondes électromagnétiques et qui est fonction de la concentration des

composants, de l'épaisseur, de la nature du composite et de la fréquence [9]. Les matériaux absorbant le rayonnement micro-ondes sont utilisés dans différents domaines : étalonnage de cible de radiomètre, blindage électromagnétique, conception d'antenne, etc. Il est donc très important de les caractériser en termes de permittivité complexe dépendant de la fréquence sur une large gamme de fréquences [10].

Une mesure précise et une connaissance pratique de ces propriétés sont des facteurs clés pour comprendre l'interaction des micro-ondes avec les matériaux. La connaissance des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence est importante tant dans les études fondamentales de la structure et de la dynamique des composites que dans l'application pratique de ces derniers en tant qu'éléments absorbants. Le comportement de résonance et de relaxation diélectrique des mélanges dans diverses conditions de composition est très important car il permet d'obtenir des informations sur leur processus d'apparition dans les matériaux composites. Les propriétés des composites polymères en termes de relaxation ont retenu l'attention en partie parce que ses propriétés peuvent montrer des détails sur la structure de phase de ces systèmes et fournir des informations sur les interactions entre les constituants du mélange [11].

La microgéométrie d'un tel système hétérogène détermine la propriété effective d'un composite, qui n'est pas seulement déterminée par les caractéristiques physiques des composants. Outre les types de charges, leur répartition dans la matrice, en fonction des contraintes extérieures (forces électriques, mécaniques...), et leur composition stœchiométrique sont les considérations les plus importantes [12].

De nombreuses formules et théories analytiques, appelées "lois de mélange", ont été développées pour caractériser la permittivité effective des hétérostructures, qui décrit la réponse du matériau diélectrique à une excitation de champ électrique, et pour illustrer les liens entre les propriétés microscopiques et macroscopiques de matériaux composites. D'autre part, les lois de mélange ne peuvent faire des prédictions générales sur les caractéristiques électriques d'un certain matériau composite que dans des cas spécifiques. Les efforts et tentatives de calcul de la permittivité diélectrique des matériaux composites par des méthodes numériques comparées aux lois des mélanges analytiques, ont permis d'obtenir des données plus précises, grâce à des avancées significatives dans la modélisation et les calculs électromagnétiques [13].

Objectifs de la recherche

Dans cette étude, nous avons préparé des échantillons composites ternaires à partir de trois matériaux différents : résine époxy (RE), titanates de calcium (CaTiO_3 ou CT) ou titanate de strontium (SrTiO_3 ou ST) et oxyde de fer noir (Fe_3O_4 ou FE). Ces éléments qui étaient déjà combinés dans les mélanges binaires [14] et ternaires [15] et ont montré une contribution significative à l'amélioration des propriétés diélectriques justifient leur renouvellement pour les mélanges quaternaires. En conséquence, chaque échantillon contient 70 % de RE, ce qui est considéré comme le strict minimum pour produire des échantillons bien enrobés avec une bonne dispersion, [16] et 30 % de charge, cette charge est un mélange de titanates (CT ou ST) et (Fe_3O_4) selon des fractions volumiques bien définies, variant par un pas de 2,5 %.

Afin de mieux comprendre les différences constatées tout au long du travail expérimental, un certain nombre d'échantillons ont été réalisés au niveau du laboratoire d'instrumentation scientifique (LIS) du département d'électronique de l'Université de Sétif-1. Ces échantillons ont été caractérisés au niveau du banc de spectroscopie en domaine temporel (SDT) du laboratoire électromagnétique du département de physique appliquée de l'Université de Saragosse (Espagne).

Dans ce travail, nous allons essayer de pousser l'étude du comportement diélectrique des composites multiphases sur une gamme de fréquences aussi large que possible jusqu'à 30 GHz et dans de multiples gammes car les travaux précédents du laboratoire (LIS) [14,15, 17-22] ne se croisaient pas pour une raison ou une autre. Notre exploration dans ce domaine de fréquences tente de découvrir l'effet de résonance et de relaxation que ce type de matériau peut présenter à travers les propriétés diélectriques du matériau à une fréquence la plus éloignée possible. Pour cela nous allons proposer un modèle de comportement de dispersion de fréquence pour la permittivité complexe pour améliorer l'efficacité des modèles prédictifs de fréquence grâce à un meilleur choix du facteur d'amortissement et pour rapprocher les résultats théoriques et expérimentaux. De plus, nous effectuerons deux autres études de la gamme de fréquences DC à 5 GHz et une analyse des basses fréquences (200 MHz) respectivement pour évaluer la nature diélectrique (ϵ , σ) de nos composites et pour déterminer la conductivité, la permittivité statique et le facteur de qualité. Ainsi que, l'effet de l'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) sur le comportement de nos composites afin d'estimer sa contribution et

l'amélioration des propriétés diélectriques que l'oxyde a obtenues par rapport aux inclusions de différents oxydes.

Dans ce travail, nous allons réaliser une étude complémentaire du comportement diélectrique des composites multiphases que nous avons réalisée, dans le but de confirmer théoriquement la validité des résultats obtenus expérimentalement en appliquant différentes lois de mélange aux résultats expérimentaux de la permittivité obtenue par la technique SDT et de faire une comparaison entre eux. De plus, nous allons tester la loi de Lichtenecker modifiée utilisée dans les travaux précédents du laboratoire (LIS) [14,15, 17-22] pour garantir son efficacité sur nos deux nouveaux mélanges ternaires.

La méthode choisie

La permittivité relative est le plus souvent utilisée pour définir les propriétés diélectriques des matériaux. La détermination expérimentale directe de la permittivité diélectrique complexe est très difficile pour les substances à l'état solide et liquide [23]. La permittivité complexe du composite dépend de la fréquence et a un comportement de dispersion de fréquence. En général, pour caractériser complètement ces comportements de résonance et de relaxation, il faut utiliser des techniques spéciales pour couvrir les gammes de fréquences pertinentes. En raison de ses principales propriétés, la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT) est devenue l'un des outils les plus importants et les plus puissants pour étudier les propriétés diélectriques de diverses substances sur une large gamme de fréquences. Cette technique de mesure trouve de nombreuses applications dans l'industrie, la médecine et l'agriculture [24].

La méthode de mesure expérimentale utilisée dans notre étude, connue sous le nom de spectroscopie dans le domaine temporel (SDT), peut être réalisée en deux étapes : dans la première étape, les données temporelles sont mesurées avec un banc de réflectométrie dans le domaine temporel (RDT), et dans la deuxième étape, la fréquence est analysée à partir des données de domaine temporel collectées dans la première étape. Ces données sont traitées à l'aide de méthodes mathématiques appropriées pour les convertir dans le domaine fréquentiel, à partir duquel les paramètres pertinents peuvent ensuite être dérivés [25].

Introduction générale

Les grands développements réussis de la méthode SDT ont donné de très bons résultats et ont permis le changement d'attitude envers la spectroscopie diélectrique. Il est maintenant reconnu comme un outil d'investigation efficace pour la recherche sur des solides et des liquides tant au niveau macroscopique qu'au microscopique [26]. Dans notre travail, la permittivité est extraite des données de mesures SDT avec la méthode des réflexions multiples pour des fréquences allant du DC jusqu'à 30 GHz.

Applications potentielles

Du point de vue de l'exigence technico-économique, les axes des travaux de recherche orientés vers la miniaturisation et la production à moindre coût, sont à l'origine de la découverte de nouveaux matériaux performants.

Les résultats de ce travail contribueront certainement à produire de nouveaux matériaux pour une utilisation future dans la technologie des composants microélectroniques utilisés dans les systèmes de télécommunications tels que les résonateurs, les antennes et les absorbeurs d'ondes, la miniaturisation des composants électroniques (substrats).

L'importance et le progrès des « diélectriques » dans la recherche

Dans cette partie de l'introduction générale, nous présenterons une étude sur l'importance et le progrès des « diélectriques » dans divers domaines de recherche. À la lumière de ces résultats, nous construirons une perspective générale sur sa place dans son application technologique dans notre monde d'aujourd'hui.

Ce travail peut être réalisé en extrayant des termes pertinents pour la recherche, en analysant la croissance de la prévalence de ces termes et en identifiant les interrelations. En cherchant dans les plus grandes bases de données mondiales de littérature scientifique...

Dans le monde, Scopus et Web of Science (WOS) sont les bases de données les plus utilisées pour rechercher de la littérature scientifique [27]. Une recherche approfondie dans la base de données Scopus a été effectuée pour identifier toutes les publications qui ont été concernées par la mesure des propriétés diélectriques des matériaux dans divers domaines par [28]. La recherche dépend du "diélectrique" dans la période de 1893 à 2016.

Types de publications

La **Figure 1** montre la répartition de 349 315 documents publiés entre 1893 et 2016 sur les diélectriques où la majorité est recensée à 245 740 articles, soit environ 70,3 % du total des publications. Dans le graphique, il est indiqué que 91 725 articles de conférence représentent 26,3 % et 3 695 critiques ne représentent que 1 % du total. Le petit pourcentage restant est réparti entre articles de presse, chapitres de livres, lettres, notes. Du fait que la majorité des travaux publiés sont des articles de revues, il est évident que 328 053 documents sont écrits en anglais (93,94%). Si la deuxième langue de publication est le chinois (8250, soit 2,36%), les trois autres langues parmi les 5 premières sont le russe, le japonais et l'allemand.

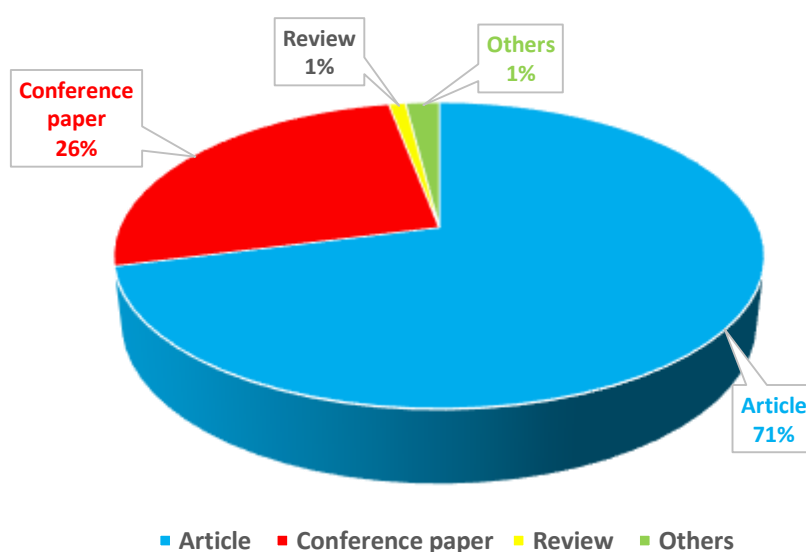


Figure 1. Présentation graphique de la répartition des types de documents.

Analyse des mots-clés liés au « diélectrique »

Suivre la tendance de la recherche dans les domaines de l'ingénierie et des sciences et rechercher des mises à jour dans l'évolution de la recherche dans ces domaines a nécessité une analyse des mots-clés dans les articles de recherche publiés. Dans le but de retrouver le nombre total de mots-clés utilisés, un processus affiné est appliqué dans les données Scopus exportées. Les 30 principaux mots-clés utilisés dans diélectrique sont répertoriés dans le **Tableau 1**. « Matériau diélectrique », « permittivité » et « propriétés diélectriques » sont classées comme les trois premiers éléments avec 50 033, 36 469 et 31 383 éléments, respectivement.

Introduction générale

Tableau 1. Principaux 30 mots clés utilisés en ‘diélectrique’.

Mots clés	Articles	%	Mots clés	Articles	%
Dielectric Materials	50 033	12.77	Refractive Index	8 610	2.20
Permittivity	36 469	9.31	Electric Conductivity	8 538	2.18
Dielectric Properties	31 383	8.01	Dielectric Relaxation	8 411	2.15
Dielectric Devices	18 138	4.63	Dielectric Films	8 371	2.14
Thin Films	16 823	4.30	Microwaves	8 235	2.10
Ceramic Materials	15 634	3.99	Scanning Electron Microscopy	8 072	2.06
Electric Fields	14 021	3.58	Capacitance	7988	2.04
Dielectric Constant	12 898	3.29	Ferroelectric Materials	7 967	2.03
Dielectric Losses	11 300	2.89	Gate Dielectrics	7 908	2.02
Computer Simulation	10 526	2.69	Electrodes	7 892	2.01
Mathematical Models	10 507	2.68	Electric Properties	7 811	1.99
Polarization	10 070	2.57	Capacitors	7 372	1.88
X Rat Diffraction	9 265	2.37	Ferroelectricity	7 171	1.83
Substrates	8 973	2.29	Optical Properties	6 803	1.74
Sintering	8 713	2.22	Silicon	6 660	1.70

Structure de thèse

La présente thèse est structurée en trois parties, la première partie peut être considérée comme une introduction générale qui donne des généralités sur les matériaux composites et les matériaux diélectriques dans les domaines d'application hyperfréquences, les objectifs de notre recherche, la méthodologie utilisée, les applications potentielles et l'importance des diélectriques dans la recherche scientifique, la deuxième partie est dédiée à l'étude théorique des propriétés diélectriques et les modèles fréquentiels et les lois de mélange et enfin la dernière partie est consacrée à procédures expérimentales et techniques de caractérisation et en termine par l'investigation sur les résultats de caractérisation et de modélisation.

Ci-dessous, nous fournissons une brève description du contenu de chaque chapitre.

Chapitre I | [Matériaux diélectriques : état de l'art](#)

Dans ce premier chapitre, nous fournissons le contexte théorique nécessaire à la compréhension de cette thèse. Nous commençons par un aperçu sur les définitions des matériaux composites, diélectriques, et magnéto-diélectriques. Après une brève introduction aux fondements du phénomène de polarisation, nous discutons les différents phénomènes de polarisation par l'interaction du champ électrique avec le matériau. Plus précisément, la

permittivité des matériaux diélectriques. Afin d'illustrer clairement les différents mécanismes qui régissent le comportement diélectrique des matériaux et d'en établir les caractéristiques déterminantes, nous mentionnons les propriétés électromagnétiques des matériaux les plus importantes. Enfin, nous passons en revue les caractéristiques de base des matériaux utilisées dans notre travail expérimental.

Chapitre II | Modélisation fréquentielle et lois de mélange

Ce chapitre est consacré à l'étude théorique des modèles fréquentiels et des lois de mélange des matériaux composites diélectriques. Les caractéristiques d'absorption des ondes électromagnétiques sont déterminées par le comportement de dispersion de fréquence de la permittivité complexe et affectées par la composition du composite. Par conséquent, nous citerons les modèles les plus connus qui décrivent le caractère fréquentiel de la permittivité complexe en révélant le modèle de Debye et même quelques autres modèles de variation de la fréquence de la permittivité dérivé dudit modèle, puis nous passerons à mentionner quelques modèles empiriques testés sur des mélanges similaires qui décrivent les phénomènes de relaxation et de résonance. Dans le même but, nous proposerons dans le quatrième chapitre un modèle empirique simple et rapide qui permet de modéliser le comportement de dispersion en fréquence des composites binaires et ternaires. La précision du modèle proposé sera validée en le comparant avec les résultats expérimentaux de la SDT. Nous aborderons brièvement diverses lois de mélange qui sont fréquemment utilisées pour prévoir la permittivité effective d'un milieu matériel car le fondement de notre travail est un milieu matériel hétérogène et aléatoire. Ces lois permettent de connaître les permittivités des différents éléments du mélange si cette permittivité est connue au préalable, par exemple via une caractérisation expérimentale du mélange. Elle permet également de vérifier la validité des résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre III | Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

Ce chapitre passe en revue la procédure expérimentale et les techniques de caractérisation de la troisième partie de cette thèse, nous présenterons la méthode de caractérisation par le banc de réflectométrie en domaine temporel (RDT) et nous présentons également les différentes méthodes de la RDT, dont la méthode de la première réflexion et les méthodes de réflexions multiples. Nous nous intéresserons à la méthode de la ligne adaptée, que nous utilisons pour caractériser les échantillons préparés car ils répondent parfaitement aux exigences imposées

Introduction générale

par la forme de l'échantillon et propriétés souhaitées. Nous décrirons également la méthode de préparation des échantillons composites à l'ancienne suivie, aboutissant à la nouvelle méthode grâce aux nouveaux moules que nous avons fabriqués, et nous mentionnerons ses nombreux avantages et ce qu'elle nous apporte par rapport aux moules précédents.

Chapitre IV | Résultats de caractérisation et de modélisation

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter une description complète du montage expérimental utilisé. La partie la plus importante de notre contribution 'les résultats et leurs discussions' viendra ensuite. Cette dernière est divisée en plusieurs sections, comprenant les résultats bruts obtenus par RDT, le comportement diélectrique dans plusieurs gammes de fréquences (DC-30 GHz, DC-5 GHz, et l'analyse basse fréquence dans 200 MHz), mettant l'accent sur l'effet des inclusions des composites, ainsi que le procédé de modélisation fréquentielle du comportement dispersif des composites dans la gamme de fréquences jusqu'à 30 GHz où apparaît le phénomène de résonance et un autre procédé de modélisation et de prédiction du comportement diélectrique basé sur le modèle MLL en terme de concentrations des inclusions et d'autres lois de mélange. Dans la dernière partie de ce chapitre et de l'ensemble du travail, nous présenterons une étude théorique du comportement magnétique des composites ternaires [(RE-BT-FE) et (RE-BT-FR)] du travail de Mr. ARAB [15] en utilisant la loi de mélange originale et modifiée de Lichtenecker sur les résultats de la perméabilité magnétique obtenues du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Enfin, nous concluons cette thèse et identifions les perspectives de recherches envisageables.

*« Exige beaucoup de toi-même et attends peu des autres.
Ainsi beaucoup d'ennuis te seront épargnés »*

Confucius

Bibliographie

- [1] D. D. Chung, and D. D. Chung, Composite materials: functional materials for modern technologies (Springer Science & Business Media, London) (2003).
- [2] J. M. Berthelot, Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis (1st ed. New York (NY): Springer Science & Business Media) (1999).
- [3] B. M. Kolundžija, and A. R. Djordjević, Electromagnetic modeling of composite metallic and dielectric structures. (Artech House, Boston) (2002).
- [4] A. Ashery S. A. Gad, A. H. Gaballah, and G. M. Turkey, “Fabrication, electrical and dielectric characterization of Au/CNT/TiO₂/SiO₂/p-Si/Al with high dielectric constant, low loss dielectric tangent.” ECS J. Solid State Sci. Technol., **10**, 051003 (2021). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abfa2c>
- [5] A. Ashery, S. A. Gad, G. M. Turkey, and F. A. Maged, “Carbon Nanotubes/N-Si Heterojunction with High Dielectric Constant and Rectification Ratio, Low Dielectric Loss Tangent.” ECS J. Solid State Sci. Technol., **11**, 021003 (2022). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac5473>
- [6] R. Sharma, N. Hooda, A. Hooda, S. Khasa, D. Verma and H. Dhull, “Dielectric and Magnetic Study of NiCuZn Spinel Ferrites.” ECS Journal of Solid State Science and Technology., **10**, 091013 (2021). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac258b>
- [7] A. Ashery, S. A. Gad, A.H. Gaballah and G.M. Turkey, “Fabrication, electrical and dielectric characterization of Au/CNT/TiO₂/SiO₂/p-Si/Al with high dielectric constant, low loss dielectric tangent.” ECS Journal of Solid State Science and Technology., **10**, 051003 (2021). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abfa2c>
- [8] V. V. Vasiliev and E.V. Morozov, “Advanced Mechanics of Composite Materials and Structures (4th ed. The Netherlands: Elsevier) (2018).
- [9] G. Banhegyi, P. Hedvig, Z. S. Petrovic, et al, “Applied dielectric spectroscopy of polymeric composites.” J Appl Polym Sci., **40**, 435–452 (1990). <https://doi.org/10.1080/03602559108020136>
- [10] I. Zivkovic and A. Murk, “Characterization of magnetically loaded microwave absorbers.” Progress in Electromagnet Res B., **33**, 277–289 (2011). <https://doi.org/10.2528/PIERB11071108>
- [11] V. L. Jadhavpatil, P. B. Undre and S. N. Helambe, “Dielectric relaxation study of mixtures of methanol and dimethylaminoethanol using time domain reflectometry.” Int J Pharm. Bio Sci., **4**, 761–769 (2013).
- [12] A. M. Bottreau, “Modelisation du Comportement Diélectrique Des Matériaux Binaires, Corrélation Avec Les Lois de Mélange.” J. Chim. Phys., **95**, 617 (1998). <https://doi.org/10.1051/jcp:1998172>
- [13] A. M. Bottreau, N. Bouzit, and A. Merzouki, “Dielectric Behavior Study of Some Composites Polyester/MTiO₃ by Time Domain Spectroscopy.” Eur. Phys. J. Appl. Phys., **18**, 17 (2002). <https://doi.org/10.1051/epjap:2002022>
- [14] N. Bouzit, J.M. Fornies-Marquina, A. Benhamouda and N. Bourouba, “Modeling and dielectric behavior of ternary composites of epoxy (BaTiO₃/CaTiO₃).” Eur. Phys. J. Appl. Phys., **38**, 147 (2007). <https://doi.org/10.1051/epjap:2007063>

- [15] T. Arab, H. Khouni, N. Bouzit and J.P. 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).” *Inorg. Nan. Met. Chem.*, (2021). <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.2019767>
- [16] A. Benhamouda, “Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d’oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel.” *Thèse de Doctorat* (Université Ferhat Abbas Sétif-1: Setif) (2009).
- [17] N. Bourouba, K. Lalla, J.P. Martinez Jimenez and N. Bouzit, “Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates (MgTiO₃, CaTiO₃ or BaTiO₃) associated to oxides (CaO, MnO₂ or ZnO).” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **65**, 10202 (2014). <https://doi.org/10.1051/epjap/2013130364>
- [18] H. Khouni, N. Bouzit, J. P. Martinez Jiménez, and M. Bouamar, “Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates (MgTiO₃, CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃) with carbon black.” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **76**, 20201 (2016). <https://doi.org/10.1051/epjap/2016160305>
- [19] A. Bounar, N. Bouzit and N. Bourouba, “Electromagnetic characterization of a composite (RE-CB-MT) by time domain spectroscopy.” *Adv. in. Mat. Sci. Eng.* **9**, 1 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3571648>
- [20] H. Bakhti, N. Bouzit, N. Bourouba and J.P. Martinez Jimenez, “Dielectric behavior of a sintered heterogeneous ternary composite resin/BT/Cu₂O.” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **80**, 20202 (2017). <https://doi.org/10.1051/epjap/2017170268>
- [21] M. Bouchaour, J.P. Martinez Jimenez, N. Bouzit and N. Bourouba, “Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO₂, CaO) in the band (DC–2GHz).” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **84**, 10201 (2018). <https://doi.org/10.1051/epjap/2018180056>
- [22] A. Brahim, N. Bourouba, J.P. Martinez Jimenez and N. Bouzit, “A high frequency dielectric behavior modeling of a ReXTMnO₂ ternary composite as an equivalent binary mixture.” *J. Comp. and. Adv. Mat.* **31**, 181 (2021). <https://doi.org/10.18280/rcma.310401>
- [23] J. Krupka, “Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies.” *Measurement Science and Technology*, **17**, R55 (2006). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/6/R01>
- [24] A. M. Bottreau, G. Vicq, J.M. Fornies-Marquina, et al, “Comportement diélectrique du K₃PO₄·3H₂O lors de sa déshydratation. ” *Canadian Journal of Physics.*, **78**. 33-44 (2000). <https://doi.org/10.1139/p00-003>
- [25] V. Pascariu, G. N. Pascariu, and P. Gasner, “Characterization of dielectric mixtures TCA/RE and TBA/RE by the Time Domain Reflectometry (TDR).” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **10**, 1857 (2008).
- [26] Z. Jiang, M. Li, and X. C. Zhang, “Dielectric constant measurement of thin films by differential time-domain spectroscopy.” *Applied Physics Letters.*, **76**, 3221-3223 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.126587>
- [27] E. Salmerón-Manzano and F. Manzano-Agugliaro, “Worldwide scientific production indexed by Scopus on Labour Relations.” *Publications.*, **5**, 25 (2017). <https://doi.org/10.3390/publications5040025>
- [28] D. El Khaled, N. Novas, J. A. Gazquez and F. Manzano-Agugliaro, “Dielectric and bioimpedance research studies: A Scientometric approach using the scopus database.” *Publications.*, **6**, 6 (2018). <https://doi.org/10.3390/publications6010006>



CHAPITRE I

MATÉRIAUX

DIÉLECTRIQUES :

ÉTAT DE L'ART

1.1	Introduction.....	12
1.2	Matériaux composites	12
1.3	Matériaux diélectriques	14
1.4	Matériaux magnéto-diélectriques	18
1.5	Bande de fréquences du rayonnement électromagnétique.....	18
1.6	Phénomène de polarisation dans la matière.....	21
1.7	Les équations de Maxwell.....	23
1.8	Propriétés électromagnétiques des matériaux.....	24
1.9	Matériaux utilisés.....	27
1.10	Conclusion.....	33

1.1 Introduction

Aujourd'hui, les composites apparaissent de nouveau comme des matériaux d'avenir l'élargissement de leurs domaines d'applications leur insufflent une nouvelle dynamique, où les matériaux diélectriques hyperfréquences jouent un rôle clé dans la société mondiale avec un large éventail d'application allant de la communication terrestre et par satellite, y compris la radio logicielle, le GPS et la télévision DBS à la surveillance de l'environnement via des satellites. Afin de répondre aux spécifications des systèmes actuels et futurs, des composants hyperfréquences améliorés ou nouveaux basés sur des matériaux diélectriques dédiés et de nouvelles conceptions sont nécessaires.

Ce chapitre commence par l'introduction de la recherche et de l'ingénierie des matériaux composites, diélectriques et magnéto-diélectriques, en mettant l'accent sur leur importance et leurs applications. D'abord, on va donner une brève étude théorique qui est réservée aux phénomènes de polarisation. Par la suite, nous analysons les propriétés générales des matériaux, y compris les propriétés électromagnétiques. Nous terminons ensuite par une description des matériaux utilisés dans l'expérimentation.

1.2 Matériaux composites

Un matériau composite est un mélange de deux ou plusieurs matériaux dissemblables. Ils sont combinés de telle manière que le matériau composite ou composite résultant possède des propriétés supérieures, qui ne peuvent être obtenues avec un seul matériau constitutif. Ainsi, en termes techniques, nous pouvons définir un composite comme "un matériau multiphase issu d'une combinaison de matériaux, de composition ou de forme différente, qui restent liés ensemble, mais conservent leurs identités et leurs propriétés, sans entrer dans aucune réaction chimique". Les composants ne se dissolvent pas ou ne fusionnent pas complètement. Ils maintiennent une interface entre eux et agissent de concert pour fournir des caractéristiques améliorées, spécifiques ou synergiques qui ne peuvent être obtenues par aucun des composants originaux agissant seuls. [1,2]

1.2.1 Constitution des matériaux composites

Les matériaux composites peuvent être largement classés en matériaux composites naturels et synthétiques. Les matériaux composites synthétiques sont généralement préparés en prenant les ingrédients/constituants séparément et en les combinant physiquement par

différentes techniques et un agencement aléatoire des fibres. Deux ingrédients peuvent être composés ensemble sous la forme (i) d'une composition en couches dans laquelle des couches de matériaux d'ingrédients sont liées l'une à l'autre, et (ii) d'une composition en phase dans laquelle un ingrédient est inséré dans l'autre ingrédient. (Figure 1.1.) La phase qui reçoit l'insert dans la composition de phase est la phase continue et est appelée matrice. L'ajout de l'insert a généralement pour but d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice ou de la rendre économique. Si l'insert est ajouté pour améliorer les propriétés mécaniques, il est appelé renfort, mais s'il est ajouté pour le rendre rentable ou pour modifier une propriété autre que les propriétés mécaniques, il s'appelle une charge. [3,4]

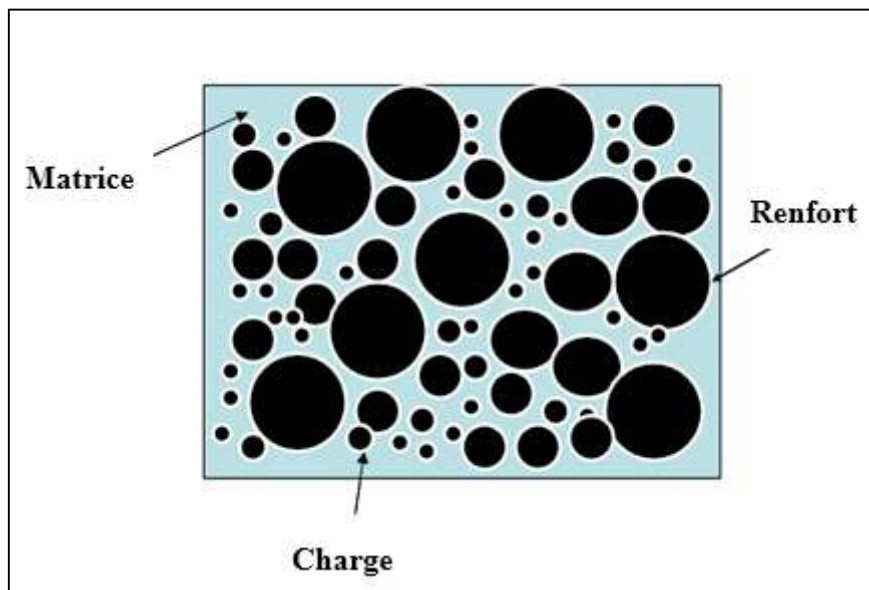


Figure 1.1 Composition d'un matériau composite.

a) Matrice

La matrice est également connue sous le nom de matériau liant. Il (i) donne une forme au matériau composite, (ii) rend le matériau composite généralement résistant aux environnements défavorables et (iii) protège le matériau de renfort des environnements défavorables. Les matériaux qui constituent la matrice des matériaux composites sont les plastiques, les métaux, la céramique et le caoutchouc.

b) Renfort

C'est le matériau de renforcement qui donne essentiellement la résistance, la rigidité et d'autres propriétés mécaniques au matériau composite. Il se présente généralement sous forme de fibres, trichites, filaments et comprend la fibre de verre, la fibre de carbone, la fibre de Kevlar, la fibre filamentaire de bore, la fibre d'amiante, etc. D'autre part, les filaments se présentent sous forme de flocons ou de particules fines.

c) Charge

Toute substance inerte, minérale ou végétale laquelle, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés du composite. On distingue plusieurs types de charges :

- charges sphériques (microbilles en verre, microbilles en carbone, microbilles organiques...).
- charges non sphériques (mica, carbonates, silicates, silices...).

1.3 Matériaux diélectriques

Un matériau diélectrique est un mauvais conducteur de l'électricité, mais un support efficace des champs électrostatiques. Les substances diélectriques n'ont pas d'électrons libres mais leur comportement est modifié par l'application d'un champ électrique. Les diélectriques font l'objet d'étude sur des matériaux diélectriques et impliquent des modèles physiques pour décrire comment un champ électrique interagit avec un atome et se comporte à l'intérieur d'un matériau. La science des diélectriques, qui a été poursuivie pendant plus de cent ans, est l'une des branches les plus anciennes de la physique et a des liens étroits avec la chimie, les matériaux et l'électrotechnique. Le terme diélectrique a été inventé pour la première fois par Faraday pour suggérer qu'il y a quelque chose d'analogue au flux de courant à travers une structure de condensateur (Figure 1.2) pendant le processus de charge lorsque le courant est introduit sur une plaque (généralement un métal) traverse l'isolant pour charger une autre plaque (généralement un métal). Les matériaux diélectriques peuvent être des solides, des liquides ou des gaz. [5-7]

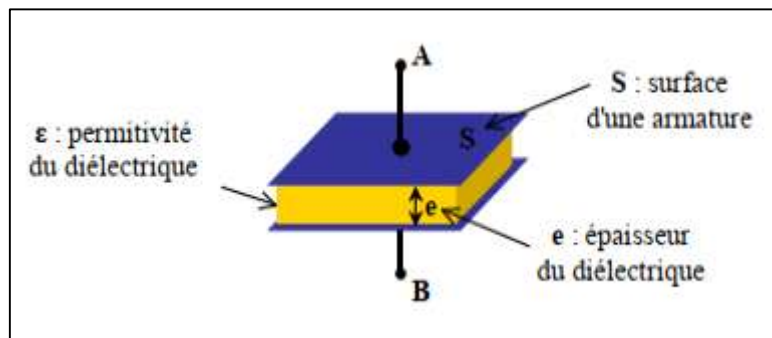


Figure 1.2 Schéma d'un condensateur plan.

Les progrès récents dans les télécommunications par micro-ondes, la diffusion par satellite et les systèmes de transport intelligents (ITS) ont entraîné une demande croissante de résonateurs diélectriques (DR), qui sont des rondelles en céramique à faible perte utilisées principalement dans les dispositifs de communication sans fil.

Avec la récente révolution des systèmes de téléphonie mobile et de communication par satellite utilisant les micro-ondes comme support, la recherche et le développement dans le domaine de la miniaturisation des appareils ont été l'un des plus grands défis de la science des matériaux contemporaine. Cette révolution se manifeste au quotidien par le nombre toujours croissant d'utilisateurs de téléphones portables. Les progrès récents dans le développement des matériaux ont conduit à ces changements révolutionnaires dans la technologie de communication sans fil. Les céramiques d'oxyde diélectrique ont révolutionné l'industrie des communications sans fil par micro-ondes en réduisant la taille et le coût des composants de filtre, d'oscillateur et d'antenne dans des applications allant des téléphones cellulaires aux systèmes de positionnement global. La technologie de communication sans fil exige des matériaux qui ont leurs propres exigences et fonctions spécialisées. L'importance de la miniaturisation ne saurait être surestimée dans n'importe quelle application de communication portable et peut être constatée dans la diminution spectaculaire de la taille et du poids d'appareils tels que les téléphones portables ces dernières années. Ce besoin constant de miniaturisation fournit une force motrice continue pour la découverte et le développement de matériaux de plus en plus sophistiqués pour remplir la même fonction ou une fonction améliorée avec une taille et un poids réduits. [8,9]

1.3.1 Matériaux polymères diélectriques

a) Contexte et bref historique

La définition de la constante diélectrique se rapporte à la permittivité du matériau (symbole utilisé ici ϵ). La permittivité exprime la capacité d'un matériau à se polariser en réponse à un champ appliqué. C'est le rapport de la permittivité du diélectrique à la permittivité du vide. Physiquement, cela signifie que plus la polarisation développée par un matériau dans un champ appliqué d'intensité donnée est grande, plus la constante diélectrique sera élevée. Traditionnellement, les matériaux diélectriques sont fabriqués à partir de substances inorganiques, par exemple, mica et dioxyde de silicium. Cependant, les polymères sont de plus en plus utilisés comme matériaux diélectriques. Cela est dû au traitement plus facile, à la flexibilité, à la possibilité de s'adapter à des utilisations spécifiques et à une meilleure résistance aux attaques chimiques. Dès le milieu des années 60, les polymères, par exemple le fluorure de polyvinyle [10] et les polymères contenant des composés aromatiques [11], sont utilisés comme matériaux diélectriques dans les condensateurs.

b) Application de matériaux polymères diélectriques

Les diélectriques à constante diélectrique faible et élevée sont essentiels dans les industries électroniques. Une faible constante diélectrique est requise essentiellement comme isolants. Ils sont appelés matériaux de passivation. Leurs applications varient dans l'isolation des conducteurs porteurs de signaux les uns des autres, la propagation rapide du signal, le diélectrique intercouches pour réduire les retards de résistance-capacité (RC), la diaphonie et la dissipation de puissance dans l'intégration à haute densité et à grande vitesse [12]. Ils sont nécessaires dans les circuits intégrés multicouches très denses, dans lesquels le couplage entre des lignes métalliques très proches doit être supprimé pour empêcher la dégradation des performances du dispositif. Ce rôle implique le conditionnement et l'encapsulation.

Dans les emballages électroniques, ils séparent les intercouches et fournissent des voies isolées pour la connexion des appareils électroniques dans les cartes de circuits imprimés multicouches. Comme la tendance est à la miniaturisation dans la fabrication des microprocesseurs, toute diminution de la permittivité relative réduira l'effet délétère des capacités parasites et de couplage. Des matériaux diélectriques sont également utilisés pour encapsuler les billes qui relient la matrice et le substrat. Cette encapsulation est spécifiquement appelée sous-remplissage, ce qui aide à protéger toute défaillance des circuits et à réduire l'inadéquation thermique entre les couches de pontage. Leur présence significative dans diverses technologies électriques est illustrée à la Figure 1.3.

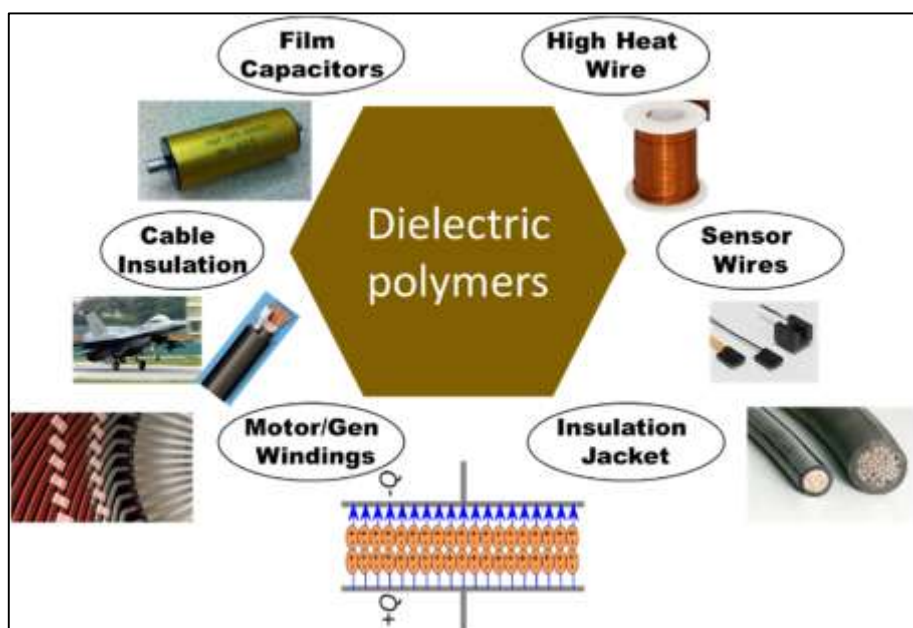


Figure 1.3 Applications typiques des polymères diélectriques dans divers composants et systèmes électriques. [13]

1.3.2 Matériaux diélectriques hyperfréquences à haute permittivité

Une ligne importante de développement électronique est l'électronique hyperfréquences, où les diélectriques sont utilisés dans les technologies principalement comme matériaux de structure et d'assemblage, ainsi que comme moyen de transmission des signaux micro-ondes et leur transformation (filtrage, modulation, détection, etc.).

Les diélectriques hyperfréquences sont des matériaux de base en microélectronique haute fréquence ; ils sont largement appliqués en tant que composants hyperfréquences passifs (résonateurs diélectriques, substrats pour lignes microruban, condensateurs électriques, résonateurs diélectriques, antennes) et en tant qu'éléments fonctionnels de la technique hyperfréquence (filtres accordables, déphaseurs, modulateurs, détecteurs). Ainsi, les diélectriques hyperfréquences jouent un rôle important dans la microélectronique hyperfréquence, puisqu'ils sont largement utilisés dans les dispositifs de télécommunications terrestres et satellitaires (dans la radio logicielle, l'Internet des objets, le GPS, la surveillance de l'environnement, etc.) [14,15].

L'analyse des tendances modernes dans ce domaine d'application technique montre que les tâches principales sont l'intégration des dispositifs, la recherche de nouvelles solutions de circuits, de nouveaux matériaux et l'élaboration de technologies avancées. De plus, de nouveaux progrès nécessitent de nouveaux matériaux avec des ensembles de propriétés donnés. Par conséquent, les diélectriques micro-ondes sont d'une grande importance dans l'électronique moderne. En particulier, l'électronique hyperfréquence a besoin de matériaux diélectriques, qui combinent une permittivité accrue (ϵ_{mw} 20–150), de faibles pertes diélectriques ($\tan\delta < 10^{-3}$). De tels matériaux électroniques (Tableau 1.1.) sont décrits dans des centaines de publications et sont généralisés dans plusieurs livres [16].

Tableau 1.1 La permittivité et la tangente de pertes de quelques céramiques en fréquence de 10 GHz. [16]

Céramiques	ϵ_{mw}	Tan δ ($\times 10^{-3}$)
KTaO ₃	110	20
CaTiO ₃	130	10
SrTiO ₃	300	25

Ces matériaux sont également importants pour la miniaturisation des équipements à micro-ondes et de télécommunications. Dans ce cas, un rôle décisif est joué par la valeur de la permittivité (ϵ), puisque les dimensions planes des dispositifs hyperfréquences sont réduites exactement du facteur ϵ . Dans certains diélectriques fonctionnels (paraélectriques), une grande valeur de ϵ peut être obtenue avec de faibles pertes diélectriques, ce qui a une application technique importante dans les dispositifs haute fréquence.

1.4 Matériaux magnéto-diélectriques

Les matériaux magnéto-diélectriques massifs ont été très étudiés par le passé. On peut les différencier en deux classes :

Les ferrites sont à la fois diélectriques et magnétiques et peuvent présenter des effets magnétiques non réciproques qui sont très utilisés pour les circulateurs. Cependant, les ferrites appartiennent à la classe des ferrimagnétiques et par définition ne peuvent posséder que des aimantations résultantes faibles. C'est en ce sens que nous les différencions des alliages ferromagnétiques. Les amplitudes de μ et de ϵ sont donc de valeurs modérées.

Les multiferroïques sont une classe à part d'oxydes qui possèdent une phase électrique et une phase magnétique.

Ces matériaux sont des matériaux composites constitués de particules magnétiques et de matériaux diélectriques qui servent de liaisons et d'isolants électriques des particules magnétiques. Les propriétés magnétiques des matériaux magnéto-diélectriques (MDM) dépendent des propriétés des particules constitutives, de leur forme et de leur volume. Les caractéristiques mécaniques et thermiques dépendent principalement du rapport entre le matériau magnétique et le matériau diélectrique. Les propriétés générales des matériaux dépendent selon la technologie de fabrication, de leur réalisation. [17]

1.5 Bande de fréquences du rayonnement électromagnétique

La miniaturisation des matériaux à l'échelle micrométrique voire nanométrique (couches minces, nanotubes, nano-objets ...) a également permis de modifier ou de combiner différentes propriétés entre elles. Le domaine des télécommunications suscite un grand intérêt avec de nombreuses innovations, plus particulièrement la télécommunication sans fil, avec le développement de nouvelles technologies de télécommunication (téléphonie, Bluetooth, GPS, Internet, liaisons par satellites...). Chacune d'entre elles possède une bande de fréquences d'utilisation bien définie et située dans le domaine des micro-ondes (aussi appelées

hyperfréquences). Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie. Le spectre électromagnétique et détails des applications microondes sont illustrés dans la Figure 1.4. [18]

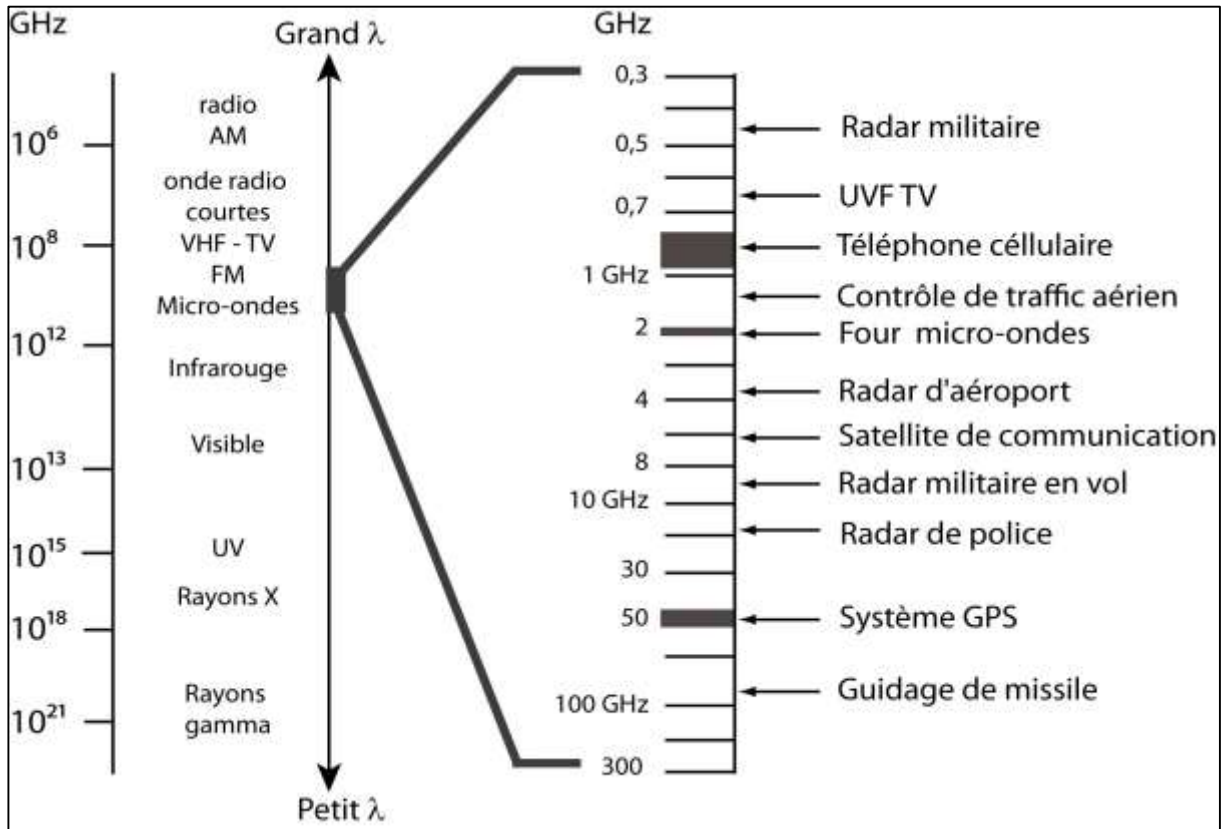


Figure 1.4 Spectre électromagnétique et détails des applications microondes.

Il est important de distinguer les différentes notions et éléments des systèmes électroniques actuels :

Micro-ondes : on définit classiquement les micro-ondes ou radio-fréquences (RF) comme étant la partie du spectre fréquentiel de 1 à 300 GHz couvrant ainsi la fin des UHF (de 1 à 3 GHz), les SHF (de 3 à 30 GHz) et les EHF (de 30 à 300 GHz). Le spectre des micro-ondes est divisé en plusieurs bandes de fréquence dont les différentes dénominations sont données dans le Tableau 1.2. Un système micro-onde désigne donc un composant ou ensemble de composants opérant à de telles fréquences.

Hyperfréquences : officiellement, il s'agit de la partie du spectre micro-onde allant de 1 à 30 GHz. Néanmoins par abus de langage, on parle d'hyperfréquences pour tout le spectre des micro-ondes.

Radio-communication : télécommunication effectuée dans l'espace au moyen d'ondes électromagnétiques, plus communément appelé communication sans fil.

Système Radio-Fréquence : Système permettant la mise en place de radiocommunications.

RF Front-end (ou systèmes RF frontaux en français) : désigne l'ensemble des composants traitant des signaux analogiques haute fréquence. Le spectre des signaux issus de la partie bande de base est transposé autour d'une fréquence haute appelée porteuse. Cette transposition facilite ainsi la propagation des ondes électromagnétiques dans l'air. Les systèmes RF front-end comportent notamment des fonctions de filtrage et d'amplification ainsi que les antennes permettant d'émettre et recevoir les signaux RF.

Dispositif hyperfréquence (ou RF ou micro-onde) : dispositif ou composant opérant dans la gamme des micro-ondes. Il peut s'agir de filtres, d'amplificateurs, d'antennes, de réseau d'adaptation d'impédance ou tout simplement de ligne de transmission.

Tableau 1.2 Bandes de fréquence micro-ondes.

Désignation	Gamme de fréquence	Longueur d'onde
Bande L	de 1 à 2 GHz	30 à 15 cm
Bande S	de 2 à 4 GHz	15 à 7,5 cm
Bande C	de 4 à 8 GHz	7,5 à 3,75 cm
Bande X	de 8 à 12 GHz	3,75 à 2,5 cm
Bande Ku	de 12 à 18 GHz	2,5 à 1,6 cm
Bande K	de 18 à 26,5 GHz	16,6 à 11,3 mm
Bande Ka	de 26,5 à 40 GHz	11,3 à 7,5 mm
Bande Q	de 33 à 50 GHz	9,1 à 6 mm
Bande U	de 40 à 60 GHz	7,5 à 5 mm
Bande V	de 50 à 75 GHz	6 à 4 mm
Bande E	de 50 à 90 GHz	6 à 3,3 mm
Bande W	de 75 à 110 GHz	4 à 2,7 mm
Bande D	de 110 à 170 GHz	2,7 à 1,8 mm

1.6 Phénomène de polarisation dans la matière

Un matériau diélectrique se polarise en présence d'un champ électrique ou électromagnétique statique. La polarisation induite par le champ fournit des informations sur les propriétés dispersives et absorbantes du matériau. La polarisation induite dans le système dépend de la fréquence. L'étude de la polarisation en fonction de la fréquence fournit des informations sur le temps de relaxation dû aux différents mouvements du système, ce qui peut être utile pour obtenir des informations structurelles sur le matériau. La technique est connue sous le nom de polarisation ou spectroscopie diélectrique. [19]

Lorsque le champ électrique est appliqué au diélectrique, les charges moléculaires se déplacent. La charge totale traversant une unité de surface dans le diélectrique, perpendiculaire à la direction du champ appliqué, est appelée polarisation [20]. Dans les matériaux diélectriques, différents types de polarisation peuvent se produire, tels que la polarisation électronique et la polarisation atomique, d'orientation et interfaciale. La polarisation dépend du temps dans un champ appliqué dépendant du temps. La polarisation qui est en phase avec le champ électromagnétique appliqué contribue à la nature dispersive du système, et celle qui est déphasée contribue à la nature absorbante du système. Ainsi, la polarisation en général est de nature complexe.

1.6.1 Mécanismes de polarisation

L'ajout d'un champ appliqué à chacune des situations illustrées au Tableau 1.3 provoquera un déplacement de charge et affectera ainsi la constante diélectrique en annulant effectivement une partie du champ appliqué. Dans un matériau diélectrique donné, la polarisation totale, P_t est la somme des polarisations résultant de chaque mécanisme :

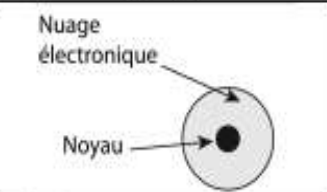

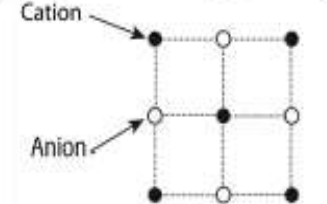
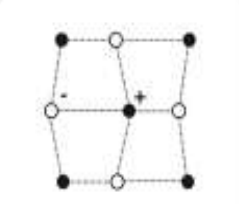
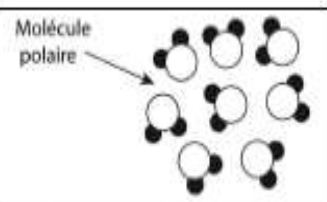
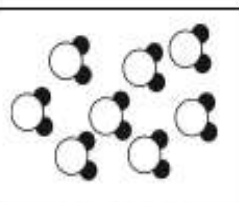
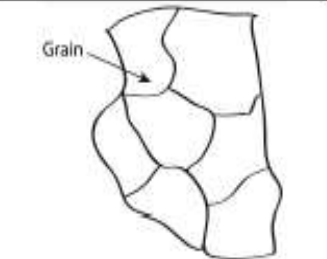
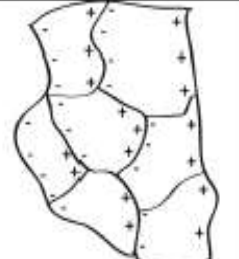
$$P_T = P_e + P_a + P_d + P_i \quad (1.1)$$

Où P_e , P_a , P_d et P_i sont des polarisations dues aux mouvements électroniques, atomiques, dipolaires et interfaciaux du système. [21-22]

a) Polarisation électronique P_e

Le mécanisme lié à la polarisation électronique provient d'un déplacement du centre de masse du nuage de charge d'électrons négatifs entourant le noyau atomique positif lorsqu'un champ électrique est appliqué. Parce que les électrons sont très légers, ils réagissent rapidement aux changements de champ. Elle est de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-14} (s), ce qui correspond à des fréquences optiques de période temporelle.

Tableau 1.3 Description des différents types de polarisabilité dans un matériau diélectrique.

Type de polarisation	Schéma de la polarisation		Temps de réponse	Description
	En l'absence de champ (E = 0)	Sous champ (E ≠ 0)		
Electronique			10^{-16} à 10^{-14} sec	Déformations du nuage électronique autour de l'atome.
Ionique ou atomique			10^{-13} à 10^{-10} sec	Déplacements relatif d'ions de charges opposées.
Dipolaire			10^{-3} à 10^{-19} sec	Déplacements de dipôles permanents, orientations de molécules polaires.
Charge d'espace ou dite interfaciale			10^{-5} à 10^3 sec	Déplacements de porteurs de charges libres aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains ...

b) Polarisation atomique P_a

Dans les matériaux où des molécules d'atomes différents avec des électronégativités différentes forment la structure, une polarisation atomique peut se produire. La formation de molécules de différents types d'atomes entraîne le déplacement de leurs nuages d'électrons vers l'atome de liaison le plus fort. Les atomes acquièrent des charges de polarité opposée, et un champ appliqué agissant sur ces charges peut modifier les positions d'équilibre des atomes. Le déplacement de charge se produit en raison de ce déplacement d'atomes positifs et négatifs. Il faut un temps court de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-10} (s), comparable à la durée de la lumière infrarouge.

Les polarisations atomiques diffèrent des polarisations électroniques en ce qu'elles se produisent en raison du mouvement relatif des atomes au lieu d'un déplacement du nuage de charge entourant les atomes.

Les polarisations atomiques et électroniques sont appelées polarisations instantanées car elles se forment complètement en un temps très court par rapport au temps nécessaire à l'application électronique des champs.

c) Polarisation d'orientation (dipolaire) P_a

Comme indiqué, le réarrangement des électrons lors de la formation de certaines molécules peut créer un moment dipolaire dans la molécule résultante. Lorsqu'aucun champ électrique n'est présent, les molécules sont orientées de manière aléatoire et aucune charge nette n'existe dans le matériau.

Cependant, lorsqu'un champ est appliqué, les dipôles tournent, annulant une partie du champ appliqué et conduisant à une polarisation d'orientation. C'est une fonction de la taille moléculaire, de la viscosité, de la température et de la fréquence d'excitation du champ appliqué. Elle est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-3} (s), comparable à la période temporelle du domaine micro-onde.

d) Polarisation interfaciale P_i

Les matériaux électriquement hétérogènes peuvent subir une polarisation interfaciale. Dans ces matériaux, le mouvement des porteurs de charge peut se produire plus facilement à travers une phase et est donc resserré aux limites de phase. En conséquence, des charges s'accumulent aux interfaces et peuvent être polarisées dans un champ appliqué. Cet effet dépend souvent fortement des conductivités des phases en présence.

Tous ces mécanismes de polarisation peuvent exister dans des matériaux purs homogènes, à l'exception de la polarisation interfaciale, qui doit contenir soit plusieurs phases, soit des mélanges de matériaux purs pour exister.

1.7 Les équations de Maxwell

Les équations qui décrivent la propagation des ondes électromagnétiques (OEM) et leurs interactions avec la matière sont connues sous le nom des équations de Maxwell [23].

Les équations de Maxwell s'écrivent dans un milieu quelconque :

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (1.2)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.4)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (1.5)$$

Avec : \vec{E} le champs électrique, \vec{B} le champs magnétique, \vec{H} vecteur induction magnétique, \vec{D} vecteur induction (excitation) électrique, \vec{J} vecteur densité du courant et ρ la densité de charge.

Les relations constitutives entre \vec{D} et \vec{E} , \vec{H} et \vec{B} , \vec{J} et \vec{E} sont définies par :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.7)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.8)$$

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

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.9)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.10)$$

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

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0} \approx 8.854 \times 10^{-12} [F.m^{-1}] \quad (1.11)$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [H.m^{-1}] \quad (1.12)$$

1.8 Propriétés électromagnétiques des matériaux

La réponse d'un matériau à une excitation électromagnétique extérieur dépend des propriétés électromagnétiques du matériau. Ces derniers concernent :

- La permittivité diélectrique, ε [F/m].
- La conductivité électrique, σ [S/m].
- La perméabilité magnétique, μ [H/m].

1.8.1 La permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique, est une grandeur tensorielle où chaque terme du tenseur est un paramètre complexe ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$). La partie réelle désigne la capacité du diélectrique à emmagasiner l'énergie électrique alors que la partie imaginaire matérialise les pertes diélectriques. Dans le cas d'un matériau homogène isotrope, la permittivité diélectrique se réduit à un scalaire.

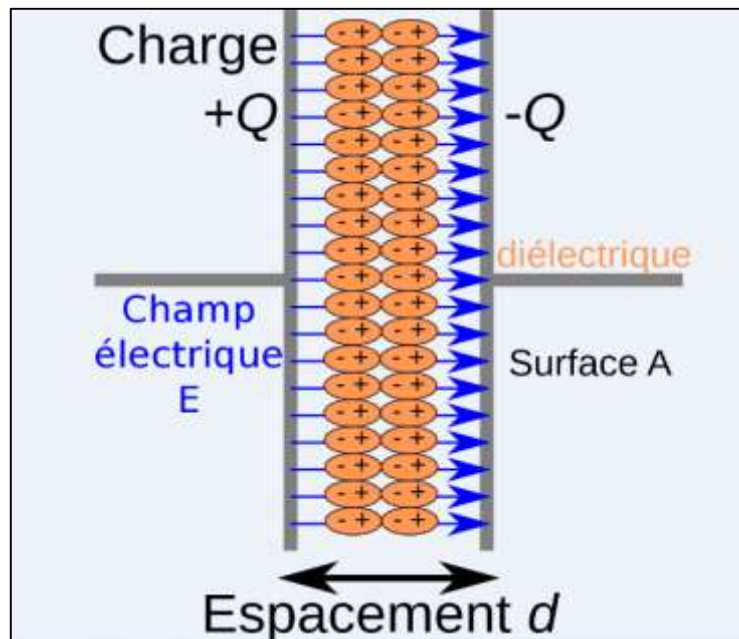


Figure 1.5 Schéma d'un condensateur plan rempli d'un diélectrique sous l'action d'une excitation externe.

La permittivité ϵ_r est définie comme étant le rapport entre un condensateur rempli d'un diélectrique et un condensateur vide de même géométrie. Cette grandeur caractérise la qualité du diélectrique. Si on applique un champ électrique à un condensateur plan rempli d'un diélectrique, des charges P apparaissent à la surface du diélectrique et compensent les charges amenées par la source sur les armatures (Figure 1.5).

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative ou constante diélectrique ϵ_r . Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est le quotient de la capacité C_x entre deux électrodes, supposées noyées dans ce diélectrique, par la capacité C_v de la même configuration d'électrodes dans le vide :

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v} \quad (1.13)$$

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 : [24]

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (1.14)$$

La permittivité absolue définit la possibilité d'être traversée par un courant électrique, sous l'action du champ électrique. Ceci résulte de diverses contributions de déplacements des charges, des électrons, des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace.

ε' et ε'' sont les composantes réelle et imaginaire de la permittivité complexe du milieu. Cette permittivité complexe tient compte de dissipation d'énergie, des pertes par absorption et par diffusion. On définit également une permittivité complexe relative avec la relation suivante :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (1.15)$$

Les pertes diélectriques sont généralement exprimées en fonction de la tangente de perte diélectrique définie comme le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité complexe ε^* : [25]

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.16)$$

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

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (1.17)$$

1.8.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique est une grandeur physique liée aux courants de conduction créés par le mouvement des charges libres. Elle traduit l'aptitude du matériau à laisser ces charges circuler sous l'effet d'un champ électrique. Ce déplacement est accompagné par des pertes d'énergie responsables de l'atténuation des ondes électromagnétiques dans le milieu de propagation. [26]

La conductivité électrique, notée σ , est une grandeur complexe mesurée en Siemens par mètre [S/m].

- **La conductivité statique du composite**

En basse fréquence (BF), l'étude du comportement ohmique du mélange présente une importance majeure. La permittivité complexe est donnée par l'expression :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0} \quad (1.18)$$

Avec τ : le temps de relaxation, ε_s : la permittivité statique, σ_s : la conductivité statique et ε_∞ : la permittivité au très haute fréquence.

Où l'influence du troisième terme est décisive dans la région basse fréquence.

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0} \quad (1.19)$$

La dernière relation prouve que le mélange diélectrique à un comportement conducteur aux basses fréquences à partir de l'équation (1.19) on peut obtenir la conductivité du composite à partir de la relation :

$$\sigma_s = \omega \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \quad (1.20)$$

1.8.4 Perméabilité magnétique

En plus de la permittivité diélectrique et la conductivité électrique, la perméabilité magnétique est l'un des trois paramètres à définir les propriétés électromagnétiques d'un matériau diélectrique [27]. De la même manière comme la permittivité diélectrique avec l'apparition d'un moment magnétique par unité de volume, \vec{M} , à l'intérieur d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ magnétique extérieure traduisant la polarisation magnétique du milieu. Par définition on écrit :

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (1.21)$$

\vec{H} : vecteur excitation magnétique [A/m], \vec{B} : champ magnétique [T], μ_0 : perméabilité magnétique du vide [H/m] et \vec{M} : moment magnétique par unité de volume [A/m].

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

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (1.22)$$

χ_m : susceptibilité magnétique [sans dimension].

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

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} = \mu\vec{H} \quad (1.23)$$

μ_r : perméabilité magnétique relative du milieu de propagation [sans dimension] et μ : perméabilité magnétique du milieu de propagation [H/m].

1.9 Matériaux utilisés

Le matériau composite se compose de plusieurs constituants. L'un des constituants est appelé milieu hôte et les autres sont appelés inclusions.

1.9.1 Matrice hôte : (La résine époxyde)

L'expression 'résine époxyde' désigne à la fois le pré-polymère et son système de résine durcie/durcisseur. Avant que l'époxyde ne soit durci, la résine a une durée de conservation indéterminée.

La capacité de transformer l'état liquide en solide thermodurcissable dur est l'une des propriétés précieuses des résines époxydes. La solidification est accomplie par l'addition d'un réactif chimique connu comme agent de durcissement ou durcisseur. La réaction de polymérisation peut être effectuée à température ambiante. [28]

Les caractéristiques suivantes des résines époxy suscitent l'intérêt des utilisateurs pour leur application :

- Capacité à guérir rapidement ou lentement.
- Capacité à être traité par une variété de techniques.
- Capacité à accepter une large gamme de charges et de pigments.
- Absence de matières volatiles pendant la cure.
- Excellente adhérence sur presque tous les supports.
- Excellente ténacité.
- Excellentes propriétés chimiques.
- Bonnes propriétés électriques.
- Faible retrait et donc meilleure stabilité dimensionnelle.

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

a) Référence du produit : R41

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

b) Applications

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

c) Avantages du produit

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

1.9.2 Titanate de Calcium (CaTiO_3)

Le titanate de calcium, également connu sous le nom d'oxyde de calcium et de titane, est un composé inorganique de formule chimique CaTiO_3 . En tant que minéral, on l'appelle pérovskite, du nom du minéralogiste russe L. A. Perovski (1792-1856). C'est un solide diamagnétique incolore, bien que le minéral soit souvent coloré en raison d'impuretés.

La formule générale des pérovskites est ABO_3 (A est un métal rare ou alcalino-terreux et B est un métal de transition de première rangée). Le titanate de calcium (CaTiO_3), considéré comme le « père fondateur » de la famille des pérovskites, des photocatalyseurs à base d'oxyde de type pérovskite à base de titane [29–31], attire de plus en plus l'attention. La structure cristalline est esquissée sur la Figure 1.6.

Le CaTiO_3 est un titanate de métal alcalino-terreux composé d'abondants éléments non toxiques. Il est fabriqué à l'aide de diverses méthodes [32], par exemple des procédés à l'état solide, de coprécipitation, mécano-chimiques, sol-gel, hydrothermiques et solvothermiques. Parmi celles-ci, le procédé sol-gel est la méthode la plus utilisée. CaTiO_3 présente d'excellentes qualités en tant que matériau multifonctionnel, notamment des propriétés optiques, une constante diélectrique élevée, une ferroélectricité, une stabilité chimique, une faible perte diélectrique, un faible coût et le respect de l'environnement [33]. Plusieurs propriétés de CaTiO_3 ont été explorées en raison de ses larges applications. CaTiO_3 présente des propriétés électriques lorsqu'il est appliqué à des appareils électroniques tels que des condensateurs et des thermistances. Par conséquent, il a été largement exploré en tant que matériau électro-céramique. De plus, il est connu sous le nom de céramique micro-onde en raison de sa réponse diélectrique dans le spectre micro-onde.

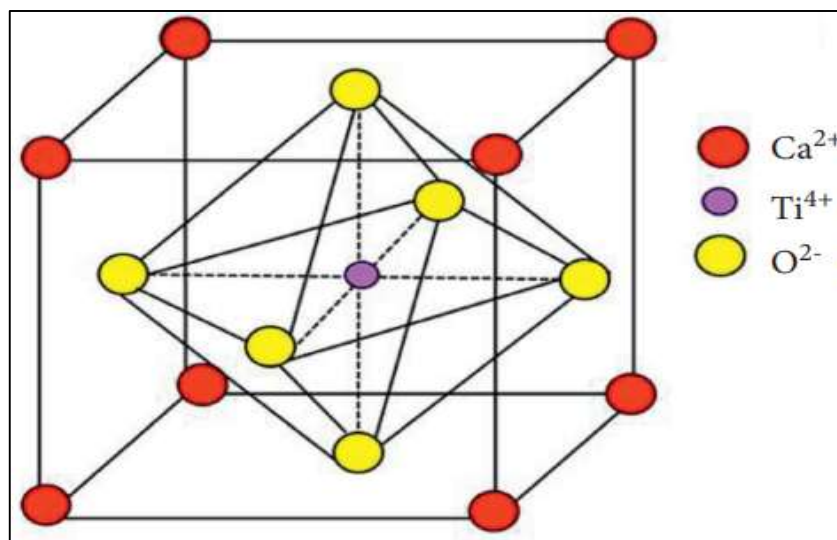


Figure 1.6 Illustration de la structure cristalline de CaTiO_3 .

1.9.3 Titanate de Strontium (SrTiO_3)

Le titanate de strontium (SrTiO_3) est un matériau céramique avancé qui a suscité un grand intérêt dans le domaine de l'électro-céramique en raison de ses propriétés physico-chimiques uniques. A température ambiante, SrTiO_3 existe dans la structure pérovskite cubique. Il est considéré comme un oxyde ferroélectrique car il possède d'excellentes propriétés optiques non linéaires élevées, une constante diélectrique élevée et présente une photocatalyse [34]. De plus, il présente une bonne résistance mécanique, un faible coefficient de dilatation thermique, une température de fusion élevée et une stabilité thermique et chimique extraordinaire [35]. En raison de toutes ces propriétés uniques, il a été proposé d'utiliser ce composé céramique pour une grande variété d'applications telles que : thermistances, condensateurs multicouches, appareils électro-optiques, dispositifs électromécaniques, mémoire dynamique à accès aléatoire et transistors à effet de champ [36-38]. Il est bien connu que ces propriétés sont fortement affectées par sa microstructure et par conséquent par la méthode de synthèse.

Habituellement, le composé SrTiO_3 est synthétisé par des réactions à l'état solide à partir de précurseurs solides (SrCO_3 et TiO_2), à des températures élevées et des durées de frittage étendues ; conditions pouvant affecter considérablement la microstructure et donc les propriétés électriques du composé final [39]. Il existe d'autres méthodes pour préparer le SrTiO_3 , parmi lesquelles : technique sol-gel [40], procédé hydrothermique [41], voies de précipitation [42], plasma micro-ondes [43] et méthodes de combustion [44].

A température ambiante, SrTiO_3 cristallise dans la structure pérovskite cubique ABO_3 avec un paramètre de maille de 0,3905 nm et une densité de $\rho = 4,81 \text{ g/cm}^3$. La structure cristalline est esquissée sur la Figure 1.7.

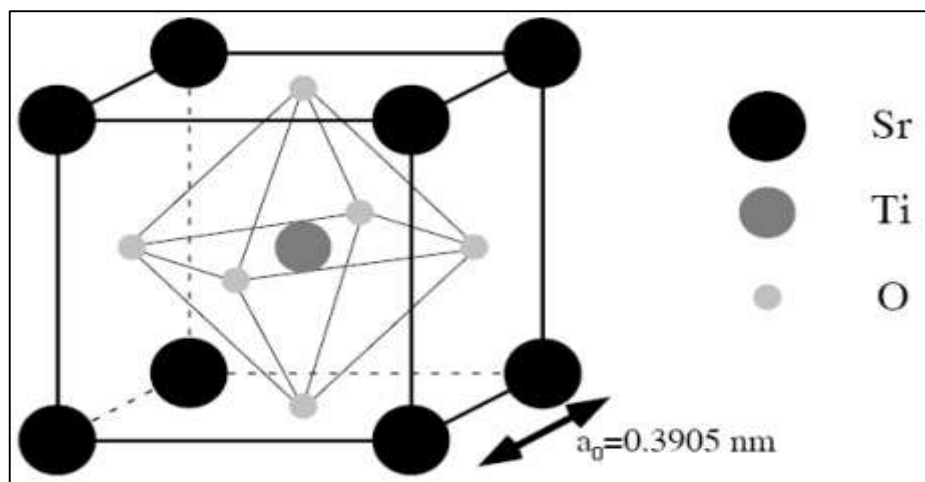


Figure 1.7 Structure atomique de SrTiO_3 à température ambiante.

1.9.4 Matériaux ferrimagnétiques

Les matériaux ferrites sont des oxydes magnétiques, appelés matériaux ferrimagnétiques, qui se caractérisent par des valeurs de perméabilité magnétique élevées et un comportement isolant sur une large gamme de fréquences. Leur résistivité électrique élevée fait des ferrimagnétiques à faibles pertes la base idéale pour les composants hyperfréquences passifs fonctionnant sur la large gamme de fréquences, de 1 à 100 GHz. Ils sont nécessaires dans les appareils où un comportement non réciproque est attendu, ou pour renforcer l'interaction entre un appareil et le signal électromagnétique. Selon les applications, des ferrites dures ou douces sont utilisées. [45]

Les ferrites ont les principales propriétés physiques suivantes :

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

Les matériaux ferrimagnétiques possèdent en général une température de Curie plus basse que celle des matériaux ferromagnétiques [46]. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [47].

a) Magnétite (oxyde de fer noir) Fe_3O_4

La magnétite (Fe_3O_4) est un minéral naturel et est le premier matériau magnétique connu de l'homme [48]. La capacité de la magnétite à pointer le long de la direction nord-sud était connue dès le 4^{ème} siècle en Chine. Au 12^{ème} siècle, les Chinois utilisaient la magnétite pour fabriquer des boussoles. Aujourd'hui, la magnétite se trouve couramment dans les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires. En juin 2005, d'importants gisements de sable contenant 10 % de magnétite ont été découverts dans les dunes du Pérou [49]. La magnétite se trouve également dans les organismes vivants, tels que les bactéries (*Aquaspirillum magnetotacticum*), les abeilles, les termites et les pigeons. La présence de ce minéral magnétique fournit aux organismes une capacité de navigation innée. Une image de la magnétite sous sa forme naturelle est illustrée à la Figure 1.8.



Figure 1.8 Image de la magnétite naturelle.

La magnétite appartient à une famille de céramiques magnétiques appelées ferrites avec une formule générale de $MO \cdot Fe_2O_3$, où $M = Fe, Ni, Co, Mn$ ou Cu [50]. Les ferrites ont soit la structure spinelle normale, soit la structure spinelle inverse, mais dans les deux cas, 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques sont occupés. Un schéma d'une structure cristalline générale de ferrite est illustré à la Figure 1.9.

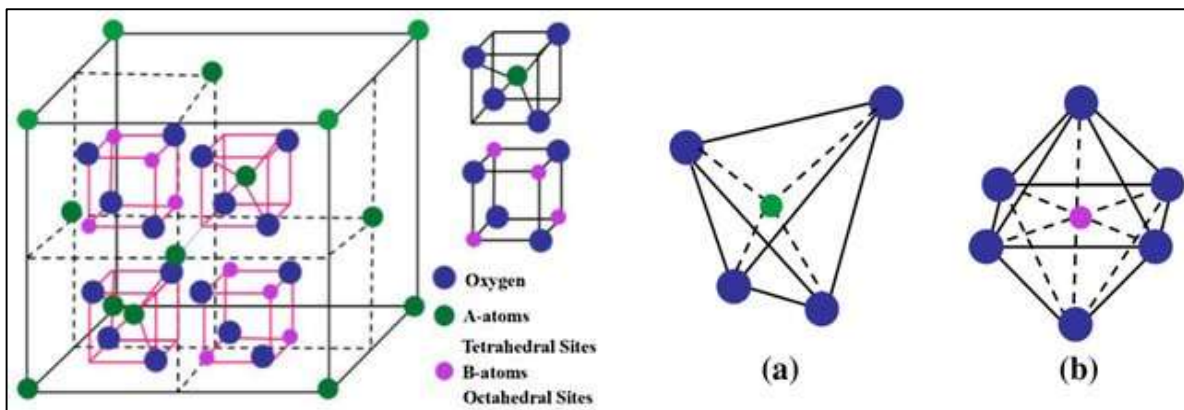


Figure 1.9 Structure cristalline de la ferrite.

Dans une structure de spinelle normale, les ions trivalents occupent les sites octaédriques tandis que les ions divalents résident dans les sites tétraédriques. Dans la structure spinelle inverse, les ions divalents sont dans les positions octaédriques avec huit ions trivalents et les ions trivalents restants se trouvent dans les sites tétraédriques.

La magnétite a la structure cristalline de spinelle inverse avec un réseau cubique à faces centrées (FCC) et 8 unités de formule par cellule unitaire. Pour la magnétite, $Fe(III)$ réside dans les sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques et $Fe(II)$ occupe les sites octaédriques restants. La magnétite est un matériau ferrimagnétique [51].

En raison de ses bonnes propriétés magnétiques et électriques, la magnétite (Fe_3O_4) est l'un des matériaux de remplissage préférés et les mieux caractérisés, qui est combiné avec des polymères, c'est-à-dire pour des supports d'enregistrement [52] et dans des applications médicales [53]. De plus, la magnétite est utilisée pour les produits magnétiques dans l'industrie du bâtiment pour l'absorption des rayonnements durs et X [54] ou comme absorbeurs de micro-ondes (blindage électromagnétique) dans les produits militaires ou civils [55]. Les propriétés de Fe_3O_4 sont uniques car il s'agit d'un oxyde avec une magnétisation à saturation très élevée (92–100 emu/g) et une résistivité globale inhabituellement faible ($1,068 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) [56]. Par conséquent, la magnétite a le potentiel de fournir les propriétés magnétiques et électriques souhaitées au composite final.

1.10 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une brève introduction sur les matériaux composites diélectriques et magnéto-diélectriques et leurs applications. D'abord, les différents mécanismes intervenant dans le phénomène de polarisation dans les milieux diélectriques ont été décrits. Aussi, quelques propriétés électromagnétiques de matériaux ont été relatées. Une description assez complète des matériaux utilisés dans notre travail est donnée à la fin de ce chapitre.

Dans le chapitre qui va suivre, on va aborder les différents modèles fréquentiels. Nous présenterons aussi les différentes lois de mélange rencontrées dans la littérature.

*« La vie, c'est comme une bicyclette,
il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre »*

Albert Einstein

Bibliographie

- [1] A. Kelly, "Concise encyclopedia of composite materials." Elsevier. (2012).
- [2] H. F., Mark, N. M., Bikales, C. G., Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of polymer science and engineering." 4. Wiley-Interscience, 605 Third Avenue, New York, 10158, USA (1986).
- [3] S. RP, "Composite polymeric materials." Applied Science., London. (1982).
- [4] D. H. Bowen, "Application of Composites: An Overview." in A Concise Encyclopedia of Composite Materials, A. Kelly, Ed. Oxford: Elsevier, 7-15 (1994).
- [5] A. Von Hippel, "Dielectrics and Waves." Artech House. Inc., Norwood, MA. (1995).
- [6] R., Fournié, and R. Coelho, "Diélectriques : bases théoriques." *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 3, 2300-1. (2000).
- [7] A. Zyane, "Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts. " (*Doctoral dissertation*, Université du Québec à Trois-Rivières). (2016).
- [8] J. Martinez-Vega, "Dielectric materials for electrical engineering." John Wiley & Sons. (2013).
- [9] M. T., Sebastian, R., Uvic, and H. Jantunen, "Microwave Materials and Applications." 2 volume set. John Wiley & Sons. (2017).
- [10] S. M., Haque, J. A. A., Rey, A. A., Mas'ud, Y., Umar, and R. Albarracin, "Electrical properties of different polymeric materials and their applications: The influence of electric field. Properties and Applications of Polymer Dielectrics." *InTech*, 41-63 (2017). <https://dx.doi.org/10.5772/67091>
- [11] Z. Ahmad, "Polymer dielectric materials." In *Dielectric material*. IntechOpen. (2012). <https://doi.org/10.5772/50638>
- [12] E. R. R. Tummala, and E. J. Rymaszewski, "Microelectronics Packaging Handbook." (1997). <https://doi.org/10.1557/S088376940005908X>
- [13] Tan, D. Q. "The search for enhanced dielectric strength of polymer-based dielectrics: a focused review on polymer nanocomposites." *Journal of Applied Polymer Science.*, 137, 49379 (2020). <https://doi.org/10.1002/app.49379>
- [14] M. T. Sebastian, "Dielectric materials for wireless communication." Elsevier. (2010).
- [15] M. T. Sebastian, M. A. S. Silva, and A. S. B. Sombra, "Measurement of microwave dielectric properties and factors affecting them." *Microwave materials and applications 2V* set, 1-51 (2017). <https://doi.org/10.1002/9781119208549.ch1>
- [16] A. Belous, "Microwave dielectrics based on complex oxide systems." *Dielectric Materials.*, 113-152 (2012). <https://dx.doi.org/10.5772/51168>
- [17] D. A., Hoble, and M. A. Silaghi, "Magnetodielectric Materials—Use in Inductive Heating Process." In *Dielectric Material*. IntechOpen. (2012). <https://dx.doi.org/10.5772/2781>
- [18] J. Zwinkels, "Light, electromagnetic spectrum." *Encyclopedia of Color Science and Technology*, 8071, 1-8 (2015). https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_204-1

- [19] U. Kaatz, R. Behrends, and R. Pottel, "Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids." *Journal of Non-Crystalline Solids.*, **305**, 19-28 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01084-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01084-0)
- [20] C. P., Smyth, and B. R. Sundheim, "Dielectric behavior and structure." *Journal of The Electrochemical Society.*, **103**, 232Ca (1956). <https://doi.org/10.1149/1.2430146>
- [21] K. W. Wagner, "Explanation of the dielectric fatigue phenomenon on the basis of Maxwell's concept." *Arkiv für Elektrotechnik.*, **2**, 371-387 (1914).
- [22] R. W. Sillars, "The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes." *Journal of the Institution of Electrical Engineers.*, **80**, 378-394 (1937). <https://doi.org/10.1049/jiee-1.1937.0058>
- [23] M. L. V. Levin, and M. A. F. Miller, "Maxwell's" *Treatise on Electricity and Magnetism*". *Soviet Physics Uspekhi*, **24**, 904 (1981). <https://doi.org/10.1070/PU1981v024n11ABEH004793>
- [24] K. C. Kao, "Dielectric phenomena in solids." Elsevier. (2004).
- [25] Y. V. Serdyuk, A. D. Podoltsev, and S. M. Gubanski, "Numerical simulations of dielectric properties of composite material with periodic structure." *Journal of electrostatics.*, **63**, 1073-1091 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2005.01.003>
- [26] E., Tuncer, Y. V., Serdyuk, and S. M. Gubanski, "Dielectric mixtures: electrical properties and modeling." *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.*, **9**, 809-828 (2002). <https://doi.org/10.1109/TDEI.2002.1038664>
- [27] P. M. Lahti, "Magnetic properties of organic materials." CRC Press. (1999).
- [28] J. H. Luft, "Improvements in epoxy resin embedding methods." *The Journal of biophysical and biochemical cytology.*, **9**, 409 (1961). <https://doi.org/10.1083%2Fjcb.9.2.409>
- [29] L. H. Oliveira, A. P. De Moura, F. A. La Porta, I. C. Nogueira, E. C. Aguiar, T. Sequinel, and J. A. Varela, "Influence of Cu-doping on the structural and optical properties of CaTiO₃ powders." *Materials Research Bulletin.*, **81**, 1-9 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.024>
- [30] M. Rizwan, Z. Usman, M. Shakil, S. S. A. Gillani, S. Azeem, H. B. Jin and M. A. Asghar, "Electronic and optical behavior of lanthanum doped CaTiO₃ perovskite." *Materials Research Express.*, **7**, 015920 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6802>
- [31] A. Kumar, C. Schuerings, S. Kumar, A. Kumar, and V. Krishnan, "Perovskite-structured CaTiO₃ coupled with g-C₃N₄ as a heterojunction photocatalyst for organic pollutant degradation." *Beilstein journal of nanotechnology.*, **9**, 671-685 (2018). <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.62>
- [32] M. M. Maroneze, L. Q. Zepka, J. G. Vieira, M. I. Queiroz, and E. Jacob-Lopes, "Phosphorous removal technology: management of the element in industrial waste." *Ambiente & 'Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science.*, **9**, 445-458 (2014). <https://doi.org/10.4136/1980-993X>
- [33] C., Karthikeyan, M., Thamima, and S. Karuppuchamy, "Structural and photocatalytic property of CaTiO₃ nanosphere." In *Materials Science Forum.*, **979**, 169-174 (2020). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.979.169>

- [34] E. Rocha-Rangel, J. Lopez-Hernandez, J. A. Rodriguez-Garcia, E. N. Armendáriz-Mireles, C. A. Calles-Arriaga, W. J. Pech-Rodriguez, and J. A. Castillo-Robles, "Dielectric properties of strontium titanate synthesized by means of solid state reactions activated mechanically." *Journal of Ceramic Processing Research.*, **18**, 590-593 (2017).
- [35] M. Trainer, "Ferroelectricity: Measurement of the dielectric susceptibility of strontium titanate at low temperatures." *American Journal of Physics.*, **69**, 966-969 (2001). <https://doi.org/10.1119/1.1374251>
- [36] Y. Luo, X. Liu, X. Li, and G. Chen, "BaBiO₃-doped SrTiO₃-based NTC thermistors." *Journal of alloys and compounds.*, **433**, 221-224. (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.028>
- [37] W. Kleemann, A. Albertini, M., Kuss, and R. Lindner, "Optical detection of symmetry breaking on a nanoscale in SrTiO₃: Ca." *Ferroelectrics*, **203**, 57-74 (1997). <https://doi.org/10.1080/00150199708012832>
- [38] Y. Watanabe, J. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. J. Wind, "Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals." *Applied Physics Letters.*, **78**, 3738-3740 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1377617>
- [39] L., Amaral, A. M., Senos, and P. M. Vilarinho, "Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics." *Materials Research Bulletin.*, **44**, 263-270. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.002>
- [40] W., Xuewen, Z., Zhiyong, and Z. Shuixian, "Preparation of nano-crystalline SrTiO₃ powder in sol-gel process." *Materials Science and Engineering: B.*, **86**, 29-33 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00632-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00632-8)
- [41] J. Jitputti, P. Charoensirithavorn, and S. Yoshikawa, "Hydrothermal production of SrTiO₃ nanotube arrays." *Chemistry letters.*, **36**, 1508-1509 (2007). <https://doi.org/10.1246/cl.2007.1508>
- [42] P. Balaya, M. Ahrens, L. Kienle, J. Maier, B. Rahmati, S. B. Lee, and M. Dressel, "Synthesis and characterization of nanocrystalline SrTiO₃." *Journal of the American Ceramic Society.*, **89**, 2804-2811 (2006). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01133.x>
- [43] A. Shkabko, M. H. Aguirre, I. Marozau, M. Doebeli, M. Mallepell, T. Lippert, and A. Weidenkaff, "Characterization and properties of microwave plasma-treated SrTiO₃." *Materials chemistry and physics.*, **115**, 86-92 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.024>
- [44] C. N. George, J. K. Thomas, R. Jose, H. P. Kumar, M. K. Suresh, V. R. Kumar and J. Koshy, "Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium titanate through a modified combustion method and its sintering and dielectric properties." *Journal of Alloys and Compounds.*, **486**, 711-715 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.045>
- [45] L. B. Kong, Z. W. Li, L., Liu, R., Huang, M., Abshinova, Z. H., Yang, and S. Matitsine, "Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications." *International Materials Reviews.*, **58**, 203-259 (2013). <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000011>

- [46] A. J. Schwartz, "The interrelationship between microstructure, coercivity and magnetic viscosity in cobalt-aluminum and cobalt-nickel-aluminum fine-particle ferromagnets." (Doctoral dissertation, University of Pittsburgh) (1991).
- [47] É. D. T. de Lacheisserie, "Magnétisme, volume Fondements (tome I)." EDP Sciences, **33**. (1999).
- [48] R. M., Cornell, and U. Schwertmann, "The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses." (Vol. **664**). Weinheim: Wiley-vch. (2003). <https://doi.org/10.1515/CORRREV.1997.15.3-4.533>
- [49] F., Zhao, B., Zhang, and L. Feng, "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles." *Materials Letters.*, **68**, 112-114. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.116>
- [50] T. K. McNab, R. A. Fox, and A. J. F. Boyle, "Some magnetic properties of magnetite (Fe₃O₄) microcrystals." *Journal of Applied Physics.*, **39**, 5703-5711 (1968). <https://doi.org/10.1063/1.1656035>
- [51] B. D. Cullity, "Introduction to magnetic materials." New Jersey: Addison-Wiley Publishing Company. (1972).
- [52] L. A. Ramajo, A. A. Cristobal, P. M. Botta, J. P. López, M. M. Reboredo, and M. S. Castro, "Dielectric and magnetic response of Fe₃O₄/epoxy composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 388-393 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.12.017>
- [53] B. Weidenfeller, M. Höfer, and F. Schilling, "Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **33**, 1041-1053 (2002). [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00085-4)
- [54] G., Unsoy, U., Gunduz, O., Oprea, D., Fikai, M., Sonmez, M., Radulescu, and A. Fikai, "Magnetite: from synthesis to applications." *Current topics in medicinal chemistry.*, **15**, 1622-1640 (2015).
- [55] B. Weidenfeller, W. Riehemann, and Q. Lei, "Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites." *Materials Science and Engineering: A.*, **370**, 278-283 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.07.016>
- [56] S. Liang, "A multifunctional approach to development, fabrication, and characterization of iron oxide composites." *Georgia Institute of Technology*. (2005).

CHAPITRE II

MODÉLISATION FRÉQUENTILLE ET LOIS DE MÉLANGE

2.1	Introduction.....	38
2.2	Dépendance de la permittivité diélectrique à la fréquence.....	38
2.3	Théorie dynamique des diélectriques et modèles fréquentiels.....	40
2.4	Homogénéisation de propriétés électromagnétiques dans les milieux hétérogènes.....	48
2.5	Théorie de percolation.....	57
2.6	Conclusion.....	60

2.1 Introduction

La permittivité diélectrique est une description macroscopique de nombreux processus considérés à ce même niveau descriptif, tels que la relaxation dipolaire, la vibration du réseau et la polarisation électronique. Ces processus prennent effet à différentes plages de fréquences.

Dans la première partie de ce chapitre, la consécration est faite à l'étude de la dépendance de la permittivité diélectrique en fréquence. Une analyse de l'accumulation de polarisation conduit aux importantes équations de Debye. Le phénomène de relaxation de Debye est comparé à d'autres fonctions de relaxation dues aux théories de relaxation de Cole-Cole, Davidson-Cole et Havriliak-Negami (H-N). Nous présenterons également quelques modèles proposés qui décrivent également le phénomène de résonance dans les matériaux composites, à travers lesquels nous avons testé un modèle proposé sur le comportement de nos échantillons dans le quatrième et dernier chapitre.

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

2.2 Dépendance de la permittivité diélectrique à la fréquence

Pour un matériau diélectrique idéal, sa permittivité ϵ est un nombre réel, mais en pratique, pour tout type de ce matériau, il existe également une composante imaginaire associée aux pertes diélectriques en raison de la conductivité du matériau non négligeable, c'est pourquoi ϵ est appelée permittivité complexe absolue qui est également notée ϵ^* et décrit l'interaction totale des matériaux diélectriques avec le champ électrique variable.

La dépendance de la fréquence de la permittivité diélectrique est associée aux mécanismes de polarisation qui ont lieu dans chaque gamme de fréquences (Figure 2.1).

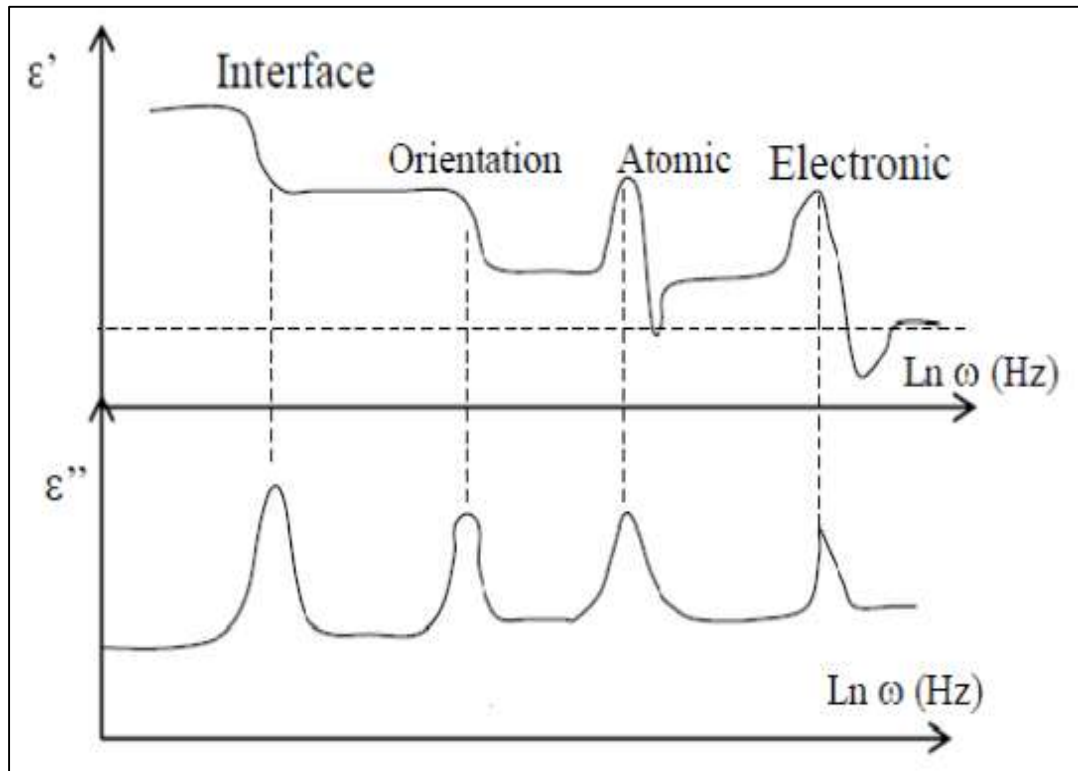


Figure 2.1 Permittivité complexe dépendante de la fréquence et différents mécanismes de polarisation associés. [1]

Nous avons vu au chapitre précédent que chaque type de polarisation apparaît dans une bande de fréquence spécifique. Ainsi, si l'on veut mesurer un type de polarisation spécifique dans un matériau, il faut l'exciter dans sa gamme de fréquence propre.

L'apparition des pertes diélectriques peut être expliquée, en général, comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse suivre et augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique aucune énergie n'est perdue dans le milieu. Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Donc on peut dire qu'aux plus basses fréquences, les quatre polarisations contribuent à une valeur élevée de la permittivité relative ϵ' et lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres, la permittivité décroît donc avec la fréquence. Le facteur de pertes présente des pics dans les régions du domaine spectral où un type de polarisation cesse de répondre au signal appliqué. [2]

2.3 Théorie dynamique des diélectriques et modèles fréquentiels

Lorsqu'une tension continue appliquée à un diélectrique pendant une durée suffisamment longue est brusquement supprimée, la décroissance de la polarisation à la valeur nulle n'est pas instantanée mais prend un temps fini. C'est le temps nécessaire aux dipôles pour revenir à une distribution aléatoire, en équilibre avec la température du milieu, à partir d'un alignement orienté le champ. De même, l'accumulation de la polarisation suite à l'application soudaine d'une tension continue prend un intervalle de temps fini avant que la polarisation n'atteigne sa valeur maximale. Ce phénomène est décrit par le terme général de relaxation diélectrique. [3]

La permittivité complexe ε^* peut s'écrire ($\varepsilon' - j\varepsilon''$), où ε' est une partie réelle proportionnelle à l'énergie stockée et ε'' est une partie imaginaire et c'est la perte diélectrique. Le temps de relaxation (τ) décrit le temps nécessaire aux dipôles pour s'orienter en présence d'un champ électrique ou le temps nécessaire pour désorienter les dipôles après la suppression du champ électrique. Lorsqu'un champ alternatif de haute fréquence est appliqué à un matériau diélectrique, la polarisation dipolaire ne peut pas atteindre sa valeur d'équilibre assez rapidement ni suivre le champ polarisant. De ce fait, les dipôles par unité de volume diminuent avec l'augmentation de la fréquence et donc la diminution de la permittivité. La perte diélectrique devient maximale à une fréquence ($\omega = 1/\tau$). Le déphasage entre la polarisation et le champ appliqué conduit à une absorption d'énergie dans le diélectrique. De plus, l'absorption d'énergie maximale se produit à ($\omega = 1/\tau$). Pour expliquer ces phénomènes de relaxation diélectrique, un certain nombre de modèles différents ont été développés au fil du temps.

2.3.1 Le modèle de Debye

La permittivité complexe est donnée par l'équation de Debye (2.1) :

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

avec : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$

Où ε_s est le diélectrique de champ statique, ε_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence et τ est le temps de relaxation. La dispersion diélectrique et la perte diélectrique sont données par :

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

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\Delta\epsilon.\omega\tau}{(1+\omega^2\tau^2)} \tag{2.3}$$

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

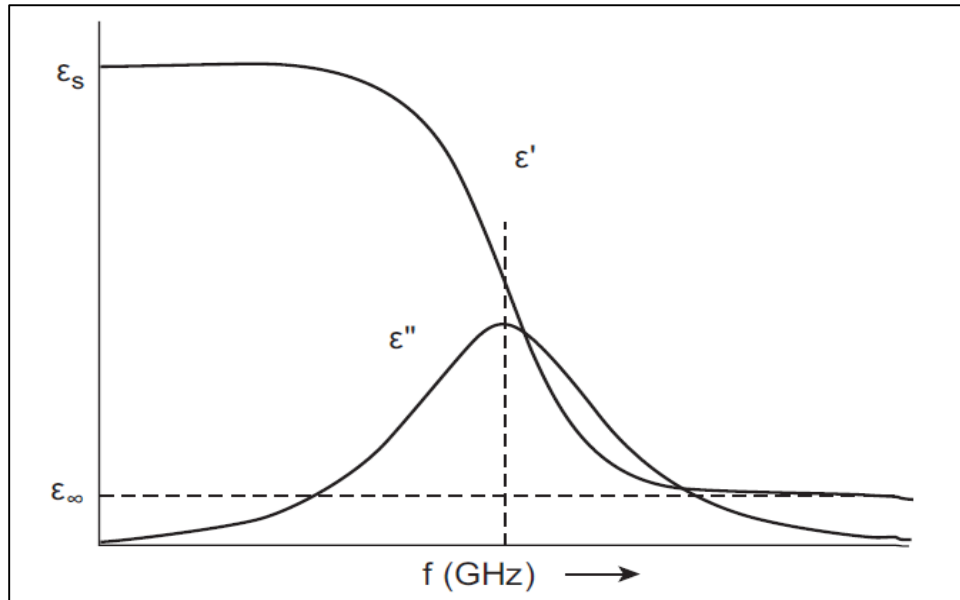


Figure 2.2 Représentation schématique des équations de Debye tracées en fonction de la fréquence.

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

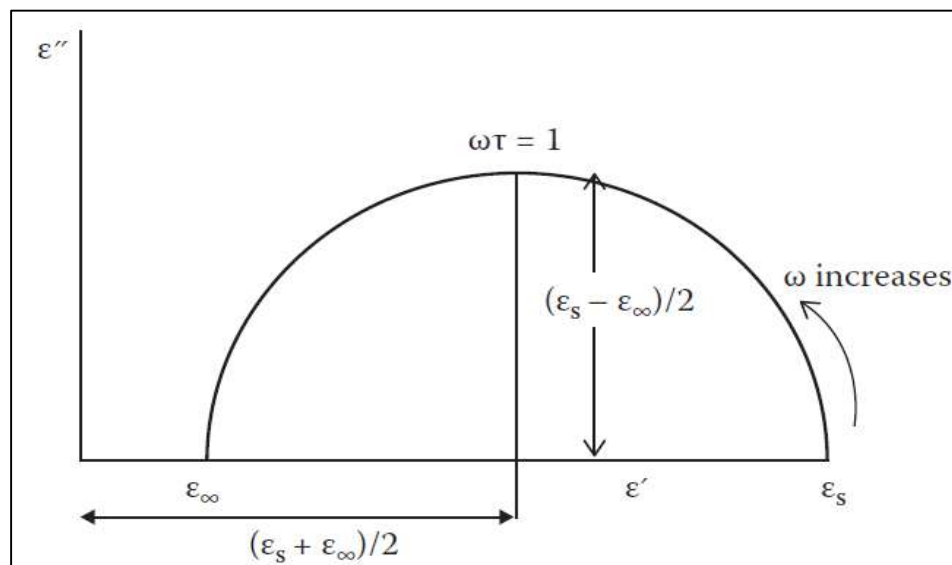


Figure 2.3 Diagramme de ϵ' vs ϵ'' affichant un demi-cercle pour les équations de Debye.

2.3.2 Le modèle de Cole & Cole

Dans certains liquides, tels que les molécules à longue chaîne pour lesquelles le moment dipolaire permanent n'est pas aligné avec l'axe moléculaire long. Ces liquides présentent une courbe de dispersion plus large et des pertes plus faibles, comme prévu par le modèle Debye. Cet écart est généralement expliqué en supposant qu'il n'y a pas qu'un seul temps de relaxation mais une distribution continue de ces temps.

Cole & Cole [5] ont montré que dans un matériau présentant une relaxation de Debye, dans un tracé de ϵ'' en fonction de ϵ' , chaque point correspondant à une fréquence particulière qui donne un demi-cercle. Cela peut être facilement démontré par cette relation :

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

avec : $0 \leq \alpha \leq 1$

La valeur de α a une tendance à augmenter avec un nombre croissant de degrés de liberté internes dans les molécules et avec une température décroissante [6]. La valeur de α augmentée avec une longueur de chaîne décroissante, c'est-à-dire que la distribution du temps de relaxation tend vers une distribution symétrique avec diminution de la longueur de la chaîne.

Il s'agit d'une forme de tracé semi-sphérique communément appelé tracé de Cole-Cole, comme illustré à la Figure 2.4 :

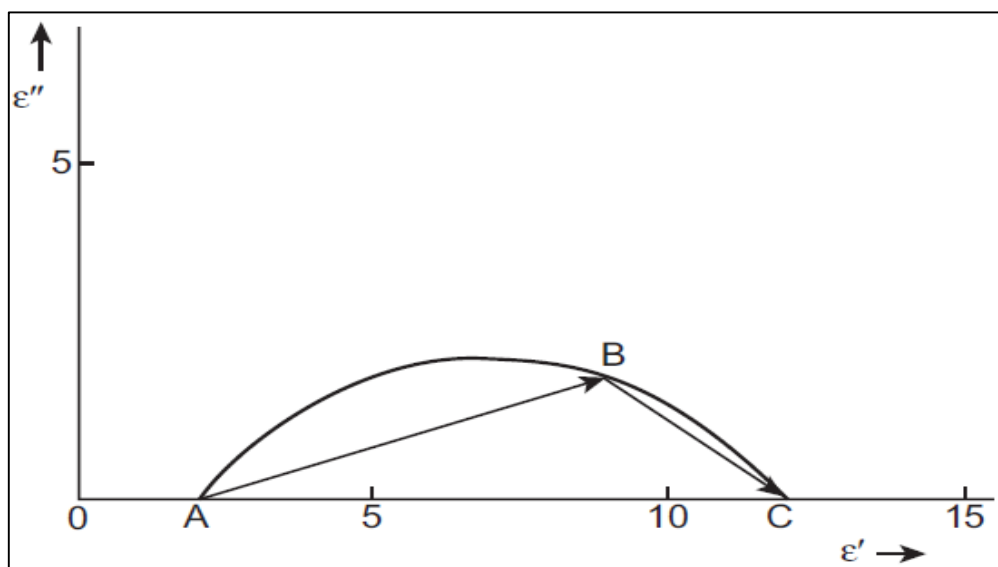


Figure 2.4 Diagramme de ϵ' vs ϵ'' pour le modèle de Cole-Cole.

Cette relation empirique (eq. 2.4) permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. La Figure 2.5 montre comment la permittivité complexe diffère du type Debye dans le comportement de Cole-Cole.

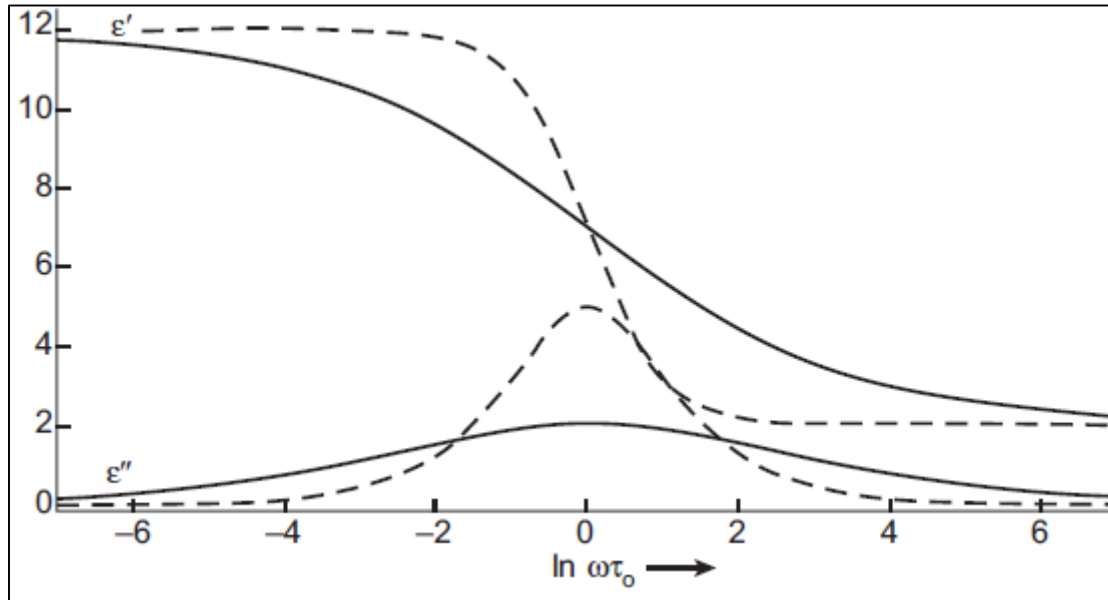


Figure 2.5 Permittivité complexe pour le modèle Debye (-----) et pour Cole-Cole ($\alpha = 0,5$) (—).

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

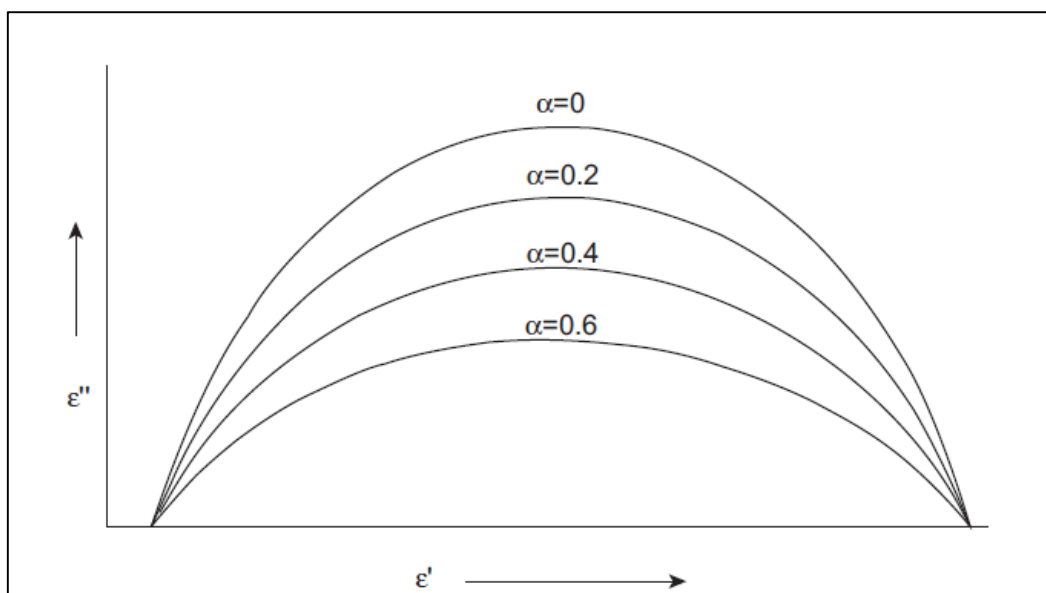


Figure 2.6 Diagramme de Cole-Cole avec différentes valeurs du paramètre de distribution symétrique (α).

2.3.3 Le modèle de Cole & Davidson

Le modèle Cole-Davidson (C-D) [7] décrit la distribution asymétrique des temps de relaxation. L'équation de Cole-Davidson est représentée par l'équation empirique suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+i\omega\tau]^\beta} \quad (2.5)$$

avec : $0 \leq \beta \leq 1$

Qui correspond au temps de relaxation et donne naissance à un arc biaisé. Lorsque β est proche de l'unité, cela se réduit au modèle de Debye, et pour β inférieur à l'unité, une distribution asymétrique du temps de relaxation est obtenue. Le comportement d'arc asymétrique dans les liquides a été rapporté par de nombreux chercheurs et a été expliqué en termes de phénomène coopératif et de processus de relaxation multiples. La molécule devient moins rigide avec l'augmentation de la longueur de la chaîne et peut se détendre de plusieurs façons. Les différents groupes peuvent tourner, de même que la molécule entière. Le temps de relaxation du premier processus est plus petit que celui du second. Le processus intramoléculaire a des effets similaires sur le phénomène coopératif intermoléculaire observé dans les liquides polaires purs [8]. Les Figures 2.7-2.8 montrent la permittivité complexe et le diagramme de Cole-Cole respectivement pour un comportement de type C-D. Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

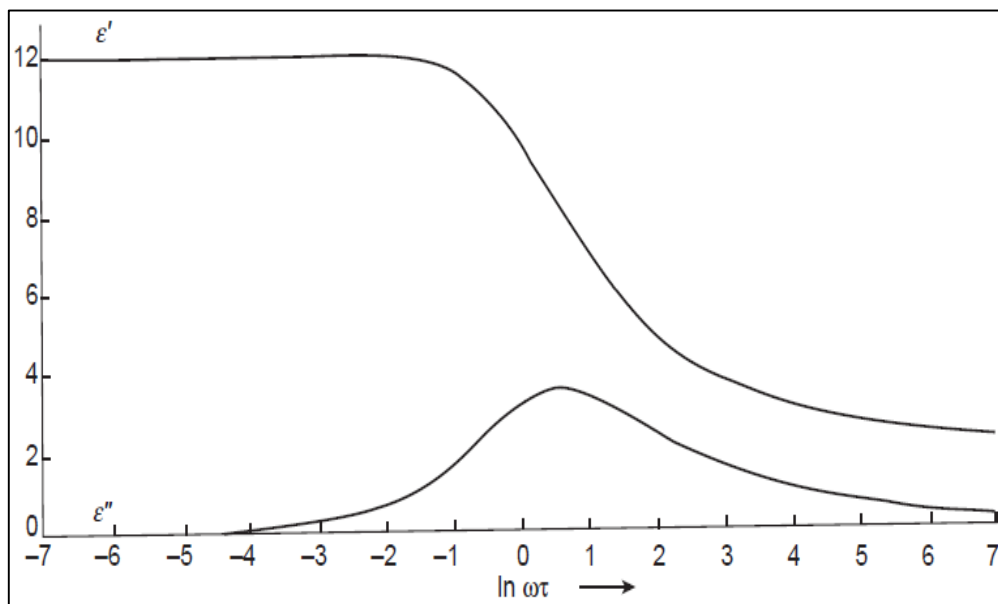


Figure 2.7 Permittivité complexe et comportement de type Cole-Davidson avec ($\beta = 0,5$).

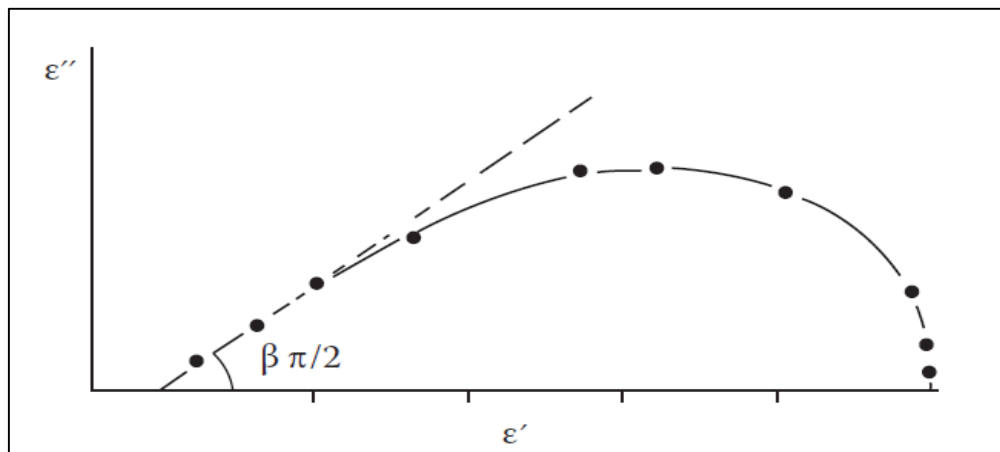


Figure 2.8 Diagramme de ϵ' vs ϵ'' pour le modèle de Cole –Davidson.

Figure 2.9 montre le diagramme de Cole- Davidson pour différentes valeurs du paramètre de distribution symétrique (β).

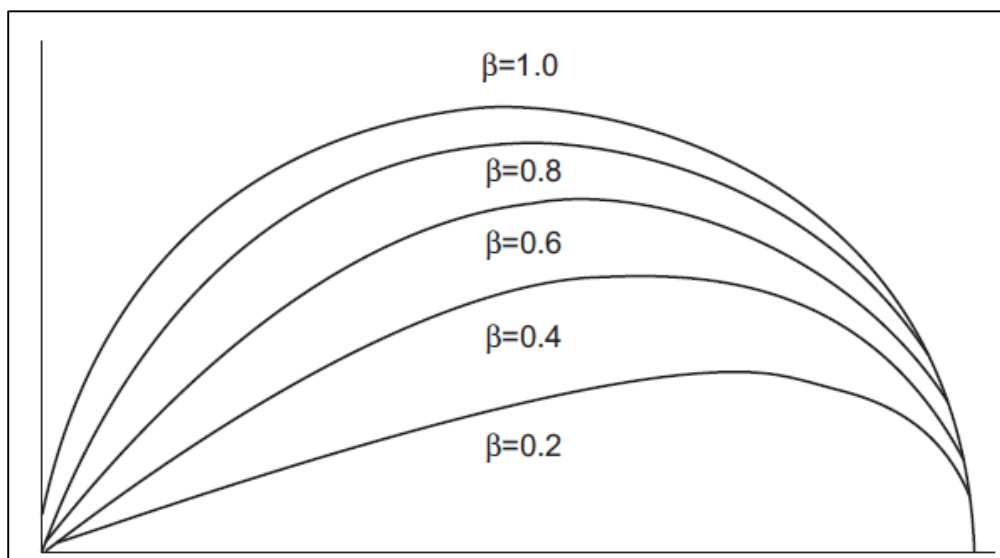


Figure 2.9 Diagramme Cole-Cole pour le modèle Cole-Davidson pour différentes valeurs de (β).

2.3.4 Le modèle de Havriliak & Negami

Plus récemment, Havriliak-Negami a découvert qu'aucune des fonctions diélectriques mentionnées ci-dessus ne réussissait à donner la réponse spectrale qu'ils avaient mesurée dans un certain nombre de matériaux polymériques. Il existe de nombreux exemples de comportements diélectriques qui ne peuvent pas être expliqués par les expressions Cole-Cole et Cole-Davidson, qui contiennent toutes deux un seul paramètre ajustable pour décrire la forme du tracé (ϵ'' vs ϵ').

Havriliak-Negami (H-N) [9] ont généralisé l'expression, consistant en une combinaison des deux expressions de Cole-Cole et de Davidson-Cole comme indiquée ci-dessous :

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

avec : $0 \leq \alpha \leq 1$ et $(1 - \alpha)\beta \leq 1$

Ce modèle résultant se réduit à celui de Cole-Cole avec la valeur de $\beta = 1$, et à celui de Cole-Davidson avec $\alpha = 0$. Si $\alpha = 0$ et $\beta = 1$, il représente le modèle de Debye. La représentation du spectre diélectrique de H-N est donnée par la Figure 2.10 :

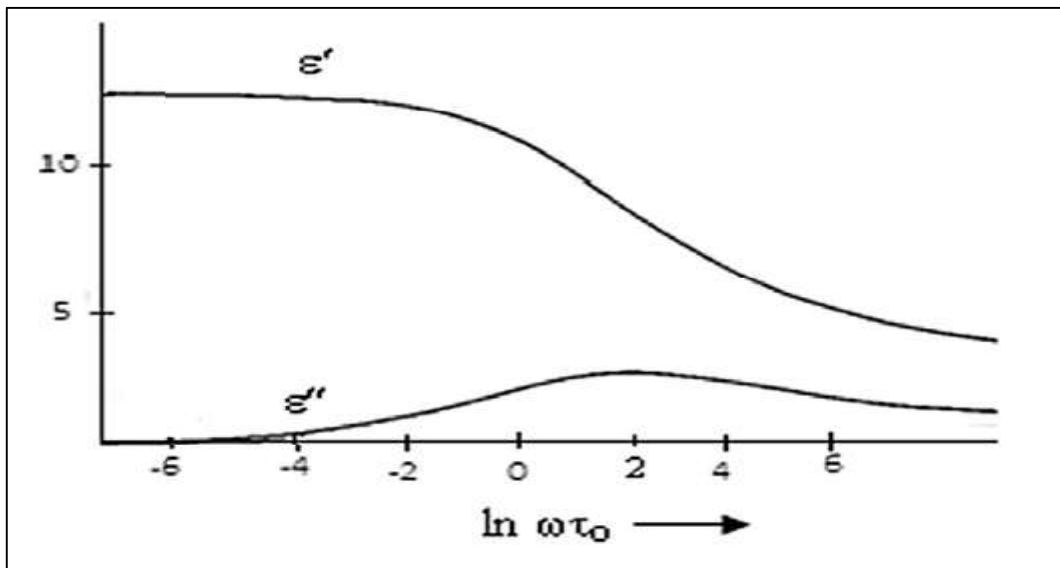


Figure 2.10 Permittivité complexe et comportement de type Havriliak-Negami.

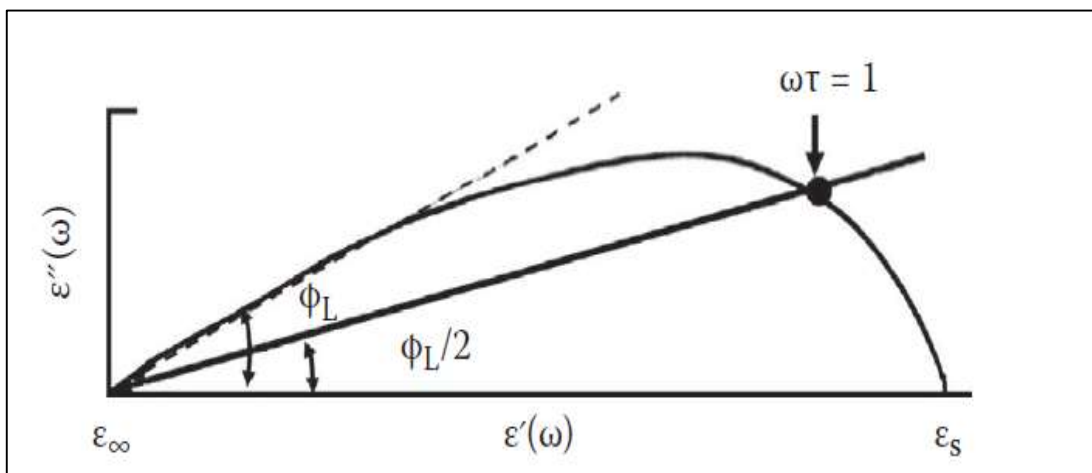


Figure 2.11 Diagramme Cole-Cole pour le modèle de Havriliak-Negami.

Cette relation empirique (eq. 2.6) permet d’avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. [10]

2.3.5 Comportement de relaxation et de résonance

Pour étudier le modèle de dispersion de fréquence de la permittivité complexe du composite, il convient de l'expliquer en termes de relaxation et de résonance, respectivement.

Les modèles de Debye, Cole – Cole, Cole – Davidson et Havriliak – Negami ont été proposés pour le comportement en relaxation de la permittivité complexe. Le modèle Cole – Cole décrit les propriétés de relaxation de la matière qui sont symétriques par rapport à la fréquence de relaxation et qui ont une distribution des temps de relaxation. Le modèle Cole – Davidson décrit les propriétés de relaxation asymétriques autour de fréquence de relaxation, introduite par Havriliak – Negami, est asymétrique autour de la fréquence de relaxation et la partie imaginaire présente un amortissement important. Ce modèle ci est une généralisation des deux modèles ci-dessus.

Born and Wolf [11] ont proposé le modèle des spectres de résonance de la permittivité complexe, et Miles, Wertphal et Hippel [12], le modèle des spectres de résonance de la susceptibilité magnétique. Le modèle de résonance Lorentzian est présenté par l'équation suivante :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + j \frac{f}{f_R}\right)^2} \quad (2.7)$$

Avec : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$

Où f_R est la fréquence de résonance. « Les valeurs imaginaires de la permittivité étant proportionnelles à la conductivité des composites, l'augmentation de la valeur maximale dans la partie imaginaire résulte de la conductivité accrue des matériaux »

En introduisant un facteur d'amortissement empirique γ d'un type de résonance qui représente la demi-largeur ou largeur de raie d'une raie spectrale. Nous pouvons réécrire cette équation comme suit :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j \gamma \frac{f}{f_R} - \left(\frac{f}{f_R}\right)^2} \quad (2.8)$$

Une version modifiée du modèle Lorentzian, qui est proposé par Choi et al [13] est représentée comme suit :

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

Khouni et al [14] ont repris cette équation empirique à laquelle ont introduit des modifications pour modéliser le comportement de résonance des composites ternaires en adjoignant un paramètre supplémentaire pour donner un autre degré de liberté pour mieux adapter les données expérimentales à une courbe calculée. Le nouveau modèle de Khouni et al est obtenu en adoptant l'équation de résonance Lorentzienne (2.9) tout en introduisant deux changements tels que l'équation empirique de relaxation H-N, comme suit :

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

En ce nouveau modèle proposé, on note également une seconde modification concernant la puissance du terme $(f/f_R)^2$ que Khouni et al ont proposé de remplacer par une puissance de 4 $(f/f_R)^4$ pour mieux modéliser les pics de résonance des parties réelle et imaginaire de la permittivité. Ce terme simule principalement la largeur de bande de la permittivité imaginaire et la rend plus étroite conformément à celle de la permittivité expérimentale imaginaire.

Il convient de remarquer de mentionner que dans tous ces modèles proposés qui décrivent le comportement de résonance, ils ont été testés sur des composés presque du même type (résine, noir de carbone et titanate de strontium). Dans notre étude, qui comprend des matériaux composés différents de ceux mentionnés ci-dessus, nous expérimenterons un autre modèle proposé et avec différents composés binaires et triples. Tout cela, nous le ferons dans le quatrième et dernier chapitre de cette thèse.

2.4 Homogénéisation de propriétés électromagnétiques dans les milieux hétérogènes

Les mélanges homogènes [15] sont des mélanges dont on ne peut pas distinguer les constituants du mélange. Les mélanges homogènes ont une composition uniforme et ces propriétés ne dépendent pas des variables d'espace, mais elle reste constante en tout point du mélange. Ce type de mélange a une structure unique et périodique, et les substances sont physiquement combinées, et non chimiquement combinées ou liées les unes aux autres.

Un mélange hétérogène [16] est un agrégat formé de grains d'un ou plusieurs corps purs (inclusions), répartis dans un milieu continu (matrice).

Le différence clé entre homogène et hétérogène est que les matériaux et mélanges homogènes ont la même composition et les propriétés sont uniformes partout alors que les matériaux et mélanges hétérogènes n'ont ni composition uniforme ni propriétés uniformes.

2.4.1 Homogénéisation

La réponse électrique d'un matériau au champ électrique peut être décrite avec la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$. La partie réelle de la permittivité complexe est une mesure de la capacité d'un diélectrique à stocker de l'énergie électrique et la partie imaginaire est une mesure de la capacité à absorber de l'énergie. L'énergie électrique peut être perdue par les courants conducteurs ou par les frottements impliqués dans la polarisation des molécules ou des atomes [17]. Cette thèse porte sur les matériaux diélectriques à faibles pertes. Pour les matériaux à faibles pertes, la partie réelle de la permittivité est beaucoup plus grande que la partie imaginaire $\epsilon' \gg \epsilon''$. En d'autres termes, ce sont de bons isolants. Ils ont une importance pratique significative, car de faibles pertes réduisent la quantité d'énergie transférée en chaleur. De faibles pertes améliorent, par exemple, le facteur de qualité d'un résonateur.

La permittivité d'un matériau homogène est définie par sa structure atomique. La permittivité effective d'un matériau composite est également définie par la structure. Si le composite est constitué de deux matériaux homogènes ou plus et qu'il existe des limites entre ces phases matérielles, il existe alors des mécanismes de polarisation dans l'échelle des inhomogénéités en plus des mécanismes de polarisation liés aux atomes et molécules individuels. Sur le côté gauche de la Figure 2.12, une illustration d'un matériau composite est présentée.

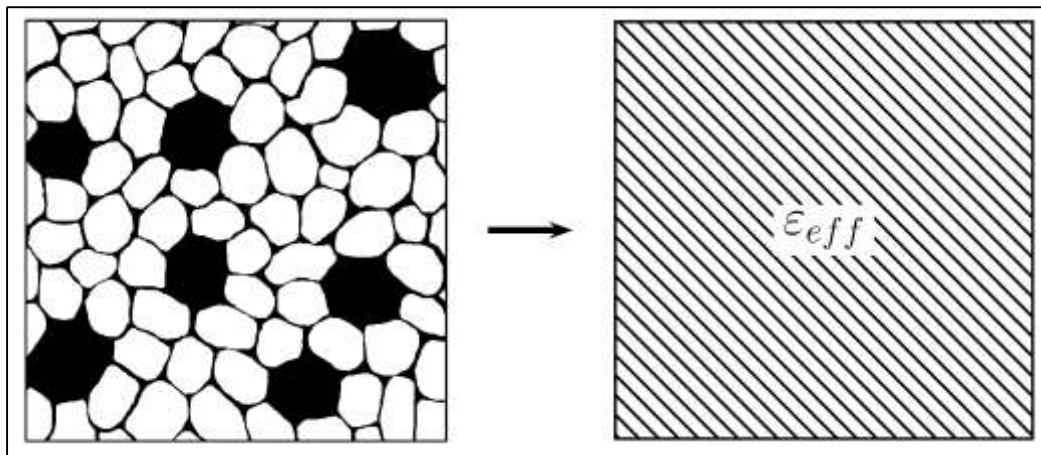


Figure 2.12 Illustration de l'homogénéisation d'un composite à deux phases.

Lorsque la permittivité effective peut être estimée à l'aide de méthodes analytiques ou numériques, la conception de nouveaux matériaux est plus facile qu'elle ne le serait uniquement expérimentalement. En pratique, la modélisation de la permittivité effective est

très complexe. La permittivité effective est fonction de la fraction volumique des matériaux constitutifs et de leurs permittivités. Elle est aussi fonction de la géométrie de la structure et parfois aussi fonction de l'ampleur des inhomogénéités. [18]

Les théories de l'homogénéisation en électromagnétisme, parfois appelées lois de mélanges ou théories des milieux effectifs, permettent d'accéder à certaines caractéristiques des phases d'un milieu hétérogène, à partir d'une information sur la propriété effective équivalente du matériau, ou inversement. Dans ces milieux où chaque phase peut être identifiée comme porteuse d'une permittivité intrinsèque et présente dans une fraction volumique définie, la grandeur équivalente du système résulte de la contribution de chacune d'entre elles.

Dans cette section, des méthodes analytiques et numériques pour modéliser la permittivité effective des composites sont introduites. Les éventuelles restrictions et problèmes liés aux méthodes sont signalés.

2.4.2 Théorie de Clausius Mossotti sur les mélanges hétérogènes

La première version du modèle diélectrique d'un mélange hétérogène à deux phases a été proposée par Mossotti et Clausius. En 1848, l'astronome Mossotti [19] a constaté que le comportement de la poussière constituée de particules identiques peut être décrit par la quantité $N_k \alpha_k / 3\varepsilon_0$ proportionnelle à la densité de la poussière (N_k est le nombre de particules par unité de volume et α_k est la polarisabilité de chaque particule). En 1879, le thermodynamicien Clausius [20] a montré que le rapport $(\varepsilon - \varepsilon_0) / (\varepsilon + 2\varepsilon_0)$ était proportionnel à la densité, ε étant la permittivité macroscopique. Finalement les deux descriptions, microscopique (Mossotti) et macroscopique (Clausius), ont été réunies en une seule, appelée aujourd'hui relation de Clausius-Mossotti [21] :

$$\frac{\sum_k N_k \alpha_k}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \quad (2.11)$$

Cette théorie développée à la fin du XIX^{ème} siècle, permet d'établir une relation entre les paramètres macroscopiques ε du matériau et la polarisabilité individuelle électrique α_k des atomes ou molécules le constituant. A partir de cette relation unique de Clausius-Mossotti, on peut retrouver toutes les grandes théories classiques de la fonction diélectrique du milieu effectif. Il suffit, pour chacune d'elles, de définir le milieu dans lequel baignent les inclusions.

2.4.3 Prédiction de la permittivité diélectrique

Plusieurs modèles ont été proposés pour prédire la constante diélectrique (permittivité) des composites, notamment le modèle de Maxwell-Wagner, la loi de mélange logarithmique et le modèle de Bruggeman. Ces modèles permettent de concevoir des matériaux composites en fonction de la constante diélectrique respective du polymère, de la charge inorganique, du rapport de composition ainsi que des tailles de charge. La légère divergence de ces modèles qui ne correspondent pas à la plupart des systèmes composites est principalement due à une incohérence dans le traitement de l'interaction interphase, d'où la nécessité de modifications supplémentaires. [22]

Une préoccupation majeure avec les composites polymère/céramique est l'hétérogénéité de phase qui conduit à la formation de fissures et de vides. Cet effet est connu sous le nom d'effet Maxwell-Wagner qui réduit la constante diélectrique. Un type d'hétérogénéité plus grave est que le composite est constitué de charges inorganiques conductrices qui pourraient conduire à une interprétation erronée de la polarisation dipolaire se produisant dans la région de très basses fréquences.

Sur la base de la théorie de Maxwell-Garnett, la présence d'une seconde phase de constante diélectrique inférieure dans un composite affectera une diminution significative de la constante diélectrique.

2.4.3.1 Loi de Maxwell Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett [23] est dérivé de la relation de Clausius- Mossotti. Il fut établi en 1904 pour rendre compte de la coloration des verres par dispersion d'une très faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue de permittivité ϵ_m .

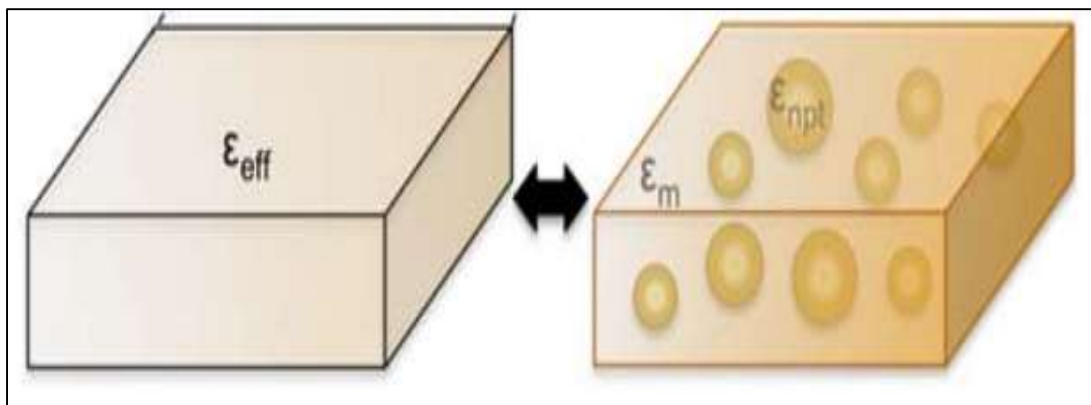


Figure 2.13 Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett.

Son hypothèse directrice est de considérer l'ensemble des inclusions équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles. Les inclusions sont donc sans interactions entre elles, dans l'hypothèse du champ de Lorentz.

On trouve la relation de Maxwell-Garnett en écrivant successivement la relation de Clausius-Mossotti à une échelle microscopique puis macroscopique, une première fois pour les particules et une seconde fois pour le milieu hétérogène. Cette loi s'écrit en fonction des permittivités individuelles ε_i des particules (de fraction volumique f), et de la permittivité ε_m de la matrice sous la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_m + 3f \cdot \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2.12)$$

Le modèle de Maxwell Garnett a été élaboré pour décrire la permittivité effective d'un milieu composite. Il donne de bons résultats dans la description, par exemple, d'inclusions métalliques de petites tailles dispersées dans un milieu-hôte. Les inclusions sont sans interactions et de faible concentration avec de grandes distances inter-particulaires. Le modèle de Maxwell Garnett est donc incertain pour les concentrations d'inclusions supérieures à 50%.

2.4.3.2 Loi de Bruggeman

Pour pallier aux problèmes d'incertitudes rencontrés pour les fortes concentrations d'inclusions en utilisant le modèle de Maxwell Garnett, une autre théorie a été proposée par Bruggeman en 1935. [24]

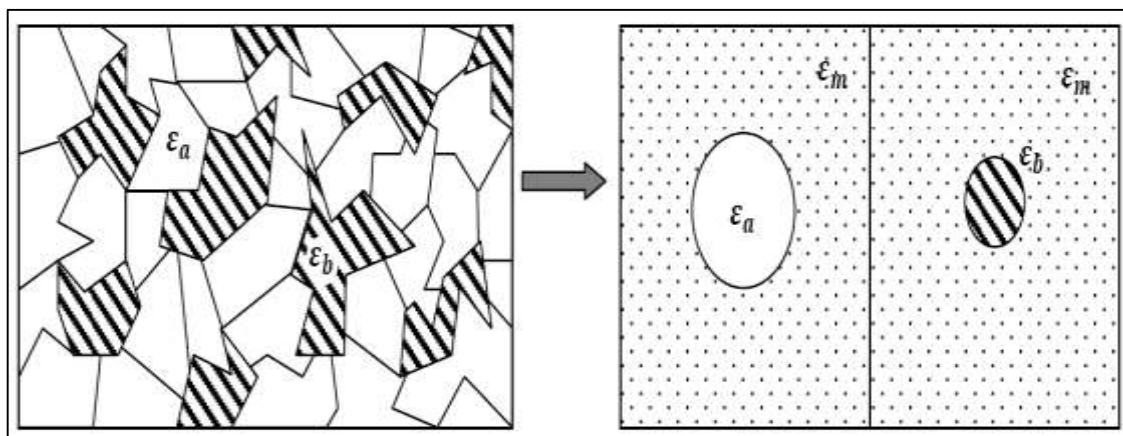


Figure 2.14 Cellule unité décrite par la théorie de Bruggeman.

Dans ce modèle, l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée. Au lieu de cela, les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées encastrées dans un milieu effectif dont la permittivité égale à la permittivité du mélange ε_{eff} que l'on essaye de trouver (Figure 2.14).

Ainsi ε_{eff} peut être déterminée à partir de la relation:

$$(1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (2.13)$$

avec : ε_i est la permittivité des inclusions (de fraction volumique f), et ε_m est la permittivité de la matrice (de fraction volumique $(1 - f)$).

Pour les faibles fractions volumiques, les deux théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman donnent des résultats très proches pour les permittivités diélectriques effectives. Cependant, le modèle de Bruggeman assure la validité aux fractions volumiques plus élevées puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique ce qui fait une distinction radicale avec la loi de Maxwell Garnett, qui est intrinsèquement non symétrique [25].

2.4.3.3 Loi de Böttcher

Dans cette approche, la matrice hôte et les inclusions sont symétrisées. La formule proposée par Böttcher [26] est destinée au calcul de la permittivité effective des milieux pour lesquels la concentration des particules est si forte que chaque particule est entourée par le mélange plutôt que par un composant donné. Les inclusions pour ce modèle sont supposées sphériques. Cette relation est donnée par :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{eff}} = 3f \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \quad (2.14)$$

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

2.4.3.4 Loi de Birchak

Birchak [27] proposa la méthode dite CRIM (Complex Refractive Index Method ou bien méthode de l'indice de réfraction complexe) pour le calcul de la permittivité diélectrique d'un mélange binaire, en supposant que la taille des inclusions est assez petite devant la longueur d'onde. Cette méthode est donnée par la formule :

$$\sqrt{\varepsilon_{eff}} = f\sqrt{\varepsilon_i} + (1 - f)\sqrt{\varepsilon_m} \quad (2.15)$$

2.4.3.5 Loi de Looyenga

Dans la formulation de cette loi de mélange, Looyenga [28] a supposé qu'en mélangeant deux constituants peu contrastées dont les permittivités sont proches l'une de l'autre et sont telles que $\varepsilon_i = \varepsilon_{eff} - \Delta\varepsilon_{eff}$ et $\varepsilon_m = \varepsilon_{eff} + \Delta\varepsilon_{eff}$ et vice versa, la permittivité effective ε_{eff} du mélange peut être écrite sous la forme suivante:

$$\sqrt[3]{\varepsilon_{eff}} = f\sqrt[3]{\varepsilon_i} + (1-f)\sqrt[3]{\varepsilon_m} \quad (2.16)$$

L'intérêt de cette approche est d'éviter le calcul explicite du champ interne. Elle ne tient compte, cependant, ni des interactions, ni de la forme des particules. Elle est, de plus, limitée au cas des faibles contrastes de permittivité et aux faibles taux de charges.

2.4.3.6 Lois de Wiener

Indépendamment de la forme, de la taille, de l'état physique, de la concentration volumique, ou de l'orientation de différentes phases, la réponse diélectrique effective du mélange se trouve toujours entre deux limites connues sous le nom de frontières de Wiener. Cette théorie suppose qu'une émulsion est formée par des couches parallèles et superposées des phases continue et dispersée à l'état pur. Wiener [29] propose deux équations, la première (loi de Wiener inférieure) considère que les couches sont parallèles aux armatures du condensateur de mesure, le système se comporte alors comme deux condensateurs en série, dont la permittivité est donnée par :

$$\frac{1}{\varepsilon_{w\ inf}} = \frac{f}{\varepsilon_i} + \frac{(1-f)}{\varepsilon_m} \quad (2.17)$$

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

$$\varepsilon_{w\ sup} = f \varepsilon_i + (1-f) \varepsilon_m \quad (2.18)$$

2.4.3.7 Loi de Lichtenecker-Rother

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

Cette loi est particulièrement mieux adaptée pour la description du comportement diélectrique (statique ou dynamique) des mélanges statistiques pour toutes les fractions volumiques.

Lichtenecker et Rother [30] considèrent que la permittivité effective est donnée par une fonction G des différentes permittivités de chaque constituant et de leur fraction volumique. Dans le cas d'un mélange à N phases :

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

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

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

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

La généralisation à un mélange de N phases conduit à :

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = \sum_{i=1}^N f_i \varepsilon_i^\alpha \text{ avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i^{f_i} \quad (2.23)$$

2.4.3.8 Loi de Bottreau

C'est à partir de très nombreuses mesures effectuées sur certains composites diélectriques qui ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker conventionnelle (ces composites présentent le phénomène de percolation ou ayant une structure granulaire non sphérique), que Bottreau [31] a eu l'idée de faire une représentation graphique du logarithme de la permittivité en fonction non pas de la fraction volumique de la charge et la matrice, mais en fonction du logarithme de ces derniers. En définissant par f_i la fraction volumique de la charge au point d'inflexion de ces représentations. Il a d'abord proposé de faire un premier changement d'origine en prenant $\text{Ln}(f_i)$ comme origine, les courbes obtenues s'apparentent à des tangentes hyperboliques à la condition d'utiliser d'une part, dans le premier cas $\text{Ln}(f_2/f_i)$ et d'autre part, dans le second cas $-\text{Ln}(f_1/(1-f_i))$, alors en définissant :

$$\text{Ln}(f_0) = \text{Ln} \sqrt{\frac{f_2 f_1}{f_i (1-f_i)}} \quad (2.24)$$

où f_1 et f_2 représentent la fraction volumique du premier et du deuxième constituants, respectivement.

Et en faisant un nouveau changement d'origine il obtient dans ces conditions, les abscisses définitives, servant de base à son travail, qui deviendront des fonctions de $\text{Ln}(f_2/f_i)$:

$$\text{Ln} \left(\frac{f_2}{f_i} \right) - \text{Ln} \sqrt{\frac{f_2 f_1}{f_i (1-f_i)}} = \text{Ln} \sqrt{\frac{f_2 (1-f_i)}{f_1 f_i}} \quad (2.25)$$

Alors qu'en fonction de $\text{Ln} \left(\frac{(1-f_i)}{f_1} \right)$, on a :

$$\text{Ln} \left(\frac{(1-f_i)}{f_1} \right) - \text{Ln} \sqrt{\frac{f_2 f_1}{f_i (1-f_i)}} = \text{Ln} \sqrt{\frac{f_2 (1-f_i)}{f_1 f_i}} \quad (2.26)$$

Les deux abscisses seront donc identiques, ce qui permettra de traiter les signaux dans leurs ensembles en utilisant le même système d'axe. En posant alors cette variable commune égale à $\ln(f_N)$, variable normalisée, il suffit ensuite de normaliser les variations de $\ln(\varepsilon')$ entre ± 1 . Nous obtenons alors par la suite une tangente hyperbolique dont nous devons néanmoins déterminer la pente à l'origine que Bottreau l'appelé α , on obtient donc la relation définitive de la modélisation de Bottreau qui s'exprime par :

$$\text{Ln}(\varepsilon_N) = \frac{2\ln(\varepsilon) - \ln(\varepsilon_1 \varepsilon_2)}{\ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)} = \tanh\left(\frac{\alpha}{2} \ln f_N\right) \quad (2.27)$$

Avec : $f_N = \frac{(1-f_i)f_2}{f_1 f_i}$ qui conduit à :

$$\ln(\varepsilon_N) = \frac{f_N^\alpha - 1}{f_N^\alpha + 1} \quad (2.28)$$

Alors on aura :

$$f_N^\alpha = \frac{\ln(\varepsilon) - \ln(\varepsilon_1)}{\ln(\varepsilon_2) - \ln(\varepsilon)} \quad (2.29)$$

Après le développement nous obtenons :

$$\ln(\varepsilon) = p_1 \ln(\varepsilon_1) + p_2 \ln(\varepsilon_2) \quad (2.30)$$

Sachant que p_1 et p_2 sont les probabilités des constituants, données par ces formules :

$$p_1 = \frac{\left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha + \left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha} = \frac{1}{1+f_N^\alpha} \quad (2.31)$$

Et :

$$p_2 = \frac{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha + \left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha} = \frac{f_N^\alpha}{1+f_N^\alpha} \quad (2.32)$$

2.4.3.9 Loi de Lichtenecker modifiée

La loi de Lichtenecker modifiée [32] est utilisée pour modéliser le comportement diélectrique d'un mélange composé de deux phases ou plus. Un tel composite n'a pas été traité par d'autres lois récentes comme la loi de Bottreau, qui est toujours limitée au mélange binaire. En outre, de nombreuses lois prédictives telles que Wiener, Birchak, Looyenga et Böttcher ont rencontrées de nombreuses difficultés dans la prévision de la permittivité des mélanges aléatoires multiphasés. C'est pour cette raison que ce modèle-là fut développé

comme un outil de prédiction efficace pour évaluer la partie réelle de la permittivité des mélanges multiphasés. Les valeurs prédites résultant de ce modèle étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cette bonne concordance est due à l'introduction du facteur de forme au modèle de Lichtenecker, qui a par conséquent amélioré la prédiction de la permittivité diélectrique effective pour ce type de mélange. La Loi de Lichtenecker modifiée peut-être donnée par la relation générale suivante :

$$\varepsilon_{eff} = A \prod_{n=1}^N \varepsilon_n^{f_n} \text{ avec } \sum_{n=1}^N f_n = 1 \quad (2.33)$$

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

Très nombreuses lois sur les mélanges sont jusqu'à présent été proposés afin de pouvoir modéliser le comportement diélectrique des matériaux hétérogènes à partir des caractéristiques diélectriques de leurs constituants mais ces lois restent néanmoins limitées soit par leur domaine de validité en fonction de la fraction volumique des charges incluses soit par leurs insuffisances de prévoir le comportement diélectrique de certains composites.

2.5 Théorie de percolation

La théorie de la percolation est une branche de la théorie des probabilités traitant des propriétés des milieux aléatoires. Conçue à l'origine comme traitant des cristaux, des labyrinthes et des milieux aléatoires en général (Broadbent et Hammersley, 1957), elle apparaît maintenant dans des domaines tels que l'ingénierie pétrolière, l'hydrologie, les mathématiques fractales et la physique de l'induction magnétique et des transitions de phase. Comme l'ont expliquée les initiateurs de la théorie de la percolation (Broadbent et Hammersley), la percolation et la diffusion, par exemple, peuvent toutes deux être considérées comme traitant de fluides dans un milieu (dans un sens très général), mais elles diffèrent dans leur emphase : en diffusion, le caractère aléatoire "appartient" au fluide, tandis que dans la théorie de la percolation, l'accent est mis sur le caractère aléatoire du milieu. [33]

La théorie de la percolation a été initialement adoptée pour analyser les phénomènes physiques proches du début de la connectivité globale dans les systèmes désordonnés. La transition de percolation géométrique (le seuil de percolation) est définie comme suit : les particules d'une phase mineure (c'est-à-dire les charges) entrent en contact les unes avec les autres et un amas continu s'étend dans tout le système.

Cette théorie de la percolation est très efficace pour rendre compte des propriétés physiques de multi-composants (ou phases) hétérogènes [34]. Lorsque la teneur est proche de ce seuil, des changements non linéaires spectaculaires se produisent dans les propriétés physiques des composites, y compris leur conductivité électrique ou thermique, comme le montre la Figure 2.15.

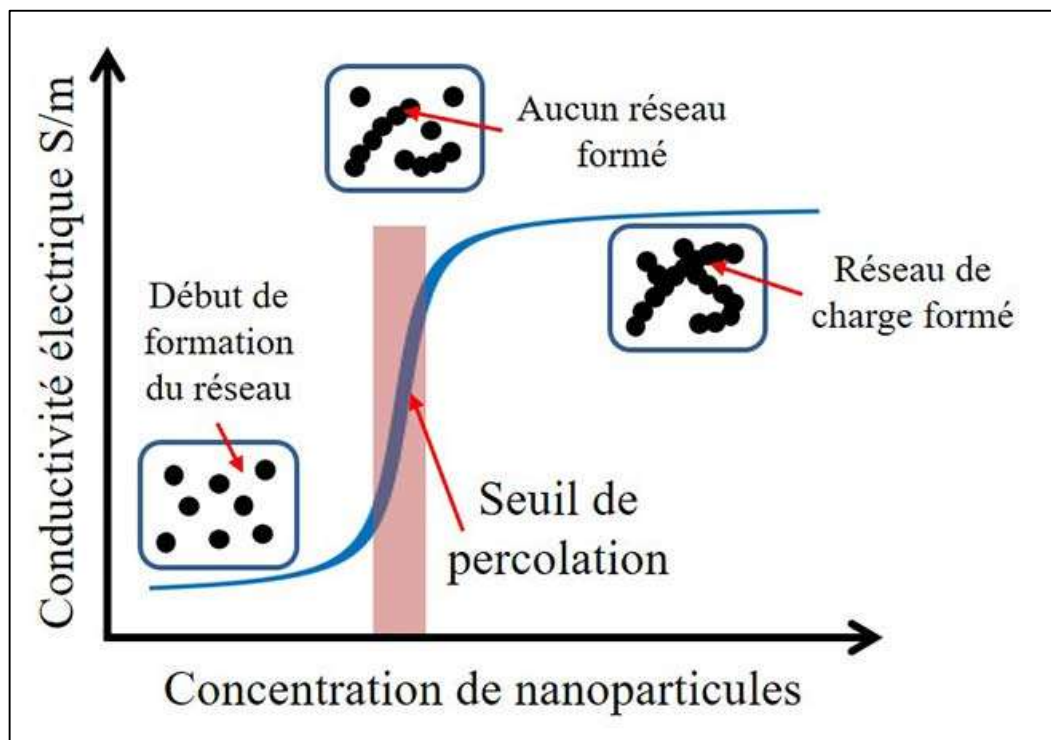
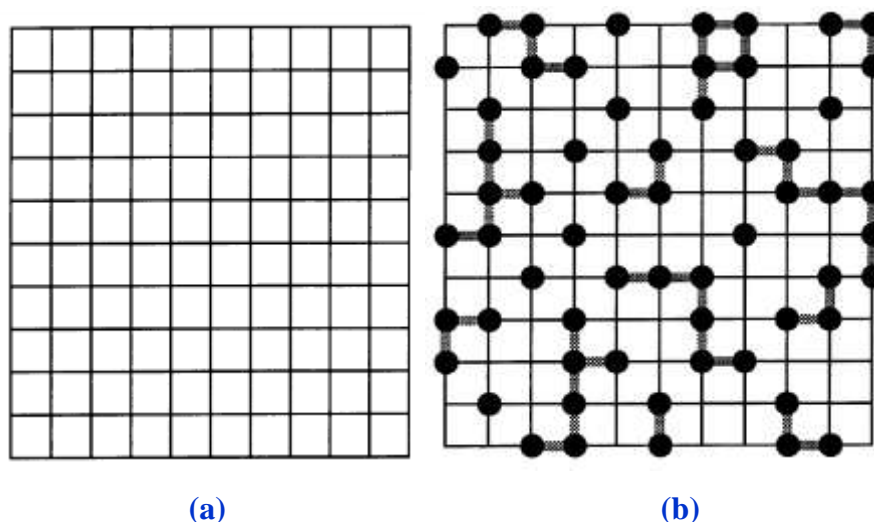
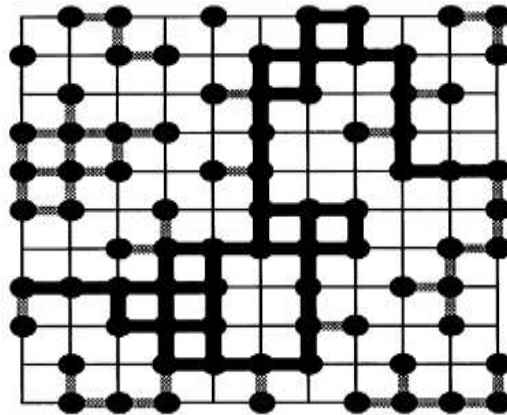


Figure 2.15 Schéma du principe de seuil de percolation f_c des composites.

De nombreuses idées de base en percolation peuvent être illustrées assez facilement. Supposons que nous disposions d'un large éventail de carrés (Figure 2.16.a). Appelons les intersections de lignes « sites », et les segments les reliant « liens ». [35]





(c)

Figure 2.16 (a) : réseau carré, **(b)** : réseau carré avec 50 % de sites ouverts, **(c)** : réseau carré avec 67 % de sites ouverts. En **(c)**, l'épine dorsale du flux de gauche à droite est représentée par des liaisons sombres, tandis que les grappes isolées et les branches pendantes sont représentées par des liaisons claires. [36]

Dans un réseau carré, une liaison est connectée à six liaisons les plus proches voisines, tandis qu'un site n'a que quatre sites voisins les plus proches. Supposons que chaque site n'existe que dans deux états possibles, "vide" ou "ouvert", les sites ouverts étant désignés par la présence d'un gros point sur l'intersection, et supposons en outre que le fait qu'un site soit ouvert ou vide est aléatoire et indépendant de ses voisins. Une liaison est supposée exister entre chaque paire de sites voisins les plus proches sur le réseau. Si la moitié des sites sont ouverts (Figure 2.16.b), nous voyons que les sites ouverts ont tendance à se regrouper en clusters de plusieurs formes et tailles. Nous pouvons désigner ces clusters par leur taille, c'est-à-dire qu'un seul site ouvert sans voisins ouverts immédiats est un 1-cluster ; deux sites ouverts adjacents sans voisins ouverts forment un 2-cluster, et ainsi de suite.

Si la probabilité (p) qu'un site soit ouvert augmente à $2/3$ (Figure 2.16.c), plusieurs choses se produisent. Plus important encore, avec une probabilité comprise entre $1/2$ et $2/3$, de nombreux sites se rejoignent en un seul cluster géant qui s'étend sur l'ensemble du réseau à la fois verticalement et horizontalement. La probabilité à laquelle cela se produit (environ 0,593 pour les sites à réseau carré) est appelée probabilité critique (p_c), également connue sous le nom de seuil de percolation (f_c). [37]

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, en effet, abordé deux volets distincts. Le premier concernant les modèles de la variation fréquentielle de la permittivité, où nous avons tenté de clarifier les différents modèles de relaxation et résonance. Par contre le deuxième volet nous l'avons consacré purement à la présentation des différentes lois de mélanges rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites. A travers l'exposition des différentes lois, modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de la prédiction de la permittivité, il nous a été donné de constater ce que présentent ces derniers ou dernières comme avantages et inconvénients. Cependant, nous nous servirons, en quatrième et dernier chapitre, de la loi de Lichtenecker modifiée comme référence pour valider nos résultats expérimentaux. Dans le chapitre suivant, on va détailler les matériaux objets de notre travail, ainsi que les procédés de préparation des échantillons.

*« Je ne perds jamais.
Sois je gagne, soit j'apprends »*

Nelson Mandela « Madiba »

Bibliographie

- [1] B. Elissalde, and J. Ravez “Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations.” *Journal of Materials Chemistry.*, **11**, 1957-1967 (2001). <https://doi.org/10.1039/B010117F>
- [2] A. R. Von Hippel, “Dielectric Materials and Applications.” Boston: Artech House (1995).
- [3] J. F. Mano, “Modelling of Thermally Stimulated Depolarization Current Peaks Obtained by Global and Thermal Cleaning Experiments.” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **31**, 2898–2907, (1998). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/20/026>
- [4] P. Debye, “Polar Molecules.” DOVER: New York, United States of America, (1929).
- [5] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics.” *J. Chem. Phys.*, **9**, 341–351 (1941).
- [6] A. Karol Jonscher, “Dielectric relaxation in solids.” CHELSEA DIELECTRICS PRESS: London, United Kingdom, (1983).
- [7] D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol,” *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484–1490 (1951).
- [8] C. Rosa and E. Capelas de Oliveira, “Relaxation equations: fractional models.” (2015). <https://doi.org/10.4172/2090-0902.1000146>
- [9] S. Havriliak and D. G. Watts, “Comparing Graphical and Statistical Methods for Analyzing Dielectric Dispersions of Polymers Represented in the Complex Plane.” *Polymer*, **27**, 1509–1512 (1986). [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90096-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90096-0)
- [10] S. Havriliak, S. Negami, “A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems.” *Journal of Polymer Science.*, **14**, 99 - 117 (1966). <https://doi.org/10.1002/polc.5070140111>
- [11] M. Born and E. Wolf, “Principles of Optics.” (6th ed, Oxford: Pergamon Press) (1986).
- [12] A. Miles, W.B. Wertphal and A.V. Hippel, “Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors.” *Rev. Modern. Phys.*, **29**, 279 (1957).
- [13] H. D. Choi, H. W. Shim, K. Y. Cho, H. J. Lee, C. S. Park, and H. G. Yoon, “Electromagnetic and electromagnetic wave-absorbing properties of the SrTiO₃–Epoxy composite.” *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 75 (1999). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990404\)72:1%3C75::AID-APP8%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990404)72:1%3C75::AID-APP8%3E3.0.CO;2-T)
- [14] H. Khouni and N. Bouzit, “Study of the relaxation and resonance behaviors of ternary composites: Epoxy–strontium titanate–carbon black.” *Poly. And. Poly. Comp.* **28**, 451 (2019). <https://doi.org/10.1177/0967391119887573>
- [15] N. Sabri, "Etude du phénomène de polarisation rotatoire." *Mémoire de Magistère*, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2001).
- [16] A. Mdarhri, "Propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes : Approche expérimentale et modélisation. " (*Doctoral dissertation*, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I) (2007).
- [17] T. K. H. Starke, C. Johnston, S. Hill, P. Dobson, and P. S. Grant, “The effect of inhomogeneities in particle distribution on the dielectric properties of composite films.” *Journal of Physics D: Applied Physics.*, **39**, 1305 (2006). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/7/S04>
- [18] J. P. Calame, “Finite difference simulations of permittivity and electric field statistics in ceramic-polymer composites for capacitor applications.” *Journal of applied physics.*, **99**, 084101 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2188032>

- [19] O.F. Mossotti, Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'ellettricità alla superficie di più corpi elettici disseminati in esso, Mem. Math. Fisica Modena., **24**, 49 – 74 (1850).
- [20] R. Clausius, “Die mechanische behandlung der elektrizität. Die mechanische wärmttheorie,” Braunschweig : Vieweg., **2**, 62 – 97 (1879).
- [21] M.T. Prinkey, A. Lakhtakia, B. Shanker, “On the extended Maxwell-Garnett and the extended Bruggeman approaches for dielectric-in-dielctric composites.” *Optik.*, **96**, 25 – 30 (1994).
- [22] A. Priou, “Dielectric properties of heterogeneous materials.” Elsevier Science Limited (1992).
- [23] J. C. Maxwell-Garnett, “Colours in metal glasses and in metallic films.” *Philos. Trans. R. Soc.*, **203**, 385 – 420 (1904).
- [24] D. A. G. Bruggeman, “Calculation of different physical constants of heterogeneous substances.” *Ann Phys.*, **24** 636 – 679 (1935). <https://doi.org/10.1002/andp.19354160705>
- [25] C. Pecharromàn, J.E. Iglesias, “Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles.” *Physical Review B.*, **49**, 7137 – 7147 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7137>
- [26] C. J. F. Böttcher, “Theory of Electric Polarization.” Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam (1952). <https://doi.org/10.1149/1.2402382>
- [27] J. R. Birchak, C. Z. G. Gardner, J. E. Hipp, and J. M. Victor, “High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture.” *Proceedings of the IEEE.*, **62**, 93 (1974). <https://doi.org/10.1109/PROC.1974.9388>
- [28] H. Looyenga, “Dielectric Constants of Heterogeneous Mixtures.” *Physica.*, **31**, 401 (1965). [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(65\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0031-8914(65)90045-5)
- [29] O. Wiener, “Mathematisch-Physikalische Klasse.” *Leipziger Berichte.*, **62**, 256 (1910).
- [30] K. Lichtenecker, and K. Rother, “Deduction of the logarithmic Mixture law from general principles.” *Phys. Z.*, **32**, 255 (1931).
- [31] A. M. Botteau, “Caractérisation électromagnétique de quelques composites polymère carbone 2^{ème} partie : Modélisation.” *Annales, Université Blaise Pascal*, (1997).
- [32] M. Bouchaour, J.P. Martinez Jimenez, N. Bouzit and N. Bourouba, “Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO₂, CaO) in the band (DC–2GHz).” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **84**, 10201 (2018). <https://doi.org/10.1051/epjap/2018180056>
- [33] U. Alon, A. Drory, and I. Balberg, “Systematic derivation of percolation thresholds in continuum systems.” *Physical Review A.*, **42**, 4634 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.4634>
- [34] Q. Jiang, H. Yan, J. Khaliq, Y. Shen, K. Simpson, and M. J. Reece, “Enhancement of thermoelectric properties by atomic-scale percolation in digenite Cu_xS.” *Journal of Materials Chemistry A.*, **2**, 9486-9489 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4TA01250J>
- [35] Q. Jiang, J. Yang, P. Hing, and H. Ye “Recent advances, design guidelines, and prospects of flexible organic/inorganic thermoelectric composites.” *Materials Advances*, **1**, 1038-1054 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0MA00278J>
- [36] B. Berkowitz, and R. P. Ewing, “Percolation theory and network modeling applications in soil physics.” *Surveys in Geophysics*, **19**, 23-72 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1006590500229>
- [37] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer, “Hopping conductivity in disordered systems.” *Physical review B.*, **4**, 2612 (1971). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2612>

CHAPITRE III

MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

3.1	Introduction.....	63
3.2	Méthodes de caractérisation des propriétés diélectriques en hyperfréquences...	63
3.3	Technique de réflectométrie dans le domaine temporel (RDT).....	66
3.4	Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	78
3.5	Procédures expérimentales	81
3.6	Conclusion.....	89

3.1 Introduction

Ce chapitre traite les techniques de base pour la caractérisation des propriétés diélectriques des matériaux composites. Nous relaterons dans notre partie d'étude, l'approche de spectroscopie dans le domaine temporel qui repose sur la méthode réflectométrique temporelle ayant fait l'objet d'analyse des propriétés diélectriques et d'extraction de paramètres qui en découlent. En conséquence, nous discutons principalement la méthode de réflectométrie en domaine temporelle abrégée TDR.

Nous présentons dans ce chapitre les informations techniques de base sur le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) qui a été utilisé pour quantifier les propriétés magnétiques des échantillons appartenant à un travail antérieure effectué au laboratoire d'instrumentation scientifique LIS [1]. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous introduisons les procédures expérimentales de préparation et de moulage de nos échantillons.

3.2 Méthodes de caractérisation des propriétés diélectriques en hyperfréquences

De nos jours, les propriétés diélectriques des matériaux revêtent une importance cruciale tant en science qu'en ingénierie. Dans le développement de l'ingénierie, des demandes croissantes existent pour des matériaux diélectriques spéciaux dans des domaines en pleine expansion tels que la microélectronique [2] et les technologies de communication [3]. En chimie des micro-ondes [4] et l'aquamétrie électromagnétique [5] qui sont des exemples éminents d'applications, les connaissances sophistiquées des propriétés diélectriques des matériaux y est une condition préalable. Ces dernières sont également indispensables pour l'étude des interactions des ondes électromagnétiques avec les tissus biologiques [6] et pour l'utilisation des micro-ondes dans le diagnostic médical et la thérapeutique [7]. Un panoplie publications sont disponibles pour la mesure des propriétés diélectriques des matériaux [8,9]. Parmi ces propriétés en cite la permittivité, l'indice de perte, la tangente de perte et la conductivité électrique et leur dépendance à la température, à la fréquence et à l'environnement qui au fait sont d'un d'intérêt primordial.

Le choix d'une technique appropriée pour la mesure des propriétés diélectriques, et particulièrement trois des quatre propriétés mentionnées précédemment, doit satisfaire un tant soit peu de conditions car la globalité de ces dernières est peu probable d'être remplie par une méthode universelle qu'elle soit [9,10]. C'est ce qui fait que celle-ci présente des avantages et des inconvénients qu'on énumère comme suit :

- La précision doit être bonne pour les paramètres mesurés.
- La gamme de fréquences doit être aussi large que possible avec la même configuration, avec une fonction de balayage fréquentiel lors des mesures sur une gamme de fréquences.
- La technique de mesure doit être relativement simple et la théorie associée moins complexe.
- La taille d'échantillon requise doit être petite.

Dans cette partie du chapitre, nous présentons brièvement les techniques de mesure dans la gamme des micro-ondes et plus. La Figure 3.1 résume la classification générale des méthodes employées et s'explique d'elle-même [11].

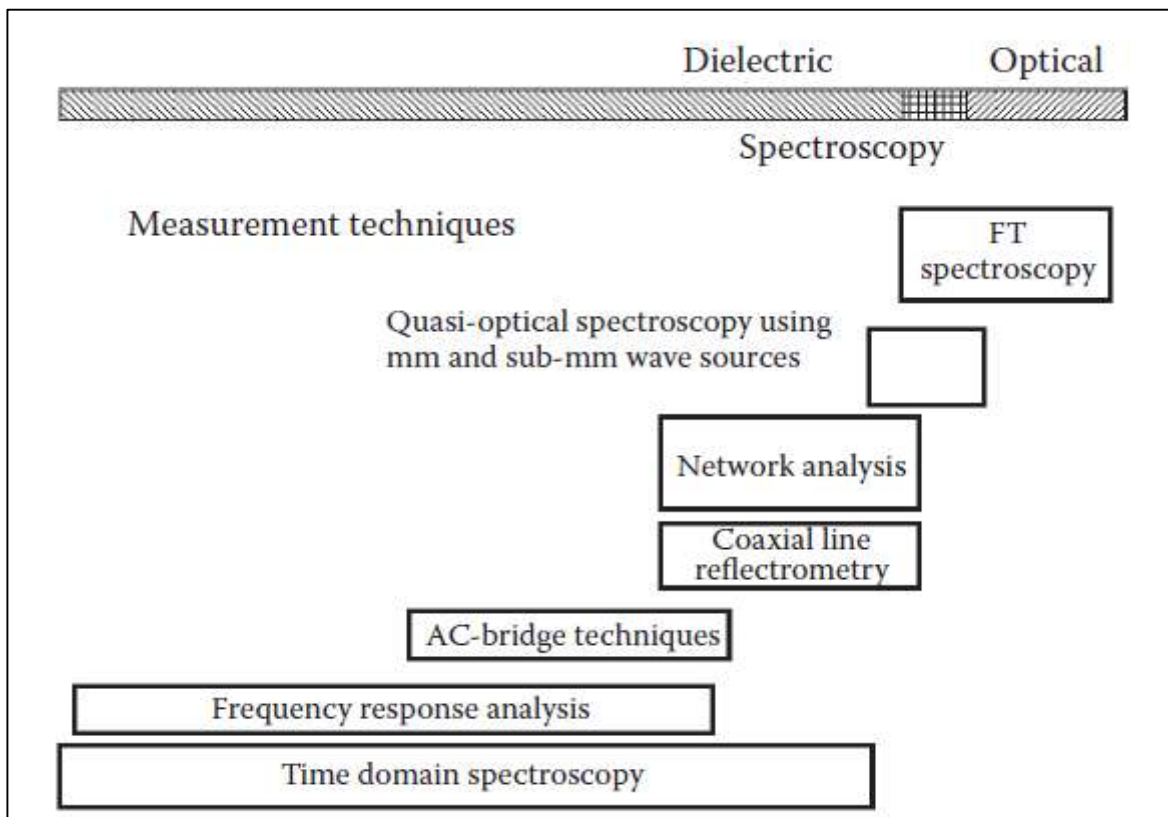


Figure 3.1 Techniques expérimentales utilisées dans la gamme de fréquence de 10^{-6} à 10^{15} Hz. [11]

Historiquement, les techniques utilisées pour les mesures diélectriques comprenaient des méthodes de pont qui utilisaient des éléments de circuit localisés avec une branche étant l'échantillon inconnu [8]. Les mesures précises étaient limitées à ~ 200 MHz et moins [12]. En 1940, Roberts et Richard Von Hippel ont développé la technique historique de la cavité micro-onde, alors appelée tube creux, bien que pour des raisons de guerre, la méthode n'ait pu être publiée qu'en 1946 [13].

Le principe de la méthode consiste à disposer d'un émetteur émettant des ondes d'une certaine fréquence vers une extrémité d'un guide d'ondes fermé. À la frontière métallique de cette extrémité, les ondes sont réfléchies et des réflexions multiples se traduisent par l'établissement d'une onde stationnaire. Une sonde se déplaçant le long d'une fente de la cavité, parallèle à l'axe, agit comme un détecteur. La mesure consiste à déterminer le rapport des champs électriques, E_{min}/E_{max} , où la fréquence utilisée était de 5 GHz. Des développements rapides ont été observés dans la conception de divers résonateurs à cavité. Il fait introduit des techniques de mesure améliorées et de porte-échantillons innovants pour contenir des matériaux cibles à partir de films minces, de poudres, de formes semi-solides, solides à liquides et de formes liquides [8,14,15].

Un large éventail de techniques de mesure dans le domaine des micro-ondes a été utilisé au cours des 60 dernières années, à commencer par les études pionnières de [Von Hippel \[16\]](#) dans la gamme de fréquences de 1 à 50 MHz. Une large classification des méthodes comprend, en aucun cas exhaustif, les éléments suivants :

1. Techniques de résonance et d'ondes stationnaires.
 - a. Cavité résonante.
 - b. Résonance diélectrique.
2. Techniques de transmission/réflexion.
 - a. Approche par les paramètres S.
 - b. Méthode de la sonde coaxiale à extrémité ouverte.
3. Méthodes de réflectométrie dans le domaine temporel.
4. Méthodes coaxiales à extrémité ouverte.
5. Microscopie à balayage micro-ondes.
6. Spectroscopie à large bande.

La classification peut également être faite selon les systèmes résonnants et non résonnants, et ainsi que les structures ouvertes ou fermées pour la détection des propriétés diélectriques. Des méthodes ont été développées pour mesurer ces propriétés des matériaux cibles de diverses classifications - phase (solide, liquide ou gaz), polaire ou non polaire, haute conductivité, magnétique, ionique. Des études ont été alors faites avec différents types de résonateurs, des cellules parallèles et des modes d'excitations plus élevées.

3.3 Technique de réflectométrie dans le domaine temporel (RDT)

La technique de caractérisation adoptée dans notre étude est la réflectométrie temporelle. C'est une méthode de mesure hyperfréquence large bande, simple et rapide, reposant sur l'étude de la réflexion engendrée par l'interaction d'une onde électromagnétique avec l'échantillon à caractériser qui est placé dans une ligne coaxiale.

3.3.1 Historique sur la RDT

La réflectométrie dans le domaine temporel (RDT) est une technique électromagnétique bien établie qui est utilisée depuis les années 1930 pour déterminer l'emplacement spatial des défauts de câble. À la fin des années 1960, [Fellner-Feldegg \[17\]](#) a utilisé pour la première fois la technique RDT pour mesurer les propriétés électriques des matériaux, en examinant les alcools contenus dans des cylindres coaxiaux. Environ 10 ans plus tard, [Topp et al \[18\]](#) ont étendu cette application aux matériaux terrestres en déterminant la teneur en eau volumétrique des sols dans des portes-échantillons coaxiaux. [Topp et al \[19\]](#) ont ensuite développé un système RDT capable de mesurer in situ les propriétés électriques du sol à l'aide d'une ligne de transmission composée de deux tiges parallèles.

Bien qu'au cours des 20 dernières années, le RDT ait trouvé sa principale application dans la recherche agricole et hydrogéologique pour les mesures non destructives de la teneur en eau du sol [\[20\]](#), ainsi que dans la recherche environnementale pour la détection de produits chimiques dangereux dans le sol [\[21\]](#) la technique est encore adaptée pour évaluer simplement et rapidement la permittivité et la conductivité d'une solution ou d'un matériau granulaire.

Dans ce contexte, les auteurs se sont récemment intéressés à utiliser la technique RDT pour mesurer la permittivité de divers matériaux, tels que les sols secs (ou pauvres en eau), les mélanges de sol et de glace H₂O ou CO₂, les châtâtes, etc. Pour l'analyse de tels matériaux, il est particulièrement commode d'utiliser un appareil RDT avec une sonde à deux fils qui peut être facilement insérée dans le milieu testé.

L'utilisation de cette technique pour évaluer avec précision la permittivité de divers types de matériaux nécessite cependant un calibrage précis du dispositif expérimental car la « forme d'onde » étudiée peut être fortement affectée par plusieurs facteurs. Ceux-ci incluent l'influence des dimensions de la sonde (c'est-à-dire le diamètre et l'espacement d'une ligne à

deux fils), la taille finie de l'échantillon, les effets réactifs survenant aux troncatures de la ligne de transmission, etc.

Les techniques de mesure développées pour l'industrie électronique ont couvert de plage de temps d'environ 100 ns jusqu'à 10 ps par emploi d'impulsion pour une large application. Cette plage de temps est fréquemment appelée spectroscopie dans le domaine temporel à réponse rapide ou simplement spectroscopie dans le domaine temporel (SDT), ou plus communément réflectométrie dans le domaine temporel (RDT). La base de la méthode est dérivée de la théorie des ondes progressives sur une ligne de transmission [22].

3.3.2 Principe du RDT

Une configuration de mesure RDT est composée d'un dispositif RDT et d'un système de ligne de transmission. Un dispositif RDT se compose généralement d'un générateur d'impulsions, d'un oscilloscope, d'un échantillonneur et du système de ligne de transmission qui se compose d'un câble coaxial principal et d'un guide d'ondes de mesure (ou sonde) comme le montre la Figure 3.2. Le générateur d'impulsions envoie une impulsion électromagnétique (EM) le long d'une ligne de transmission et l'échantillonneur est utilisé pour enregistrer les réflexions de retour de la sonde de mesure en raison d'inadaptation d'impédance.

Le principe de la méthode est relativement simple et illustré schématiquement sur la Figure 3.2. Une impulsion brève de temps de montée < 35 ps arrivant à un point d'impédance de surtension changeante est en partie réfléchi et en partie transmise en fonction du degré de d'inadaptation d'impédance [23]. Un échantillonneur est utilisé entre le générateur d'impulsions et la cellule de test pour enregistrer la forme d'onde d'impulsion sortante.

L'onde progresse à travers une ligne de transmission coaxiale, puis à travers le matériau cible, où, dans l'interface, elle est partiellement réfléchi vers l'échantillonneur. La composante transmise atteindra la plaque d'extrémité et sera réfléchi à nouveau vers l'échantillonneur.

Le temps d'arrivée des ondes réfléchies et leur analyse donnent les propriétés diélectriques du matériau ciblé dans la cellule de test. Des études plus récentes utilisent des générateurs d'impulsions à temps de montée bref, une instrumentation sophistiquée contrôlée par microprocesseur et des processeurs de signaux numériques. Des techniques d'analyse existent

pour montrer la nature (résistive, inductive ou capacitive) de chaque discontinuité le long de la ligne et si l'atténuation se produit en raison de pertes en séries ou shunt. Étant donné que le stimulus d'impulsion rapide est à large bande, la technique donne des propriétés diélectriques sur une large gamme de fréquences.

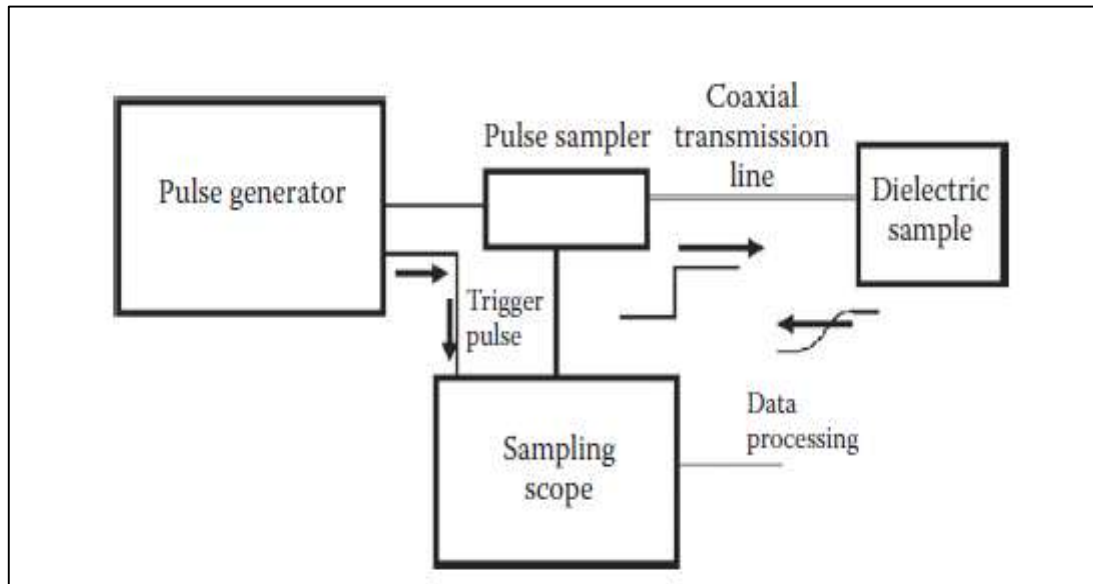


Figure 3.2 Principe de la réflectométrie temporelle. [24]

La réflectométrie peut être réalisée à la fois dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel en fonction de l'instrumentation disponible, des exigences de sensibilité et de précision, de la résolution et de la plage de bande passante. La mesure par réflectométrie dans le domaine fréquentiel peut être réalisée grâce à un analyseur de réseau vectoriel dédié à ce genre de travaux.

La RDT est une technique bien établie et relativement plus simple dans son concept, en raison de la relation entre la constante diélectrique et le coefficient de réflexion. Cette caractéristique d'emploi a permis un large éventail d'application de cette technique dont nous citons une étude comparative a été réalisée par [Cataldo et al \[25\]](#) dans des liquides sélectionnés.

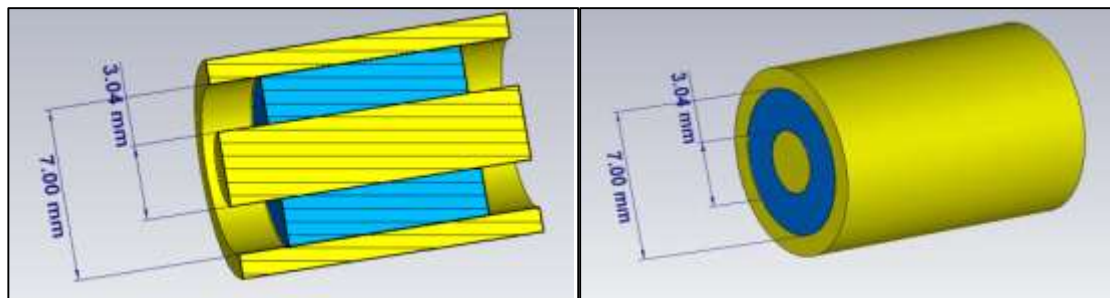
De même, des sources sélectionnées pour la mesure dans le domaine temporel des propriétés diélectriques des matériaux dans la région des micro-ondes sont données dans les Réf. [\[8,24,25\]](#) en confirmant la diversité du champs d'application de cette TDR.

3.3.3 Cellule de mesure

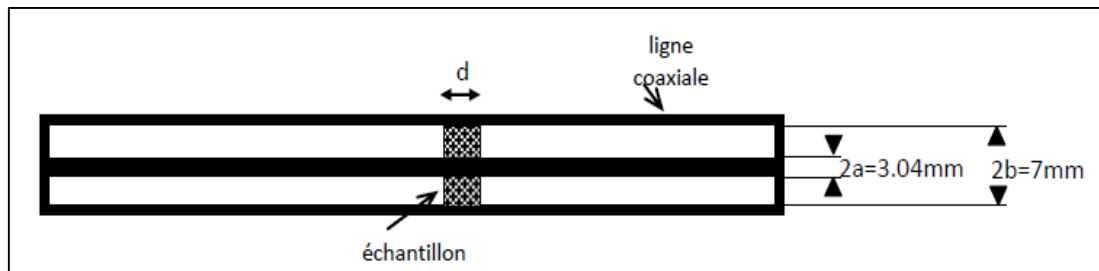
Chaque technique de mesure possède ses avantages et ses inconvénients. Dans les applications des matériaux composites dans différents domaines, il est nécessaire de couvrir une bande spectrale importante et d'atteindre des fréquences de l'ordre de 30GHz. Cependant les applications civiles de ces composites nous ont amené à observer des fréquences plus basses [26]. Le choix d'une ligne coaxiale s'y installe.



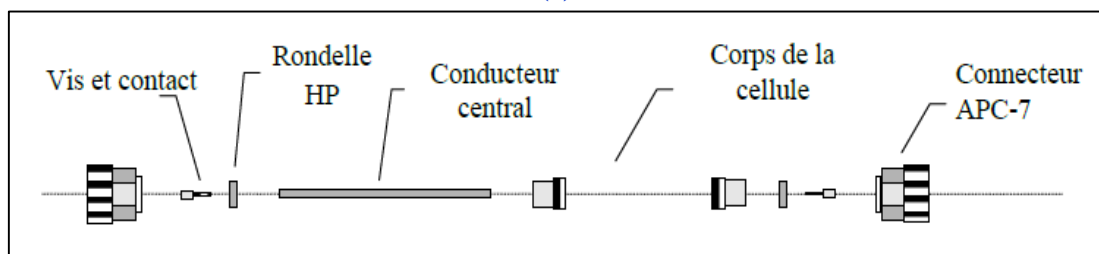
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.3 (a) Photo de la cellule coaxiale de diamètre 7mm.

(b) et (c) Dimensions de la cellule APC-7 simulé sur le programme CST.

(d) Composition de la cellule de mesure APC-7.

L'utilisation de cellule de mesure coaxiale (APC-7) dans la caractérisation de matériaux permet de caractériser des matériaux en termes de permittivité et de perméabilité. Dans ce contexte, il est possible de calculer les propriétés d'un matériau inséré dans la cellule grâce à des outils numériques bien connus de la littérature.

Les dimensions géométriques (Figure 3.3.b, c) sont calculées pour avoir une impédance caractéristique Z_0 de 50Ω et les transitions sont assurées par des connecteurs du type standard APC-7 mm.

Dans les tronçons de ligne, avant et après l'échantillon, l'impédance n'est fonction que des dimensions géométriques de la cellule :

$$Z_0 = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad (3.1)$$

Où $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6} [Hm^{-1}]$ et $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} [Fm^{-1}]$ sont la perméabilité et la permittivité du vide respectivement. Avec les dimensions du guide coaxial qui s'adapte à la cellule de mesure on trouve la valeur de l'impédance caractéristique suivante : $Z_0 = 50 \Omega$.

3.3.4 Méthodes expérimentales employées dans la RDT

Expérimentalement, il existe quatre principales méthodes [27] souvent utilisées dans la RDT (Tableau 3.1) et qui reposent toutes sur l'étude et l'analyse du coefficient de réflexion. Ces méthodes sont :

- La méthode de la première réflexion.
- Les méthodes des réflexions multiples.
 - Ligne court-circuitée
 - Ligne ouverte.
 - Ligne adaptée.

Le présent travail consiste à étudier le comportement des matériaux composites multiphasés en fonction de la fréquence et de la fraction volumique des charges afin d'aboutir à des résultats les plus précis possible, il est nécessaire de choisir la méthode appropriée parmi celles qui sont disponibles.

CHAPITRE III Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

Tableau 3.1 Méthodes expérimentales utilisées en RDT. [28]

Méthodes utilisées en RDT	Schéma du dispositif expérimental	Schéma de réflexions et d'impédances
1. Méthode de la première réflexion		
2. Méthodes des réflexions multiples	/	
a. La méthode de la ligne court-circuitée ($Z_t=0$)		
b. La méthode de la ligne ouverte ($Z_t=\infty$ et $Y_t=0$)		
c. La méthode de la ligne adaptée ($Z_t=Z_0$)		

Comme les échantillons à explorer sont à faibles épaisseurs (courts) donc la méthode de première réflexion est éliminée car elle nécessite des échantillons assez longs pour que seule la réflexion issue de l'interface air/échantillon soit prise en compte. En ce qui concerne les méthodes des réflexions multiples, la méthode de la ligne court-circuitée est également inadéquate pour des échantillons assez minces. La méthode de la ligne ouverte exige une mise en œuvre assez difficile (contacts parfaits entre l'échantillon, le plan de masse et l'âme coaxiale de la sonde) et une interprétation laborieuse. En effet, il est impossible d'avoir une impédance infinie. Donc, la méthode de la ligne adaptée reste la plus pratique parce qu'elle permet de déterminer directement la nature du matériau étudié à partir des courbes temporelles expérimentales et permet aussi le calcul de la conductivité électrique du matériau à partir de la valeur asymptotique du coefficient de réflexion. [28]

Contrairement à la méthode de la première réflexion, les méthodes à réflexions multiples permettent d'analyser la totalité des signaux réfléchis par les deux interfaces air/échantillon et échantillon/charge terminale. La forme du signal à analyser dépend de la nature de la charge placée en bout de ligne porte-échantillon (cellule). Le coefficient de réflexion totale dans le milieu (1) va donc porter la contribution de toutes ces réflexions (Figure 3.4).

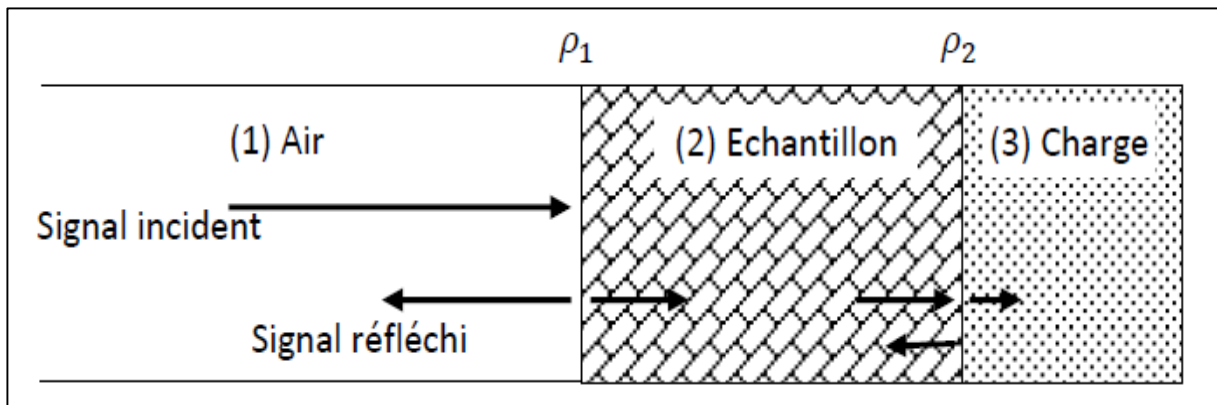


Figure 3.4 Réflexions multiples dans un échantillon.

D'après la Figure 3.4, on voit bien que lorsqu'une onde en incidence normale arrive au niveau du premier dioptré, une partie de cette onde va pénétrer à l'intérieur de l'échantillon tandis que l'autre partie va être réfléchi. La partie transmise va se propager avec une constante de propagation $\gamma_2 = j \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r}$ tout au long de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle rencontre le deuxième dioptré. À ce niveau elle va subir le même sort que celui de l'onde incidente fondamentale.

La partie réfléchiée va cette fois-ci retourner vers le premier dioptré et va générer aussi deux autres ondes : réfléchiée et transmise. L'onde transmise du milieu (2) vers le milieu (1) va s'additionner à l'onde réfléchiée fondamentale. Donc à la fin, l'onde réfléchiée totale va être la somme de l'onde réfléchiée fondamentale plus les ondes réfléchiées secondaires générées par les réflexions multiples, et on écrit :

$$E_r = E_{r0} + E_{r1} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} E_{ri} \quad (3.2)$$

Le coefficient de réflexion total sera :

$$R(\omega) = \frac{\rho_1 + \rho_2 e^{-2\gamma_2 d}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2\gamma_2 d}} \quad (3.3)$$

Où ρ_1 et ρ_2 sont respectivement les coefficients de réflexion du premier et second dioptré, qui sont d'ailleurs définis par les relations suivantes :

$$\rho_1(\omega) = \frac{Z_{cd} - Z_c}{Z_{cd} + Z_c} \quad (3.4)$$

Et

$$\rho_2(\omega) = \frac{Z_c - Z_{cd}}{Z_c + Z_{cd}} \quad (3.5)$$

Différentes méthodes ont été proposées pour décrire les signaux observés pour différents types de charges terminales (Z_t) : méthode de la ligne court-circuitée, méthode de la ligne ouverte et méthode de la ligne adaptée.

3.3.5 Protocole expérimentale de mesure par RDT

La méthode expérimentale choisie est celle de la ligne adaptée dont nous présentons le montage approprié dans la Figure 3.5.

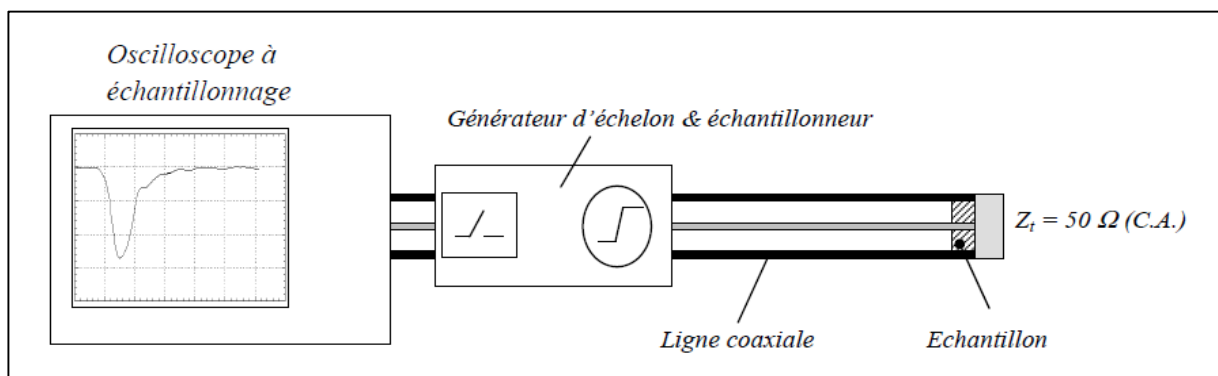


Figure 3.5 Dispositif expérimental de la ligne adaptée.

Les impédances dans la ligne de mesure adaptée sont données par la Figure 3.6.

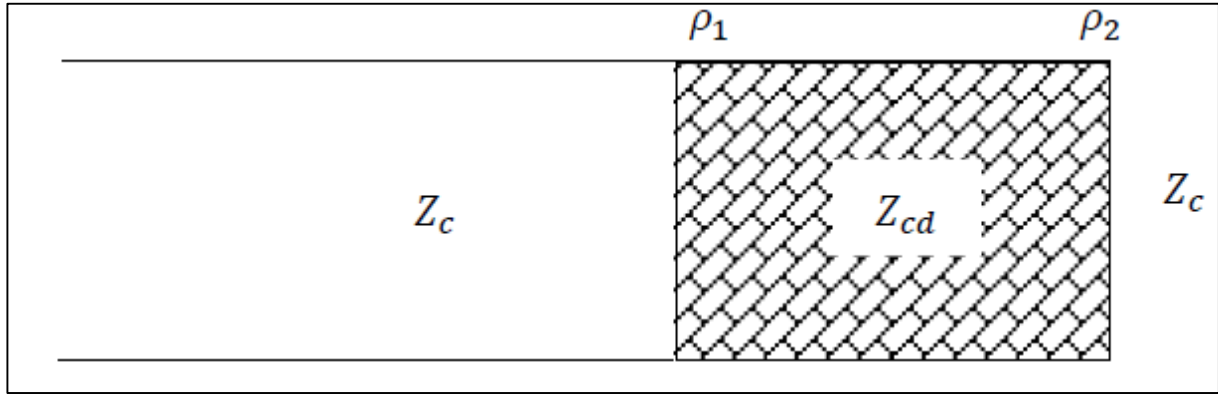


Figure 3.6 Les impédances dans la ligne de mesure adaptée.

Dans ce cas, la charge terminale est égale à l'impédance caractéristique du guide : $Z_t = Z_c$ et $\rho_2 = -\rho_1$.

Dans ce cas, le coefficient de réflexion peut être donné par l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{\rho_1(1-\rho_1 e^{-2\gamma_2 d})}{1-\rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d}} \quad (3.6)$$

On obtient l'expression de l'impédance qui deviendra dans ce cas :

$$z(\omega) = \frac{\frac{1+\rho_1(1-e^{-2\gamma_2 d})}{1-\rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d}}}{\frac{1-\rho_1(1-e^{-2\gamma_2 d})}{1-\rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d}}} \quad (3.7)$$

$$z(\omega) = \frac{1-\rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d} + \rho_1(1-e^{-2\gamma_2 d})}{1-\rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d} - \rho_1(1-e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.8)$$

$$Z(\omega) = \frac{(1+\rho_1)(1-\rho_1 e^{-2\gamma_2 d})}{(1+\rho_1)(1+\rho_1 e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.9)$$

En remplaçant par son expression en fonction de ϵ_r et μ_r on aboutit à :

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \frac{\left(1 - \frac{1 - \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}} e^{-2\gamma_2 d} \right)}{\left(1 + \frac{1 - \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}} e^{-2\gamma_2 d} \right)} \quad (3.10)$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \frac{1 - e^{-2\gamma_2 d} + \sqrt{\epsilon_r}(1 + e^{-2\gamma_2 d})}{\sqrt{\mu_r}(1 + e^{-2\gamma_2 d}) + \sqrt{\epsilon_r}(1 + e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.11)$$

CHAPITRE III Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

Si nous divisons le numérateur et le dénominateur de la fraction par $(1 - e^{-2\gamma_2 d})$ et utilisons la relation suivante:

$$\tanh(\gamma_2 d) = \frac{1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 + e^{-2\gamma_2 d}} \quad (3.12)$$

Nous allons obtenir ce qui suit :

$$Z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \cdot \frac{1 + \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \cdot \tanh(\gamma_2 d)}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \cdot \tanh(\gamma_2 d)} \quad (3.13)$$

Dans le cas où $\gamma_2 = j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ et $\mu_r = 1$, la relation devient:

$$Z(\omega) = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r}} \cdot \frac{1 + \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r}} \cdot \tanh(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} d)}{\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r}} \cdot \tanh(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} d)} \quad (3.14)$$

Pour simplifier les calculs on utilise l'admittance à la place de l'impédance, soit :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_r} \cdot \frac{1 + \sqrt{\varepsilon_r} \cdot \tanh(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} d)}{\sqrt{\varepsilon_r} \cdot \tanh(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} d)} \quad (3.15)$$

Afin de résoudre cette équation, on décompose tous les nombres complexes en partie réelle et partie imaginaire en posant : $\sqrt{\varepsilon_r} = a + jb$ et $\tanh(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} d) = c + jd$.

$$y(\omega) = (a + jb) \frac{1 + (a + jb)(c + jd)}{(a + jb) + (c + jd)} \quad (3.16)$$

En séparant ses deux parties réelle et imaginaire, on trouve :

$$Re[Y(\omega)] = \frac{(1 + ac - bd)(c + a) - (ad + bc)(d + b)}{(c + a)^2 - (d + b)^2} \quad (3.17)$$

$$Im[Y(\omega)] = \frac{(1 + ac - bd)(d + b) - (ad + bc)(c + a)}{(c + a)^2 - (d + b)^2} \quad (3.18)$$

La résolution de ces deux équations donnera les expressions de $c = f(a, b)$ et $d = g(a, b)$. En les remplaçant dans l'équation $\tanh(\gamma_2 d) = c + jd$, on va trouver les valeurs de a et b , donc la valeur de $\sqrt{\varepsilon_r}$.

Une autre démarche peut être utilisée lorsque ω tend vers 0 (t tend vers l'infini) et lorsque $\gamma_2 d \ll 1$. Dans ce cas on peut approximer l'exponentiel à son développement limité au premier ordre: $e^{-2\gamma_2 d} \cong 1 - 2\gamma_2 d$, ainsi :

$$R(\omega \rightarrow 0) \cong \frac{2\rho_1 \gamma_2 d}{1 - \rho_1^2 + 2\rho_1^2 \gamma_2 d} \quad (3.19)$$

Puisque : $\gamma_2 = j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r}$ et $\rho_1 = \frac{1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}}}$, on obtient après remplacement :

$$R(\omega \rightarrow 0) \cong \frac{2jd \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_r}}{1 + \sqrt{\varepsilon_r}}}{1 - \left[\frac{1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}}} \right]^2 + 2 \left[\frac{1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_r}{\mu_r}}} \right]^2 d \cdot j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r}} \quad (3.20)$$

En simplifiant l'expression (3.20) on obtient finalement :

$$R(\omega \rightarrow 0) \cong \frac{j \cdot d \cdot \frac{\omega}{c} (1 - \varepsilon_r)}{2 + j \cdot d \cdot \frac{\omega}{c} (1 - \sqrt{\varepsilon_r})^2} \quad (3.21)$$

Pour un matériau qui présente une conductivité électrique non nulle, l'expression de la permittivité diélectrique prend la forme :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j \left(\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \Rightarrow R(0) = \frac{\frac{-\sigma \cdot d}{c \cdot \varepsilon_0}}{2 + \frac{\sigma \cdot d}{c \cdot \varepsilon_0}} \quad (3.22)$$

$$\frac{\sigma \cdot d}{c \cdot \varepsilon_0} (R(0) - 1) = -2R(0) \quad (3.23)$$

$$\sigma = \frac{2c \cdot \varepsilon_0}{d} \frac{R(0)}{1 + R(0)} \quad (3.24)$$

On peut grâce à cette démarche calculer la conductivité électrique du matériau en connaissant seulement la valeur asymptotique de $R(t)$ quand t tend vers l'infini c.à.d. $\omega \rightarrow 0$.

La méthode de la charge adaptée [29,30] reste la plus pratique notamment qu'elle permet la détermination directe de la nature du matériau à partir des courbes temporelles expérimentales et permet aussi de calculer la conductivité électrique du matériau à partir de la valeur asymptotique du coefficient de réflexion.

Le premier avantage de cette méthode est donc d'obtenir simplement la conductivité DC du matériau à partir de la valeur asymptotique de $R(t)$, et le second avantage, qui est de définir à priori et très simplement par simple observation du signal temporel, la nature du type du matériau que l'on veut étudier. Ce protocole expérimental, comme on peut le voir sur la Figure 3.7, permet de visualiser directement sur l'écran de l'oscilloscope les propriétés du

matériau (composite diélectrique (a) [$\sigma=0, \mu=1$], ou un composite avec une conductivité non nulle (b) [$\sigma \neq 0, \mu=1$], ou un composite magnétique (c) [$\mu \neq 1, \sigma=0$]). [28]

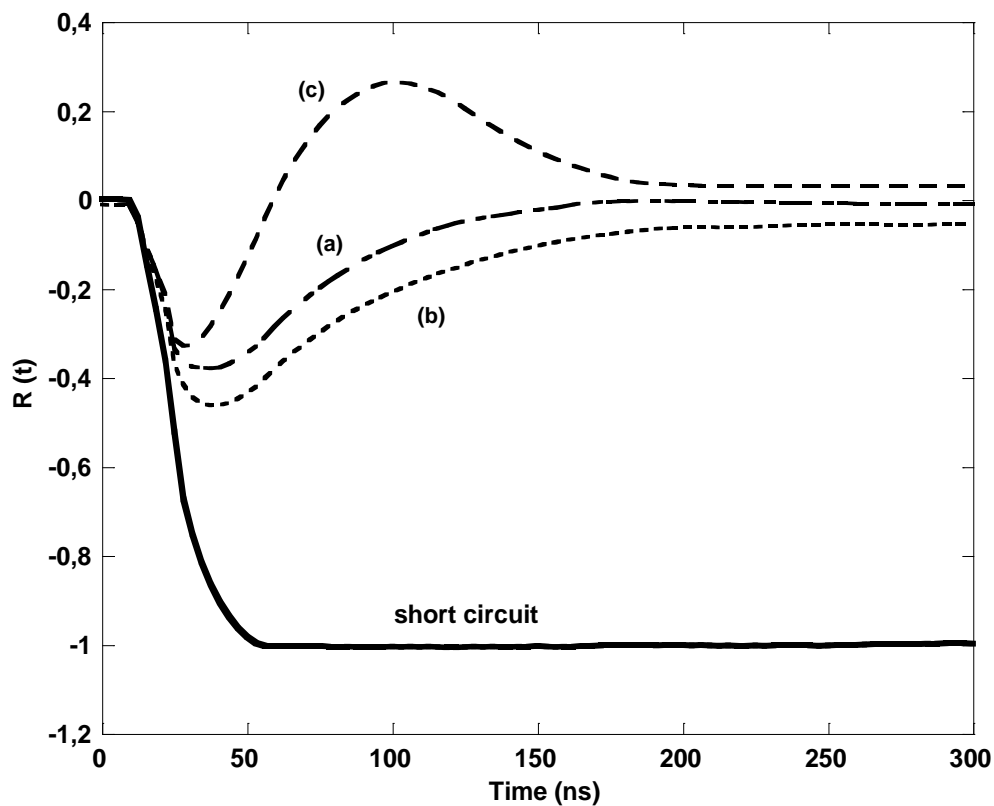


Figure 3.7 Représentations schématiques des différentes réponses temporelles en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau. [28]

Avant de commencer les mesures, le système est mis en marche pendant plus de quatre heures (warm up time), temps nécessaire pour avoir des mesures justes et précises. Pour réduire le rapport du signal-bruit, le signal réfléchi est obtenu à partir de plusieurs mesures dont on prend leur moyenne pour chaque échantillon [31].

Les mesures par réflectométrie temporelle (RDT) pour chaque échantillon sont répétées pour l'ensemble des échantillons ont été réalisées comme suit :

- Nous fixons le court-circuit à la terminaison de la cellule de mesure.
- Nous enregistrons la réponse RDT correspondante.
- Nous plaçons l'échantillon dans la cellule en ajoutant la charge adaptée comme charge terminale.
- Nous enregistrons la réponse RDT correspondante.

La procédure expérimentale effectuée par le système de réflectométrie temporelle est la suivante : [28]

1- On introduit un échelon de tension à temps de montée très bref de l'ordre de 28 ps dans une ligne coaxiale adaptée terminée par l'échantillon à caractériser. Le changement d'impédance causé par l'échantillon entraînera une réflexion.

2- Un dispositif de mesure (tête d'échantillonnage) convertit la somme des signaux incident et réfléchi en un signal basse fréquence qui sera visualisé sur l'écran d'un oscilloscope numérique programmable à échantillonnage.

3- Ce signal de nature temporelle sera enregistré sur un ordinateur puis traité afin d'obtenir les informations recherchées. Une suite de traitements est nécessaire afin d'arriver aux résultats désirés.

Les différents traitements utilisés dans ce travail sont décrits en détail et longuement dans les références. [31,32]

3.4 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

3.4.1 Informations techniques de base sur VSM

Un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) a été utilisé dans cette étude pour quantifier les propriétés magnétiques à l'échelle macro des échantillons. Ce dispositif est en fait un outil de mesure dans lequel un échantillon est placé dans un champ magnétique H uniforme. Ce champ appliqué provoquera l'induction d'un moment magnétique dans l'échantillon. Ce dernier est entraîné mécaniquement dans un mouvement sinusoïdal dans le champ appliqué. Des bobines de détection puissantes placées autour de l'échantillon vibrant sont capables de mesurer la densité de flux magnétique changeante lorsque le courant est induit dans les bobines [33-35].

En mesurant cette densité changeante provoquée par l'échantillon vibrant, une relation entre la magnétisation de l'échantillon M , et le champ appliqué H est établie. Cette relation est représentée visuellement sous la forme d'une boucle d'hystérésis, ou d'un tracé de M lorsque H varie d'un grand champ négatif à un grand champ positif. Plusieurs grandeurs d'intérêt peuvent être extraites des courbes d'hystérésis.

Les valeurs d'intérêt comprennent : l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r), la coercivité (H_c), le rapport de squareness et la distribution du champ de commutation. Une boucle d'hystérésis typique est illustrée ci-dessous avec l'emplacement de chaque ces quantités [36].

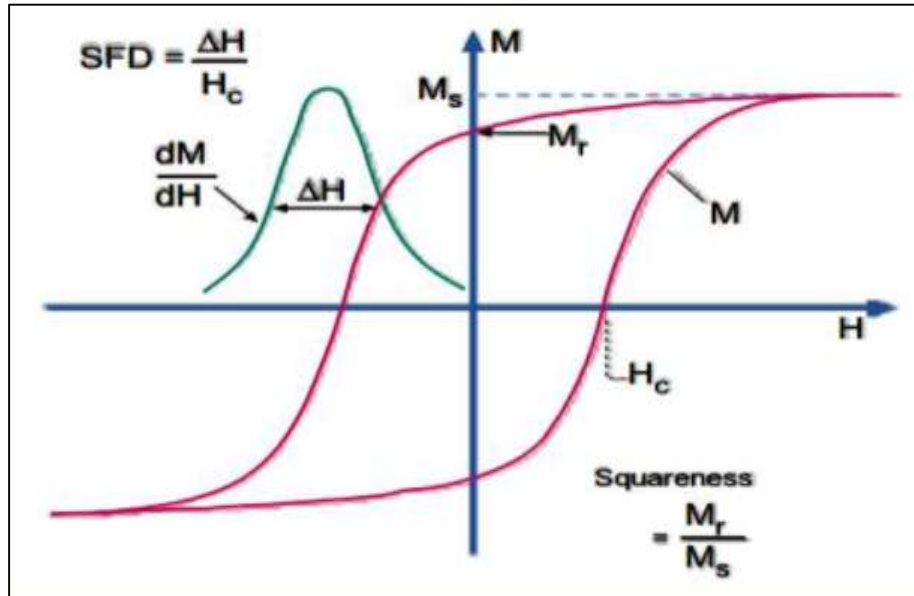


Figure 3.8 Un exemple d'une boucle d'hystérésis typique avec l'emplacement de diverses quantités d'intérêt. [33]

Cette étude porte sur l'aimantation à saturation (M_s) et l'aimantation rémanente (M_r) des échantillons. L'aimantation à saturation se retrouve sur une boucle d'hystérésis où le champ appliqué (H) est très élevé, et la pente de la courbe est très proche de zéro. L'aimantation à saturation est prise comme la valeur du moment magnétique à la ligne tangente que le tracé d'hystérésis approche à un champ appliqué élevé. À ce stade, tous les dipôles magnétiques de l'échantillon sont mutuellement alignés sur le champ appliqué.

L'aimantation rémanente est le point de la boucle d'hystérésis où le champ appliqué est nul. Cette valeur est l'aimantation résiduelle d'un échantillon une fois le champ magnétique supprimé [37].

3.4.2 Collection de données VSM

Le magnétomètre à échantillon vibrant est devenu un instrument largement utilisé pour déterminer les propriétés magnétiques des matériaux. [Simon Foner](#), un scientifique de l'Institut de technologie de Massachusetts (M.I.T.), a inventé cette technique expérimentale en 1956 [38]. La Figure 3.9.b est le schéma du fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant.

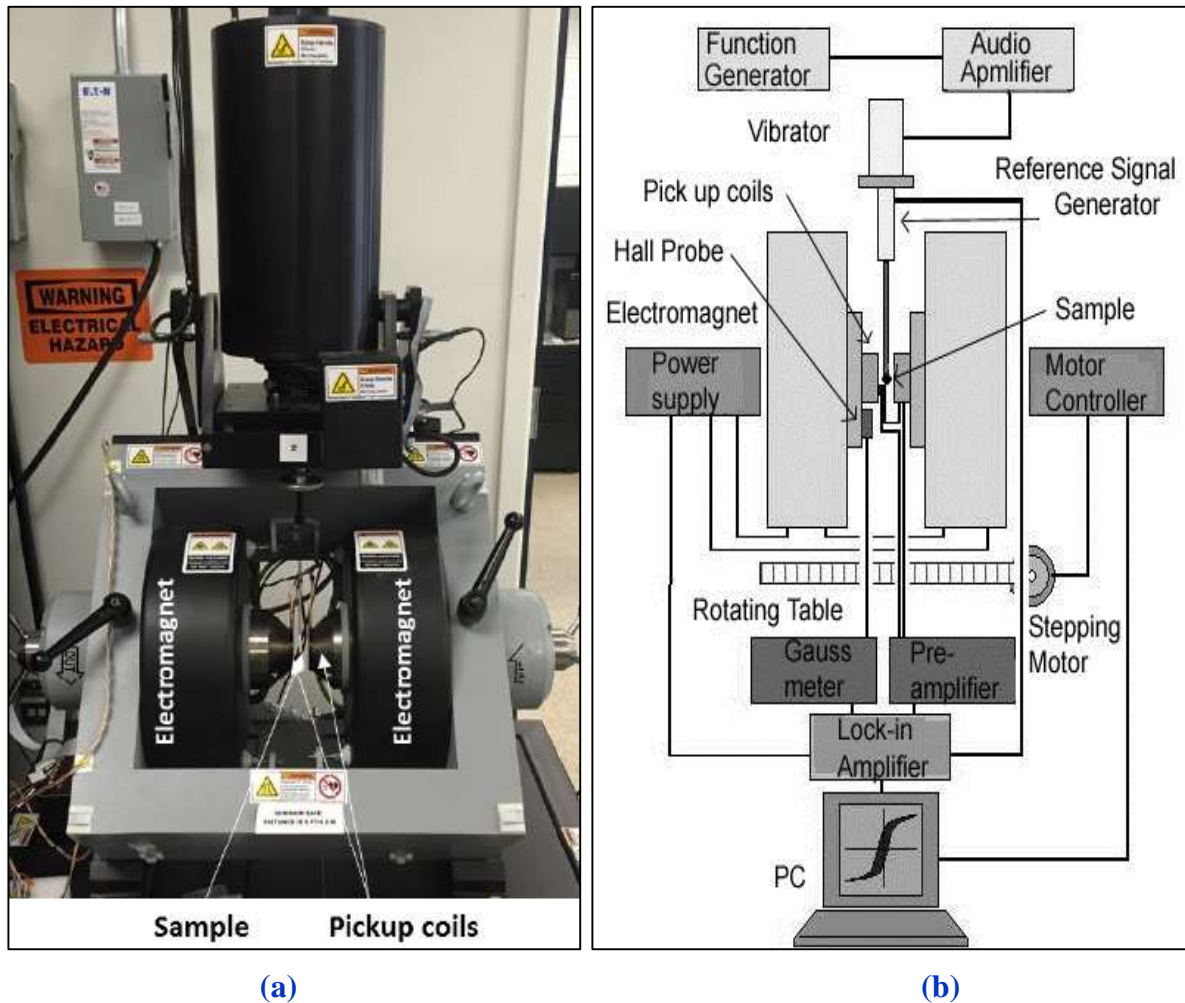


Figure 3.9 (a) Le VSM utilisé dans cette étude pour collecter des cycles d'hystérésis d'échantillons. (b) Une disposition schématique du VSM. (c) Un échantillon et le porte-échantillon utilisés pour préparer les échantillons à collecter dans le VSM. (d) Un échantillon préparé sur un porte-échantillon et enveloppé dans un film de Teflon.

Les boucles d'hystérésis ont été recueillies à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant Microsense EZ7. Chaque échantillon a été chargé sur un porte-échantillon en utilisant du ruban adhésif double face pour maintenir l'échantillon sur l'extrémité du support de sorte que la direction polaire normale soit hors du plan du support. L'échantillon et le support ont ensuite été enveloppés dans un film de polytétrafluoroéthylène (ruban de Téflon) (Figure 3.9.d) pour fixer l'échantillon pendant les vibrations. L'échantillon a été inséré dans le VSM avec la direction de polarisation face aux micros de la bobine magnétique [39]. Le VSM utilisé dans cette étude (Figure 3.9.a) et une photo d'un échantillon préparé (Figure 3.9.c) sont présentés ci-dessous.

Chacun des six échantillons du composite (RE-BT-FR) ainsi que les trois échantillons du composite (RE-BT-FE) du travail de [1] ont fait l'objet de mesure des propriétés magnétiques. La collecte d'une boucle d'hystérésis complète a permis l'extraction des paramètres magnétiques telles que l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif de chaque échantillon.

Une boucle d'hystérésis pour chaque échantillon a été mesurée en utilisant une intensité de champ magnétique appliquée de -3000 à 3000 Oersted (Oe).

3.5 Procédures expérimentales

3.5.1 Caractéristiques des matériaux utilisés

Dans cette étude, nous avons préparé des échantillons composites ternaires à partir de quatre matériaux différents : résine époxyde (RE), titanates de calcium (CaTiO_3 ou CT) ou titanate de strontium (SrTiO_3 ou ST) et oxyde de fer noir (Fe_3O_4 ou FE). [40,41]

RE : Résine époxyde, elle joue le rôle de matrice (ou de support) qui enrobe et lie les grains des charges. La couleur du mélange est ambrée.

CaTiO₃ : Titanate de Calcium (Oxyde de Calcium et de Titane) sous forme de poudre blanche.

SrTiO₃ : Titanate de Strontium (Oxyde de Strontium et de Titane) sous forme de poudre blanche.

Fe₃O₄ : Oxyde de fer noir (Magnétite, Oxyde de fer (II, III), Oxyde de fer magnétique, Ferumoxytol, Tétroxyde de Trifer ou Ferrosferric oxide) sous forme de poudre noire.



Figure 3.10 Les différents matériaux utilisés dans la composition des composites ternaires :
(a) La résine époxyde. (b) Titanate de Calcium. (c) Titanate de Strontium. (d) Oxyde de fer noir.

En conséquence, chaque échantillon contient 70 % de RE, ce qui est considéré comme le strict minimum pour produire des échantillons bien enrobés avec une bonne dispersion [42] et 30 % de charge. Celle-ci est un mélange de titanate (CT ou ST) et (Fe_3O_4) selon des fractions volumiques bien définies qui varient par un pas de 2,5 %. Les proportions obtenues par pesée et transformées en fraction volumique pour appliquer les lois de mélange efficaces. [43,44]

CHAPITRE III Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

Le Tableau 3.2 répertorie les principaux matériaux utilisés dans les expériences ainsi qu'un résumé des principales caractéristiques de chacun.

Tableau 3.2 Principaux matériaux utilisés dans l'expérience. [41]

Matériau utilisé	Formule	Producteur	Forme	Couleur	Densité [g/cm ³]	Pureté (%)	Taille des particules	Structure cristalline
Titanate de Calcium	(CT or CaTiO ₃)	SIGMA-ALDRICH	Poudre	Blanche	4,1	99	< 100 nm	Perovskite
Titanate de Strontium	(ST or SrTiO ₃)	SIGMA-ALDRICH	Poudre	Blanche	4,81	99	< 100 nm	Perovskite
Oxyde de fer noir (Magnétite)	(FE or Fe ₃ O ₄)	SIGMA-ALDRICH	Poudre	Noire	5	95	< 5 μm	Spinnelle
Résine Epoxy	(RE)	Scapa Polymeric	Liquide visqueux	Jaune - Rouge	1,07	/	/	/

3.5.2 Détermination des fractions volumiques

Étant donné que les lois de mélange sont fonctions des fractions volumiques, on doit impérativement travailler avec des volumes. Pour les titanates et l'oxyde de fer noir qui se présentent sous forme de poudre, la mesure directe du volume n'est pas possible, on est amené donc à peser les masses exactes qui correspondent à des volumes bien déterminés.

Le passage d'un volume vers sa masse est réalisé de la manière suivante :

- On fixe d'abord le volume total V_{tot} d'un échantillon (selon les dimensions du moule).
- Ensuite, on fixe la fraction volumique F_{matrice} de la matrice (résine époxyde).
- On déduit le volume de la matrice nécessaire : $V_{\text{matrice}} = V_{\text{tot}} \cdot F_{\text{matrice}}$
- On fixe la fraction volumique F_{charge} d'une charge donnée (CT/ST et Fe₃O₄).
- On calcule le volume correspondant à cette fraction volumique : $V_{\text{charge}} = V_{\text{tot}} \cdot F_{\text{charge}}$

• Finalement, on calcule la masse M_{charge} de ce volume, en utilisant la densité de la charge D_{charge} : $M_{\text{charge}} = D_{\text{charge}} \cdot V_{\text{charge}}$

Pour la pesée des différentes poudres, on utilise une balance électronique de 1 mg de précision. (Figure 3.11).



Figure 3.11 La balance électronique utilisée dans la pesée des différentes poudres. (KERN 440-33N)

3.5.3 Procédé de préparation

La technique utilisée comme décrite en Figure 3.12, est celle de la pose à la main, qui est la plus traditionnelle et la plus simple méthode de moulage pour la fabrication des composites. L'infrastructure requise pour cette méthode est minimale et les étapes de traitement sont également assez simples. Tous les échantillons composites à base d'époxyde et de différentes charges sont préparés par cette technique dont les étapes sont les suivantes :

- 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 manuellement les deux produits jusqu'à ce qu'ils forment un seul liquide visqueux. On remarque l'apparition de bulles d'air qui sont évacuées par la résine.
- Ensuite, on verse les charges voulues, et on commence à bien mélanger le tout, jusqu'à ce qu'il ne reste aucun grain isolé dans le mélange.
- On continue à mélanger encore afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible. La résine doit enrober toute la poudre. Il faut signaler que la phase de mélange détermine la qualité de l'homogénéité du produit final.
- Après cela, on commence à couler doucement le mélange dans des moules de forme parallélépipède et cylindrique creux. Avant de verser le mélange époxyde/charge dans les

moules, un jet de silicone ou bien une couche de cire est effectuée sur les parois du moule. L'utilisation de la couche de cire ou la pulvérisation de silicone permet l'extraction facile des composites du moule après le durcissement. La pâte uniformément mélangée est ensuite lentement versée dans des moules.

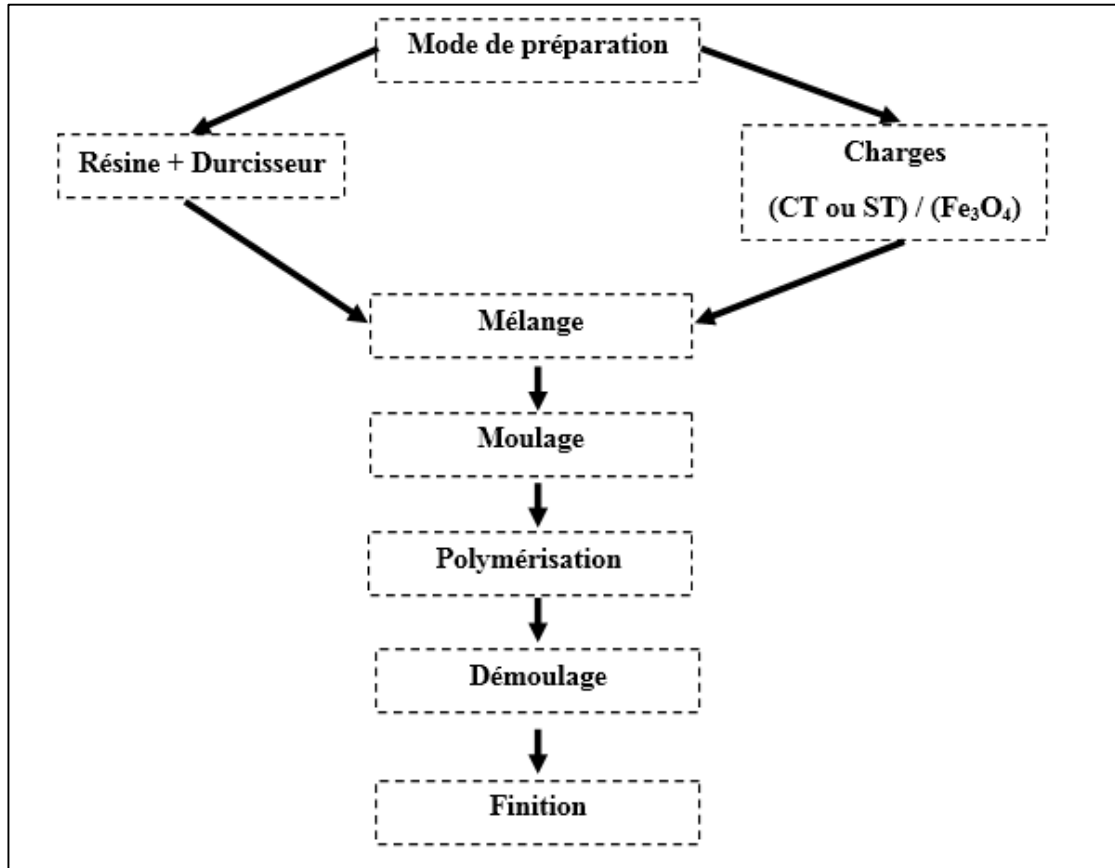


Figure 3.12 Principales étapes d'un procédé de fabrication des échantillons par moulage.

- Plus on augmente la fraction volumique de la charge et plus on trouve une difficulté pour maintenir les grains par la résine, et elle devient saturée. La viscosité du mélange augmente, et on rencontre alors une autre difficulté dans l'écoulement du mélange dans le moule. C'est essentiellement à cause de cette contrainte qui détermine la fraction maximale des charges qu'on ne peut pas dépasser. On fait couler le mélange en essayant d'avoir une distribution spatiale uniforme dans le moule.
- Une fois le mélange coulé, on le laisse pendant plusieurs heures (>48 heures) jusqu'à polymérisation complète de la résine. Dans ce temps, on fait vibrer manuellement les moules pour accélérer le dégazage des échantillons.
- Dans ce temps, on peut observer le phénomène de dégazage des bulles d'air. L'utilisation d'un vibreur aurait aidé à éliminer ces bulles de l'intérieur du mélange. Une fois

que la résine est complètement polymérisée et le mélange devenu ferme, on commence à le démouler soigneusement. On obtient ainsi, un matériau composite relativement dur, de couleur qui varie du gris au noir, selon la concentration des charges.

Remarque : Les grains des poudres de charges sont liés après la polymérisation de la résine époxyde, qui doit enrober l'ensemble de ces grains. L'utilisation de la résine, qui remplace le volume d'air qui se trouve entre les grains, permet de contrôler le volume exact de cette troisième phase du composite (Figure 3.13).

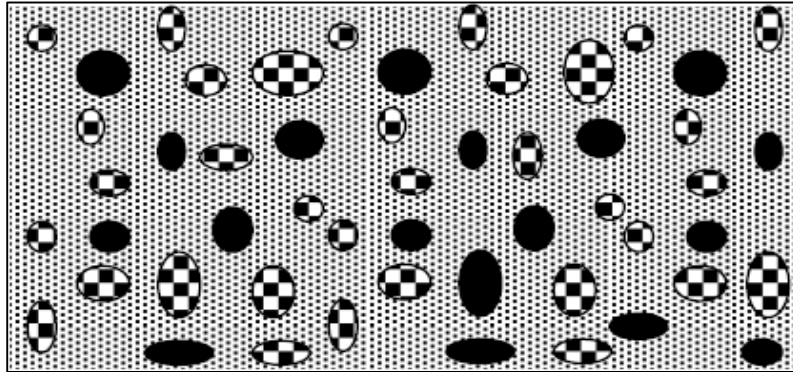


Figure 3.13 Représentation des inclusions (Charges) dans la matrice hôte (Résine).

Ces composites sont fabriqués sous pression atmosphérique et à température ambiante, jusqu'à polymérisation complète du composite.

Après cela, les composites obtenus sont usinés pour s'adapter aux dimensions de la cellule de mesure coaxiale de forme toroïdale (compatible avec l'APC-7mm) pour le banc SDT comme indiqué sur la Figure 3.14.a et une autre sous forme de disque (8x2 mm) pour le banc VSM comme indiqué sur la Figure 3.14.b.

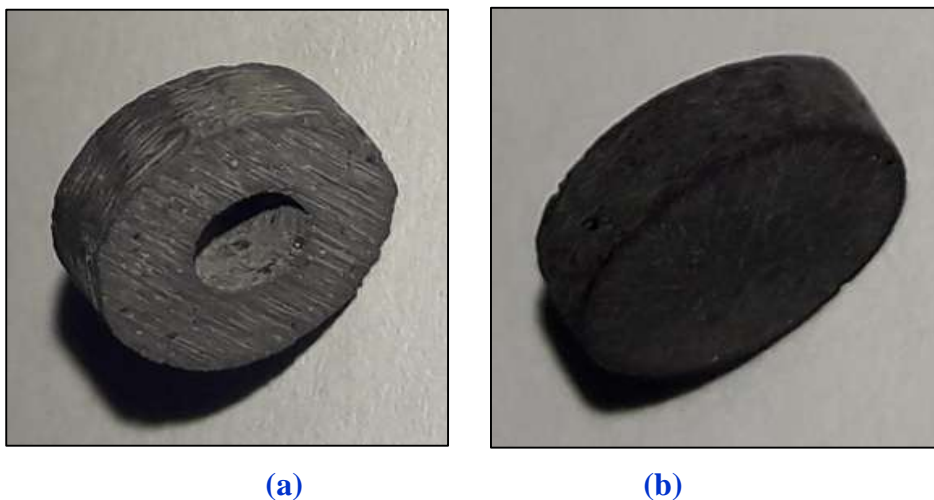


Figure 3.14 (a) Type d'échantillon utilisé dans le banc SDT. (b) Type d'échantillon utilisé dans le banc VSM.

3.5.4 Usinage des échantillons

« Pour la caractérisation sur un banc de SDT, on a besoin d'échantillons tubulaires. Cette forme est obtenue en faisant une extraction avec un foret cylindrique creux, de dimensions adéquates (7 mm de diamètre), à partir des échantillons parallélépipédiques. On effectue ensuite un perçage d'un trou de 3 mm de diamètre. Un polissage est nécessaire pour ajuster les échantillons aux dimensions du guide coaxial utilisé en RDT ($a=3.04$ mm et $b=7$ mm), et obtenir des surfaces planes et perpendiculaires ». [32]

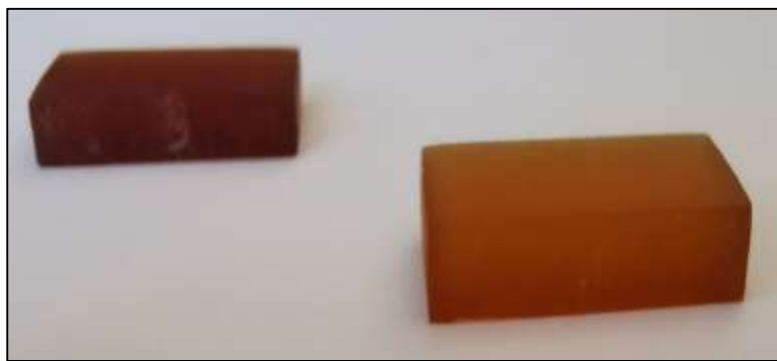
C'était l'ancienne méthode utilisée dans notre laboratoire, et en raison de son gros défaut, nous avons décidé de développer de nouveaux moules, en particulier pour les deux techniques (SDT et banc à fréquence fixe (microwave test bench)), grâce auxquels nous visons à améliorer la qualité des échantillons et à éliminer les défauts antérieurs, ainsi qu'à éliminer les incertitudes dimensionnelles et d'exploiter des nouvelles fonctionnalités de ces moules.

Des moules ont été conçus, à l'aide de SolidWorks, pour mouler le matériau composite dans la forme souhaitée. Les modèles des moules sont illustrés ci-dessous avec des échantillons coulés. Cette forme de moule a été façonnée à partir de feuilles d'aluminium à l'aide d'un découpeur laser.

Pour la caractérisation en banc d'essai à fréquence fixe, on a besoin d'échantillons de forme parallélépipède, de dimensions identiques à celles du guide rectangulaire utilisé dans ce banc de mesure. Un usinage délicat doit être fait par polissage, afin d'obtenir des surfaces planes et perpendiculaires à la direction de propagation, et on doit avoir les dimensions adéquates de telle façon que lorsque l'échantillon est introduit dans le guide, il doit y avoir un contact complet et parfait entre ses quatre faces et celles du guide. Pour cela on a développé le moule de la Figure 3.15.a. La section du guide a une longueur $L = 22,86$ mm et une largeur $l = 10,16$ mm.



(a)



(b)

Figure 3.15 (a) Les moules parallélépipèdes. (b) Échantillons générés par les moules parallélépipèdes.

Pour la caractérisation sur un banc de SDT, on a besoin d'échantillons tubulaires. Cette forme est obtenue en versant le mélange directement dans le nouveau moule (Figure 16.a) que nous avons développé selon les dimensions requises au guide coaxial de diamètres extérieur φ_{ext} et intérieure φ_{int} de 7mm et 3mm respectivement.



(a)



(b)

Figure 3.16 (a) Le moule cylindrique-creux.

(b) Échantillon généré par le moule cylindrique-creux.

3.5.5 Les avantages des nouveaux moules

Les nouveaux moules que nous avons développés nous-mêmes nous ont apportés de nombreux avantages et nous ont également permis de débarrasser des défauts des moules précédents. Nous citons les avantages les plus importants :

- Il nous a permis de nous minimiser les incertitudes dimensionnelles et nous a ainsi donné des dimensions exactes de telle façon que lorsque l'échantillon est introduit dans le guide, il doit y avoir un contact complet et parfait entre ses faces et celles du guide.
- Il nous a permis d'obtenir un contact complet entre le guide d'onde et les échantillons.
- Cela nous a permis d'éliminer l'énorme gaspillage de matériaux et donc de leur coût.
- Cela nous a également permis de raccourcir le travail et donc d'économiser des efforts, du temps et de l'argent.

A cet égard, nous avons réalisé une étude distincte de ce travail, en réalisant des mesures précises à l'aide du banc à fréquence fixe en utilisant les échantillons en forme parallélépipède générées du nouveau moule et pour différentes épaisseurs "e".

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé brièvement la démarche expérimentale suivie durant toutes les mesures. Par contre, nous nous sommes penchés davantage sur la technique de fabrication des matériaux composites en donnant des informations un peu détaillées sur les matériaux constituants. Et ce, en prenant en considération leurs propriétés moléculaires et cristallographiques. Ces informations seraient d'une grande utilité lorsqu'il s'agit d'interpréter

CHAPITRE III Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

les résultats obtenus. Par ailleurs, il nous a semblé essentiel de présenter les différentes posologies, et ce, pour chaque constituant tout en respectant un pas bien déterminé ainsi que les conditions nécessaires pour l'obtention des mélanges à comportement aléatoire.

Aussi, nous notons ici que, la phase de préparation est une phase d'une importance parce qu'elle est en cause tous les résultats de l'étude d'un côté et de l'autre côté le tribut des nouveaux moules développés et leurs avantages sur les caractéristiques des échantillons préparés. Dans le chapitre quatre et dernier on va donner les différents résultats de caractérisation et leurs interprétations.

*« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs
n'a jamais tenté d'innover »*

Albert Einstein

Bibliographie

- [1] T. Arab, H. Khouni, N. Bouzit, and J. P. 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).” *Inorg. Nan. Met. Chem.*, (2021). <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.2019767>
- [2] G. He and Z. Sun, “High-k gate dielectrics for CMOS technology.” John Wiley & Sons (2012).
- [3] M. T. Sebastian, “Dielectric materials for wireless communication.” Elsevier (2010).
- [4] C. O. Kappe, A. Stadler, and D. Dallinger, “Microwaves in organic and medicinal chemistry.” John Wiley & Sons, **52** (2012).
- [5] K. Kupfer, “Electromagnetic aquametry: Electromagnetic wave interaction with water and moist substances.” Springer Science & Business Media (2006).
- [6] G. Schmid, G. Neubauer and P. R. Mazal, “Dielectric properties of human brain tissue measured less than 10 h postmortem at frequencies from 800 to 2450 MHz.” *Bio electromagnetics: Journal of the Bio Electromagnetics Society, The Society for Physical Regulation in Biology and Medicine, The European Bio Electromagnetics Association*, **24**, 423-430 (2003). <https://doi.org/10.1002/bem.10123>
- [7] J. Vorlíček, B. Vrbova, and J. Vrba, “Prospective applications of microwaves in medicine.” INTECH Open Access Publisher (2011).
- [8] U. Kaatze, “Measuring the Dielectric Properties of Materials. Ninety Year Development from Low Frequency Techniques to Broadband Spectroscopy and High Frequency Imaging.” *Meas. Sci. Technol.*, **24**, 012005 (2013). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012005>
- [9] J. Sheen, “Study of Microwave Dielectric Properties Measurements by Various Resonance Techniques,” *Measurement.*, **37**, 123–130, (2005). <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2004.11.006>
- [10] J. Sheen, “Comparisons of Microwave Dielectric Property Measurements by Transmission/Reflection Techniques and Resonance Techniques.” *Meas. Sci. Technol.*, **20**, 1–12 (2009). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/4/042001>
- [11] F. Kremer, “Dielectric Spectroscopy—Yesterday, Today and Tomorrow,” *J. Non-Cryst. Solids.*, **305**, 1–9 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01083-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01083-9)
- [12] H. E. Bussey, “Dielectric Measurements in a Shielded Open Circuit Line,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **22**, 120–124 (1980). <https://doi.org/10.1109/TIM.1980.4314884>
- [13] S. Roberts and A. R. Von-Hippel, “A New Method of Measuring Dielectric Constant and Loss in the Range of Centimeter Waves,” *J. Appl. Phys.*, **17**, 610–616 (1946). <https://doi.org/10.1063/1.1707760>
- [14] C. N. Works, “Resonant Cavities for Dielectric Measurements,” *J. Appl. Phys.*, **18**, 605–612 (1947). <https://doi.org/10.1063/1.1697816>
- [15] A. D. Sen, V. G. Anicich, and T. Arakelian, “Dielectric Constant of Liquid Alkanes and Hydrocarbon Mixtures,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**, 516–521 (1992). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/3/027>
- [16] A. R. Von Hippel and S. O. Morgan, “Dielectric materials and applications.” *Journal of The Electrochemical Society*, **102**, 68Ca (1955). <https://doi.org/10.1149/1.2430014>

- [17] H. Fellner-Feldegg, "Measurement of dielectrics in the time domain." *The Journal of Physical Chemistry.*, **73**, 616-623 (1969). <https://doi.org/10.1021/j100723a023>
- [18] G. C. Topp, J. L. Davis, and A. P. Annan, "Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines." *Water resources research.*, **16**, 574-582 (1980). <https://doi.org/10.1029/WR016i003p00574>
- [19] G. C. Topp, J. L. Davis, and A. P. Annan, "Electromagnetic determination of soil water content using TDR: I. Applications to wetting fronts and steep gradients." *Soil Science Society of America Journal.*, **46**, 672-678 (1982). <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600040002x>
- [20] A. Thomsen, B. Hansen, and K. Schelde, "Application of TDR to water level measurement." *Journal of Hydrology.*, **236**, 252-258 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00305-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00305-X)
- [21] P. D. Risler, J. M. Wraith, and H. M. Gaber, "Solute transport under transient flow conditions estimated using time domain reflectometry." *Soil Science Society of America Journal.*, **60**, 1297-130 (1996). <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000050003x>
- [22] L. V. Bewly, "Traveling Waves on Transmission Systems." 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1951).
- [23] J. Z. Zugelster, "Time domain transmission line measurements with the speedy delivery signal." (*Doctoral dissertation*) (2010).
- [24] B. Pettinelli, A. Cereti, A. Galli, and F. Bella, "Time Domain Reflectometry: Calibration Techniques for Accurate Measurement of the Dielectric Properties of Various Materials." *Rev. Sci. Instr.*, **73**, 3553–3562, (2002). <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000050003x>
- [25] A. Cataldo, L. Catanuricc, L. Tarricone, F. Attivissimo, and A. Trotta, "A Frequency-Domain Method for Extending TDR Performance in Quality Determination of Fluids," *Meas. Sci. Technol.*, **18**, 675–688 (2007). <https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/3/018>
- [26] A. Merzouki, "Etude et mise en œuvre d'une méthode me caractérisation diélectrique en domaine de temps, utilisant le changement d'admittance entre une ligne coaxiale et une cellule cylindrique. Applications." *Thèse de doctorat* (Université de Bordeaux I) (1992).
- [27] Y. Dutuit, "La transformation de Fourier discrète en spectroscopie temporelle." *Rev phys. Appl.*, **14**. 639, (1973). <https://doi.org/10.1051/rphysap:019790014011093900>
- [28] N. Bouzit, "Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle : Application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates.", *Thèse de Doctorat* (Université Ferhat Abbas Sétif-1 : Setif) (2002).
- [29] A. Boutaudon, "Caractérisation électromagnétique de matériaux hétérogènes par techniques temporelles. Application à l'étude de matériaux du génie civil et de composites polymères chargés par des noirs de carbone.", *Thèse de doctorat* (Université de Bordeaux I) (1996).
- [30] T. Herihiri, "Etude d'une nouvelle méthode de mesure pour la caractérisation diélectrique des matériaux solides en hyperfréquence par spectroscopie temporelle, application.", *Mémoire de Magister* (Université Ferhat Abbas Sétif-1 : Setif) (1998).

- [31] M. Bouchaour, "Caractérisation électromagnétique de composites de matériaux ferroélectriques et de deux oxydes en hyperfréquences." *Thèse de Doctorat* (Université Ferhat Abbas Sétif-1 : Setif) (2020).
- [32] A. Benhamouda, "Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d'oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel." *Thèse de Doctorat* (Université Ferhat Abbas Sétif-1: Setif) (2009).
- [33] B. Dodrill, and J. R. Lindemuth, "Vibrating Sample Magnetometry." In *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization.* Springer, Cham. 15-37 (2021). https://doi.org/10.1007/978-3-030-70443-8_2
- [34] J. Mallinson, "Magnetometer coils and reciprocity." *J. Appl. Phys.*, **37**, 2514-2515 (1966). <https://doi.org/10.1063/1.1708848>
- [35] A. Zieba, and S. Foner, "Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers." *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 1344-1354 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.1137182>
- [36] D. P. Pappas, S. T. Halloran, R. R. Owings, and F. C. Da Silva, "Development of a thin film magnetic moment reference material." *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **113**, 1 (2008). <https://doi.org/10.6028/jres.113.002>
- [37] J. Lindemuth, J. Krause, and B. Dodrill, "Finite sample size effects on the calibration of vibrating sample magnetometer." *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 2752-2754 (2001). <https://doi.org/10.1109/20.951296>
- [38] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer." *Review of Scientific Instruments*, **30**, 548-557 (1959). <https://doi.org/10.1063/1.1716679>
- [39] B. Baruwati, "Studies on the Synthesis, Characterization, Surface Modification and Application of Nanocrystalline Nickel Ferrite." *Thèse de Doctorat* (OSMANIA University : Hyderabad) (2007).
- [40] **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, J. P. Martinez Jimenez, Brahimi A., H. Khouni, and T. Arab, "Dielectric Characterization and Modeling of Composite Materials Based on Epoxy Resin/Black Iron Oxide/Titanates in Several Frequency Ranges." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11**, 073006 (2022). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac7f55>
- [41] **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, A. Brahimi, J. P. Martinez Jimenez, "Dielectric Behavior Investigation of Composite Materials Based on Epoxy Resin / Fe₃O₄ / CaTiO₃, SrTiO₃ Using Mixture Laws." *ECS J. Solid. State. Sci. Technol.* **11**, 093003 (2022). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac8ed1>
- [42] N. Bourouba, K. Lalla, J.P. Martinez Jimenez and N. Bouzit, "Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates (MgTiO₃, CaTiO₃ or BaTiO₃) associated to oxides (CaO, MnO₂ or ZnO)." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **65**, 10202 (2014). <https://doi.org/10.1051/epjap/2013130364>
- [43] H. Khouni and N. Bouzit, "Study of the relaxation and resonance behaviors of ternary composites: Epoxy–strontium titanate–carbon black." *Poly. And. Poly. Comp.* **28**, 451 (2019). <https://doi.org/10.1177/0967391119887573>
- [44] A. Brahimi, N. Bourouba, J.P. Martinez Jimenez and N. Bouzit, "A high frequency dielectric behavior modeling of a ReXTMnO₂ ternary composite as an equivalent binary mixture." *J. Comp. and. Adv. Mat.* **31**, 181 (2021). <https://doi.org/10.18280/rcma.310401>

CHAPITRE IV

RÉSULTATS DE CARACTÉRISATION ET DE MODÉLISATION

4.1	Introduction.....	94
4.2	Méthodologie expérimentale.....	95
4.3	Résultats bruts obtenus par RDT.....	97
4.4	Comportement diélectrique dans la gamme de fréquences [DC - 30 GHz].....	99
4.5	Comportement diélectrique dans la gamme de fréquences [DC - 5 GHz].....	109
4.6	Comportement diélectrique des différents composites ternaires en basses fréquences [200 MHz].....	114
4.7	Comportement magnétique des deux composites (RE-BT-FE et RE-BT-FR).....	126
4.8	Conclusion.....	131

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude et la modélisation de la dispersion diélectrique des matériaux composites à base de (polymère-titanate-oxyde) sur plusieurs gammes de fréquences qui peuvent encore augmenter l'amélioration des propriétés diélectriques pour répondre aux exigences de performance dans les applications microélectroniques.

Dans la même matrice de résine époxy (RE), la poudre d'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) a été mélangée uniformément avec l'une des deux poudres de titanate, calcium (CaTiO_3) ou strontium (SrTiO_3). Nous discuterons les résultats de notre contribution [1,2] concernant le comportement diélectrique des composites ternaires RE-CT/ST- Fe_3O_4 aux hautes et basses fréquences.

Cette étude est en fait divisée en trois parties distinctes, la première couvre une gamme de fréquences allant de DC jusqu'à 30 GHz, où un nouveau modèle de dispersion, basé sur le modèle de résonance de Lorentzian, a été proposé pour décrire le comportement fréquentiel de la permittivité dans le plan complexe. La seconde partie couvre la gamme de fréquences allant de DC jusqu'à 5 GHz, tandis que la troisième est celle des basses fréquences de 200 MHz.

Parallèlement à cela, nous étudions l'impact de l'inclusion du (Fe_3O_4) sur le comportement diélectrique de nos composites ternaires. Ensuite, nous présentons l'effet de la concentration des inclusions sur le comportement de la permittivité diélectrique de nos composites avec une approche de modélisation non linéaire utilisant l'algorithme (Generalized Reduced Gradient (GRG)), en introduisant le facteur de forme polynomial du second ordre, pour mieux adapter la loi de Lichtenecker modifiée (MLL) aux données expérimentales. De plus, les résultats expérimentaux de l'approche de spectroscopie dans le domaine temporel (SDT) sont utilisés pour valider les modèles théoriques basés sur les lois de mélange. Pour valoriser au mieux ces résultats, une étude comparative dans toutes les parties de notre recherche sera menée entre ceux obtenus par ce travail et ceux issus des travaux précédents du laboratoire (LIS).

Une modélisation de la perméabilité magnétique est réalisée à la fin de ce chapitre pour les composites [(RE-BT-FE) et (RE-BT-FR)] du Réf. [3]. Ceci est réalisé en appliquant la loi de Lichtenecker originale et modifiée sur ses composites ternaires.

4.2 Méthodologie expérimentale

Dans ce travail, nous décrivons la partie expérimentale tout en commençant par le processus de composition des échantillons, en passant par la méthode de caractérisation à l'aide du banc de spectroscopie dans le domaine temporel (SDT), et enfin en arrivant à l'interprétation et discussion des résultats expérimentaux obtenus.

4.2.1 Composition des échantillons

L'un des deux titanates, le titanate de calcium (CaTiO_3 ou CT) ou le titanate de strontium (SrTiO_3 ou ST) est combiné avec l'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) dans la fabrication du composite ternaire, et la résine époxy (RE) est utilisée comme matrice pour recouvrir et lier les grains des charges. Étant donné que la résine époxy représente 70 % de chaque échantillon de mélange, les titanates et la magnétite sont de volume variable avec un volume d'étape de 2,5 % et se complètent pour constituer les 30 % restants du mélange. [3]

Dans ce cadre, plusieurs séries d'échantillons de compositions et concentrations diverses ont été préparées. Le Tableau 4.1 répertorie la désignation et la composition des échantillons utilisés dans les expériences.

Tableau 4.1. Désignation et composition des échantillons.

Désignation du composite	Résine epoxy (RE) (%)	Titanate (CT or ST) (%)	Oxyde de fer noir (Fe_3O_4) (%)
70RE_0T_30F	70	0	30
70RE_2,5T_27,5F		2,5	27,5
70RE_5T_25F		5	25
70RE_7,5T_22,5F		7,5	22,5
70RE_10T_20F		10	20
70RE_12,5T_17,5F		12,5	17,5
70RE_15T_15F		15	15
70RE_17,5T_12,5F		17,5	12,5
70RE_20T_10F		20	10
70RE_22,5T_7,5F		22,5	7,5
70RE_25T_5F		25	5
70RE_27,5T_2,5F		27,5	2,5
70RE_30T_0F		30	0
T: (CT or ST), F: (Fe_3O_4)			

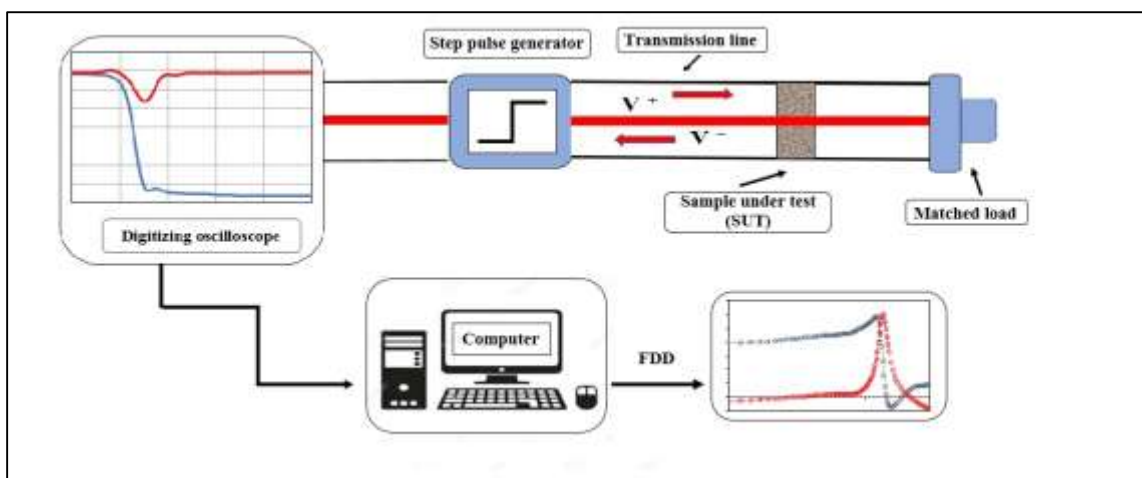
4.2.2 Banc de mesure expérimentale

La méthode de mesure expérimentale utilisée dans notre étude, connue sous le nom de spectroscopie dans le domaine temporel (SDT), peut être réalisée en deux étapes : dans la première phase, les données temporelles sont mesurées avec un banc de réflectométrie dans le domaine temporel (RDT), et dans la deuxième étape, la fréquence est analysée des données de domaine temporel collectées dans la première étape. Ces données sont traitées à l'aide de méthodes mathématiques appropriées pour les convertir dans le domaine fréquentiel, à partir duquel les paramètres pertinents peuvent ensuite être dérivés [4].

Figure. 4.1 illustre les différents composants de l'instrumentation du SDT.



(a)



(b)

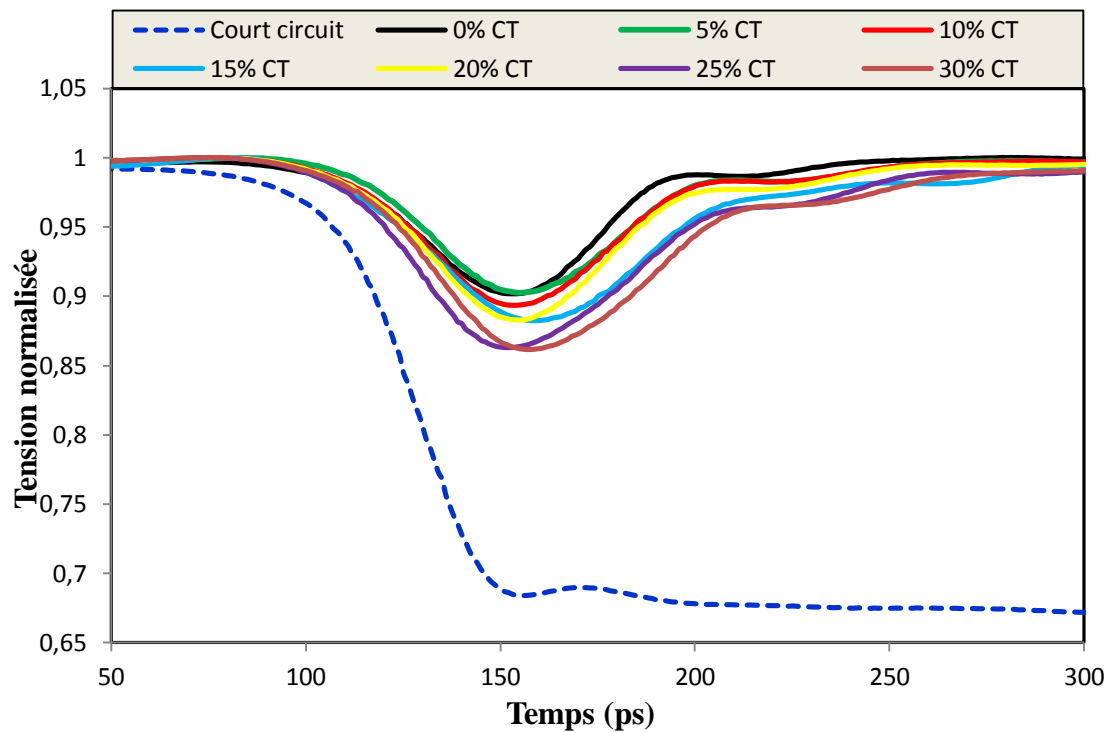
Figure 4.1. (a) Le banc de caractérisation expérimentale SDT. (b) Schéma du circuit SDT. [2]

Un système RDT a été utilisé pour la détermination expérimentale de la permittivité diélectrique complexe constitué d'un générateur d'impulsion de tension d'une amplitude de 200 mV et un temps de montée de 28 ps, et d'un oscilloscope à échantillonnage. Ce signal de tension de pas est transporté dans une ligne coaxiale APC-7 avec une impédance caractéristique de 50 Ω . Cet oscilloscope est relié à un PC via une interface RS 232, qui se charge du traitement informatique final de ces signaux [5]. Un changement d'impédance dans le milieu de propagation provoquera toute réflexion dans la ligne [6]. L'analyse du coefficient de réflexion permet alors de déterminer les paramètres électromagnétiques souhaités, en fonction de la nature du matériau à caractériser [7]. Les variations de la permittivité complexe en fonction de la fréquence sont obtenues après application de la transformée de Fourier discrète (TFD) sur des signaux incidents et réfléchis de l'échantillon de ce matériau [8]. Ensuite, on procède au traitement harmonique du coefficient de réflexion et résolution des équations transcendantes par une utilisation de programme de calcul implémenté dans le logiciel PCM-TDR (ce logiciel effectue la TFD des signaux) qui permet d'obtenir la permittivité complexe.

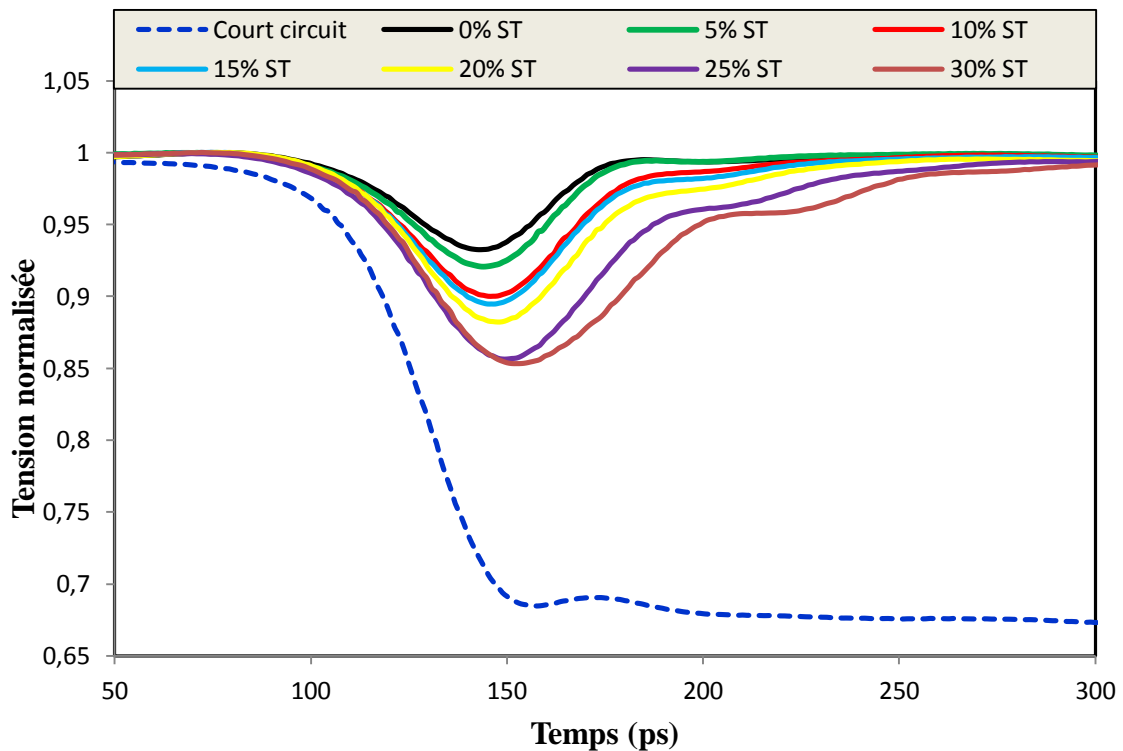
4.3 Résultats bruts obtenus par RDT

L'un des avantages de la spectroscopie dans le domaine temporel est la détection de la nature de l'élément testé comme le montre la Figure 3.7, que nous exploitons dans cette étude. La caractérisation par réflectométrie dans le domaine temporel (RDT) permet de visualiser les signaux en temps réel sur l'oscilloscope à échantillonnage et de voir la nature du composite. Nous allons passer en revue les différentes données de la mesure par RDT brutes dans ce paragraphe. Il faut noter que chacune des figures suivantes contient deux courbes : la première (en ligne discontinue) représente le signal du court-circuit placé à l'extrémité de la cellule de mesure, et la seconde (en ligne continue) représente le signal d'échantillon mesuré.

Nous pouvons clairement observer à partir de la Figure 4.2 que la réponse RDT de tous les échantillons composites est celle des composites de nature diélectrique [9–12]. L'effet magnétique de l'oxyde de fer noir (magnétique) n'apparaît pas dans les réponses des échantillons ($\mu \approx 1$) mais il est plutôt dominé par l'effet diélectrique et c'est ce que Arab et al [3]. Les résultats trouvés ici dans la recherche du comportement magnétique d'un composite à base d'oxyde de fer noir et de titanate de baryum utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), ont montré des valeurs de perméabilité magnétique comprise entre 1 et 1,42. Ce que nous expliquerons dans la dernière partie de ce chapitre.



(a)



(b)

Figure 4.2. Réponses RDT du composite en fonction de la concentration du titanate pour : (a) le composite (RE-CT-Fe₃O₄) et (b) le composite (RE-CT-Fe₃O₄).

Ces courbes RDT comportent également des minimas, dont les valeurs changent en fonction des concentrations des différents composants. En ce qui concerne les réponses RDT du court-circuit, il convient de noter que les ondulations qui ont distordu les courbes en ligne continue sont principalement causées soit par l'accumulation de charges statiques sur ledit court-circuit (provenant du) situé à l'extrémité de la cellule de mesure, soit par mauvais contacts des différentes connexions présentes le long de la ligne de mesure.

4.4 Comportement diélectrique dans la gamme de fréquences [DC - 30 GHz]

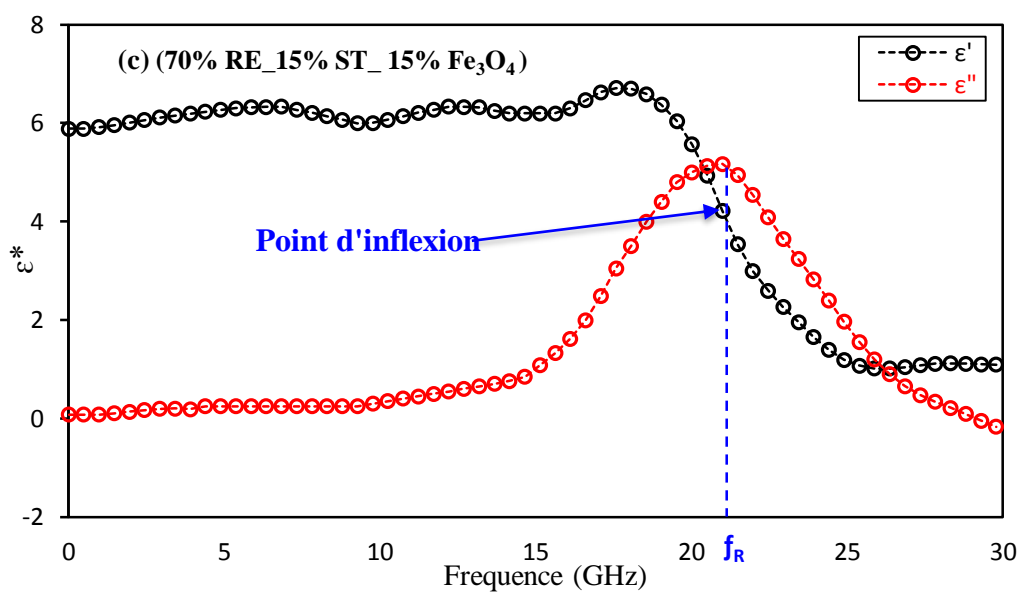
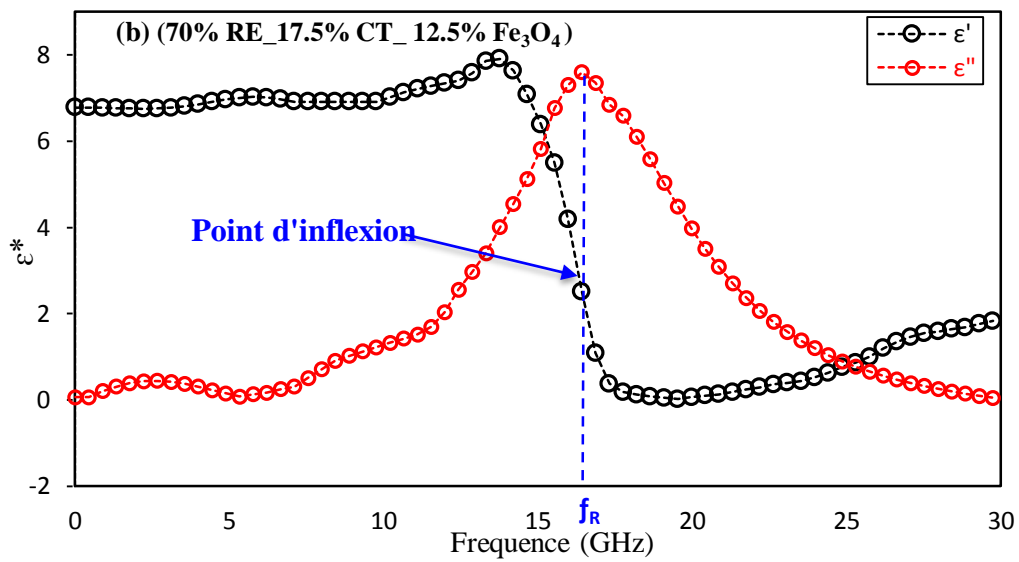
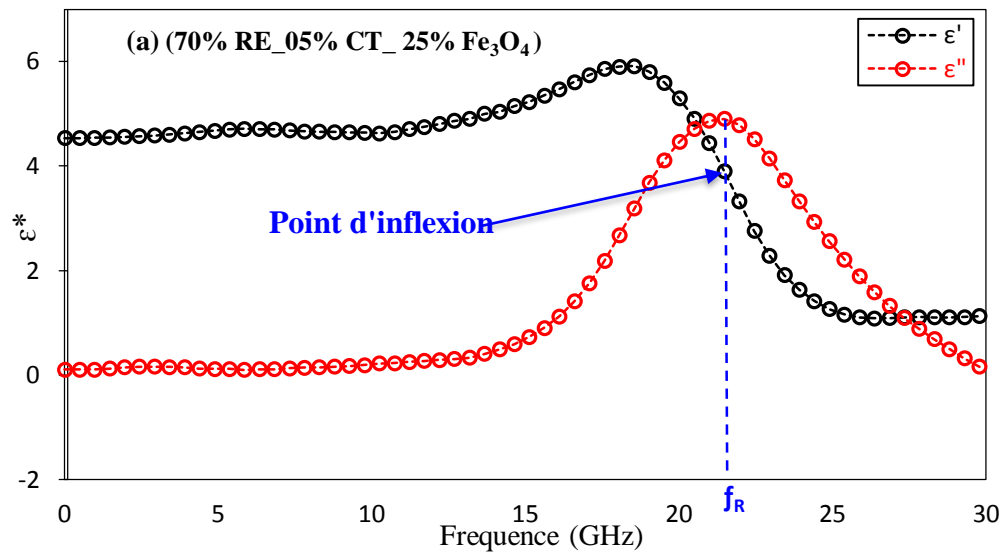
Dans cette section, nous présentons les résultats bruts (non édités) du spectre brut de la permittivité des différentes séries d'échantillons que nous avons réalisés pour les deux types de composites. Ces résultats ont été acquis directement à partir de l'instrument expérimental, et donc ils n'étaient pas à l'abri des erreurs de manipulation et autres défauts influençant la mesure. À titre d'exemple, on peut citer les effets de l'assemblage et de serrage du connecteur, la troncature du signal d'acquisition, l'ajustement des faces de l'échantillon par rapport à la terminaison de la cellule de mesure et l'effet des modes de propagation dans les guides d'ondes. [13]

Dans la région du spectre de dispersion haute fréquence (du continu jusqu'à 30 GHz), il est possible d'observer le phénomène de résonance. Par conséquent, nous allons modéliser ce comportement à travers un nouveau modèle de résonance proposé pour essayer de prédire le comportement de la permittivité complexe de nos différents échantillons.

4.4.1 Détermination de la permittivité complexe des différents composites

La Figure 4.3 montre le comportement de dispersion de fréquence de permittivité complexe ϵ^* en fonction de la concentration de titanates (CaTiO_3 / SrTiO_3) dans la bande [DC- 30 GHz] pour différents composites.

Les courbes (en rouge) représentent la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (ϵ'') illustrent un phénomène de résonance qui se caractérise par un pic étroit de dont le maximum correspond à la fréquence de résonance (f_R). Quant à la variation de la partie réelle de cette permittivité (ϵ') avec la fréquence, la courbe croît de façon hyperbolique jusqu'à un maximum, puis décroît brusquement, atteignant un minimum puis croît de nouveau asymptotiquement.



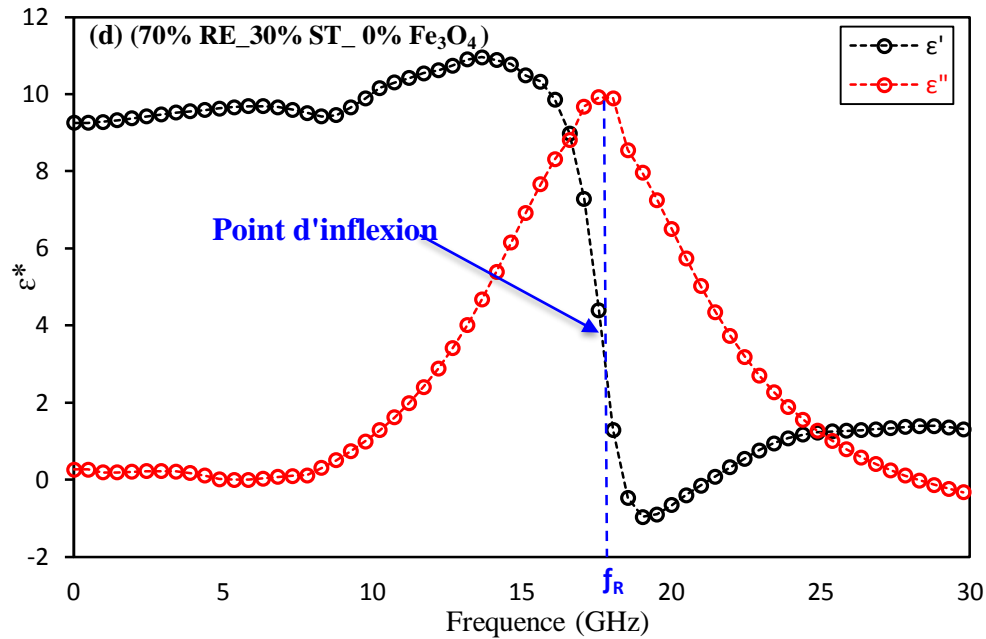


Figure 4.3. La variation de la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la fréquence dans la bande [DC-30GHz] pour divers composites.

On peut déduire de ces figures que le point d'inflexion de (ϵ') correspond au (f_R), ce comportement pourrait être lié au changement de la structure cristallographique des phases constitutives. D'après les courbes de permittivité imaginaires, les pics maximaux présentent des spectres de résonance se déplaçant légèrement vers la gamme des basses fréquences tandis que la concentration de titanates (CaTiO_3 ou SrTiO_3) augmente. Cette tendance à l'effet de résonance est considérée comme étant à l'opposé de celle trouvée dans d'autres travaux de recherche, [14-18] et cela pourrait être dû à l'effet de l'ajout de Fe_3O_4 . On constate que les fréquences de résonance enregistrées pour le composite avec des fractions volumiques de CaTiO_3 de 5% et 17,5% sont respectivement de 21,25 GHz et 16,2 GHz, et que celles du composite avec des volumes de fraction 15% et 30% de SrTiO_3 sont de 21,12 GHz et 17,57 GHz respectivement.

4.4.2 Modélisation fréquentielle de la permittivité complexe des différents composites

Après avoir terminé la phase de caractérisation, nous passons maintenant à l'évaluation du processus de modélisation. Dans la région du spectre de dispersion aux hautes fréquences, il est possible d'observer le phénomène de résonance dû à la longueur d'effet de l'échantillon ou dû à l'effet de résonance propre du diélectrique. Les phénomènes de relaxation et de résonance diélectriques caractérisent un diélectrique lorsqu'il est soumis à un champ

électrique et sont générés par différents mécanismes de polarisation (polarisation électronique, polarisation dipolaire, polarisation ionique, polarisation interfaciale) [19].

Le phénomène de résonance est dû aux vibrations des électrons, des atomes ou des ions dans le réseau cristallin. Un tel phénomène est également appelé dispersion anormale de la permittivité diélectrique [20]. Une courbe de résonance est caractérisée par un pic étroit de la permittivité imaginaire dont le maximum correspond à la fréquence de résonance (f_R). Quant à la variation de la permittivité réelle avec la fréquence, la courbe croît hyperboliquement en passant par un maximum, puis décroît brusquement, atteint un minimum avec une valeur négative puis croît à nouveau asymptotiquement.

Miles, Wertphal et Hippel [21] ont proposé le modèle pour représenter les spectres de résonance de susceptibilité magnétique, tandis que Born et Wolf [22] leur modèle proposé concerne les spectres de résonance de permittivité complexe. L'équation du spectre de résonance de la constante diélectrique complexe des composites époxy [23,24] pourrait être reformulée en modifiant les deux modèles précédents comme suit :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon \cdot f_R^2}{(f_R^2 - f^2 + j\gamma f)} \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (4.1)$$

Les composantes de la permittivité complexe ε' et ε'' sont exprimées comme telles :

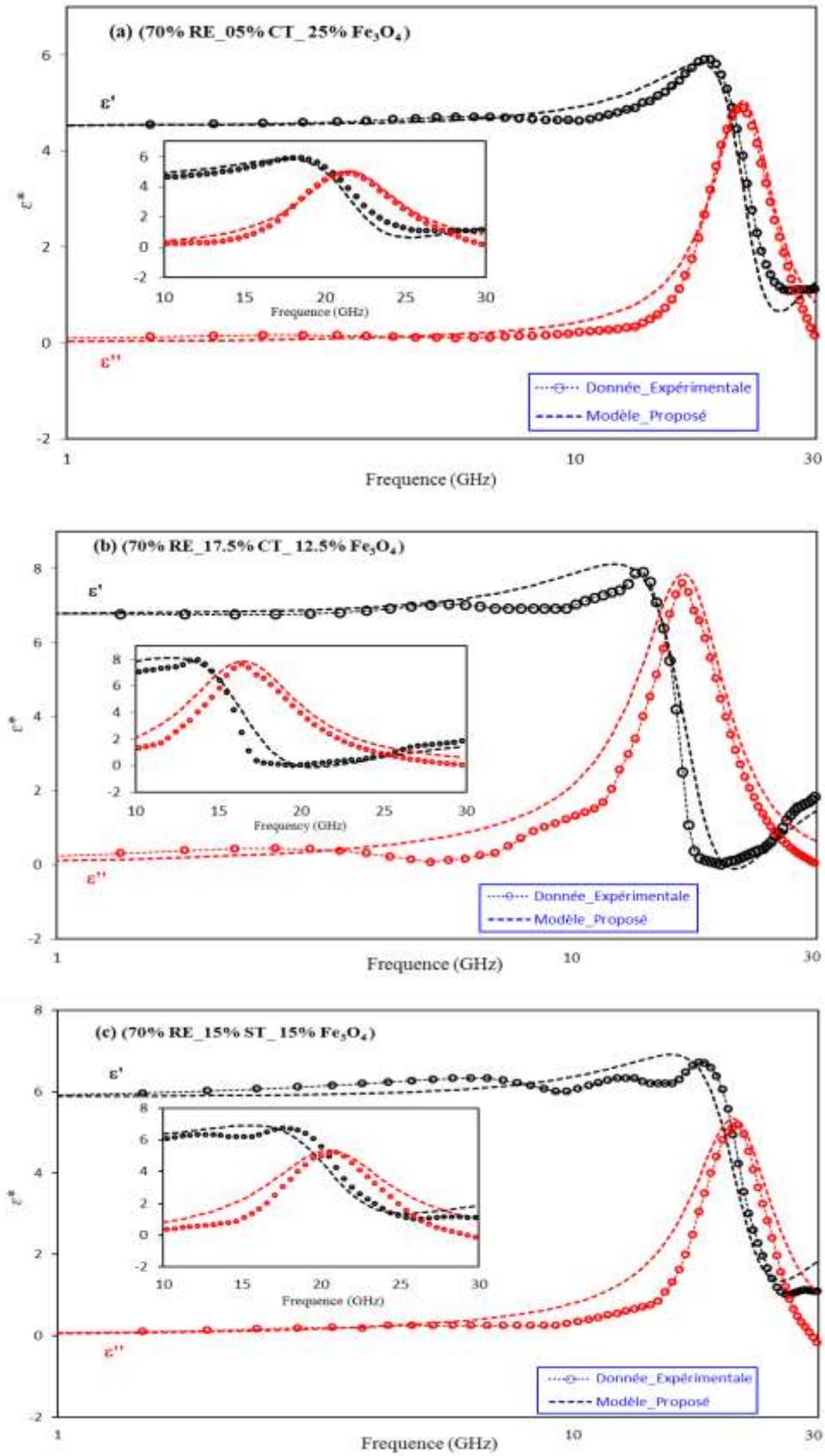
$$\varepsilon'(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon \cdot f_R^2 \cdot f_M}{f_M^2 + \gamma^2 \cdot f^2} \quad \text{avec} \quad f_M = f_R^2 - f^2 \quad (4.2)$$

Et

$$\varepsilon''(f) = \frac{\Delta\varepsilon \cdot f_R^2 \cdot \gamma \cdot f}{f_M^2 + \gamma^2 \cdot f^2} \quad (4.3)$$

Où ε_s et ε_∞ sont les permittivités diélectriques du composite aux basses et hautes fréquences respectivement, f_R est la fréquence de résonance et la constante empirique γ est le facteur d'amortissement relatif à ce type de résonance et représente la pleine largeur à mi-hauteur ou largeur de raie d'un spectre la ligne.

Les résultats de la comparaison entre les données expérimentales de la permittivité complexe (en utilisant l'approche SDT) et celles trouvées en utilisant le modèle proposé sont présentés à la Figure 4.4.



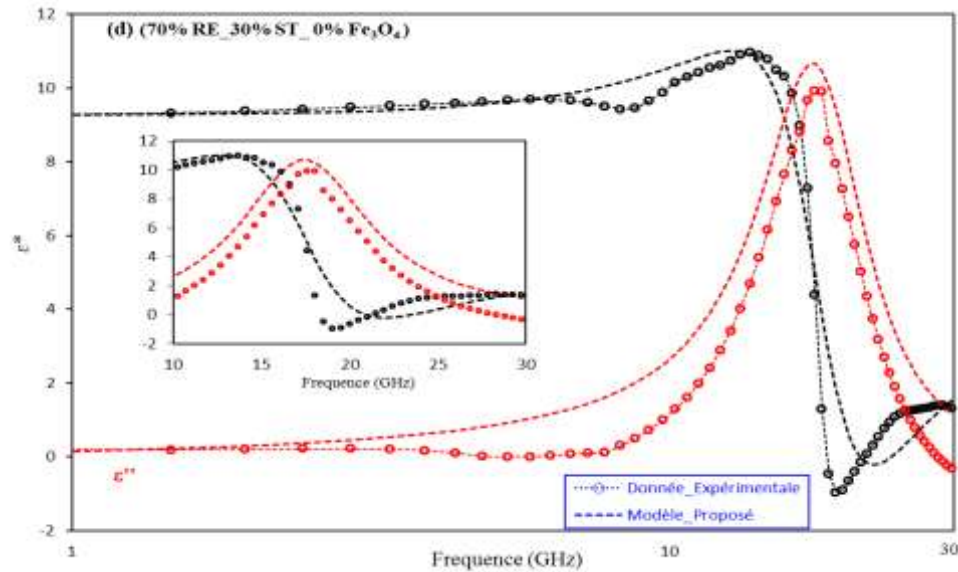


Figure 4.4. Comparaison des données expérimentales de permittivité complexe ε^* avec les valeurs calculées du modèle proposé en fonction de la fréquence jusqu'à 30 GHz pour divers composites.

Le modèle proposé ci-dessus a démontré un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les composites ternaires, et il était possible de rapprocher le modèle théorique des résultats expérimentaux grâce à ces paramètres de distribution du modèle (ε_s , ε_∞ , $\Delta\varepsilon$, γ , f_R). Le Tableau 4.2 liste les réglages suggérés.

Tableau 4.2. Les paramètres du modèle proposé.

Composites	Paramètres du modèle proposé				
	ε_s	ε_∞	$\Delta\varepsilon$	γ	f_R
70% RE_05% CT_ 25% Fe ₃ O ₄	4,53	2,8	1,73	5,8	21,25
70% RE_17.5% CT_ 12.5% Fe ₃ O ₄	6,78	3	3,78	8,3	16,2
70% RE_15% ST_ 15% Fe ₃ O ₄	5,88	3,5	2,38	9,5	21,12
70% RE_30% ST_ 0% Fe ₃ O ₄	9,25	4	5,25	9	17,57

Cette bonne adéquation entre ces résultats théoriques et expérimentaux est justifiée par les courbes de la permittivité complexe théoriques des différents composites illustrées par les

figures ci-dessus. Celle-ci est dû à la constante empirique γ appelée facteur d'amortissement, qui a été incorporée dans cette loi de fréquence pour améliorer sa précision. Cet aspect nous aide à instaurer un meilleur rapprochement entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux.

4.4.3 Étude comparative entre les valeurs expérimentales et celles du modèle proposé

Pour évaluer quantitativement l'erreur relative entre les permittivités diélectriques théorique et expérimentale comme représentées sur le Tableau 4.3, nous la calculons selon l'expression suivante :

$$\Delta\varepsilon = \frac{|\varepsilon_{exp} - \varepsilon_{modèle}|}{\varepsilon_{modèle}} \quad (4.4)$$

Tableau 4.3. Valeurs des erreurs ($\Delta\varepsilon'$ et $\Delta\varepsilon''$) pour divers composites.

Composites	$\Delta\varepsilon'$	$\Delta\varepsilon''$
70% RE_05% CT_ 25% Fe ₃ O ₄	0,0212	0,1474
70% RE_17.5% CT_ 12.5% Fe ₃ O ₄	0,043	0,2458
70% RE_15% ST_ 15% Fe ₃ O ₄	0,0028	0,3023
70% RE_30% ST_ 0% Fe ₃ O ₄	0,00048	0,3232

L'écart quantifié entre les résultats expérimentaux obtenus à partir de TDS et les résultats théoriques provenant du modèle proposé est dû probablement aux erreurs attribuées aux moyens et conditions de préparation d'échantillons et de la mesure. Il est devenu donc primordial de trouver un moyen pour réduire ces imperfections au minimum possible. Dans les prochains travaux, il est envisageable de se servir d'un nouveau moule pour se débarrasser d'erreurs qui se produisaient au niveau de la phase de réalisation des échantillons par l'emploi de moules conventionnels.

Dans cette partie, nous allons tester le modèle proposé pour modéliser le comportement de la permittivité complexe d'un composite ternaire produit dans des travaux antérieurs [25,26], pour voir son efficacité sur divers composites, et généraliser son utilisation.

La Figure 4.5 montre les résultats de la comparaison entre les données expérimentales de la permittivité complexe et celles accomplies à l'aide du modèle proposé (équation 4.1) du composite constitué de la résine époxyde comme milieu matriciel (RE), le titanate de calcium (TC) et le ferrite (FR).

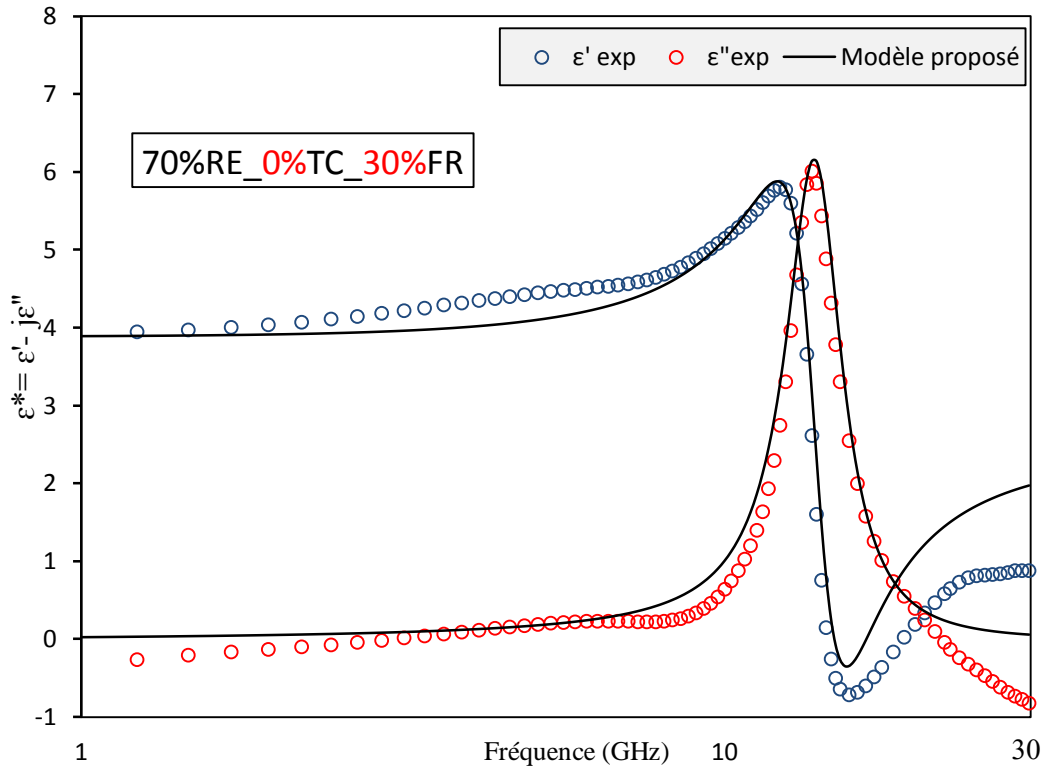


Figure 4.5. Comparaison des données expérimentales de permittivité complexe ϵ^* avec les valeurs calculées du modèle proposé en fonction de la fréquence jusqu'à 30 GHz pour composite du (RE-TC-FR).

Les graphiques de la Figure 4.5 montrent qu'il existe un bon accord entre les courbes expérimentale et théorique de permittivité complexe pour le composite considéré comme binaire (TC est de 0%). Par conséquent, nous pouvons conclure que le modèle proposé est très efficace avec des composites binaires avec un taux d'erreur acceptable entre 6 et 16%.

4.4.4 L'effet des inclusions sur le comportement de la permittivité diélectrique et de la fréquence de résonance des composites

La Figure 4.6 montre la variation de la permittivité statique (ϵ_s) et de la fréquence de résonance (f_R) pour deux composites différents RE-CT- Fe_3O_4 et RE-ST- Fe_3O_4 en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .

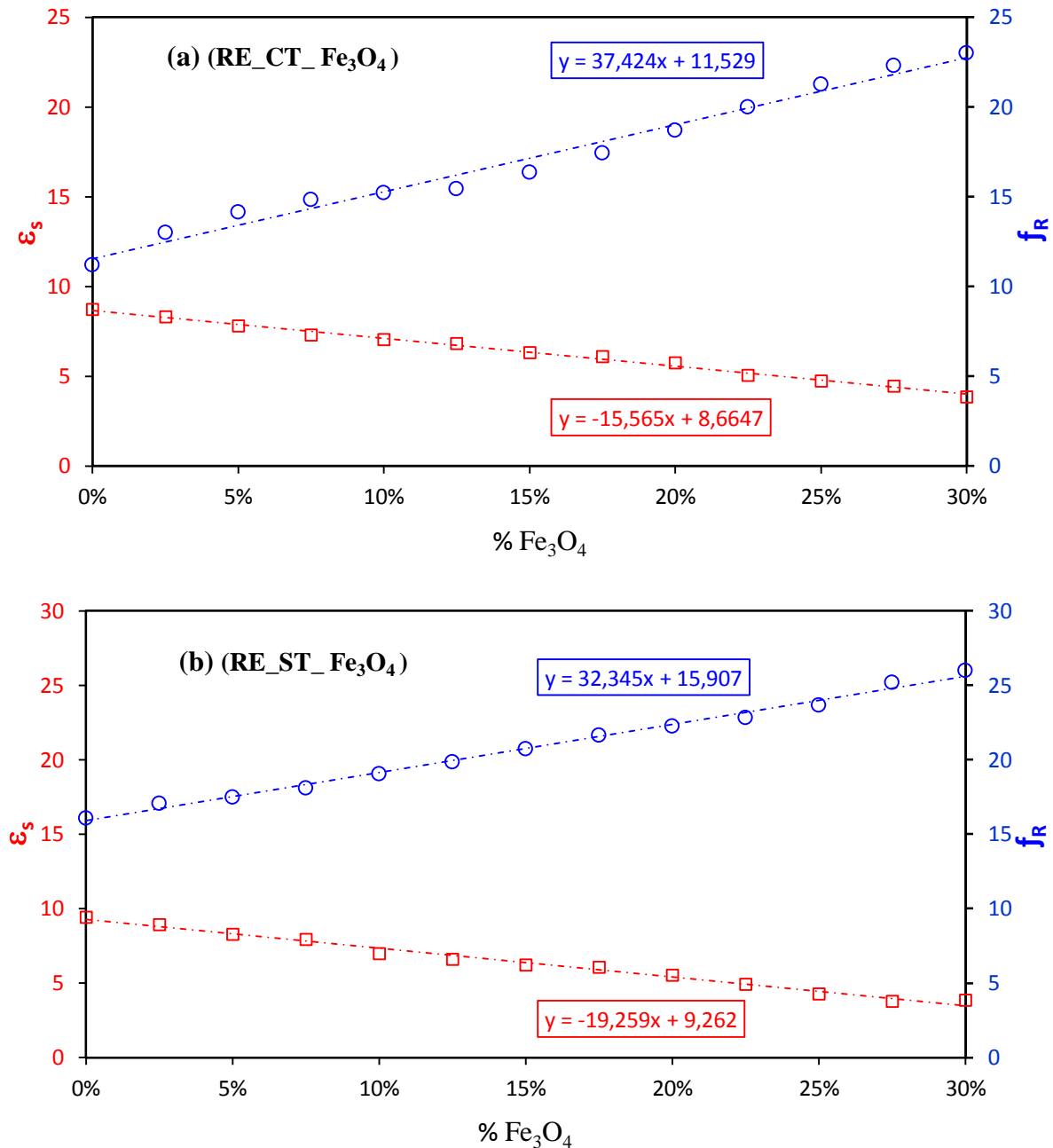


Figure 4.6. Variation de la permittivité statique ϵ_s et de la fréquence de résonance f_R en fonction de la concentration en Fe_3O_4 pour différents composites.

À partir de l'examen des résultats graphiques, on peut observer une fonction quasi-linéaire décroissante de (ϵ_s) pour des fractions volumiques de Fe_3O_4 croissantes. Par contre, en ce qui concerne le (f_R), l'inclusion de Fe_3O_4 a provoqué l'effet inverse. En d'autres termes, l'inclusion par quantité croissante de Fe_3O_4 a conduit à une croissance presque linéaire du (f_R) et atteignant ainsi une valeur maximale pour une concentration de Fe_3O_4 de 30 %.

4.4.5 L'effet des inclusions diélectriques (CT ou ST) sur le comportement des deux composites ternaires

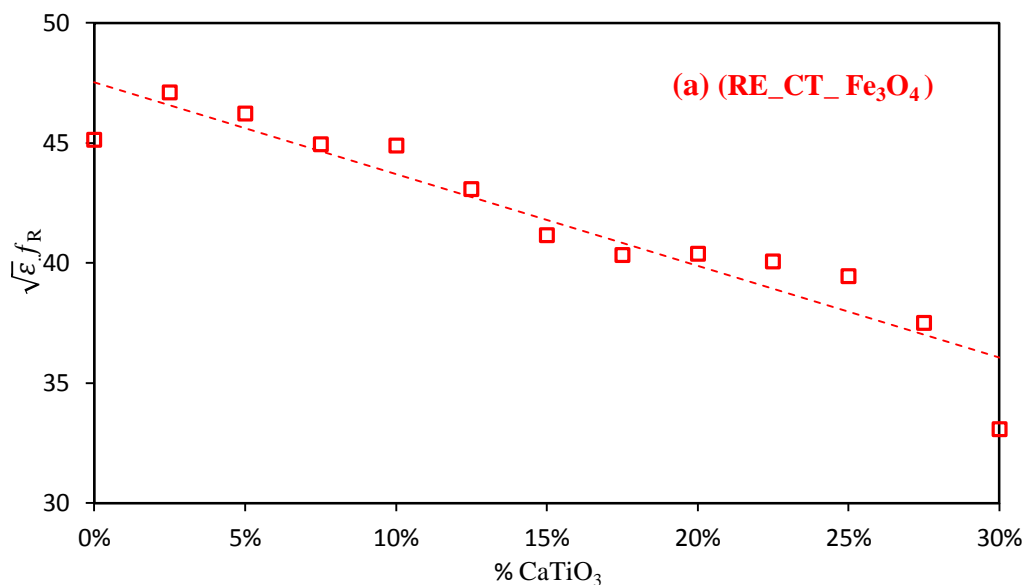
La racine carrée de la permittivité multipliée par la fréquence de résonance varie inversement avec le volume de matériau diélectrique [24]. Lorsque V est le volume de diélectrique (titanates) et que la fréquence de résonance est f_R , elle n'est pas constante à un volume donné de composite, mais elle augmente avec la diminution de la fraction volumique de matériau diélectrique dans le composite. Par conséquent, pour prédire la fréquence de résonance du composite polymère-diélectrique, on commence à tracer la quantité suivante :

$$\sqrt{\varepsilon_{eff}} \cdot f_R \quad (4.5)$$

En fonction de la concentration diélectrique V (du titanate) et on a établi une relation empirique pour prédire (évaluer) la fréquence de résonance du composite.

Dans le cas de nos composites ternaires, nous procédons de la même manière, c'est-à-dire que de tracer la quantité (4.5) en fonction de la concentration du titanate (CT ou ST) pour déterminer la relation entre la fréquence de résonance f_R , la permittivité effective ε_{eff} , et la fraction volumique V du mélange.

Les valeurs expérimentales de la fréquence de résonance multipliées par la racine carrée de la permittivité ε_{eff} obtenues à l'aide de l'équation (4.5) des deux composites sont illustrées à la Figure 4.7.



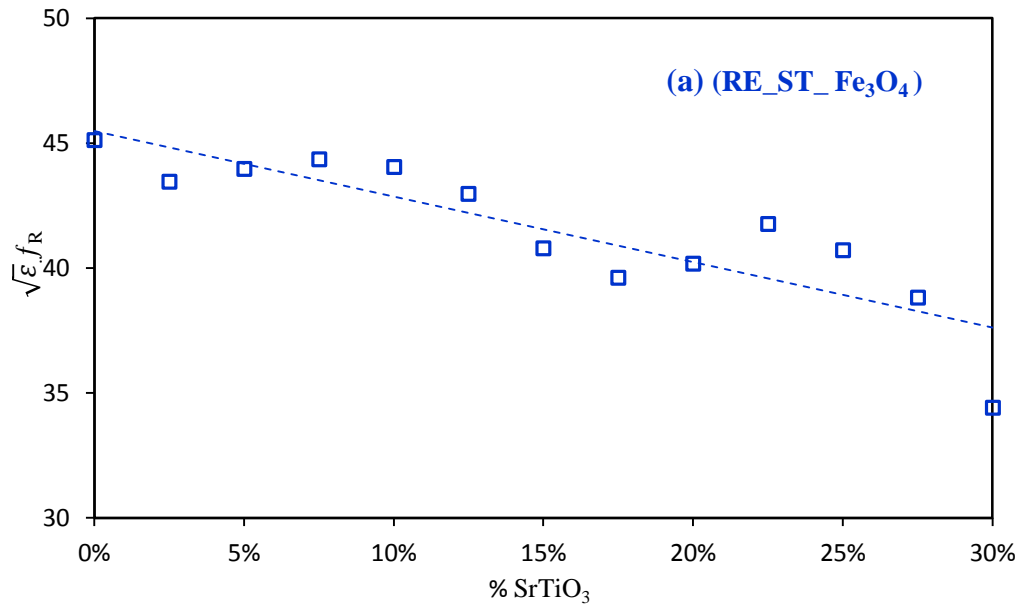


Figure 4.7. Variation de $\sqrt{\epsilon_r} \cdot f_R$ en fonction de la concentration des titanates (CT ou ST) pour différents composites.

On constate que les valeurs expérimentales de la quantité ($\sqrt{\epsilon_r} \cdot f_R$) montrent une tendance linéaire en fonction de la fraction volumique de titanates (CT ou ST). On remarque qu'elles augmentent avec la diminution du volume de la partie en matériau diélectrique (titanates) dans le composite. Cette évolution est similaire au résultat de la fréquence de résonance du composite binaire époxy-titanate de strontium (RE-ST) par [24], et opposé à ceux trouvés dans des travaux de recherches effectués sur un composite ternaire fait d'époxy-titanate de strontium-noir de carbone (RE-ST-CB) [14].

4.5 Comportement diélectrique dans la gamme de fréquences [DC - 5 GHz]

Dans cette partie de notre travail, l'accent est mis sur le comportement fréquentiel des composantes réelles (ϵ') et imaginaires (ϵ'') de la permittivité complexe pour les composites ternaires, dans une large gamme de fréquences allant du DC jusqu'à 5 GHz. Ces deux paramètres diélectriques reliés respectivement au stockage et à la dissipation de l'énergie ont fait l'objet de mesure pour différents échantillons de mélanges ternaires (RE-CT/ST-Fe₃O₄).

4.5.1 Détermination de la permittivité réelle des différents composites

La Figure 4.8 représente la variation de la partie réelle de la permittivité complexe en fonction de la fréquence dans la bande [DC- 5 GHz] pour les composites ternaires cités précédemment. Il est à noter que l'évolution du mélange (ϵ') conduit à une famille de courbes

correspondant à différentes concentrations de charge qui la délimitent entre une concentration de $\text{CaTiO}_3 / (\text{SrTiO}_3)$ fixée à 0% et celle fixée à 30% constituant respectivement les quantités minimale et maximale des inclusions du composite ternaire RE-CT - Fe_3O_4 et (RE - ST - Fe_3O_4). (RE - ST - Fe_3O_4).

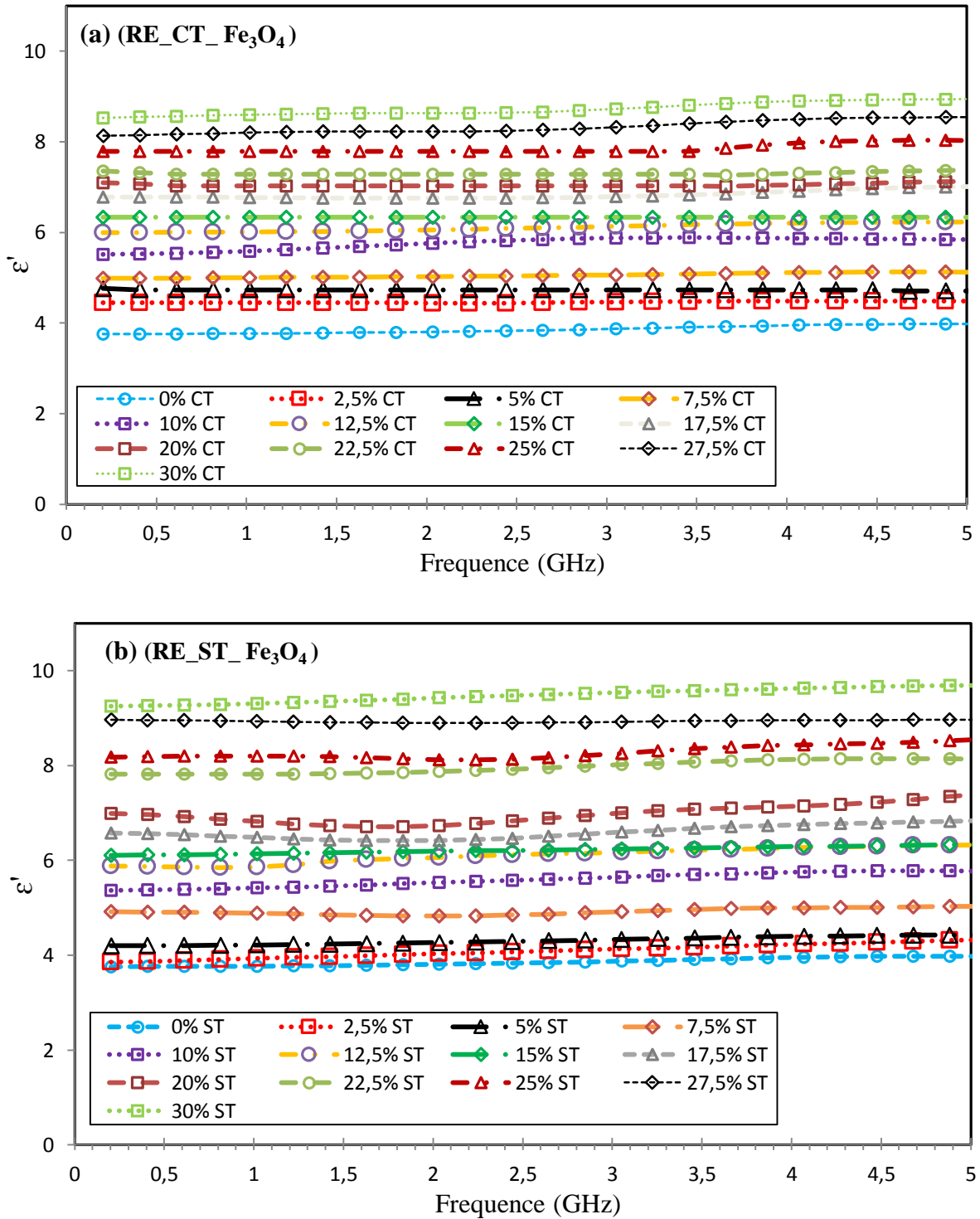
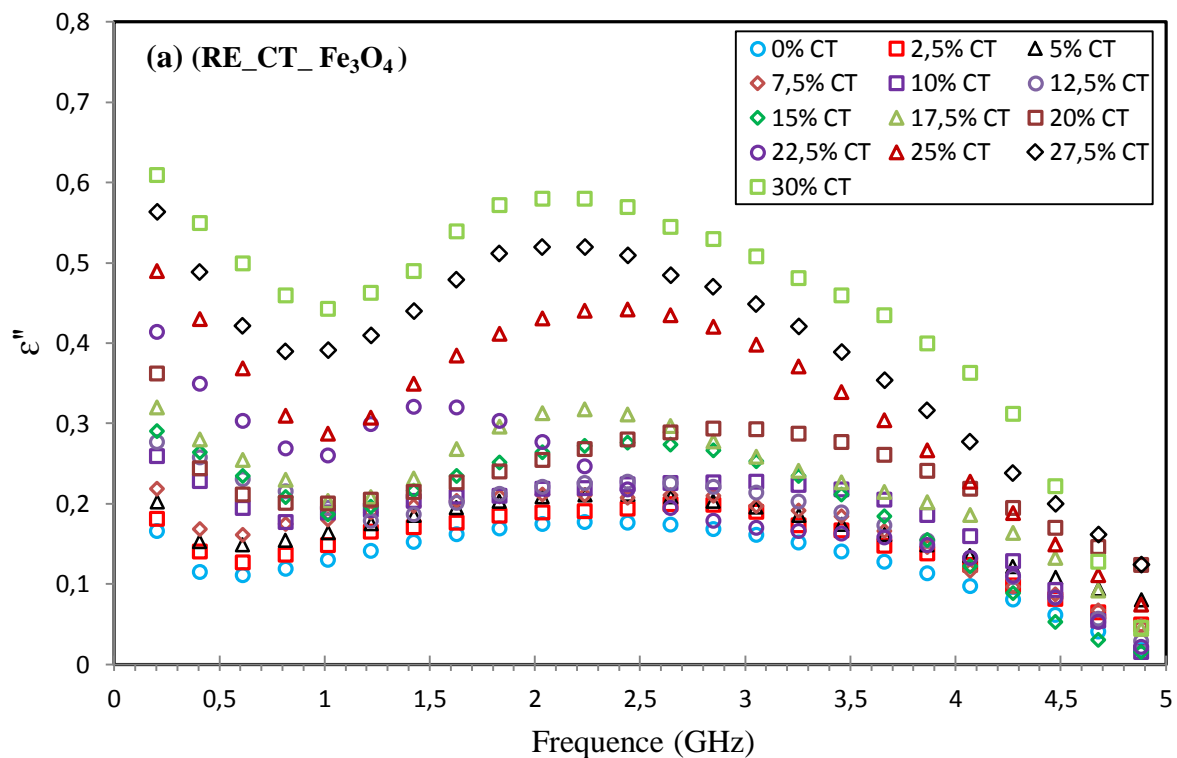


Figure 4.8. La variation de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour divers composites.

De l'examen des résultats graphiques, deux points d'analyse essentielles apparaissent en évidence. Tout d'abord, il est constaté qu'à mesure que la fraction volumique du titanate augmente, il s'en suit augmentation de (ϵ'). Deuxièmement, en fonction de la fréquence, les deux composites ternaires (RE-CT-Fe₃O₄) et (RE-ST-Fe₃O₄) présentent des courbes approximativement plates, exposant un niveau de permittivité réelle quasi constant malgré la présence de fluctuations qui sont généralement causées par des erreurs de mesure aléatoires. Ce même comportement a été observé dans [3,4,27,31] pour des composites ternaires et quaternaires à base de résine époxy et de différents titanates et oxydes et provenant du même banc de mesure.

4.5.2 Détermination de la permittivité imaginaire des différents composites

La Figure 4.9 représente l'évolution de la composante imaginaire de la permittivité pour ces composites ternaires en fonction de la variation de fréquence dans la gamme du continu à 5 GHz. De l'analyse des résultats graphiques, on peut noter que cette permittivité (ϵ'') est proche de zéro sur toute cette gamme de fréquences signifiant ainsi la très faible conductivité que caractérise l'inclusion des deux constituants, à savoir les titanates et l'oxyde de fer noir.



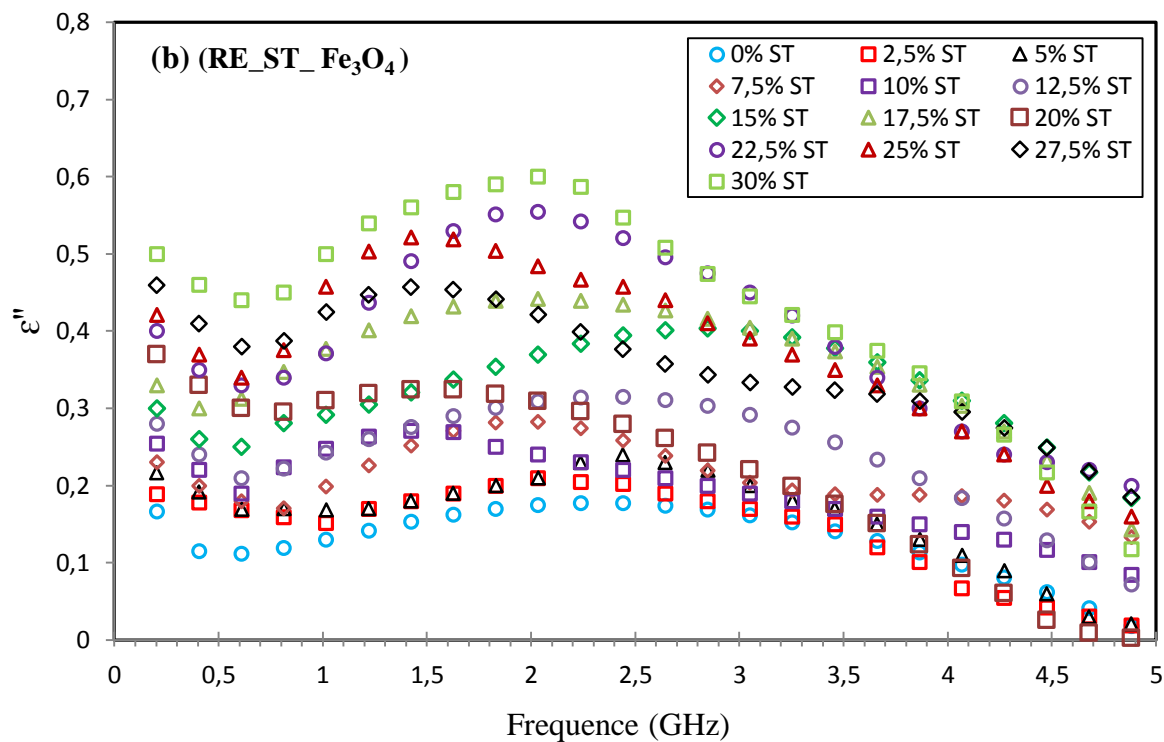


Figure 4.9. La variation de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour divers composites.

Il est à signaler que ce même comportement a été observé dans d'autres travaux de recherche [27,3], sur des composites ternaires à base de résine époxy et avec différents titanates et oxydes sur des bandes de fréquences (DC– 10 GHz) et (DC– 12,5 GHz) respectivement.

4.5.3 Détermination de la conductivité des différents composites

Nous dérivons la conductivité du composite ternaire, dont les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous, à partir de l'équation (1.20) établie au chapitre I, dont les résultats sont présentés sur la Figure 4.10. Cette figure montre l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence de DC à 5 GHz pour ces composites soumis à l'étude.

Les courbes résultantes montrent une augmentation de la conductivité au fur et à mesure que la fréquence croît atteignant de valeurs supérieures à 3 GHz. Elles indiquent un changement de courbure et présentent des points d'inflexion auxquels la conductivité commence à diminuer et atteint des niveaux de valeur très proches de zéro au voisinage des valeurs de haute fréquence.

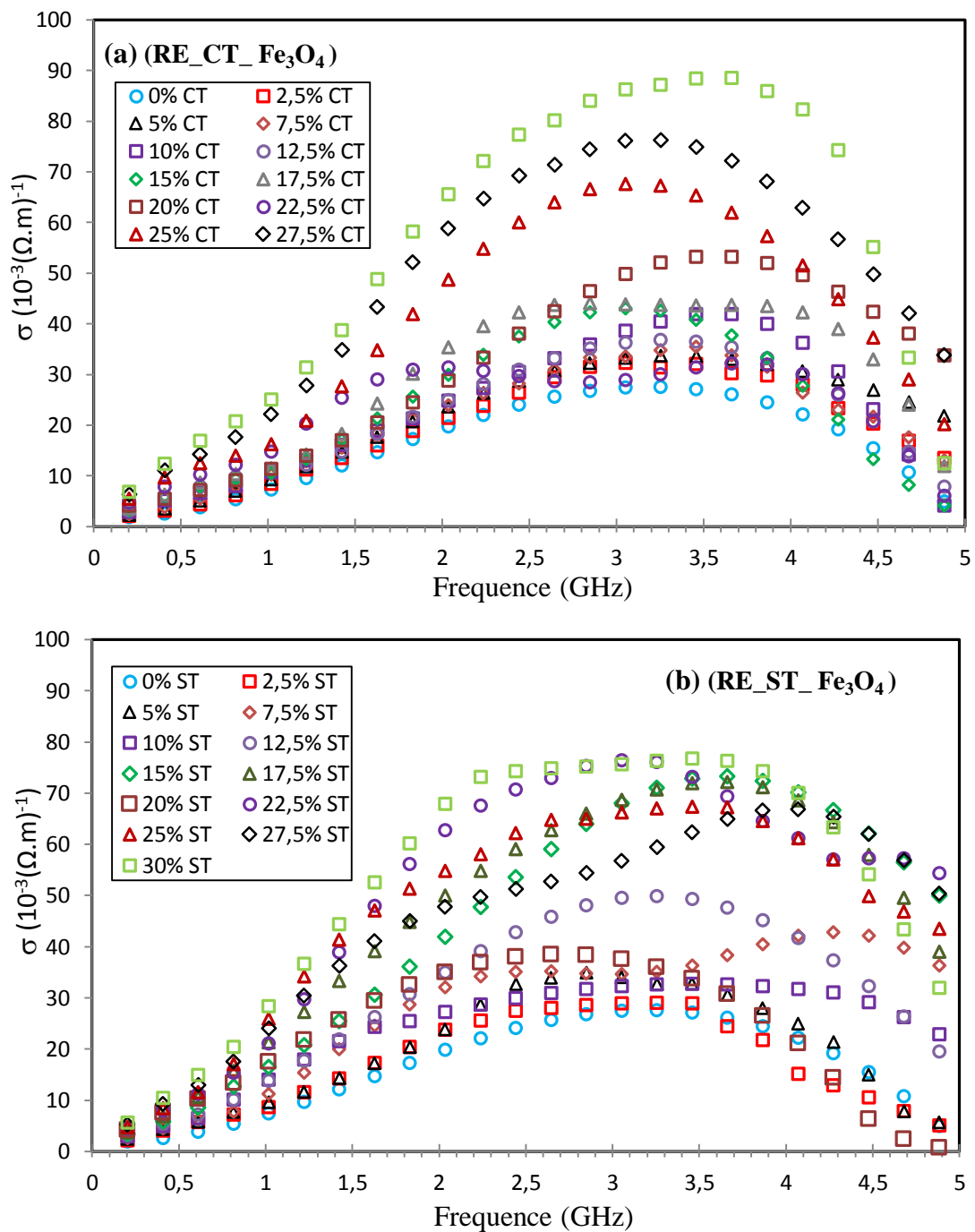


Figure 4.10. L'évolution de la conductivité σ en fonction de la fréquence pour différents composites.

Cette même évolution de conductivité a été observé dans [4,28] pour autre composites ternaires et quaternaires à base de résine époxy et de différents titanates et oxydes dans la bande (DC– 2 GHz).

4.6 Comportement diélectrique des différents composites ternaires en basses fréquences [200 MHz]

Nous avons réalisé notre caractérisation en fonction de la fraction volumique des inclusions (CT, ST et Fe_3O_4). Pour cela cette partie du chapitre est constituée de trois sections:

- Dans la première section, on présente une étude en basse fréquence (200 MHz) sur les résultats expérimentaux obtenus par la SDT de la permittivité statique, conductivité statique, la tangente de perte et le facteur de qualité des deux composites ternaires [(RE-CT- Fe_3O_4) et (RE-ST- Fe_3O_4)] en fonction de la concentration du Fe_3O_4 . Cela permettra de mettre en exergue l'influence de l'ajout d'oxyde de fer noir sur le comportement diélectrique des deux composites.
- En deuxième section, nous relatons une étude théorique du comportement diélectrique des deux composites ternaires [(RE-CT- Fe_3O_4) et (RE-ST- Fe_3O_4)] utilisant les lois de mélange à savoir celles de Looyenga, Birchak, Lichtenecker, Lichtenecker modifiée, et les lois de Wiener inférieure et supérieure. Celle-ci permettra de valider les résultats expérimentaux obtenus par la SDT avec les modèles théoriques.
- Tandis que, la troisième section concernera la présentation de l'étude théorique du comportement magnétique des deux composites ternaires [(RE-BT- Fe_3O_4) et (RE-BT-FR)] de travail du Mr. ARAB [3] utilisant la loi de mélange de Lichtenecker originale et modifiée.

4.6.1 Analyse basse fréquence

Dans cette partie expérimentale du travail, l'importance est portée sur l'investigation de l'effet de l'ajout du Fe_3O_4 sur le comportement des deux composites ternaires en basse fréquence (200 MHz).

4.6.1.1 L'effet de Fe_3O_4 sur le comportement de la permittivité statique des différents composites

Le graphe de la Figure 4.11 montre la variation de la permittivité statique (ϵ_s) de deux composites (RE – CT/ST – Fe_3O_4) à une valeur de fréquence fixe (200 MHz) et en fonction de la fraction volumique du Fe_3O_4 .

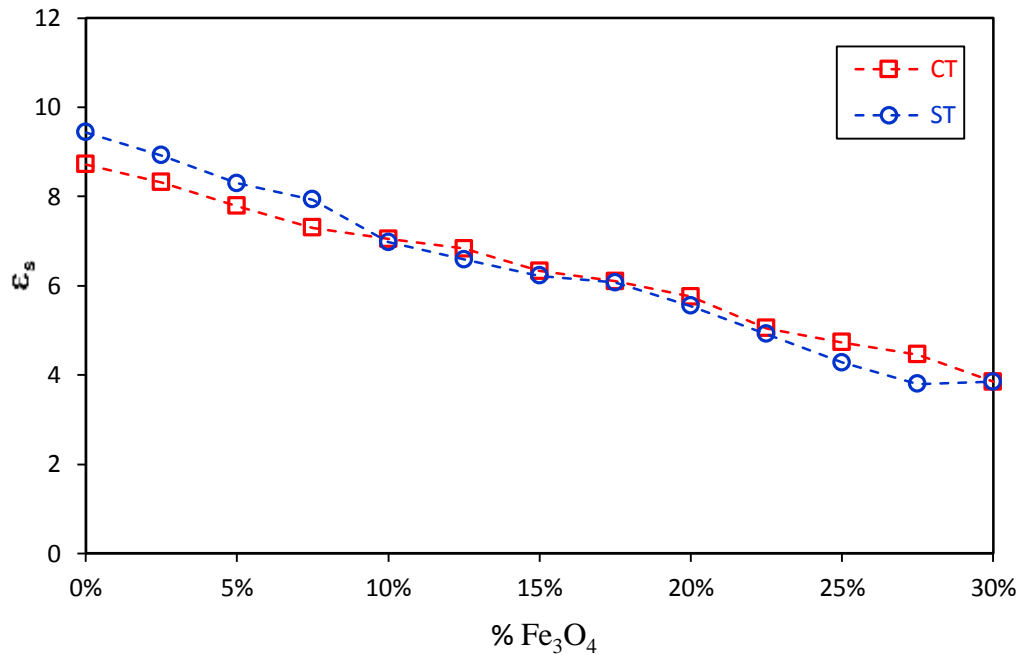


Figure 4.11. La variation de permittivité statique ϵ_s pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .

L'examen des résultats graphiques, dans le cas du composite (RE-CT- Fe_3O_4), met en évidence une diminution visible de la permittivité réelle du composite pour des fractions volumiques de Fe_3O_4 croissantes. La valeur la plus élevée atteinte de ce paramètre diélectrique est d'environ 8,72 pour une concentration de Fe_3O_4 à 0% qui correspond au composite plutôt binaire que ternaire. Pour l'autre composite (RE-ST- Fe_3O_4), on note que le Fe_3O_4 , pris comme 3^{ème} élément de ce composite, tout comme le premier composite, il a conduit à un effet sur le (ϵ_s) du mélange exprimé d'une valeur de permittivité la plus élevée de 9,44, obtenue pour une concentration de Fe_3O_4 de 0%. Par contre, une diminution de ce paramètre est à noter lors d'augmentation des concentrations de Fe_3O_4 , ceci est probablement dû au permittivité du Fe_3O_4 qui est plus faible que celui des titanates.

De plus, deux autres points informatifs sur le comportement de ces composites sont à retenir de ces graphiques et sur lesquelles il convient de mettre l'accent sont :

- Les deux courbes se rejoignent au même point, indiquant un composite sans titanates (RE- Fe_3O_4), car les deux matériaux ont la même concentration à ce point.
- Pour les concentrations de Fe_3O_4 qui s'étalent entre 10% et 20%, on peut noter que les deux courbes sont très proches l'une de l'autre. Ceci est probablement dû à des concentrations proches pour les deux phases constitutives.

Un comportement identique à celui-ci a été observé dans des travaux antérieurs où les composites à base de résine époxy et de titanate sont associés aux oxydes de Zinc et de calcium (ZnO et CaO). Cependant, le phénomène inverse est observé pour ces composites mais associés au dioxyde de manganèse (MnO_2), où la permittivité fut plutôt augmentée [32]. Ce contraste de comportement produit par les différentes influences des oxydes pourrait être expliqué par la nature diélectrique différente de ces inclusions oxydantes.

4.6.1.2 L'effet de Fe_3O_4 sur le comportement de la conductivité statique des différents composites

Dans cette section, on reporte l'effet que produit l'addition d'oxyde de fer noir sur la conductivité statique des deux composites ternaires.

La Figure 4.12 montre le profil de conductivité statique (σ_s) en fonction de la fraction volumique de (Fe_3O_4) pour une valeur de fréquence fixée à 200 MHz pour les deux composites préparés (RE – CT/ST– Fe_3O_4) sur la base des proportions variant au pas de 2,5% de ces constituants.

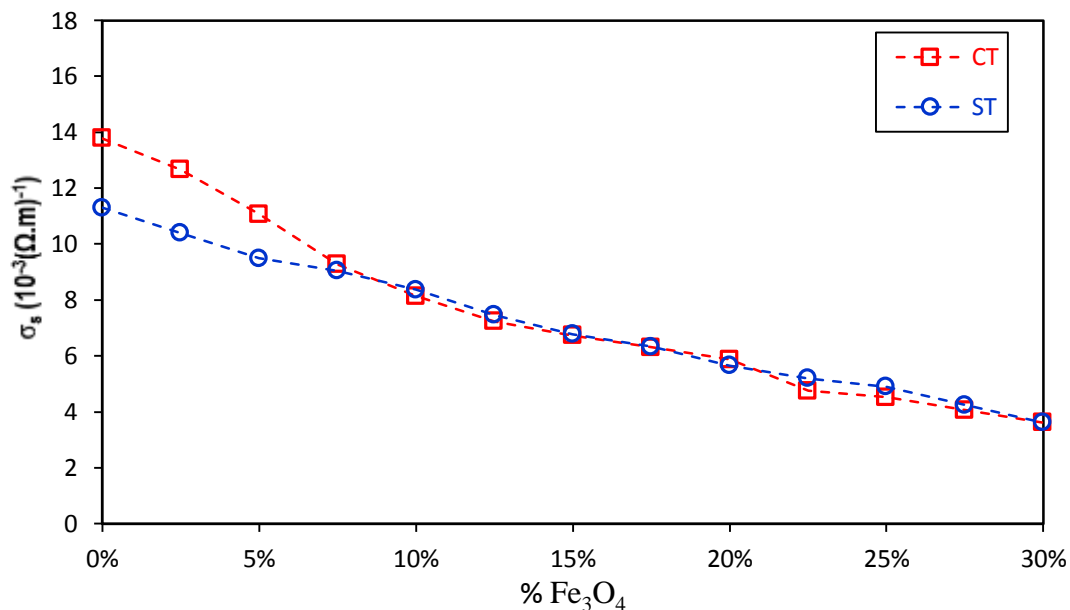


Figure 4.12. La variation de la conductivité statique σ_s pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .

La réflexion extraite du graphique des résultats obtenus, est qu'une décroissance notable de (σ_s) résultante aux quantités croissantes du Fe_3O_4 augmente. L'analyse des courbes de la figure révèle une valeur minimale du (σ_s) de $3,61 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ obtenue avec un mélange sans titanates selon les compositions (70%RE-0%CT-30% Fe_3O_4 et 70% RE-0%ST-30% Fe_3O_4), où

le composite est dans ce cas libre titanate (binaire). Cette décroissance des (σ_s) provoquée par l'augmentation de la concentration en (Fe_3O_4) est représentée par deux courbes correspondante chacune à un type de composite différent (RE-CT- Fe_3O_4 ou RE-ST- Fe_3O_4). Elle se différencie nettement par l'effet de l'addition du titanate à savoir (CT/ST) avec de faibles concentrations en Fe_3O_4 (0 à 7,5%). Au-delà de cette concentration, l'effet des titanates apparaît très infime, et les deux courbes se superposent presque l'une à l'autre. Les deux composites ont des concavités et des valeurs de conductivité maximales différentes, ce qui pourrait indiquer des états de percolation différents.

La valeur maximale de ce paramètre est calculée pour un mélange sans Fe_3O_4 , $13.78 \times 10^{-3} (\Omega.m)^{-1}$ pour le composite (70%RE-30%CT-0% Fe_3O_4), et $11.30 \times 10^{-3} (\Omega.m)^{-1}$ pour l'autre composite (70%RE-30%ST-0% Fe_3O_4).

Du fait des effets des oxydes sur le comportement (σ_s) on constate le même comportement avec les composites à base de résine époxy et titanate avec ZnO et CaO, mais ce n'est pas le cas pour la résine époxy, titanate et composite ternaire MnO_2 où l'on retrouve le comportement inverse. [32]

4.6.1.3 L'effet de Fe_3O_4 sur le comportement de la tangente de perte des différents composites

L'effet de la fraction de volume du Fe_3O_4 sur la perte diélectrique des deux composites est illustré à la Figure 4.13 à partir de l'équation (1.16) établie au chapitre I.

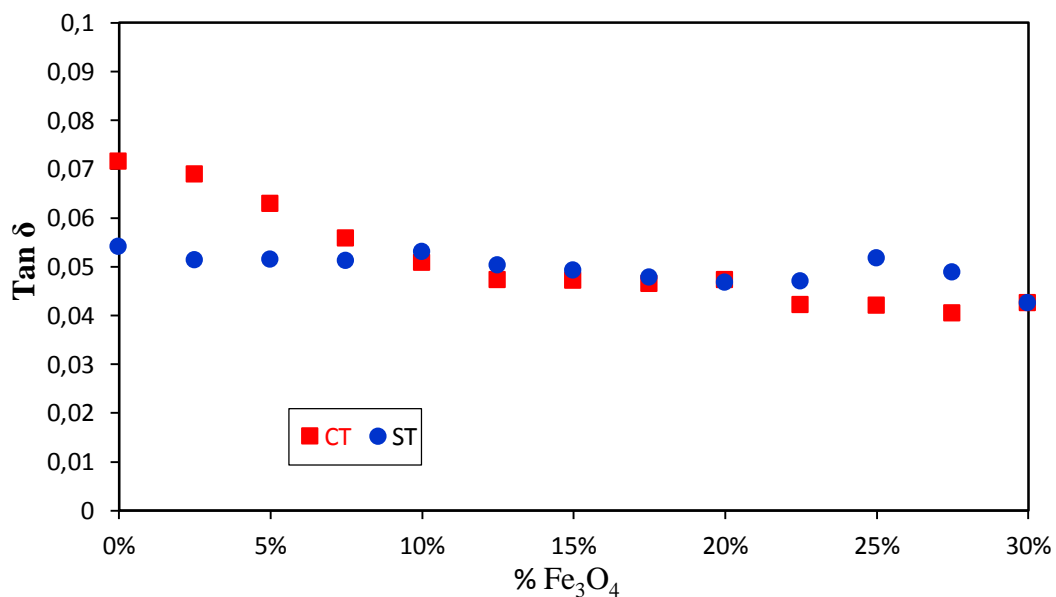


Figure 4.13. La variation de la tangente de perte $Tan \delta$ pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .

La variabilité de la perte diélectrique se produit d'une façon nette dans des régions à faible, et à un degré de moindre à concentration plus élevée du Fe_3O_4 , alors qu'aux moyennes concentrations ce coefficient de perte reste presque inchangé. Pour le composite à base de ST, une nette décroissance de la valeur du facteur de perte à la plage des concentrations du Fe_3O_4 moins de 10% est enregistrée. Par contre le second composite à base de ST la variation des pertes diélectriques est moins appréciables. Avec l'augmentation de la teneur en charge, où la concentration moyenne varie entre 10% et 20% du Fe_3O_4 , une perte diélectrique presque constante est observée (0,05) pour les deux mélanges. Cependant, un accroissement non durable des pertes diélectriques est à nouveau observée d'une façon assez remarquée chez le second composite dans une région de concentration plus élevée (de 20 à 30%) du Fe_3O_4 .

La tangente de perte diélectrique pour les deux composites (RE-CT/ST- Fe_3O_4) mesurée diminue à mesure que la fraction volumique de Fe_3O_4 augmente. La diminution initiale des pertes diélectriques peut être associée à une réduction de la conductivité des composites. [33]

4.6.1.4 Le facteur de qualité des différents composites

La Figure 4.14 montre l'évolution du facteur de qualité (Q) des deux composites (RE - CT / ST- Fe_3O_4) en fonction de la fraction volumique (Fe_3O_4), à cette même basse fréquence de 200 MHz à partir de l'équation (1.17) établie au chapitre I.

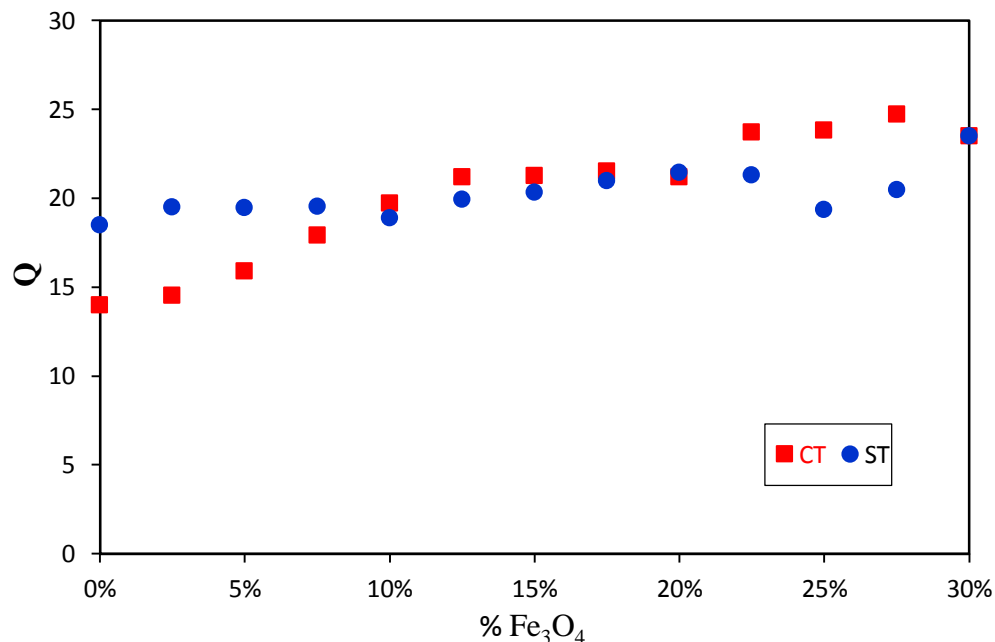


Figure 4.14. La variation du facteur de qualité Q pour les composites (RE_CT_ Fe_3O_4) et (RE_ST_ Fe_3O_4) en fonction de la concentration en Fe_3O_4 .

De l'examen graphique des résultats, on constate que les valeurs du facteur de qualité (Q) obtenues varient entre 13,98 et 23,5 ce qui justifie bien la baisse de la perte tangente diélectrique ($\tan\delta$) variant de 0,07 à 0,04 pour le premier composite (RE - CT- Fe_3O_4). Le même effet a été observé avec le second mélange (RE - ST- Fe_3O_4) où le (Q) est passé de 18,5 à 23,5 correspondant bien à une diminution du facteur de pertes de 0,05 à 0,04. Ces valeurs-là obtenues sont qualifiées d'être relativement grandes, ce qui permet d'avoir un maximum de stockage d'énergie et un minimum de dissipation possible.

4.6.2 Modélisation de la permittivité diélectrique par les lois de mélange

Pour modéliser le comportement diélectrique des composites, de nombreuses théories et formules empiriques ont été créées [34]. Les lois de mélange sont principalement utilisées pour déterminer la permittivité d'un matériau composite à partir de mesures effectuées sur ses composants, en fonction de la fraction volumique de la charge [35].

La loi de Lichtenecker-Rother [36] a été utilisée pour représenter le comportement diélectrique d'un composite composé de deux éléments ou plus inscrite dans les théories du milieu effectif effectuées lors des études investigatrices antérieures. Cependant, il est montré un écart important entre les valeurs théoriquement attendues et celles découvertes expérimentalement. Parmi les lois contemporaines ont été impliquées dans ce genre d'étude, comme celle de Bottreau, seulement pour cette dernière les performances sont restées limitées aux composés binaires et n'a pas fait usage à des composites ternaires semblables aux nôtres. De plus, plusieurs lois prédictives, dont celles de Looyenga [37], Hanäi [38], Wiener [39], Birchak [40], Böttcher [41] et Kim [42], ont eu du mal à prédire la permittivité effective des mélanges multiphasés aléatoires. Cela a conduit à envisager d'ajouter un nouveau paramètre (le facteur de forme) à la loi de Lichtenecker-Rother qui a aidé à expliquer la forme aléatoire des grains. Il en résulterait une nouvelle loi connue sous le nom de loi Lichtenecker modifiée (MLL) [32]. La MLL est définie comme suit :

$$(\varepsilon_s)_{eff} = A_\varepsilon \cdot \varepsilon_R^{V_R} \cdot \varepsilon_T^{V_T} \cdot \varepsilon_O^{V_O} \quad (4.6)$$

où $(\varepsilon_s)_{eff}$ est la permittivité diélectrique effective du mélange, A est le facteur de forme, ε_R , ε_T et ε_O sont les permittivités diélectriques propres aux constituants, résine époxy, titanates et Fe_3O_4 respectivement. V_R , V_T et V_O sont également les fractions volumiques respectives de ces composants du mélange.

La méthode de la régression non linéaire (Algorithme GRG) fixe ce facteur de forme à un polynôme du second ordre. Grâce à son évolution non linéaire par rapport aux fractions volumiques de chaque constituant, un écart minimum est assuré entre les données expérimentales et les valeurs théoriques résultant de la permittivité diélectrique effective du matériau étudié ainsi qu'un niveau d'optimisation acceptable. On écrit alors le facteur de forme (A_ε) comme suit :

$$A_\varepsilon = P(v_T) = A_2 \cdot (v_T)^2 + A_1 \cdot (v_T) + A_0 \quad (4.7)$$

Un autre aspect intrigant de cette étude est de confirmer théoriquement la validité des résultats obtenus expérimentalement en utilisant la MLL par l'algorithme (GRG non linéaire) et de les comparer avec d'autres travaux [3], qui ont utilisé la MLL par la méthode du simplexe de l'algorithme de Nelder-Mead.

4.6.2.1 Modélisation du facteur de forme

Le comportement diélectrique des deux composites [(RE - CT- Fe_3O_4) et (RE - ST- Fe_3O_4)] a été modélisés par le MLL pour prédire les caractéristiques diélectriques. À travers le facteur de forme, ce modèle a été utilisé pour souligner l'impact des grains et leur morphologie.

La recherche du facteur de forme associé à chacun des modèles des composites ternaires est une tâche cruciale dans la technique de modélisation basée sur la loi de Lichtenecker modifiée. Ceci est ajouté pour améliorer le modèle de prédiction du comportement diélectrique composite et pour trouver une entrave raisonnable entre les résultats expérimentaux et du modèle théorique.

En raison de la forme aléatoire des grains du composite, les valeurs mesurées du facteur de forme présentent une certaine dépendance à la concentration de titanate ou d'oxyde de fer noir, ce qui donne un ensemble de valeurs relatives aux séries d'échantillons provenant dans la phase de mesure.

Par conséquent, lors de l'examen des deux composites ternaires que nous avons mené dans notre prospection, la première chose prise en considération était le facteur de forme. Ceci est indispensable pour trouver un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux et pour optimiser la technique de modélisation proposée. Les valeurs mesurées de ce facteur illustrées à la Figure 4.15 exhibent sa dépendance à la quantité de titanates et de Fe_3O_4 , tout en générant une plage de valeurs cohérentes avec les ensembles d'échantillons utilisés pour les mesures.

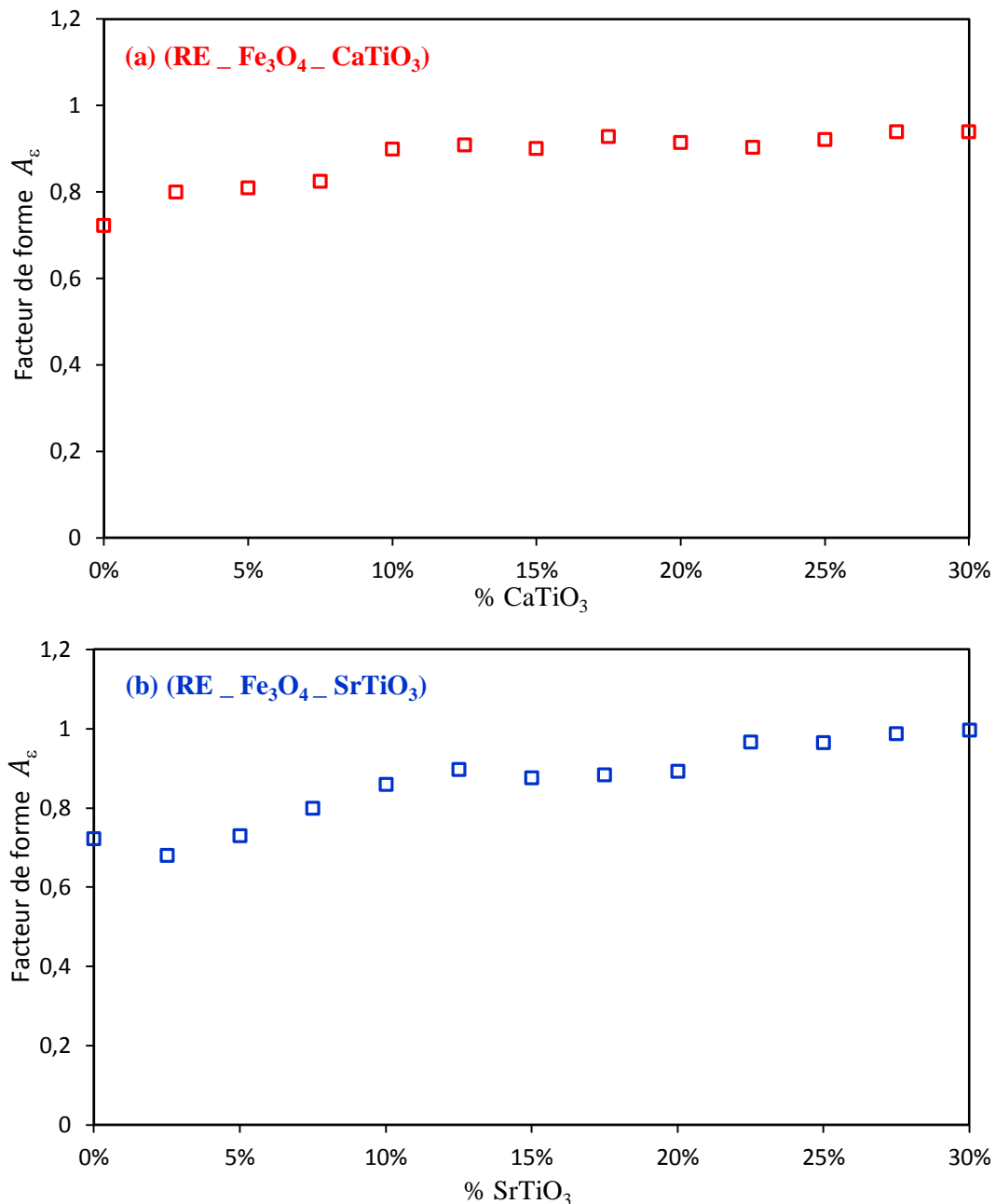


Figure 4.15. Les valeurs du facteur de forme (A_ϵ) pour divers composites.

L'identification des paramètres de distribution est réalisée par l'utilisation d'un algorithme d'optimisation non linéaire recherchant le minimum d'une fonction multidimensionnelle de manière heuristique. [43] Il s'agit d'une méthode de recherche basée sur l'algorithme non linéaire Generalized Reduced Gradient (GRG). [44]

Ultérieurement, ce facteur de forme a subi un meilleur lissage par l'approche d'optimisation numérique non linéaire (Algorithme GRG) de ce modèle prédictif basé sur la loi de Lichtenecker, conduisant à un degré d'accord élevé entre les données théoriques et

expérimentales. Cette approche numérique est en bon accord avec l'estimation des facteurs de forme effectuée à l'aide d'une équation polynomiale du second ordre, comme illustré à la Figure 4.16.

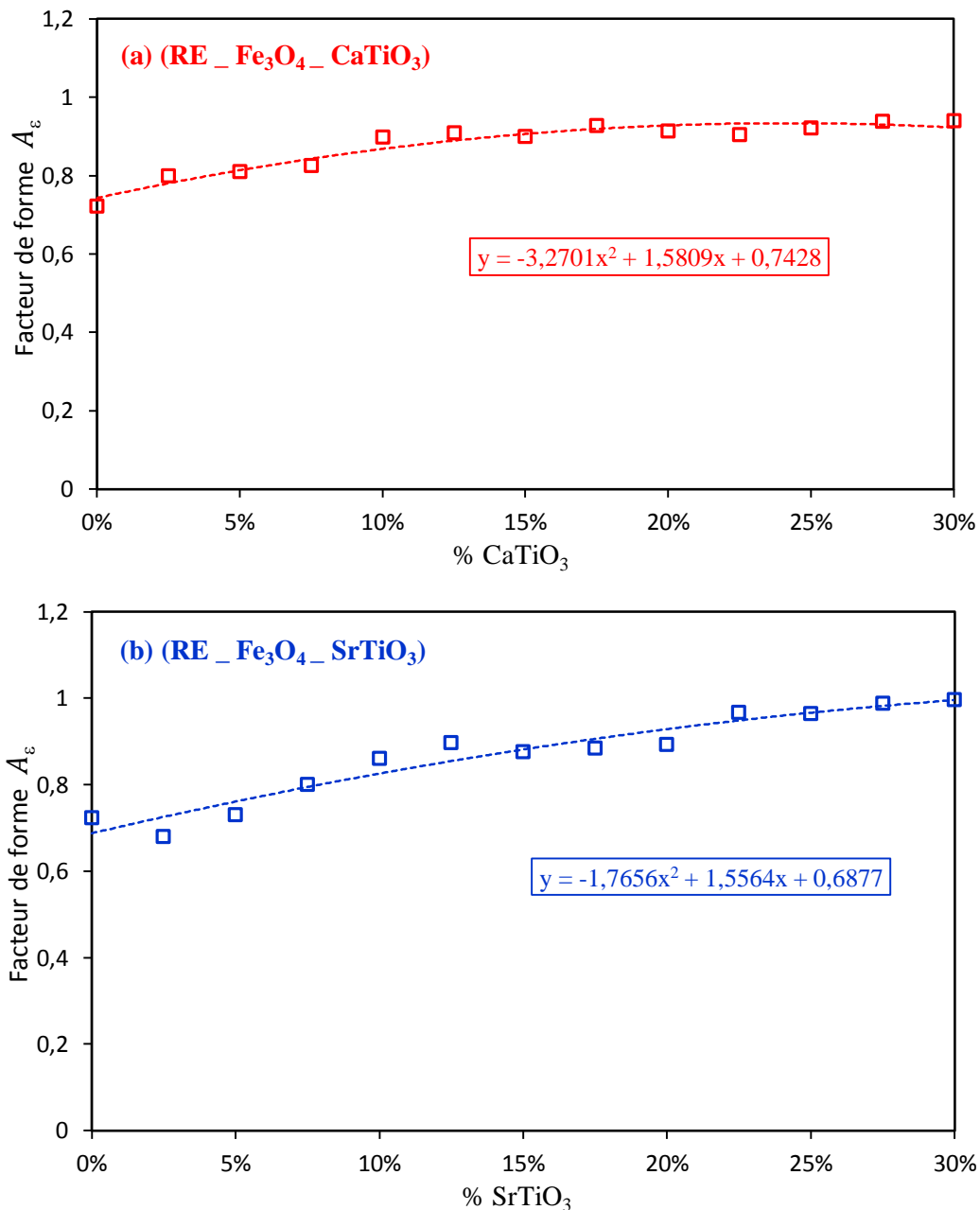


Figure 4.16. Les valeurs du facteur de forme avec la ligne de tendance polynomiale pour divers composites.

4.6.2.2 Modélisation par la loi de Lichtenecker modifiée (MLL)

La Figure 4.17 illustre comment ce nouveau facteur de forme, agissant comme une fonction polynomiale de la concentration de titanate et faisant usage par le MLL, donne des valeurs de permittivité extrêmement similaires à celles calculées à l'aide de la technique SDT.

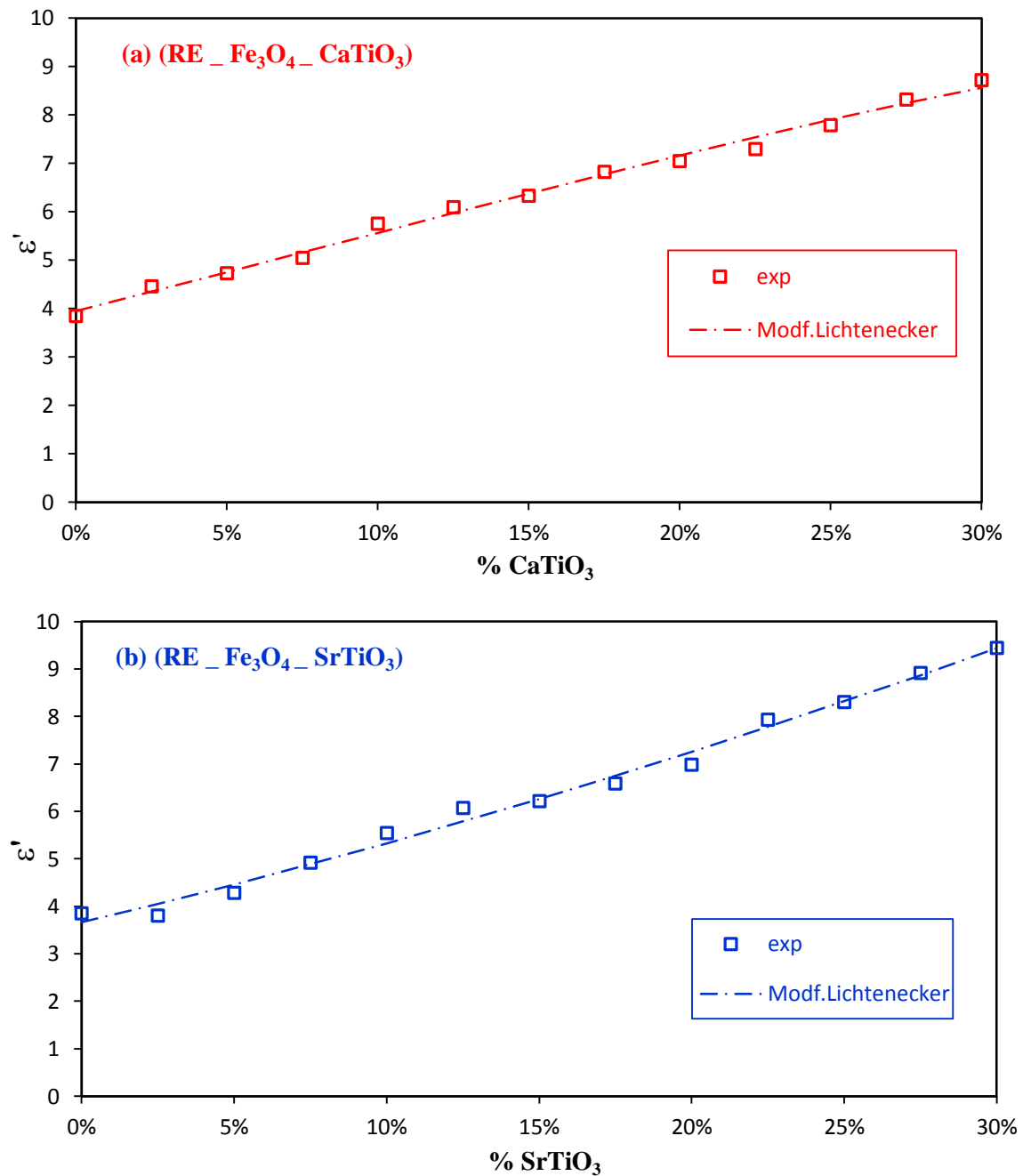


Figure 4.17. La modélisation de la permittivité des différents composites ternaires à l'aide d'une version modifiée de la loi de Lichtenecker.

Afin d'évaluer la validité de la MLL, nous comparons les données expérimentales aux valeurs théoriques. Le comportement des deux composites (RE-CT-Fe₃O₄) et (RE-ST-Fe₃O₄), comme l'indique la Figure 4.17, montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques du MLL. Ces résultats nous permettent de conclure que ces courbes représentent bien le comportement de la partie réelle de permittivité en fonction de la concentration des charges.

4.6.2.3 Étude comparative entre différents modèles et les valeurs expérimentales

Une analyse du comportement diélectrique des matériaux traités en fonction de la nature des inclusions et de leur concentration est effectuée, afin de pouvoir corrélérer leurs propriétés diélectriques avec quelques lois de mélange aléatoires appropriées.

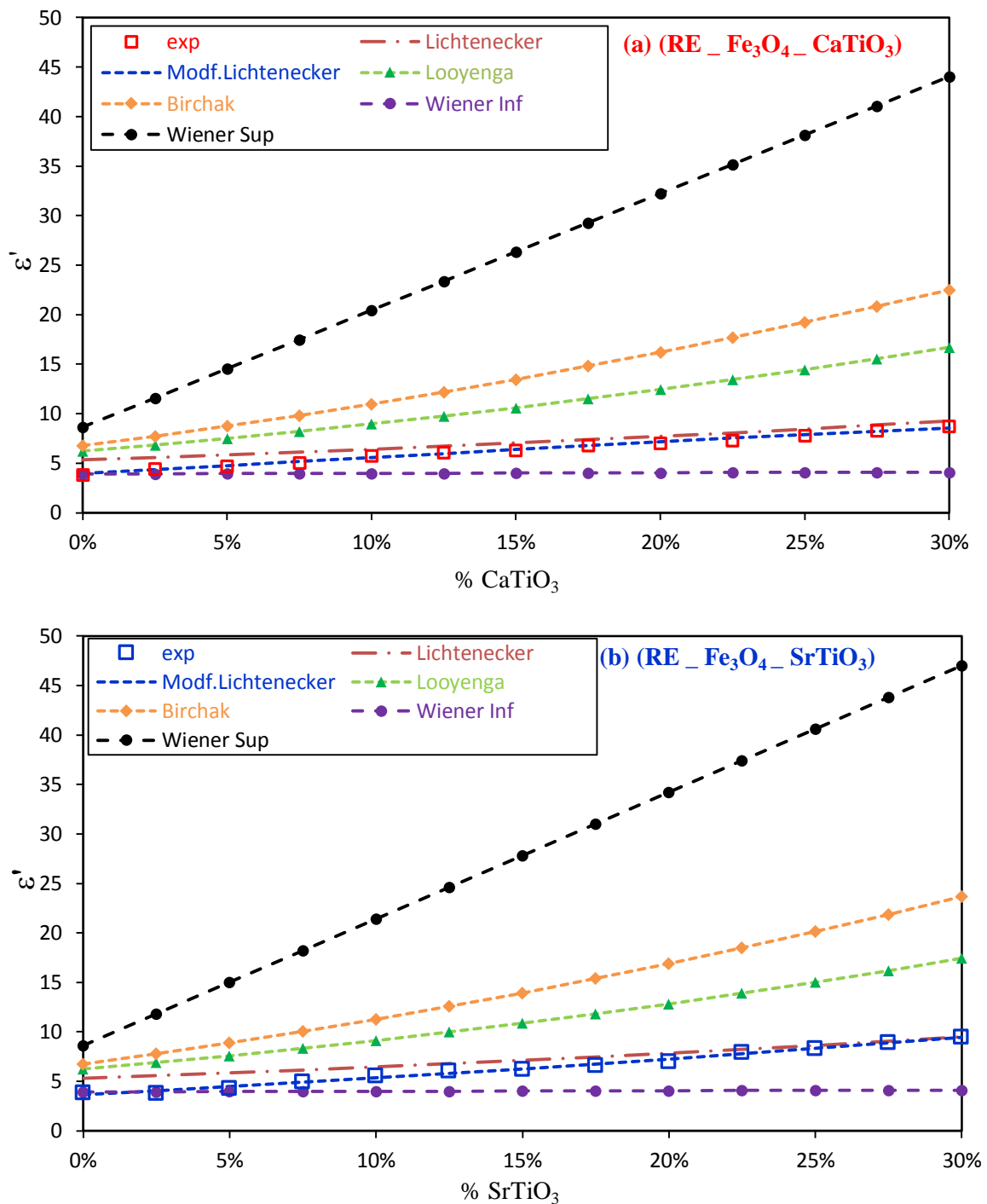


Figure 4.18. Variation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques pour les différents composites réalisés selon différentes lois de mélange.

En comparaison avec d'autres lois de mélange, on peut voir à partir de l'analyse graphique de la Figure 4.18 que la MLL, dont le facteur de forme généré à l'aide de la technique de lissage polynomial, donne également de bons résultats. Cela montre les performances et l'efficacité exceptionnelles procurées par le modèle MLL par rapport aux autres modèles. Les écarts obtenus en utilisant cette loi sont plus ou moins faibles et sont probablement dus à des imperfections lors de la phase de préparation de l'échantillon, ou à des erreurs systématiques et accidentelles du banc de mesure.

Les valeurs de permittivités diélectriques effectives pour toutes les concentrations des différents titanates évaluées par les autres lois de mélange (Lichtenecker-Rother (Lich), Looyenga (Looy) et Birchak (Birch)) s'écartent considérablement des résultats expérimentaux basés sur SDT les composites ternaires. Ceci peut être justifié par le fait que dans ces lois, la forme géométrique des inclusions n'est pas prise en compte dans la détermination du comportement diélectrique macroscopique du mélange et qui par conséquent démontre l'efficacité du modèle proposé (MLL).

Subséquentement, nous donnons l'erreur quadratique moyenne ($\Delta\varepsilon$) comme suit pour estimer plus précisément le degré d'accord entre les valeurs théoriques de divers modèles et les données expérimentales :

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{|\varepsilon'_{exp}(i) - \varepsilon'_{modèle}(i)|}{\max|\varepsilon'_{modèle}(i)|} \right)^2 \right\}} \quad (4.8)$$

$\Delta\varepsilon$ représente l'erreur quadratique moyenne, tandis que ε'_{exp} et $\varepsilon'_{modèle}$ représentent respectivement la permittivité expérimentale et du modèle théorique et N représente le nombre des échantillons. Comparaison du modèle MLL avec les différentes lois de mélange utilisées, et le Tableau 4.4 montre que c'est le plus précis.

Tableau 4.4. Valeurs d'erreur quadratique moyenne en % pour différentes lois de mélanges des deux composites ternaires.

Mélanges ternaires	Modèles proposés	$\Delta\varepsilon$ (%)
(RE - Fe ₃ O ₄ - CaTiO ₃)	MLL	1,79
	Lich	13,03
	Looy	41,88
	Birch	51,29
(RE - Fe ₃ O ₄ - SrTiO ₃)	MLL	2,68
	Lich	14,1
	Looy	43,66
	Birch	53,03

Ainsi, on peut dire que les résultats prédits théoriquement à l'aide du modèle de Lichtenecker modifié et ceux trouvés expérimentalement par spectroscopie dans le domaine temporel sont en bon accord et que la MLL reste pertinente pour les composites ternaires avec une marge d'erreur tolérable qui se situe en moyenne entre 1,5% et 3%. Ceci nous amène à confirmer une fois de plus la validité de la loi de Lichtenecker modifiée pour une prédiction efficace du comportement diélectrique des mélanges ternaires.

De plus, la caractéristique la plus importante de cette étude est l'introduction d'un polynôme quadratique comme facteur de forme de la loi de Lichtenecker modifiée, en utilisant la méthode de régression non linéaire (RNL) basée sur l'algorithme de calcul (GRG). Celle-ci apparaît très encourageante par rapport à ce qui était abouti avec une étude sur deux mélanges ternaires (RE-BT-FE/FR) [3], utilisant une méthode numérique (méthode de simplexe) fondée l'algorithme de Nelder-Mead. Cette étape d'étude a conduit à l'amélioration de la loi elle-même en matière de prédiction, avec une marge d'erreur tolérable, comme citée précédemment, et cela est confirmé par des petites quantités d'excès par rapport à celles trouvées aux travaux antérieurs précités, basculant entre 11,6% et 16% [3].

4.7 Comportement magnétique de deux composites (RE-BT-FE et RE-BT-FR) [3]

Nous concluons ce travail en ajoutant une nouvelle partie pouvant servir de point de départ pour de futures recherches dans notre laboratoire (LIS), qui est l'étude du comportement magnétique de différents composites et la modélisation de la perméabilité magnétique de ces composites à l'aide de la loi de Lichtenecker modifié.

Nous allons donc faire une étude sur les résultats de la perméabilité magnétique obtenus dans le travail [3] sur deux composites ternaires [(RE-BT-FE) et (RE-BT-FR)] à base de résine époxy (RE) et de titanate de barium (BaTiO_3 ou BT) associés aux oxyde de fer (Fe_3O_4 ou FE) et ferrite (FR). En faisant une prédiction du comportement de la perméabilité magnétique avec la loi de Lichtenecker originale et modifiée sur ces composites ternaires pour la première fois, parce que la perméabilité magnétique a été étudiée uniquement par la loi de Lichtenecker et sur d'autres composites différents et binaires. [45]

La Figure 4.19 montre la perméabilité magnétique expérimentale des deux types de composites (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction de la teneur en FE/FR. La perméabilité relative a été mesurée avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). On observe que la perméabilité relative est augmentée avec l'accroissement en teneur de FE/FR.

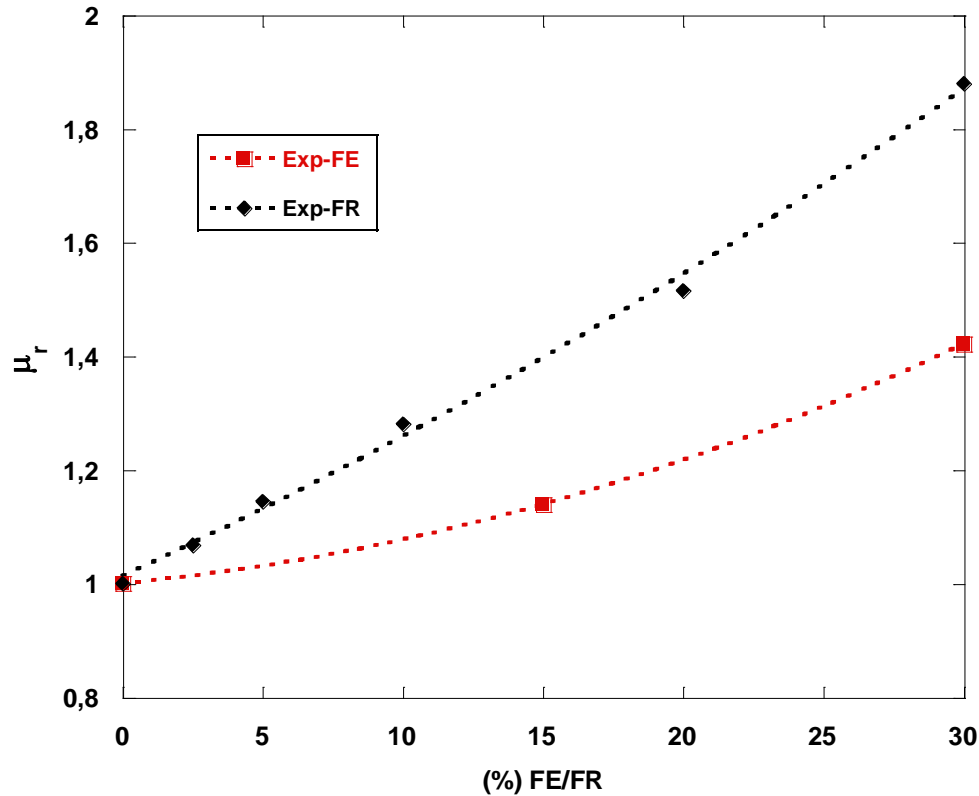


Figure 4.19. Les résultats expérimentaux de perméabilité (μ_r) des deux mélanges ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction de la fraction volumique FE/FR.

La perméabilité magnétique (μ_r) du composite (RE-BT-FE) est de 1,0009, 1,1400, 1,4220 pour les échantillons avec des teneurs en FE (0 %-15 %-30 %), respectivement. Alors que pour le composite (RE-BT-FR) la perméabilité est de 1,0009, 1,0686, 1,1458, 1,2815, 1,5161, 1,8805 pour les échantillons avec des concentrations d'inclusion FR de (0%-2,5%-5%-10%-20%-30%) respectivement.

L'inclusion de poudre d'oxyde de fer ou de poudre de ferrite dans les composites nous a permis d'améliorer les propriétés de perméabilité magnétique du composite avec un effet doux quasi négligeable. Ceci dit à cause de l'inclusion progressive de FE/FR a conduit à de faibles croissances de la perméabilité magnétique pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR).

D'autre part, on constate que les valeurs de perméabilité du mélange (RE-BT-FR) ($\leq 1,9$) sont supérieures à celles du mélange (RE-BT-FE) ($\leq 1,5$). Cela signifie que l'effet de l'ajout de ferrite est supérieur à celui de l'oxyde de fer, et que cela est dû, bien sûr, à l'importance à plus grande perméabilité de la ferrite que celle de l'oxyde de fer. [46]

Parallèlement, ce travail nous a donné l'opportunité de chercher une éventuelle prédiction du comportement magnétique à l'aide d'un modèle théorique basé sur la MLL qui sert à confirmer la validité de l'application de cette loi modifiée comme outil de prédiction les propriétés magnétiques de mélanges ternaires hétérogènes. Par ailleurs, qu'à travers le facteur de forme, et par son évolution non linéaire par rapport aux fractions volumiques de chaque constituant, il se traduit selon la méthode de régression non linéaire (Algorithme GRG) à un polynôme du second ordre, assurant un écart minimum entre les données expérimentales et les valeurs théoriques résultant de la perméabilité magnétique effective du matériau étudié et assurant un degré d'optimisation acceptable.

La loi de Lichtenecker a été utilisée pour déterminer les comportements diélectriques et magnétiques des matériaux en poudre dans la Réf. [45], et pour cela nous allons le tester cette fois pour prédire le comportement de la perméabilité magnétique des mélanges ternaires. Cette loi de de Lichtenecker peut s'énoncer sous la forme exponentielle suivante :

$$(\mu_{\text{eff}})_{\text{ternary mixture}} = \mu_1^{v_1} \cdot \mu_2^{v_2} \cdot \mu_3^{v_3} \quad (4.9)$$

Où μ_{eff} est la perméabilité magnétique effective du mélange ternaire, et μ_1 , μ_2 et μ_3 sont la perméabilité magnétique des constituants : résine époxy RE, BT et (FE ou FR) respectivement. v_1 , v_2 et v_3 sont également les fractions volumiques respectives de ces composants du mélange.

En étape suivante, nous essayons d'effectuer une étude prédictive de la perméabilité magnétique effective de nos composites, en utilisant la loi de Lichtenecker originale et modifiée en faisant l'analogie avec les équations caractéristiques de ces lois de comportement diélectrique et en extrayant de nouvelles équations pour étudier le comportement magnétique.

Analogiquement à l'équation (4.7), les facteurs de forme des deux mélanges ternaires peuvent être déterminés comme suit :

$$A_{\mu-FE} = P(v_{FE}) = A_2 \cdot (v_{FE})^2 + A_1 \cdot (v_{FE}) + A_0 \quad (4.10)$$

$$A_{\mu-FR} = P(v_{FR}) = A_2 \cdot (v_{FR})^2 + A_1 \cdot (v_{FR}) + A_0 \quad (4.11)$$

Ces expressions peuvent être reformulées en utilisant la notation suivante, où les mélanges dans notre exemple comprennent de l'oxyde de fer (FE) ou de la ferrite (FR) en plus de la résine époxy (RE) et du titanate de baryum (BT), et donnent la perméabilité effective dans ce qui suit rapports :

$$\mu_{eff} = A_{\mu-FE} \cdot (\mu_{RE})^{v_{RE}} (\mu_{BT})^{v_{BT}} (\mu_{FE})^{v_{FE}} \quad (4.12)$$

$$\mu_{eff} = A_{\mu-FR} \cdot (\mu_{RE})^{v_{RE}} (\mu_{BT})^{v_{BT}} (\mu_{FR})^{v_{FR}} \quad (4.13)$$

Et que nous exprimons sous forme exponentielle : μ_{eff} , $(\mu_{RE})^{v_{RE}}$, $(\mu_{BT})^{v_{BT}}$ et $(\mu_{FE})^{v_{FE}}$ sont respectivement les constantes des perméabilités magnétiques du mélange ternaire et de ses trois composants avec v_i ($i=RE, BT, FE$ ou FR) leurs fractions volumiques.

Le comportement du facteur de forme A_{μ} associé aux mélanges ternaires RE-BT-FE/FR, est mis en valeur en Figure 4.20.

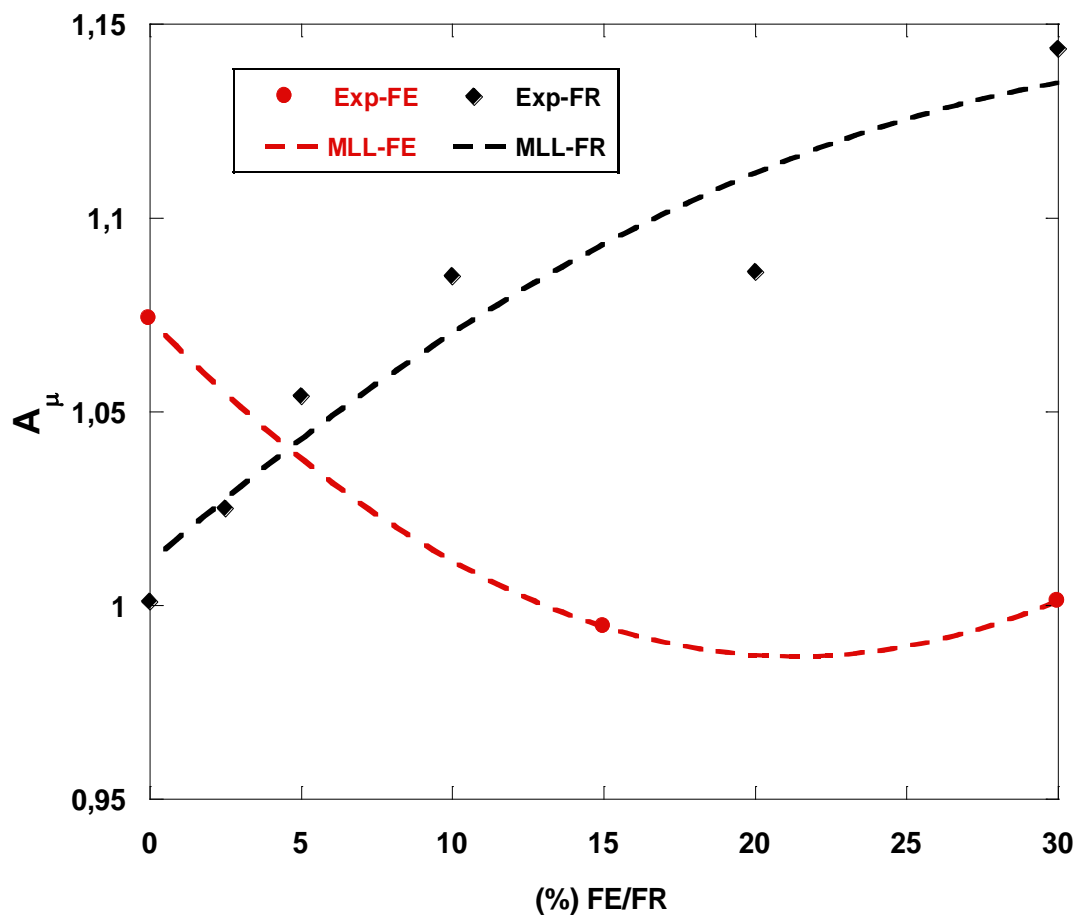


Figure 4.20. Variations du facteur de forme (A_{μ}) pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction des fractions volumiques FE/FR.

Ces facteurs relatifs à leurs modèles, ont été évalués pour différentes proportions d'oxyde de fer ou de ferrite allant de 0% à 30 %. L'évolution des facteurs de forme pour les deux composites RE-BT-FE/FR suit une tendance parabolique et proche de l'unité. Par conséquent, ces facteurs peuvent contribuer à l'amélioration et à l'ajustement des données. [46]

La Figure 4.21 montre les courbes de la perméabilité relative aux différents modèles théoriques et comparaison avec les résultats expérimentaux des mélanges ternaires RE-BT-FE/FR en fonction de la teneur en FE/FR.

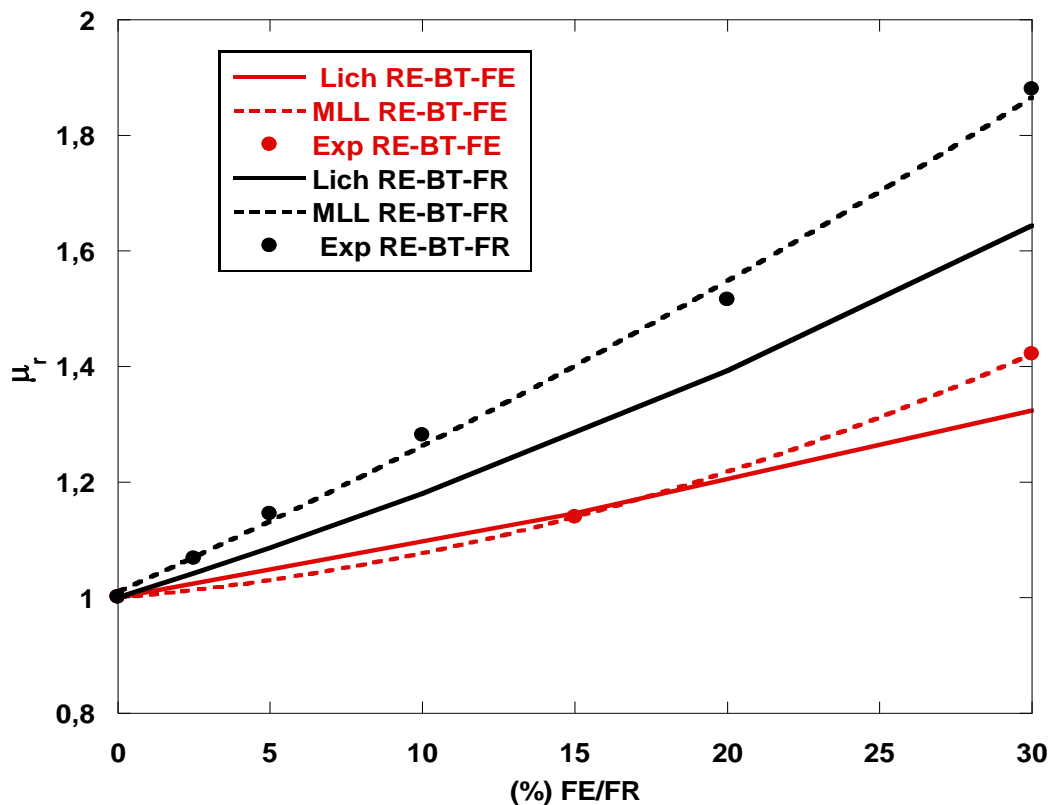


Figure 4.21. Variation des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques de la perméabilité relative μ_r pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE) et (RE-BT-FR) en fonction des fractions volumiques FE/FR.

Cette nouvelle approche nous permet de faire une estimation directe et optimale du facteur de forme. En comparant les deux courbes de chaque composite [RE-BT-FE, RE-BT-FR] on peut voir le meilleur ajustement du nouveau modèle de Lichtenecker modifié aux résultats expérimentaux par rapport à la loi originale. On peut dire que la loi de Lichtenecker modifiée est efficace et donne des résultats très acceptables par rapport à la loi originale pour prédire la perméabilité magnétique des mélanges ternaires.

Pour examiner les différences entre les données théoriques et expérimentales au niveau qualitatif, l'erreur quadratique moyenne ($\Delta\mu$) a été calculée à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$\Delta\mu = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left\{ \left(\frac{|\mu'_{exp}(i) - \mu'_{modèle}(i)|}{\max|\mu'_{modèle}(i)|} \right)^2 \right\}} \quad (4.14)$$

$\Delta\mu$ représente l'erreur quadratique moyenne, où μ'_{exp} et $\mu'_{modèle}$ représentent respectivement les perméabilités expérimentales et du modèle théorique et N représente le nombre des échantillons.

Le Tableau 4.5 montre les valeurs de l'erreur quadratique moyenne $\Delta\mu$ calculée pour les deux versions de la loi de Lichtenecker, appliquées aux deux mélanges ternaires RE-BT-FE/FR.

Tableau 4.5. Les valeurs d'erreur quadratique moyenne pour les deux composites ternaires (RE-BT-FE/FR).

composite	Loi de mélange	$\Delta\mu$	Loi de mélange	$\Delta\mu$
RE-BT-FE	Lichtenecker	0,023062	MLL	0,00000053
RE-BT-FR	Lichtenecker	0,029750	MLL	0,00513

D'après le Tableau 4.5, nous pouvons voir une autrefois que la loi de Lichtenecker modifiée est meilleure que la loi originale dans son efficacité et sa proximité avec les données expérimentales, dans la prédiction du comportement de perméabilité magnétique qui est déterminée par un faible taux d'erreur variant entre 0 et 0,5% jugé meilleur que celui de la loi originale estimé à (2 à 3%).

4.8 Conclusion

A travers ce chapitre, on a pu présenter une étude globale sur la caractérisation, l'étude et la modélisation des deux composites ternaires (RE-CaTiO₃-Fe₃O₄) et (RE-SrTiO₃-Fe₃O₄) dans plusieurs gammes de fréquences. Pour des fréquences allant du DC jusqu'à 30 GHz, la fréquence de résonance (f_r) des deux composites a été étudiée et ce type de fréquence s'est avéré se déplacer vers les valeurs de basse fréquence à mesure que la fraction volumique des titanates augmente. Les valeurs de fréquence de résonance atteintes avec le composite ternaire

avec des concentrations de 5 % et 17,5 % de CaTiO_3 sont respectivement de 21,25 GHz et 16,2 GHz. Tandis que ceux du second composite avec des inclusions de SrTiO_3 d'environ 15 % et 30 % de fractions volumiques se trouvent respectivement à 21,12 GHz et 17,57 GHz. Par contre, concernant les permittivités statiques (ϵ_s), l'inclusion de titanate provoque le phénomène inverse. Pour ces composites ternaires, le comportement de dispersion fréquentielle de la permittivité complexe qui présente des spectres de résonance diélectriques a été relaté. Un autre objectif de ce travail est d'augmenter les performances des modèles prédictifs fréquentiels grâce à une meilleure détermination du facteur d'amortissement (5,8 et 8,3 pour les composites basés sur CT alors que pour ceux basés sur ST nous avons trouvé 9,5 et 9), réduisant ainsi le décalage entre les données théoriques et expérimentales. La nouvelle équation empirique proposée dans notre travail décrit bien la permittivité complexe du type de résonance. La comparaison de ces données montre que le modèle proposé est très précis lorsqu'il est appliqué à des combinaisons ternaires. Ceci est justifié par le faible écart existant entre les résultats expérimentaux mesurés à l'aide de la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT) et du modèle fréquentiel proposé. Dans la gamme de fréquences allant de DC jusqu'à 5 GHz, une diminution de la permittivité réelle ainsi que de la conductivité est enregistrée en fonction de la fraction volumique de Fe_3O_4 (cela signifie que l'association des deux titanates a augmenté ces deux paramètres). Dans la gamme de basses fréquences (200 MHz), en ce qui concerne les (ϵ_s), l'ajout de (Fe_3O_4) à faible concentration dans le mélange a eu un effet plus important que celui à forte concentration. Parallèlement à cela, la permittivité relative des mélanges en fonction de la fraction volumique de titanates a été modélisée par la loi de mélange de Lichtenecker modifiée (MLL) avec la méthode de la régression non linéaire en utilisant l'algorithme de (GRG). Au fur et à mesure que la fraction volumique de titanates augmente, il a été confirmé que la permittivité complexe des composites suit la MLL et nous donne un meilleur résultat contrairement à ce qui était utilisé par [3] sur un mélange ternaire contenant du Fe_3O_4 , qui utilisait une méthode numérique (méthode de simplexe) avec l'algorithme de Nelder-Mead. Il a également été remarqué que toutes les lois de mélange utilisés pour cette modélisation ont fourni des valeurs de permittivité diélectrique qui sont validées par les lois de Wiener. D'autre part, il a été constaté que les valeurs du facteur de qualité Q obtenues sont relativement grandes (atteignant 23,5). Ceci est soutenu par le faible excès diélectrique observé dans ces études, qui varie de 0,00048 à 0,043), signifiant un stockage d'énergie maximum et une dissipation plus faible, cela confirme le bon choix des matériaux utilisés dans ce travail de recherche. Du point de vue magnétique, la perméabilité

magnétique quoique croissante reste très légère voire négligeable à mesure que la concentration de FE/FR augmente, comme l'avait présentée la synthèse de composites (RE-BT-FE/FR). Ceci signifie que l'ajout d'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) et de ferrite (FR) en petites concentrations de 0 à 30% sur les composites diélectriques binaires (RE-BT/CT/ST) n'expose aucune importance relative à sa nature, et ceci est une fois de plus confirmé par les résultats obtenus dans notre étude, où la perméabilité des composites était presque 1 signifiant la nature diélectrique de nos composites. Concernant la modélisation du comportement magnétique des composites (RE-BT-FE/FR), on peut conclure que les résultats obtenus expérimentalement et ceux prédits théoriquement par le modèle de Lichtenecker modifié sont en bon accord, et que l'application du MLL est possible pour la prédiction de la perméabilité magnétique pour les composites ternaires, puisqu'une marge d'erreur tolérable fut comptabilisée, et qui est typiquement inférieure à 1%.

« La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier »

Antoine de Saint-Exupéry

Bibliographie

- [1] **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, J. P. Martinez Jimenez, Brahimi A., H. Khouni, and T. Arab, "Dielectric Characterization and Modeling of Composite Materials Based on Epoxy Resin/Black Iron Oxide/Titanates in Several Frequency Ranges." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11**, 073006 (2022). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac7f55>
- [2] **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, A. Brahimi, J. P. Martinez Jimenez, "Dielectric Behavior Investigation of Composite Materials Based on Epoxy Resin / Fe₃O₄ / CaTiO₃, SrTiO₃ Using Mixture Laws." *ECS J. Solid. State. Sci. Technol.* **11**, 093003 (2022). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac8ed1>
- [3] T. Arab, H. Khouni, N. Bouzit, and J. P. 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)." *Inorg. Nan. Met. Chem.*, (2021). <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.2019767>
- [4] H. Bakhti, N. Bouzit, N. Bourouba, and J. P. Martinez Jimenez, "Dielectric behavior of a sintered heterogeneous ternary composite resin/BT/Cu₂O." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **80**, 20202 (2017). <https://doi.org/10.1051/epjap/2017170268>
- [5] J. M. Forniés-Marquina, J. C. Martín, J. P. Martínez Jiménez, J. L. Miranda, and C. Romero, "Dielectric characterization of coals." *Canadian Journal of Physics.*, **81**, 599 (2003). <https://doi.org/10.1139/p02-125>
- [6] S. D. Dumitru, G. Paul, R. Octavian, and S. M. Gabriel, "Complex permittivity evaluation for poly (vinyl alcohol) and poly (methyl methacrylate) at microwave frequencies by a TDR method." *IEEE Symposium on Antenna Technology and Applied Electromagnetics.*, 507 (1998). <https://doi.org/10.1109/ANTEM.1998.7861764>
- [7] P. Gasner, D. D. Sandu and N. Lucanu, "Measurements of Complex Permittivity by Time Domain Reflectometry. Comparison with the Frequency Domain Reflectometry." (*Doctoral dissertation*) (1995).
- [8] A. Benhamouda, "Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d'oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel." *Thèse de Doctorat* (Université Ferhat Abbas Sétif-1: Setif) (2009).
- [9] A. M. Bottaureau, N. Bouzit, and A. Merzouki, "Dielectric Behavior Study of Some Composites Polyester/MTiO₃ by Time Domain Spectroscopy." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **18**, 17 (2002). <https://doi.org/10.1051/epjap:2002022>
- [10] H. Fellner-Feldegg, "Thin-sample method for the measurement of permeability, permittivity, and conductivity in the frequency and time domain." *The Journal of Physical Chemistry.*, **76**, 2116-2122 (1972). <https://doi.org/10.1021/j100659a010>
- [11] D. J. Dascher, "Measuring parasitic capacitance and inductance using TDR." *Hewlett Packard Journal*, **47**, 83-96 (1996).
- [12] **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba and T. 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; pp-946-952 (2021).
- [13] N. Bouzit, " Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle : Application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates.", *Thèse de Doctorat* (Université Ferhat Abbas Sétif-1 : Setif) (2002).

- [14] H. Khouni and N. Bouzit, "Study of the relaxation and resonance behaviors of ternary composites: Epoxy–strontium titanate–carbon black." *Poly. And. Poly. Comp.* **28**, 451 (2019). <https://doi.org/10.1177/0967391119887573>
- [15] **R. Delfouf**, N. Bouzit and N., Bourouba, "Caractérisation électromagnétique des Matériaux composites Ternaires en Hyperfréquences." 1st [International Webinar on Biological and Chemical Engineering \(IWBCE2021\)](#)., Blida, Algeria ; November 10-11 (2021).
- [16] **R. Delfouf**, N. Bouzit and N., Bourouba, "Détermination des caractéristiques diélectriques des matériaux composites ternaires en hyperfréquences." [Séminaire National sur le Traitement de la Biorrosion par les Biotechnologies et la Chimie Verte \(SNTBBCV\)](#)., Boumerdès, Algeria ; September 15 (2021).
- [17] **R. Delfouf**, N. Bouzit and N., Bourouba, " Propriétés diélectriques d'un matériaux composite ternaire dans la gamme de fréquence DC-30GHz." [National Conference on Mechanics and Maintenance.](#), Oran, Algeria ; September 15-16 (2021).
- [18] **R. Delfouf** and N. Bouzit, "Etude du comportement diélectrique des matériaux composites ternaires en large bande de fréquence." 2^{ème} [Séminaire Internationale sur les Sciences de la Matière \(Physique et Chimie\) \(AJEAU\)](#)., Oran, Algeria ; September 17-18 (2021).
- [19] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan and V. K. Varadan, "Microwave electronics: measurement and materials Characterization." (John Wiley & Sons: Chichester, England) (2004).
- [20] K.C. Kao, "Dielectric phenomena in solids." (Elsevier) (2004).
- [21] A. Miles, W.B. Wertphal and A.V. Hippel, "Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors." *Rev. Modern. Phys.*, **29**, 279 (1957). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.29.279>
- [22] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics." (6th ed, Oxford: Pergamon Press) (1986).
- [23] H. D. Choi, K. Y. Cho, S. Han, H. G. Yoon, and T. J. Moon, "Frequency dispersion characteristics of the complex permittivity of the epoxy-carbon black composites." *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 363 (1998).
- [24] H. D. Choi, H. W. Shim, K. Y. Cho, H. J. Lee, C. S. Park, and H. G. Yoon, "Electromagnetic and electromagnetic wave-absorbing properties of the SrTiO₃–Epoxy composite." *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 75 (1999).
- [25] **R. Delfouf**, N. Bouzit, J. P. Martinez Jimenez, and N., Bourouba, Bourouba N., "Study and modeling of the dielectric behavior of a ternary composite (epoxy-calcium titanate (CaTiO₃) - ferrite) in the rang [DC-30GHz]." 9th [International Symposium on Applied Engineering and Sciences \(SAES2021\)](#)., Malaysia & Japan; December 05-08, (2021).
- [26] **R. Delfouf**, A. Brahimi, N. Bouzit, J. P. Martinez Jimenez, and N., Bourouba, "Modeling and dielectric characterization of RE/BaTiO₃/FR using time domain spectroscopy technique at microwave frequencies." [International Conference on Trends and Innovations in Smart Technologies \(ICTIST\)](#)., London, United Kingdom; October 07-08 (2022).
- [27] A. Bounar, N. Bouzit and N. Bourouba, "Electromagnetic characterization of a composite (RE-CB-MT) by time domain spectroscopy." *Adv. in. Mat. Sci. Eng.*, **9**, 1 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3571648>
- [28] M. Bouchaour, J.P. Martinez Jimenez, N. Bouzit and N. Bourouba, "Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO₂, CaO) in the band (DC–2GHz)." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **84**, 10201 (2018). <https://doi.org/10.1051/epjap/2018180056>
- [29] **R. Delfouf** and N. Bouzit, "Complex permittivity measurement for ternary composite materials from DC to 4 GHz." 1st [National Conference on Applied Science and Advanced Materials \(NCASAM-2021\)](#)., Skikda, Algeria; December 20-22 (2021).

- [30] R. Delfouf, N. Bouzit and N., Bourouba, "Application of mixture laws for the prediction of the dielectric permittivity of ternary composite materials." *International World Energy Conference.*, Kayseri, Turkey; December 03-04, (2021).
- [31] R. Delfouf, N. Bouzit and N., Bourouba, "Modeling and characterization of composite materials on microwave frequencies." *1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICAENS-2021).*, Konya, Turkey; November 01-03 (2021).
- [32] N. Bourouba, K. Lalla, J.P. Martinez Jimenez and N. Bouzit, "Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates (MgTiO₃, CaTiO₃ or BaTiO₃) associated to oxides (CaO, MnO₂ or ZnO)." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **65**, 10202 (2014). <https://doi.org/10.1051/epjap/2013130364>
- [33] N. Emelianov, "Structure and dielectric properties of composite material based on surface-modified BaTiO₃ nanoparticles in polystyrene." *The European Physical Journal Applied Physics.*, **69**, 10401 (2015). <https://doi.org/10.1051/epjap/2014140343>
- [34] H. Shivashankar, K. A. Mathias, P. R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, "Study on low-frequency dielectric behavior of the carbon black/polymer nanocomposite." *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**, 28674-28686 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1>
- [35] A. Benhamouda, J. M. Fornies-Marquina, N. Bouzit, and N. Bourouba, "Dielectric Behavior of Ternary Composites of Epoxy/BaTiO₃/ (CuO or MgO)." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **46**, 20404 (2009). <https://doi.org/10.1051/epjap/2009043>
- [36] K. Lichtenecker, and K. Rother, "Deduction of the logarithmic Mixture law from general principles." *Phys. Z.*, **32**, 255 (1931).
- [37] H. Looyenga, "Dielectric Constants of Heterogeneous Mixtures." *Physica.*, **31**, 401 (1965). [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(65\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0031-8914(65)90045-5)
- [38] T. Hanai, "Dielectric on the interfacial, polarization for two-phase mixtures." *Bull. Inst. Chem. Res, Kyoto Univ.*, **39**, 341-367 (1961).
- [39] O. Wiener, "Mathematisch-Physikalische Klasse." *Leipziger Berichte.*, **62**, 256 (1910).
- [40] J. R. Birchak, C. Z. G. Gardner, J. E. Hipp, and J. M. Victor, "High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture." *Proceedings of the IEEE.*, **62**, 93 (1974). <https://doi.org/10.1109/PROC.1974.9388>
- [41] C. J. F. Böttcher, "Theory of Electric Polarization." Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam (1952). <https://doi.org/10.1149/1.2402382>
- [42] J. B. Kim, T. W. Kim, and C. G. Kim, "Simulation method of complex permittivities of carbon black/epoxy composites at microwave frequency band." *Journal of Applied Polymer Science.*, **100**, 2189-2195 (2006). <https://doi.org/10.1002/app.23653>
- [43] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, "Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing." Cambridge university press (2007).
- [44] L. S. Lasdon, R. L. Fox, and M. W. Ratner, "Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method." *Revue française d'automatique, informatique, recherche opérationnelle. Recherche opérationnelle*, **8**, 73-103 (1974).
- [45] H. Ebara, T. Inoue, and O. Hashimoto, "Measurement method of complex permittivity and permeability for a powdered material using a waveguide in microwave band." *Sci Technol. Adv. Mate.*, **7**, 77 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.11.019>
- [46] T. Arab, R. Delfouf, H. Khouni, N. Bouzit, D. Djouada, J. P. Martinez Jimenez, N. Bourouba, "Investigation on Dielectric, Electric, and Magnetic Properties of (Epoxy Resin-Titanate-Oxide/Ferrite) Ternary Composites at Microwave Frequency." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **12**, 043005; **2023**. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acc9dd>

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading at the corners, framing the text.

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

Conclusion générale & perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif la caractérisation, l'étude et la modélisation de la dispersion diélectrique de deux différents composites ternaires sur plusieurs gammes de fréquences. Dans la même matrice de résine époxy (RE), la poudre de Fe_3O_4 a été mélangée uniformément avec l'une des deux poudres de titanate, CaTiO_3 ou SrTiO_3 . La technique utilisée pour la mesure expérimentale des permittivités diélectriques complexes de nos composites ternaires est la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT). Cette dernière est basée sur le traitement du signal de données obtenues qui proviennent d'un banc de mesure basé sur la réflectométrie dans le domaine temporel (RDT) reposant sur la méthode de la ligne adaptée. En conséquence, il était possible de vérifier le degré de validité à partir des résultats expérimentaux des lois des mélanges impliqués et d'en ramener une explication sur l'influence du type de charge et ses concentrations sur le comportement diélectrique de ses composites sur une large gamme de fréquences.

Dans ce travail, nous avons cherché à mieux comprendre les comportements des composites ternaires à base des matériaux ferroélectriques et ferrimagnétiques afin d'en tirer les enseignements importants en vue d'améliorer leurs propriétés diélectriques en vue d'applications électroniques.

Pour en arriver à ces résultats, nos travaux se sont articulés autour de trois parties principales distinctes, à savoir :

- La première couvre une gamme de fréquences allant du DC à 30 GHz. Dans cette partie, le phénomène de dispersion des deux composites a été étudié. Le modèle comportemental de la dispersion de la permittivité complexe des composites est également déterminé. Une nouvelle loi de résonance est également présentée pour modéliser le comportement de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour les composites binaires et ternaires. Les données expérimentales ont d'abord été comparées aux valeurs théoriques du modèle proposé. De plus, une étude est développée pour mettre en valeur les effets de la concentration du Fe_3O_4 sur le comportement de la fréquence de résonance et de la permittivité statique des composites.
- La seconde partie concerne une gamme de fréquences allant du DC à 5 GHz. Une autre étude expérimentale a été consacrée aux permittivité réelle et imaginaire, et la conductivité électrique des deux composites ternaires en utilisant la spectroscopie dans le domaine temporel.

- Tandis que, la troisième partie consiste à l'investigation sur le comportement diélectrique des composites susmentionnés sur une gamme des basses fréquences et plus précisément à 200 MHz. Une analyse a été conduite ici afin de quantifier à la fois les comportements de permittivité diélectrique statique et de conductivité statique, le facteur de dissipation ainsi que le facteur de qualité des deux composites en termes de fractions volumiques de Fe_3O_4 . L'objectif à atteindre est de mettre en évidence l'effet de l'inclusion des titanates sur ces paramètres. Parallèlement à cela, les résultats expérimentaux de l'approche de spectroscopie dans le domaine temporel (SDT) sont utilisés pour valider les modèles théoriques basés sur les lois de mélange. Pendant ce temps, ce type d'étude prospective nous a incités d'aller chercher travail une éventuelle prédiction du comportement diélectrique, en utilisant un modèle théorique basé sur la loi de Lichtenecker modifiée (MLL). Celle-ci est utilisée pour confirmer sa validité d'application comme outil de prédiction des propriétés diélectriques de mélanges hétérogènes ternaires, qui a servi efficacement dans les travaux de recherche antérieures. Par la suite, ce modèle (MLL) a été reconduit pour mettre en évidence l'effet des grains et leur morphologie à travers le facteur de forme. Par son évolution non linéaire vis-à-vis des fractions volumiques de chaque constituant, ce facteur est exprimé selon la méthode de régression non linéaire (RNL) par un polynôme du second ordre. Il a permis en conséquence à l'aboutissement d'un écart minimum entre les données expérimentales et les valeurs théoriques résultant de la permittivité diélectrique effective du matériau étudié, assurant ainsi un degré d'optimisation acceptable.
- A la fin de ce chapitre, nous avons fait une étude théorique complémentaire s'appuyant sur les résultats du travail de Mr. ARAB de la perméabilité magnétique obtenus lors de l'analyse sur d'autres composites ternaires (RE-BT-FE et RE-BT-FR) à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

A partir de l'analyse faite sur les résultats obtenus à partir l'étude théorique et expérimentale sur nos composites, on a pu soulever quelques appréciations qu'on énumère comme suit :

- La comparaison des résultats expérimentaux de la permittivité complexe de nos composites montre un bon accord avec les valeurs calculées du nouveau modèle empirique proposé.

Conclusion générale & perspectives

- Un déplacement de la fréquence de résonance (f_r) du composite vers la gamme de basse fréquences est observé au fur et à mesure que la fraction volumique des titanates augmente (celle du Fe_3O_4 diminué). Par contre, concernant la permittivité statique (ϵ_s), l'inclusion de titanate provoque le phénomène inverse.
- Une diminution de la permittivité réelle (ϵ') et la conductivité (σ) en fonction de la fréquence est enregistrée en fonction de la fraction volumique de Fe_3O_4 (cela signifie que l'association des deux titanates a augmenté ces deux paramètres).
- Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une augmentation palpable de la permittivité statique (ϵ_s) à mesure que les concentrations de titanate augmentaient, ce qui signifie que l'ajout de Fe_3O_4 produit l'effet inverse. Toutefois nous faisons remarquer que l'effet de l'ajout de cet oxyde est d'une importance plus accentuée à faible concentration dans le mélange.
- De plus, en raison de l'effet de la concentration en titanate sur la conductivité statique (σ_s) aux basses fréquences, les courbes correspondantes ont montré des valeurs minimales qui seraient probablement attribuées à d'éventuels états de percolation dans les mélanges ternaires.
- Les valeurs du facteur de qualité (Q) obtenues sont relativement grandes. Ceci est soutenu par le faible facteur de dissipation Tan (δ) observé dans ces études, permettant un stockage d'énergie maximum et la dissipation la plus faible.
- Les résultats de modélisation et de prédiction du comportement diélectrique de nos composites ternaires ont bien souligné le bon accord entre les valeurs expérimentales de la permittivité diélectrique du mélange ternaire et celles des modèles théoriques dérivés de la MLL. Il a également été remarqué que toutes les lois de mélange utilisées pour cette modélisation fournissaient des valeurs de permittivité diélectrique situées entre les bornes supérieures et inférieures de Wiener.
- Les résultats de modélisation et de prédiction du comportement magnétique des deux composites ternaires (RE-BT-FE et RE-BT-FR) ont mis en évidence le bon accord entre les valeurs expérimentales de la perméabilité magnétique des deux mélanges ternaires et celles du modèle théorique MLL.

Conclusion générale & perspectives

Nous concluons à partir des résultats de ces études théoriques et expérimentales sur nos composites, menées dans ce manuscrit que :

- ✓ La modélisation du comportement de dispersion en fréquence de la permittivité complexe des composites ternaires permet de prédire le phénomène lorsque la permittivité effective, la fréquence de résonance et la fraction volumique des inclusions sont connues. Le nouveau modèle empirique proposée a été très utile pour décrire le comportement dispersif de la permittivité complexe des composites ternaires, dont le comportement montre un phénomène de résonance. La comparaison de ces données montre que le modèle proposé est très précis lorsqu'il est appliqué à des combinaisons binaires et ternaires. La caractéristique la plus importante de cette étude est la validation expérimentale du modèle proposé sur quatre composites différents, qu'ils soient binaires ou ternaires, contrairement aux expériences précédentes dans lesquelles ils expérimentaient sur un seul composite.
- ✓ L'inclusion des deux titanates a amélioré en crescendo la permittivité et la conductivité des deux composites, déplaçant la fréquence de résonance (f_R) vers la gamme des basses fréquences tout en engendrant le phénomène opposé pour la permittivité statique (ϵ_s).
- ✓ Les résultats pour l'ensemble de nos composites montrent que les phases (ST/CT et Fe_3O_4) du composite ont un impact sur l'évolution de la permittivité diélectrique.
- ✓ Le recours aux matériaux ferrimagnétiques dans les mélanges ternaires n'a pas vraiment apporté une amélioration en termes de permittivité diélectrique pour ce cas de mélange.
- ✓ Les valeurs du facteur de qualité (Q) obtenues sont encourageantes dans les applications hyperfréquences. Cela confirme le bon choix des matériaux utilisés dans ce travail de recherche.
- ✓ En ce qui concerne la modélisation du comportement diélectrique des composites ternaires, on peut conclure que les résultats de la permittivité diélectrique obtenus expérimentalement par spectroscopie dans le domaine temporel et ceux prédits théoriquement par le modèle de Lichtenecker modifié sont en harmonie, et que la MLL est toujours applicable pour les composites ternaires, avec une marge d'erreur tolérable, qui est typiquement entre 0% et 3%. Les résultats obtenus dans cette étude nous ont permis de vérifier la validité du MLL et d'autres modèles de prédiction basés sur les lois de mélange. De plus, la caractéristique la plus importante de cette étude est l'introduction d'un polynôme quadratique selon lequel le facteur de forme de la loi de

Conclusion générale & perspectives

Lichtenecker modifiée suit son évolution. Celui-ci est déterminé au moyen de la méthode de régression non linéaire (RNL) implémenté dans l'algorithme de calcul (GRG algorithme). Ces résultats sont incontestés et contraires à ce qui était utilisé avec des travaux antérieurs référencés auparavant dont l'étude faite séparément au sein de notre laboratoire sur un mélange ternaire contenant du Fe_3O_4 , et utilisant une méthode numérique (méthode de simplexe) basée sur l'algorithme de Nelder-Mead. Cette étape a conduit à l'amélioration de la loi elle-même en matière de prédiction, et ceci est confirmé par le faible excès ne dépassant pas à 3% par rapport au travail précité dont l'excès trouvé était de 11,6%.

- ✓ En ce qui concerne la modélisation du comportement magnétique des composites ternaires, on peut conclure que les résultats de la perméabilité magnétique obtenus expérimentalement par le VSM et ceux prédits théoriquement par le modèle de Lichtenecker modifié sont en bon accord, et que la MLL est applicable pour la prédiction du comportement magnétique des composites ternaires, avec une marge d'erreur tolérable, qui est moins de 0.5%.

Le fait que l'oxyde de fer noir soit largement utilisé dans la production de circuits électroniques a favorisé le choix de cette charge. Étant donné que l'élément qui diffère dans les deux composites est le titanate (ST ou CT), et en fait la raison de l'augmentation significative de la permittivité lorsqu'il est ajouté au mélange. Cela nous fait conclure que, les hautes valeurs de permittivité diélectrique et la faible conductivité obtenues avec nos nouveaux composites ternaires (résine époxy-oxyde de fer noir- TC/TS) qui ont été obtenues dans la gamme de fréquences de l'ordre des GHz et la validation théorique des résultats expérimentaux par l'approche des lois de mélange encouragent en perspective l'utilisation de tels matériaux en microélectronique et dans la fabrication des composants hyperfréquences tels que les dispositifs PTC, les filtres, les dispositifs générateurs d'impulsions, absorbeurs d'ondes, détecteurs infrarouges, dispositifs accordables en électronique micro-ondes, capteurs, condensateurs céramiques multicouches, dispositifs de stockage de charges, résonateurs et antennes. Ces composites sont reconnus comme céramique diélectriques à faible perte et très utiles constituants des systèmes de communication par micro-ondes.

Perspectives

L'ensemble de ces travaux réalisés jusqu'à maintenant a permis d'ouvrir les perspectives de progression dans la recherche et pour assurer la continuité de notre travail, nous proposons alors la poursuite des points suivants :

- L'utilisation de nouveaux moules que nous avons fabriqués, afin de faciliter la tâche de caractérisation et de réduire les erreurs résultant du processus de préparation et de fabrication d'échantillons, ce qui nous permettra de se débarrasser de nombreuses étapes inutiles telles que l'usinage, l'ajustement des dimensions et l'affinement d'épaisseur des échantillons etc.
- Déterminer d'autres paramètres tels que la perméabilité magnétique, l'impédance et l'énergie d'activation, l'effet de la température et l'effet de la taille des grains.
- Tester le modèle fréquentiel proposé pour les composites quaternaires, les composites frittés et d'autres composites binaires et ternaires afin de vérifier son efficacité.
- Élargir la gamme de fréquences à étudier.
- Étude des composites quaternaires.
- Analyse ferroélectrique en boucles d'hystérésis (P-E).
- Analyse magnétique en boucles d'hystérésis (B-H).
- Analyse des propriétés Magnéto diélectrique.
- Des simulations supplémentaires seraient sans doute utiles du point de vue de la précision des mesures afin de permettre l'évaluation de l'ampleur de l'erreur de mesure résultante.
- Il serait nécessaire d'élever le niveau des mesures SDT en améliorant d'abord le traitement du signal, puis en effectuant des comparaisons expérimentales avec d'autres mesures, telles que celles effectuées à l'aide d'un analyseur de réseau.
- Chercher la possibilité d'utiliser des autres oxydes que le Fe_3O_4 , des matériaux ferroélectriques autres que CaTiO_3 et de SrTiO_3 et de résines polymères autres que celle utilisée en vue de développer de nouveaux composites binaires, ternaires et quaternaires voire plus.
- Création de modèles théoriques pour des particules de charge de diverses formes, tenant compte à la fois de leurs géométries et de leurs interactions.

Conclusion générale & perspectives

- Effectuez des tests supplémentaires, cette fois en créant des composites frittés à différentes températures pour produire des matériaux avec des permittivités plus élevées.
- Introduire une approche d'intelligence artificielle pour mieux améliorer les modèles prédictifs du comportement diélectrique des mélanges hétérogènes multiphases.
- Examinez les coûts de ces composites pour déterminer s'ils sont économiquement viables pour une utilisation dans des applications industrielles. Sous la direction de Mr. le Président de la République Tebboune, nous devons articuler les recherches que nous avons menées avec le secteur industriel afin d'établir de nouvelles **Start-up** dans ce domaine.

- *Le jour se lève,*
 - *Sais-tu pourquoi le cri du coq se fait entendre ?*
- *Le miroir de l'aube te dit qu'une nuit de ton existence s'en est allée.*
 - *Le jour se lève,*
 - *Tu n'as encore rien appris.*

Omar Al Khayyâm - AL Rubâiyat (les quatrains)

A decorative border resembling a scroll, with a blue outline and grey shaded areas at the top and bottom corners, framing the central text.

ANNEXES

Je cite ici les travaux scientifiques auxquels j'ai participé durant mon cycle de doctorat.

Publications internationales :

(Classe A - IF : 2,07) Indéxé en WOS

- 1) **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, J. P. Martinez Jimenez, A. Brahimi, H. Khouni, T. Arab, "Dielectric Characterization and Modeling of Composite Materials Based on Epoxy Resin/Black Iron Oxide/Titanates in Several Frequency Ranges." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11**, 073006; 2022. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac7f55>





ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022 11 073006
2162-8777/2022/11(7)/073006/12/\$40.00 © 2022 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited

Dielectric Characterization and Modeling of Composite Materials Based on Epoxy Resin/Black Iron Oxide/Titanates in Several Frequency Ranges

R. Delfouf,^{1,*} N. Bouzit,¹ N. Bourouba,¹ J.P. Martinez Jiménez,² A. Brahimi,¹ H. Khouni,¹ and T. Arab¹

¹Laboratoire d'Instrumentation Scientifique LIS, Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria
²Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

The purpose of this article is to study the dielectric dispersion of two different ternary composites made of epoxy resin (RE), black iron oxide (Fe₃O₄) with one of the two titanates (calcium titanate (CaTiO₃) or strontium (SrTiO₃)) on several frequency bands. Additionally, the effect of the two titanates and the (Fe₃O₄) on the permittivity and conductivity of these ternary composites is investigated. These composite materials were characterized using time domain spectroscopy (TDS). The inclusion of the two titanates increased the real permittivity and conductivity of the two composites, shifting the resonance frequency (f_R) towards the low frequency range and causing the opposite phenomenon for the static permittivity (ϵ_s). The frequency dispersion behavior model for the complex permittivity has been proposed to improve the effectiveness of the predictive frequency model through a better choice of the damping factor and to bring theoretical and experimental findings closer together. Comparing these data shows that the proposed model is applicable to ternary combinations with high accuracy. The values of the quality factor (Q) obtained are encouraging in microwave applications. These composite materials which containing CaTiO₃ and SrTiO₃ inclusions have contributed to the development of dielectric permittivity that suits very well frequency communication systems.
© 2022 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/2162-8777/ac7f55]

Manuscript submitted March 8, 2022; revised manuscript received June 1, 2022. Published July 15, 2022.

The development of composite materials is motivated by the technological need for properties that individual materials do not have. By combining two or more components, it becomes possible to obtain very different properties depending on the properties of the constituent phases in order to meet the required combinations of properties.¹ Composites based on ferroelectric polymer-ceramic with high dielectric permittivity^{2,3} have been widely used as structural materials due to their perfect dielectric properties over a wide range of frequencies, including microwaves.⁴ These materials have many uses in many fields such as mobile and satellite communication systems, antennas, oscillators, filters, capacitors, wireless communications, and sensors.⁵ The direct experimental determination of the complex dielectric permittivity is very difficult for substances in solid and liquid states.⁶ Due to its main properties, time domain spectroscopy (TDS) is very useful for this purpose.⁷ TDS has become one of the most important and powerful tools for studying the dielectric properties of various substances over a wide frequency range. This measurement technology has many applications in industry, medicine and agriculture.⁸ This article aims to study the influence of calcium and strontium titanates on the dielectric compartment of ternary composites consisting of epoxy resin, and black iron oxide. The dispersion phenomenon of the two composites was studied over a frequency range from the DC to 30 GHz to model the frequency behavior of our samples. In addition, another study was performed simultaneously from the DC to 5 GHz frequency range, using time domain spectroscopy to assess their dielectric nature (ϵ , σ). Low frequency (200 MHz) analysis is performed to determine the conductivity and static permittivity and the composite quality factor. These two dielectric parameters (ϵ , σ) have been possible for investigation from the complex permittivity ϵ^* extracted from TDS experimental results use. They both are considered as master piece of dielectric behavior description of a composite material examined at macroscopic level and are evidence of the storage and dissipating energies that such a material can manifest.⁹ The use of such composites which are mostly artificial materials could have dielectric property tailored and thus fulfilling the antenna design requirement.¹⁰ In this work, we have tried to push the study of the multiphase composites dielectric behavior over a

frequency range as wide as possible up to 30 GHz and in multiple ranges as that previous works^{9,11-16} did not cross over for one reason or another. Our exploration in this frequency area attempts to uncover the effect of resonance, that this type of material can exhibit through the material dielectric properties at a possible farthest frequency. In addition, the effect of black iron oxide was introduced into a such multiphase mixture in order to estimate its contribution and improvement of dielectric properties that oxide has achieved with comparison to inclusions of different oxides. From the techno-economic requirement point of view, the focuses of the research work oriented towards miniaturization and production at lower cost, are at the origin of the discovery of new high-performance materials. Furthermore, another interesting point of this study is to attain adequate dielectric parameters such as high dielectric permittivity and low dielectric loss with these composites and particularly materials based on perovskite oxides such as CaTiO₃ and SrTiO₃. These will possibly offer applications in electronic appliances, such as positive temperature coefficient (PTC) devices, pulse generating devices, infrared detectors, tunable devices in microwave electronics, multilayer ceramic capacitors, actuators, and lead-free piezoelectric transducers, charge storage devices and antennas.¹⁷

Materials and Methods

Samples preparation.—In this study, we prepared ternary composite samples from three different materials: epoxy resin (RE), calcium titanates (CaTiO₃ or CT) or strontium titanate (SrTiO₃ or ST), and black iron oxide (Fe₃O₄). As a result, each sample contains 70% RE, which is thought to be the bare minimum that can produce well-coated samples with good dispersion,¹⁸ and 30% of charge, this charge is a mixture of titanates (CT or ST) and (Fe₃O₄) according to well-defined volume fractions, vary in steps of 2.5%. The grains of the charge powders are bonded after the polymerization of the epoxy resin, which must coat all of these grains. The use of epoxy resin, which replaces the volume of air between the grains, allows the exact volume of this phase of the ternary composite to be controlled. These composites are made under atmospheric pressure and at room temperature. After the polymerization, these samples were carefully machined into a toroidal shape (compatible with the APC-7 mm) used to exactly match the measuring cell dimensions of the coaxial guide.¹⁹

*E-mail: rshah.delfouf@univ-setif.dz

2) R. Delfouf, N. Bouzit, N. Bourouba, A. Brahimi, J. P. Martinez Jimenez, "Dielectric Behavior Investigation of Composite Materials Based on Epoxy Resin / Fe_3O_4 / CaTiO_3 , SrTiO_3 Using Mixture Laws." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **11**, 093003; 2022. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac8ed1>



ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022 **11** 093003.
2162-8777/2022/11/093003/10/\$40.00 © 2022 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited



Dielectric Behavior Investigation of Composite Materials Based on Epoxy Resin/ Fe_3O_4 / CaTiO_3 , SrTiO_3 Using Mixture Laws

R. Delfouf,^{1,*} N. Bouzit,¹ N. Bourouba,¹ A. Brahimi,¹ and J. P. Martinez Jimenez²

¹Laboratoire d'Instrumentation Scientifique LIS, Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria
²Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

In the same matrix of epoxy resin, Fe_3O_4 powder was evenly mixed with one of two titanate powders, CaTiO_3 or SrTiO_3 . The dielectric properties of these blends were evaluated using the measurement technique of time domain spectroscopy (TDS). During this work, low-frequency analyzes (DC – 300 MHz) were carried out, mainly focusing on the static permittivity and conductivity properties as a function of titanate concentrations. The results allowed us to confirm the validity and effectiveness of the modified Lichtenecker Laws (MLL). Significant agreement accord can be shown between the MLL-calculated and experimentally determined permittivity values for ternary combinations. The perspective of this research lies in the production of new materials for use in the field of telecommunications and in particular for microelectronic components.
© 2022 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/2162-8777/ac8ed1]

their capacity for generate high permittivity in certain applications⁹ and the epoxy resin is utilized in a variety of electronic applications ranging from encapsulation of integrated circuits to printed circuit boards.¹⁰ Simultaneously to this, we investigate the impact of magnetite inclusion¹¹ (Fe_3O_4) on the dielectric behavior of a ternary mixture of either CaTiO_3 or SrTiO_3 and epoxy resin (RE) as matrix. Furthermore, the experimental results from the time domain spectroscopy (TDS) approach are used to validate the theoretical models based on mixing laws.

In this work, we have done a complementary dielectric behavior study of the multiphase composites that we studied in,¹² for the purpose of theoretically confirming the validity of the results obtained experimentally by applying different mixing laws to the experimental fixed permittivity results obtained by TDS technique and making a comparison between them. Additionally, we tested the modified Lichtenecker's Law used in previous works^{6,13–17} to ensure its effectiveness on our two new ternary mixtures, which gave us exceptional performance and high efficiency compared to other models.

Manuscript submitted July 14, 2022; revised manuscript received August 23, 2022. Published September 12, 2022.

Composite materials research started more than a century ago, and new product development efforts have been supported in various fields such as sports industry, aerospace, high-voltage and high-frequency equipment insulation, and the most interesting field is microwave microelectronics. More precisely, composite materials allow numerous applications thanks to their intrinsic, mechanical, dielectric or even magnetic properties.¹

In microwave communication systems, dielectric materials continue to be of critical importance. Modern electronic devices, with all their complexities, are extremely dependent on the type and reliability of the dielectric materials used in their construction.² Dielectric properties such as the highest dielectric constant joined with the least dielectric loss tangent would work on the utilization of dielectric composite materials in different electronic applications like diodes, energy storage, and supercapacitor devices.^{3,4}

The microgeometry of such a heterogeneous system determines the effective property of a composite, which is not only determined by the components' physical characteristics. Besides the types of fillers, their distribution in the matrix, in relation to external stresses (electrical forces, mechanical forces...), and their stoichiometric composition are the most important considerations.⁵

To illustrate the links between the microscopic and macroscopic properties of composite materials by characterizing the effective permittivity of heterostructures, which describes the response of the dielectric material to an electric field excitation, numerous analytical formulas and theories, referred to as "mixing laws," have been developed.⁶ On the other hand, the mixing laws can only make general predictions about the electrical characteristics of a certain composite material in specific cases. The main problems that remain unanswered are the large charge concentrations in the matrix, the multipolar interactions that have not been considered yet, the matrix's particle dispersion and the inclusions' form. Efforts and attempts to calculate the dielectric permittivity of composite materials using numerical methods compared to the laws of analytical mixtures, have made it possible to obtain more accurate data, thanks to significant advances in the modeling and electromagnetics calculations.⁷

The purpose of this article is to investigate polymer-titanate-oxide composite materials that can further increase the improvement in dielectric properties to meet the performance requirements in microelectronic applications. Titanates, for instance, are known to have high dielectric permittivity, which makes their application in integrated circuit technology, microwave transmission, and telecommunications systems crucial.⁸ Besides, oxides are known for

Materials and Methods

Samples preparation.—One of two titanates, calcium titanate (CaTiO_3) or strontium titanate (SrTiO_3) is combined with magnetite (Fe_3O_4) in the manufacture of the ternary composite, and epoxy resin (RE) is used as a matrix to cover and bond the grains of the fillers. Since epoxy resin makes up 70% of each mixture sample, titanates and magnetite are variable in volume with a 2.5% step volume and complete each other to make up the remaining 30% of the mixture.¹³ Table 1 lists the main materials used in the experiments along with a summary of the main characteristics of each.

Experimental measurement system.—The experimental measurement method used in our study, known as time domain spectroscopy (TDS), can be performed in two steps: in the first phase, the temporal data is measured with a time domain reflectometry (TDR) workbench, and in the second step, the frequency is analyzed of the time domain data collected in the first step. This data is processed using appropriate mathematical methods to convert it into the frequency domain, from which the relevant parameters can then be derived.¹⁴

A TDR system was used for the experimental determination of the complex dielectric permittivity consisting of a voltage generator with an amplitude of 200 mV and a rise time of 28 ps, a sampling oscilloscope. The step voltage signal is carried in an APC-7 coaxial line with a characteristic impedance of 50 Ω . The latter is connected to a PC via an RS 232 interface, which takes care of the final computer processing of these signals.¹⁸ A change in impedance in

*E-mail: rabah.delfouf@univ-setif.dz

3) T. Arab, R. Delfouf, H. Khouni, N. Bouzit, D. Djouada, J. P. Martinez Jimenez, N. Bourouba, "Investigation on Dielectric, Electric, and Magnetic Properties of (Epoxy Resin-Titanate-Oxide/Ferrite) Ternary Composites at Microwave Frequency." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **12**, 043005; 2023. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acc9dd>





ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2023 12 043005
2162-8777/2023/12/4/043005/16/\$40.00 © 2023 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited

Investigation on Dielectric, Electric, and Magnetic Properties of (Epoxy Resin-Titanate-Oxide/Ferrite) Ternary Composites at Microwave Frequency

T. Arab,¹ R. Delfouf,^{1,*} H. Khouni,¹ N. Bouzit,¹ D. Djouada,¹ J. P. Martinez Jiménez,² and N. Bourouba¹

¹Laboratoire d'Instrumentation Scientifique LIS, Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria
²Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

The RE-ST-FE and RE-BT-FE/FR composites have been prepared and characterized using time domain spectroscopy method in the [DC-12.5] GHz range. The dielectric, magnetic and electrical properties of the ternary composites have been investigated. In the RE-ST-FE composite, the dielectric permittivity (ϵ') has been found to decrease from 9.25 to 3.70 with increase in FE concentration. While it has been observed that the electrical conductivity increases as the ST concentration increases reaching a value of 11.6 (mS/m) and shows a percolation behavior with ($V_{th} = 26.9\%$ ST). In the RE-BT-FE/FR composites, the magnetization hysteresis loops have been measured by vibrating sample magnetometer from -3 to $+3$ kOe. This has made it possible to have a maximum of saturation magnetization equal 29.3 emu g^{-1} and the permeability value close to 1.9 with the RE-BT-FR composite which is considered higher than that of the other one. It was found that an increase in the (FE/FR) concentration increases the magnetic permeability, which is confirmed by the modified Lichtenecker law with error ratio less than 0.5%. The results of this study will undoubtedly yield new materials that can be used to miniaturize electronic components used in telecommunications systems, resonators, antennas and wave absorbers.
© 2023 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/2162-8777/acc9dd]

Manuscript submitted February 6, 2023; revised manuscript received March 23, 2023. Published April 10, 2023.

New microwave materials, such as magneto-dielectric composite materials having dielectric, electrical, and magnetic properties, are needed due to the rapid advancements in telecommunications and electronics applications toward reduced device size, better integration density, and improved performance.^{1,2}

Composite materials are valuable as microwave absorber materials because they have advantages over intrinsic ferrites in terms of light weight, low cost, design flexibility, and microwave properties.³

Ferroelectric oxides have been increasingly studied for many years. This is explained by the fact that their utilization is extremely versatile due to the clarity of their crystalline structure. Thus, it is simple to modify their physical characteristics and suggest theoretical models.^{4,5}

Dielectric and magnetic ceramics have been the focus of significant investigations and advancements in the realm of microwaves due to an increase in demand in the field of microwave electronic and microelectronic applications.⁶⁻¹⁰

In the field of electronic engineering, magnetic composites which have ferromagnetic metal particles embedded in a nonmagnetic matrix are frequently employed in products like microwave absorbers and tunable metamaterials. In both academic and professional circles, there has been a constant and intense focus on the electromagnetic properties of these composites.¹¹

Only at low frequencies do ferrimagnetic oxides have extremely high permeabilities with low loss because permeability decreases and loss increases at frequencies close to magnetic resonance.¹²

The miniaturization of printed antennas is made possible by loading the antenna volume with materials with high permittivity, ferroelectrics, ferromagnetics, magneto dielectrics, etc.¹³

Problems often encountered with high permittivity substrates are, for example, bandwidth and gain degradation and thus antenna efficiency. The use of magnetic materials would be an interesting solution for the miniaturization of antennas without degrading the performances thanks to the high value of the permeability. However, to date, despite the significant technological progress made on soft ferrite materials, these are mainly used at low frequency for the production of non-reciprocal devices (circulators, insulators) or tunable circuits (filters, phase shifters, etc).¹⁴

In general, a material's complicated permittivity and permeability are taken into account to calculate its absorption properties. The material's abilities to store electromagnetic waves is represented by the real portions of the complex permittivity and permeability, while its capacity to dissipate those waves is indicated by the imaginary parts.¹⁵

A polymer matrix composite was created by researchers in Ref. 16 and filled with common oxide magnetic ferrite powders, magnetic powders, and dielectric powders to adjust the permittivity. The base polymers typically have dielectric permittivity (ϵ) around 2.5 and magnetic permeability (μ) of 1. According to conventional mixing laws, the properties of the filled composite depend only on the dielectric permittivity of the dielectric filler powder and the dielectric permittivity and the magnetic permeability of the magnetic ferrite filler. While the loss is influenced by the characteristics of the matrix, extrinsic lossy species, and the fillers at the interface.^{17,18}

In this paper, ternary composites made of epoxy resin (RE)—strontium titanate (ST or SrTiO_3) or barium titanate (BT or BaTiO_3)—iron oxide (FE or Fe_3O_4) or ferrite (FR) are prepared and characterized using the time domain spectroscopy (TDS) method in the range [DC-12.5 GHz]. A study is conducted to demonstrate the impacts of various inclusion concentrations on our ternary composites' dielectric permittivity, electric conductivity, and magnetic permeability. The characterization by time domain reflectometry (TDR) which is a part of the TDS method, allows us to visualize the real time signals on the oscilloscope and see the composite nature.¹⁹ The use of the vibrating sample magnetometer (VSM), gives us the M-H hysteresis loops at room temperature of RE-BT-FE/FR composites, applying a static magnetic field varying from $(-3$ to $+3)$ kOe in order to study the magnetization and the other magnetic parameters of these composites.

To model the dielectric and magnetic behaviors of composites, numerous empirical theories and formulas have been created.²⁰ Mixing laws are mainly used to determine the permittivity and the permeability of a composite material from measurements made on its components, as a function of the volume fraction of the charge.²¹ Under these conditions, they neglect the shape factor in their formulation. For this, we adopt a new approach based on the modified Lichtenecker law (MLL) with nonlinear regression optimization in the case of ternary composites. The dielectric behavior of RE-ST-FE composite and the magnetic behavior of RE-BT-FE/

*E-mail: rbah.delfouf@univ-setif.dz

4) D. Djouada, N. Bouzit, R. Delfouf, L. Chioukh, J. P. Martinez Jimenez, "Dielectric Characterization of Heterogeneous Composites Using Time Domain Spectroscopy and Microwave Test Benches in Microwave Frequency." *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **12**, 063003; 2023. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acdaf5>



ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2023 **12** 063003
2162-8777/2023/12(6)/063003/13/\$40.00 © 2023 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited



Dielectric Characterization of Heterogeneous Composites Using Time Domain Spectroscopy and Microwave Test Benches in Microwave Frequency

D. Djouada,¹ N. Bouzit,¹ R. Delfouf,^{1,2} L. Chioukh,¹ and J. P. Martinez Jiménez²

¹Laboratoire d'Instrumentation Scientifique LIS, Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria
²Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

Dielectric composite materials made of polymers and ferroelectric ceramics have recently emerged as one of the important components for applications involving the generation, transformation, and storage of sustainable energy. Because there is a trade-off between dielectric permittivity, dielectric loss, and dissipation factor, the end use is the energy storage capacity. In the present study, epoxy resin (RE)/barium titanate (BaTiO₃) composite samples are prepared using the mixture cast method with new molds. The dielectric properties, such as dielectric permittivity, dielectric loss, electrical modulus, static conductivity and dissipation factors due to the concentration of barium titanate and frequency effect on the composites, are examined using two characterization methods. The objective of this study is to determine the dielectric permittivity of the material using two microwave methods, the first is time domain spectroscopy (TDS) and the second is on the X-band microwave test bench (MTB). Additionally, different empirical mixture laws are used to estimate the dielectric permittivity of our composites. It is found that an increase in filler concentration (BaTiO₃) increases the effective dielectric permittivity, which is confirmed with different empirical mixture models. The findings of this research can be used for electrical devices, including sensors, wave absorbers, resonators, and antennas.
© 2023 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/2162-8777/acdaf5]

Manuscript submitted April 4, 2023; revised manuscript received May 19, 2023. Published June 9, 2023.

Electronics has grown significantly in numerous industries during the past forty years, including the medical industry, home automation, and even the military industry. However, the main reason for this boom is the explosion of telecommunications (satellite communication, mobile telephony, etc.) in the world, both in the military and civilian fields. Faced with a very strong demand in this last sector, more and more services are accessible to a large number of people. This results in a perpetual adaptation of the electronic systems to a very strong integration of the components, and to a rise in frequency caused, in particular, by the increasing size of the allocated bands and the significant increase in the necessary bit rate. These developments must be implemented at a lower cost, more and more severe criteria are therefore imposed on all the conventional functions of electronics such as the filtering functions for example.¹⁻⁶

The study of composite materials began more than a century ago, and efforts to design new products have continued to be sustained. The search for new materials remains one of the most promising areas of research.⁷

A composite medium is a heterogeneous material, for example concretes, reinforced plastics, synthetic papers, reinforced metals. As their name indicates, they are composed of the desired product, especially with regard to its mechanical, thermal or dielectric properties.⁸

Essentially, composite materials obtained by reinforcement of fibers or particles, isotropic or anisotropic, are widely used in engineering structures. They are often composed of two constituents, with different mechanical properties, a matrix and a reinforcement in the form of particles or fibers (inclusions).⁹

The idea is to combine two materials, each with different properties, so that the composite has the desired properties; it is a question of defining a compromise to satisfy the criteria of lightness, rigidity, resistance to traction, torsion, resistance to fatigue and aging.¹⁰

The reinforcement is most often based on silica glass, boron, alumina, graphite, special polymers; the matrices are most often made of plastics, metals or ceramics.¹¹

Materials form the foundation of all electronic functions and offer a vast field of investigation, leading to new technologies. More

specifically, composite materials allow many applications thanks to their intrinsic, mechanical, dielectric or even magnetic properties.

Dielectric materials play a crucial role in microwave communication systems. Modern electronic devices, with all their complexities, are extremely dependent on the nature and dependability of the dielectric materials used in their realization.^{12,13}

The composites dielectric characteristics depend on several parameters such as permittivity and electrical conductivity of the composite phases as well as the volume fraction size and distribution in the polymer matrix.¹⁴

Recent ceramics and polymers are the first good quality insulators. Currently, dielectrics are the focus of many studies for microwave applications, such as tunable dielectric resonators or phase shifters. These materials are characterized by moderate permittivity and the lowest possible loss tangents. It is important to note they must be able to work continuously from the direct current (DC) to the very high frequencies, in the dry and humid atmosphere, and at very low and very high temperatures.¹⁵ Inorganic Nano fillers with high dielectric constants, such as Barium titanate (BaTiO₃), can be added to this polymer to further improve its dielectric characteristics.¹⁶ Barium titanate is often used as a filler because of its own unique characteristics. The electronics industry regularly uses the ferroelectric ceramic substance barium titanate for a variety of applications.¹⁷

Advances in semiconductor production technologies have led to significant miniaturization of electronic components. This is particularly the case of passive components such as capacitors, inductors, resistors, to give rise to a new generation of components, SMC (surface mountable components). To allow the integration of these components, it is imperative to reduce their size and cost. Reducing the size of passive components, and therefore their costs, is well known in the case of ceramic capacitors. Ferroelectric oxides based on barium titanate BaTiO₃ are commonly used as dielectrics of multi-layer capacitors due to their very high permittivity.¹⁸ It is known that the dielectric properties of BaTiO₃ are grain-dependent.¹⁹

The effective permittivity of heterostructures, describing the relationships between the microscopic and macroscopic properties of composites, has been described by numerous analytical and theoretical formulas, called "mixture laws." The first were proposed more than 150 years ago, these are the famous formulas of Clausius Mossotti, Maxwell-Garnett and Rayleigh.^{20,21} However, work on the

^{*}E-mail: rabah.delfouf@univ-setif.dz

(Classe B)

5) A. Brahim, N. Bourouba, **R. Delfouf**, J. P. Martinez Jimenez, N. Bouzit, "Characterization, Modeling, Experimental Validation and Dielectric Properties Studies of a Ternary Composite (RE-BaTiO₃-SiO₂) Using Time Domain Spectroscopy." *Asian J. Research Chem.*, **16**, 139-148; **2023**. <https://doi.org/10.52711/0974-4150.2023.00023>

Asian J. Research Chem. 16(2): March - April 2023

ISSN 0974-4169(Print)
0974-4150(Online)

www.ajrconline.org



RESEARCH ARTICLE

Characterization, Modeling, Experimental Validation and Dielectric Properties Studies of a Ternary Composite (RE-BaTiO₃-SiO₂) Using Time Domain Spectroscopy

Abdelhalim Brahim¹, Nacerdine Bourouba¹, Rabah Delfouf^{1*}, Juan Pablo Martínez Jiménez², Nacerdine Bouzit¹

¹Laboratoire d'Instrumentation Scientifique LIS, Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algérie.

²Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain.

*Corresponding Author E-mail: rabah.delfouf@univ-setif.dz

ABSTRACT:

This study aim is to investigate the ternary composites dielectric behavior and experimentally validate the predictive model that simplifies ternary models into binary ones using time domain spectroscopy (TDS). The scattered white silicon dioxide (SiO₂) powder was evenly mixed with barium titanate (BaTiO₃ or BT) powder in the same epoxy resin (RE) matrix. Over a frequency range from DC to 30 GHz, the dielectric behavior of these composite samples is examined, adding in particular a low frequency study at 500 MHz. The BT addition grew the mixture dielectric permittivity from 3.6063 to 8.2313 and moving the resonance frequency (*f_r*) in the direction of the low frequency from 26.245 GHz until 17.09 GHz. By improving the shape factor smoothing and bringing theoretical and experimental results closer together, this seeks to optimize the modified Lichtenecker's law (MLL). These findings comparison demonstrates that the MLL model applies to ternary composites (RE-BT-SiO₂) with an acceptable accuracy level. Another numerical method was used to evaluate the RE-[RE-BT-SiO₂] composites employing a binary mixing model based on an MLL equation that is identical to the former ternary. This model results correlate well with binary composites experimental values as well as ternaries that are modeled using this law. This research perspective lies on the production of new materials for use in microelectronics and particularly on the MOS structure oxides improvement.

KEYWORDS: Modeling; Dielectric properties; BaTiO₃; SiO₂; Modified Lichtenecker Law; Time Domain Spectroscopy.

INTRODUCTION:

Materials based on complex oxides can combine a broad spectrum of electromagnetic characteristics. This amazing variety of physical characteristics creates many opportunities to develop new device functions to meet societal demands like energy efficiency, information and communication technology, and health.^{1,2}

In electronics and microwave technology, modern polymer-based composite materials with oxide nanoparticle fillers are frequently employed.^{3,4}

Because of its technical significance and the difficulty in adequately describing the features, the study of the electrical properties of barium titanate (BaTiO₃) has been and continues to be a very important research issue.^{5,6} High dielectric constant, low loss, strong thermal stability, and favorable high frequency properties are all characteristics of BaTiO₃.^{7,8} In particular, polymer composites containing barium titanate nanoparticles in polymer matrices show promise for use in various types of capacitors, field effect transistor (FET) gate dielectrics, and microwave absorption cloaks.⁹

Silicon dioxide (SiO₂) serves as an insulating substance in electronics technology whereas silicon is known as the

Received on 30.11.2022

Modified on 01.02.2023

Accepted on 08.03.2023

©AJRC All right reserved

Asian J. Research Chem. 2023; 16(2): 139-148.

DOI: 10.52711/0974-4150.2023.00023

Article de proceeding :

- 1) R. Delfouf, N. Bouzit, N. Bourouba, T. 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. p.946-952.



Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



DIELECTRIC BEHAVIOR STUDY OF TERNARY COMPOSITE MATERIALS IN WIDE FREQUENCY BAND

Rabah DELFOUF

1, PhD, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas
Sétif 1, Sétif, Algeria, rabah.delfouf@univ-setif.dz

Nacerdine BOUZIT

2, Pr, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas
Sétif 1, Sétif, Algeria, bouzitnacerdine@yahoo.fr

Nacerdine BOUROUBA

3, Pr, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas
Sétif 1, Sétif, Algeria, bourouband@yahoo.fr

Tarek ARAB

4, PhD, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas
Sétif 1, Sétif, Algeria, arab.tarek@yahoo.com

Abstract:

Composite materials are experiencing an increasingly growing development in all fields and more particularly in the electronics industry. The success of composite materials comes from this possibility of obtaining very diverse properties depending on the characteristics of the constituent phases. The required performances such as: low dielectric losses, high permittivity and thermal stability up to microwave frequencies; require improving the dielectric properties of compounds based on titanate of barium, strontium and calcium (BaTiO_3 , SrTiO_3 , and CaTiO_3). The objective of this paper is to study the dielectric behavior and the characteristics dielectric determination of ternary composites (Epoxy resin (RE) _Barium titanates (TB) _Ferrite (FR)) in a wide frequency band [DC-30GHz] as a function of the volume fraction of BaTiO_3 . The objective of which is to see the effect of frequency and concentration of charge rates (ferrite) on the behavior of the effective dielectric constant of these composites. The characterization of these composite materials was done using time domain reflectometry.

Key words: Characterization, materials, composite, permittivity.

Introduction:

At the basis of all electronic functions, materials offer a wide field of investigation and give rise to new technologies. More particularly, composite materials allow many applications thanks to their intrinsic mechanical, dielectric or even magnetic properties (Bouzit N, Fornies-Marquina JM, Benhamouda A, et al, 2007). Dielectric materials continue to play a very important role in microwave communication systems. Modern electronic devices, with all their

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Communications internationales :

- 1) **R. Delfouf**, N. Bouzit, “Etude du comportement diélectrique des matériaux composites ternaires en large bande de fréquence.” [2^{ème} Séminaire Internationale sur les Sciences de la Matière \(Physique et Chimie\) \(AJEAU\)](#)., September 17-18, **2021** ; Oran, Algeria.
- 2) **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, “Modeling and characterization of composite materials on microwave frequencies.” [1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences \(ICAENS-2021\)](#)., November 01-03, **2021**; Konya, Turkey.
- 3) **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, “Caractérisation électromagnétique des Matériaux composites Ternaires en Hyperfréquences.” [1st International Webinar on Biological and Chemical Engineering \(IWBCE2021\)](#)., November 10-11, 2021 ; Blida, Algeria.
- 4) **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, “Application of mixture laws for the prediction of the dielectric permittivity of ternary composite materials.” [International World Energy Conference.](#)., December 03-04, **2021**; Kayseri, Turkey.
- 5) **R. Delfouf**, N. Bouzit, J. P. Martinez Jimenez, N. Bourouba, “Study and modeling of the dielectric behavior of a ternary composite (epoxy-calcium titanate (CaTiO₃) - ferrite) in the rang [DC-30GHz].” [9th International Symposium on Applied Engineering and Sciences \(SAES2021\)](#)., December 05-08, **2021**; Malaysia & Japan.
- 6) **R. Delfouf**, A. Brahim, N. Bouzit, N. Bourouba, “Modeling and dielectric characterization of RE/BaTiO₃/FR using time domain spectroscopy technique at microwave frequencies.” [International Conference on Trends and Innovations in Smart Technologies \(ICTIST\)](#)., October 07-08, **2022**; London, United Kingdom.

Communications nationales :

- 1) **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, “Détermination des caractéristiques diélectriques des matériaux composites ternaires en hyperfréquences.” [Séminaire National sur le Traitement de la Biocorrosion par les Biotechnologies et la Chimie Verte \(SNTBBCV\)](#)., September 15, **2021** ; Boumerdès, Algeria.
- 2) **R. Delfouf**, N. Bouzit, N. Bourouba, “ Propriétés diélectriques d’un matériaux composite ternaire dans la gamme de fréquence DC-30GHz.” [National Conference on Mechanics and Maintenance.](#)., September 15-16, **2021**; Boumerdès, Algeria.
- 3) **R. Delfouf**, N. Bouzit, “Complex permittivity measurement for ternary composite materials from DC to 4 GHz.” [1st National Conference on Applied Science and Advanced Materials \(NCASAM-2021\)](#)., December 20-22, **2021**; Skikda, Algeria.

*« La valeur d'un homme tient
dans sa capacité à donner
et non dans sa capacité à recevoir »*

Albert Einstein

تهدف هذه الأطروحة إلى توصيف ودراسة ونمذجة التشتت العازل لمركبين ثلاثيين مختلفين على عدة نطاقات تردد. يختلف المركبان المعالجان في نوع التيتانات، أحدهما يحتوي على $(CaTiO_3)$ والآخر بـ $(SrTiO_3)$ ، ويرتبط كل منهما بأكسيد الحديد الأسود (Fe_3O_4) وراتنج الإيبوكسي كمادة رابطة. تم تقييم الخصائص العازلة لهذه المخاليط باستخدام تقنية قياس مطيافية المجال الزمني (TDS). تنقسم هذه الدراسة فعليًا إلى ثلاثة أجزاء متميزة، الجزء الأول يغطي نطاق تردد يصل إلى 30 جيجا هرتز، حيث تمت دراسة ظاهرة تشتت المركبين، وتم اقتراح نموذج سلوك تشتت التردد للسماحية المعقدة لتحسين كفاءة نموذج التردد التنبؤي باختيار أفضل لعامل التخميد والتوفيق بين النتائج النظرية والتجريبية. بينما يتعلق الجزء الثاني بنطاق التردد حتى 5 جيجا هرتز والجزء الثالث من تحليلات الترددات المنخفضة البالغة 200 ميغاهرتز. فيما يتعلق بنمذجة السلوك العازل للكهرباء للمركبات الثلاثية، سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة بالتحقق من صحة قانون Lichtenecker المعدل (MLL) ونماذج التنبؤ الأخرى القائمة على قوانين الخلط. نأمل أن تساهم هذه النتائج في إنتاج مواد جديدة للتطبيق المحتمل في مجال الاتصالات السلكية واللاسلكية وبشكل أكثر تحديدًا في المكونات الإلكترونية الدقيقة المستخدمة في أنظمة الاتصالات مثل الرنانات، والركائز، والتجاويف، والهوائيات، وامتصاص الموجات.

كلمات مفتاحية: توصيف، نمذجة، المواد المركبة، الراتنج الإيبوكسي، $CaTiO_3$ ، $SrTiO_3$ ، Fe_3O_4 ، التحليل الطيفي للمجال الزمني، قوانين الخلط، ترددات المايكروويف.

Résumé

Cette thèse vise à caractériser, étudier et modéliser la dispersion diélectrique de deux différents composites ternaires sur une gamme de fréquences variée. Les deux composites traités diffèrent par leur type de titanate, l'un avec $(CaTiO_3)$ et l'autre avec $(SrTiO_3)$, chacun associé à l'oxyde de fer noir (Fe_3O_4) et à la résine époxy comme liant. Les propriétés diélectriques de ces mélanges ont été évaluées à l'aide de la technique de mesure de la spectroscopie dans le domaine temporel (SDT). Cette étude est en fait divisée en trois parties distinctes, la première partie couvre une gamme de fréquences allant jusqu'à 30 GHz, où le phénomène de dispersion des deux composites a été étudié et le modèle de comportement de dispersion de la fréquence pour la permittivité complexe a été proposé pour améliorer l'efficacité du modèle fréquentiel prédictif par un meilleur choix du facteur d'amortissement et de rapprocher les résultats théoriques et expérimentaux. Alors que la seconde partie concerne la gamme de fréquences jusqu'à 5 GHz, et la troisième partie celle des analyses des basses fréquences de 200MHz. En ce qui concerne la modélisation du comportement diélectrique des composites ternaires, les résultats obtenus dans cette étude nous ont permis de vérifier la validité de la loi de Lichtenecker modifiée (MLL) et d'autres modèles de prédiction basés sur les lois de mélange. Ces résultats contribueront, espérons-le, à produire de nouveaux matériaux pour une application possible dans le domaine des télécommunications et plus particulièrement dans les composants microélectroniques utilisés dans les systèmes de télécommunications tels que les résonateurs, les substrats, les cavités, les antennes, les absorbeurs d'ondes.

Mots clés : caractérisation, modélisation, matériaux composites, résine époxy, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, Fe_3O_4 , spectroscopie en domaine temporel, lois de mélange, hyperfréquences.

Abstract

This thesis aims to characterize, study, and model the dielectric dispersion of two various ternary composites over a diverse range of frequencies. The two composites treated differ in their type of titanate, one with $(CaTiO_3)$ and the other with $(SrTiO_3)$, each combined with black iron oxide (Fe_3O_4) and epoxy resin as a binder. The dielectric properties of these mixtures were evaluated using the measurement technique of time domain spectroscopy (TDS). This study is actually divided into three distinct parts, the first part covers a frequency range up to 30 GHz, where the dispersion phenomenon of the two composites has been studied and the frequency dispersion behavior model for the complex permittivity was proposed to improve the efficiency of the predictive frequency model by a better choice of the damping factor and to reconcile the theoretical and experimental results. While the second part concerns the frequency range up to 5 GHz and the third part that of the analyzes of low frequencies of 200 MHz. Regarding the modeling of the dielectric behavior of ternary composites, the results obtained in this study allowed us to verify the validity of the modified Lichtenecker law (MLL) and other prediction models based on mixing laws. These results will hopefully contribute to producing new materials for possible application in the field of telecommunications and more particularly in microelectronic components used in telecommunication systems such as resonators, substrates, cavities, antennas, wave absorbers.

Key words: characterization, modeling, composite materials, epoxy resin, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, Fe_3O_4 , time domain spectroscopy, mixture laws, microwave.