



HAL
open science

Élaboration, caractérisation et modélisation de céramiques magnetodiélectriques à couches d'arrêt

Alain Largeteau

► **To cite this version:**

Alain Largeteau. Élaboration, caractérisation et modélisation de céramiques magnetodiélectriques à couches d'arrêt. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10560 . tel-00173432

HAL Id: tel-00173432

<https://theses.hal.science/tel-00173432v1>

Submitted on 19 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Alain LARGETEAU

Maître ès Sciences et Techniques

**ÉLABORATION, CARACTÉRISATION ET MODÉLISATION DE CÉRAMIQUES
MAGNÉTODIÉLECTRIQUES A COUCHES D'ARRET**

Soutenue le 17 juillet 1990, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président</i>	
J.C. BERNIER	}	
F. BOISARD		
J.P. BONNET		
J. ETOURNEAU		
I.S. JACOBS		<i>Examineurs</i>
J.L. MIANE		
J. RAVEZ		
J.M. REAU		

**ELABORATION, CARACTERISATION ET MODELISATION
DE CERAMIQUES MAGNETODIELECTRIQUES
A COUCHES D'ARRET**

A la mémoire de mon père, à ma mère

A ma femme, Florence et à ma fille

A mes frères et soeur

A toute ma famille

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S de l'Université de BORDEAUX I, dirigé par Monsieur le Professeur J. **ETOURNEAU**. Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. **HAGENMULLER**, Directeur Honoraire, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je remercie très sincèrement Monsieur J. **ETOURNEAU**, Directeur, pour les conseils qu'il m'a prodigués et l'honneur qu'il m'a fait de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse.

Monsieur J. C. **BERNIER**, Professeur à l'Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg et Monsieur F. **BOISARD**, responsable du Laboratoire de Physique Expérimentale au C.E.A. - C.E.S.T.A. (Le Barp), ont bien voulu me faire l'honneur de juger mon travail. Je leur exprime ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Docteur I. S. **JACOBS**, Ingénieur Physicien à la General Electric Company (U.S.A.) qui est à l'origine d'une partie de ce travail, y a largement contribué. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères et respectueux remerciements.

Monsieur J. **RAVEZ**, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a initié à la recherche ; qu'il accepte ici mes remerciements les plus vifs et les plus sincères pour la manière dont il a dirigé ma thèse. Il l'a fait non seulement avec la grande compétence que chacun lui connaît mais également avec une gentillesse et une sollicitude sans égale. Je tiens à l'assurer de ma gratitude et de ma sincère amitié.

Monsieur J. L. MIANE, Maître de Conférence à l'Université de BORDEAUX I, m'a aidé avec beaucoup de gentillesse à la mise au point des mesures diélectriques et magnétiques en hyperfréquence. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et le remercie de l'honneur qu'il me fait de juger mon travail.

Monsieur J. P. BONNET, Maître de Conférence à l'Université de BORDEAUX I, m'a fait profiter de sa grande compétence dans le domaine des céramiques et de la microscopie électronique et m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur J. M. REAU, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a apporté une aide efficace dans la compréhension des phénomènes de conductivité et m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Qu'il en soit profondément remercié.

Ce travail a débuté dans le cadre d'une collaboration avec la division Matériaux du C.E.A. - C.E.S.T.A. (Le Barp). J'exprime ma reconnaissance à Messieurs B. MILTENBERGER et C. DELEUZE avec qui j'ai eu de fructueuses discussions et également à Monsieur J. AUTHESSERRE pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son Laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur P. DORDOR pour son amical concours lors de l'interfaçage des appareils de mesure avec les micro-ordinateurs, Monsieur J. C. GRENIER pour ses conseils et son étroite collaboration dans le domaine des mesures magnétiques en régime statique, Monsieur M. LAHAYE pour sa contribution à l'analyse par sondes électroniques, Monsieur L. RABARDEL pour ses conseils dans le

domaine des mesures thermiques ainsi que Monsieur R. VON DER MÜHLL qui a toujours mis à ma disposition les moyens informatiques du Laboratoire.

Ma gratitude s'adresse tout particulièrement à Madame A. SIMON pour son aide constante et son amicale collaboration.

Je remercie mes collègues du groupe "Matériaux Diélectriques et Ferroélectriques", Mesdemoiselles V. ANDRIAMANPIANINA et C. DENAGE, Messieurs D. AVILES-CASTRO, H. B. IN et S. KAZAOUI.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs J. P. CAZORLA, B. LESTIENNE, E. MARQUESTAUT, L. TRUT, J. VILLOT ainsi qu'à tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire qui m'ont aidé. Je suis convaincu que sans le concours amical et spontané de tous les membres du Laboratoire, ce travail n'aurait pu être mené à bien.

INTRODUCTION

De nombreuses études sont actuellement motivées par l'intérêt croissant des matériaux absorbants. Ceux-ci peuvent être simultanément magnétiques et diélectriques (magnétodiélectriques); la réflectivité est alors minimale lorsque les valeurs de la perméabilité μ^* et de la permittivité ϵ^* sont voisines. Les céramiques de type ferrite constituent dans ce domaine une famille particulièrement attrayante, leur composition pouvant être adaptée à la gamme de fréquence désirée. Ces ferrites présentent cependant l'inconvénient de posséder des valeurs faibles de permittivité surtout en hautes fréquences.

Une des solutions permettant d'obtenir des valeurs de permittivité élevées, dans un tout autre domaine (celui des condensateurs), consiste à utiliser des diélectriques de type SrTiO_3 ou BaTiO_3 dits "à couches d'arrêt": il s'agit de céramiques constituées de grains semi-conducteurs isolés les uns des autres grâce à la pénétration aux joints de grains d'un mélange imprégnateur isolant. Nous nous sommes proposé de transposer un tel procédé à la préparation de ferrites à couches d'arrêt. Notre choix s'est porté sur le ferrite spinelle nickel-zinc comportant un rapport $\text{Ni/Zn} = 1$. Nous avons cependant toujours eu le souci de ne pas altérer les propriétés magnétiques lors des divers traitements d'élaboration des céramiques.

Les mesures magnétiques et diélectriques en large bande de fréquence sont rendues possibles grâce à l'utilisation de ponts d'impédance en basses fréquences et surtout à l'existence récente d'analyseurs de réseaux en hautes et hyperfréquences. Une partie importante de notre travail a consisté à mettre au point de telles mesures ainsi que leur automatisation et leur exploitation.

Ce nouveau type de recherches s'accompagne d'un effort de mise en évidence et de compréhension des relaxations diélectriques. C'est en effet au voisinage de cette fréquence de relaxation f_r qu'un matériau

est le plus absorbant. Nous avons aussi tenté:

- de corréler la valeur de f_r aux divers paramètres d'élaboration: composition, conditions de frittage et d'imprégnation, ...

- de préciser l'origine de la relaxation en séparant les effets des grains de ceux des joints de grains et en précisant le type de conductivité au niveau de la barrière de potentiel,

- enfin de modéliser le comportement diélectrique des céramiques ferrites à couches d'arrêt.

Chapitre I

GENERALITES

I-A DESCRIPTION DE LA MAILLE SPINELLE

I-A-1 Géométrie de la structure spinelle

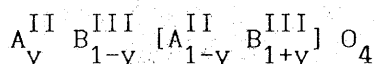
La structure spinelle peut être décrite à partir d'un empilement d'ions oxygène formant un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau comporte deux types de sites interstitiels dans lesquels viennent se placer les ions métalliques en sites tétraédriques ou octaédriques [1,2].

La formule générale des composés à structure spinelle est AB_2O_4 ; il y a huit motifs par maille élémentaire qui contient 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés et 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés. La disposition des sites occupés est telle que la maille élémentaire est entièrement décrite par le groupe spatial Fd3m. La maille élémentaire est constituée de deux groupes différents de quatre cubes d'arête $a/2$; pour un même groupe les positions des ions sont identiques (Fig. 1 et 2).

I-A-2 Distribution des ions dans les sites cationiques

Le spinelle est dit direct ou normal lorsque la distribution des cations est du type $A_{(tétr.)}^{II} B_{2 (octa.)}^{III} O_4$. Il est dit inverse pour la distribution $B_{(tétr.)}^{III} (A_{(octa.)}^{II} B_{(octa.)}^{III}) O_4$ [3]. Une suite continue de distributions dites intermédiaires existe entre ces deux modes de remplissage.

La distribution des cations peut être représentée par la formule générale :



dans laquelle les ions occupant des sites tétraédriques sont indiqués par les symboles précédant les crochets, tandis que les ions occupant les sites octaédriques sont indiqués entre crochets. Pour $y = 1$ le spinelle est dit normal, pour un spinelle inverse $y = 0$ et dans le cas d'une distribution

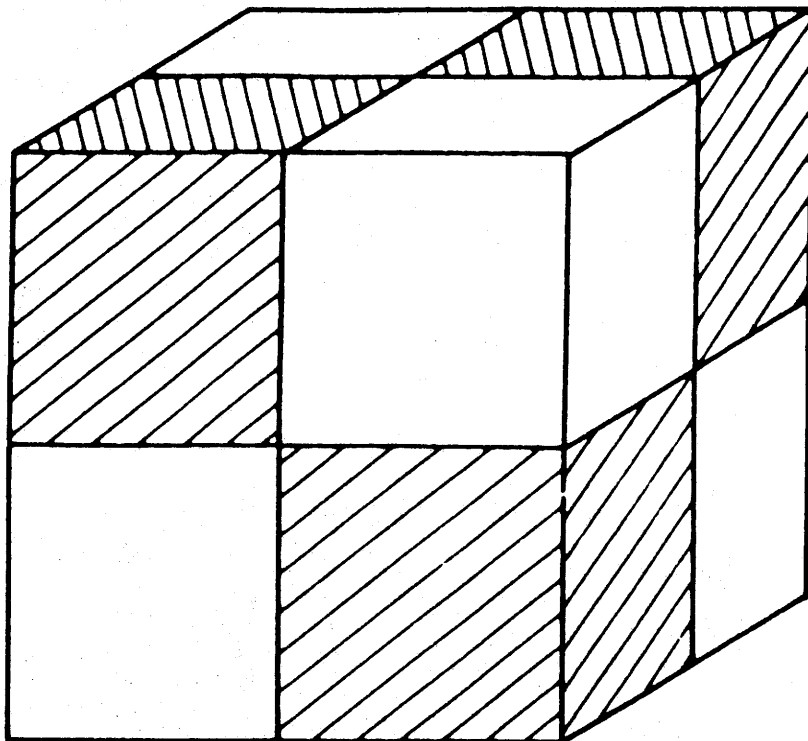


Fig.1 - Les huit cubes élémentaires de la maille spinelle.

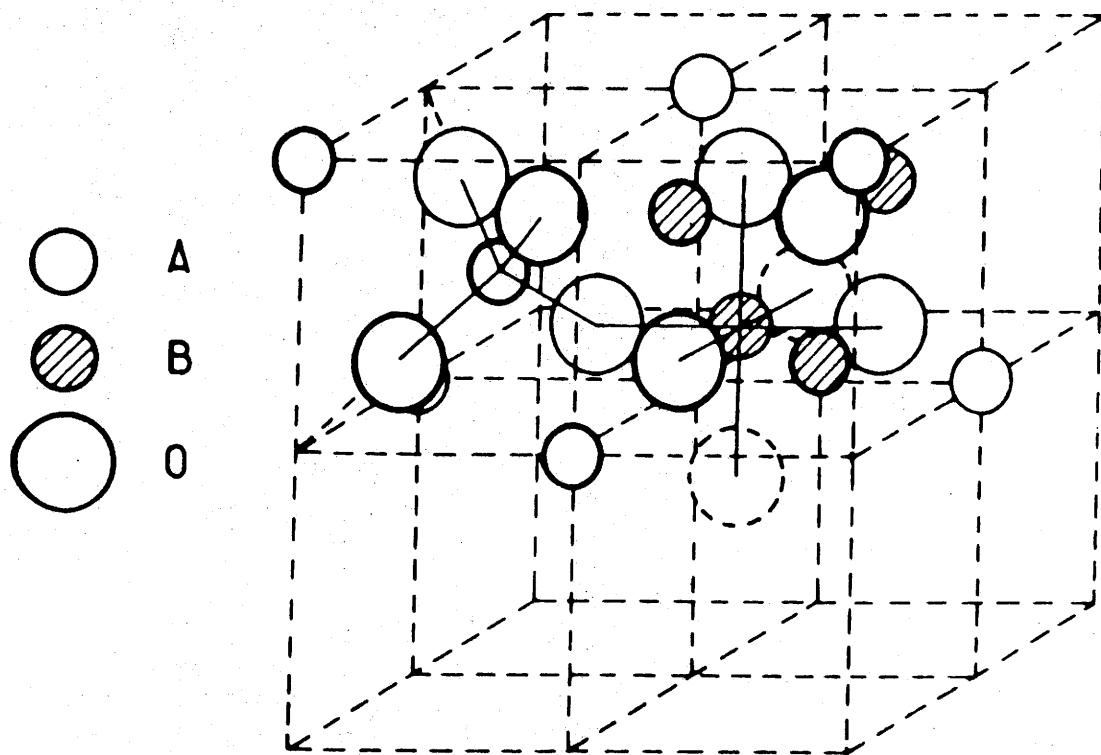
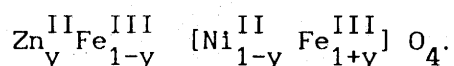


Fig.2 - Les deux octants de la maille spinelle.

satisfaisant aux seules lois du hasard y égale 1/3. La grandeur y permet donc de mesurer l'inversion. La taille ou la configuration électronique des cations peut exercer une influence sur leur distribution en sites tétraédriques ou octaédriques [4 à 6].

Un aspect intéressant et caractéristique du ferrimagnétisme se présente dans le cas des ferrites mixtes de nickel-zinc, dans lesquels la distribution des ions est donnée par la formule :



Par suite de la présence des ions zinc non magnétiques, l'aimantation du réseau tétraédrique sera plus faible que dans le cas d'un ferrite simple. L'aimantation à saturation au zéro absolu devra croître avec la concentration en zinc car les ions Fe^{III} possède le moment magnétique le plus élevé. Il apparaît une situation remarquable: le remplacement d'ions magnétiques par des ions non magnétiques dans une substance ferrimagnétique conduit à un accroissement de l'aimantation à saturation.

I-B PROPRIETES MAGNETIQUES

Les spinelles sont les composés dont les propriétés ferrimagnétiques ont fait l'objet des études les plus nombreuses en raison sans doute de la relative simplicité de leur structure et des applications auxquelles ils donnent lieu. Leur comportement peut être expliqué par la théorie du champ moléculaire qui permet de rendre compte des phénomènes d'une manière semi-quantitative. En 1948, Néel émit l'hypothèse fondamentale qu'il existait entre les ions des sites A et ceux des sites B une importante interaction négative constituant deux sous-réseaux d'aimantation opposée [7]. Afin d'étudier quantitativement les diverses interactions qui interviennent au sein des spinelles, il utilise

l'hypothèse du champ moléculaire.

I-B-1 Généralités

Dans un corps solide, une aimantation \vec{M} peut se présenter comme le résultat d'un alignement plus ou moins rigoureux des moments magnétiques présents dans l'unité de volume de matière (orbites électroniques ou spins des électrons) [8]. Pour réaliser cet alignement, il sera en général nécessaire d'appliquer un champ magnétique \vec{H} . Lorsque le champ est assez faible, l'aimantation croît proportionnellement à \vec{H} :

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H},$$

où χ_m est la susceptibilité magnétique. Dans ce cas, l'induction \vec{B} devient :

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

avec $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$, μ_r est la perméabilité relative du matériau par rapport au vide. Lorsque le champ est variable ($H = H_0 \exp(j \omega \theta)$), la perméabilité et la susceptibilité peuvent devenir complexes.

I-B-2 La température de Curie ou température de transition

La température de Curie T_C des composés ferrimagnétiques correspond à l'apparition ou à la disparition de l'ordre magnétique à longue distance. Au-dessus de T_C , le composé est paramagnétique, c'est-à-dire que l'aimantation varie linéairement avec le champ et est une fonction inverse de T . Au-dessous de T_C , les spins sont ordonnés, une aimantation macroscopique apparaît en l'absence de champ extérieur (aimantation spontanée).

Donc dans la théorie de Néel, les aimantations partielles des sous-réseaux A et B ont des variations thermiques de type Brillouin. L'aimantation totale à saturation au zéro absolu correspond à l'antiparallélisme des moments à saturation des atomes des sous-réseaux.

I-B-3 Structure en domaines

Dans la phase ferrimagnétique ($T < T_C$), il est en général énergétiquement plus favorable pour le matériau de se diviser en un grand nombre de petits domaines, dont Weiss fut le premier à postuler l'existence et que l'on nomme domaines de Weiss. L'aimantation est uniforme à l'intérieur de chacun de ces domaines, leurs dimensions sont de l'ordre de 0,001 à 0,1 mm. Par contre, l'orientation de cette aimantation spontanée varie d'un domaine à l'autre de sorte qu'en l'absence d'un champ magnétique extérieur il n'y a pas en général d'aimantation globale.

L'application d'un champ magnétique extérieur de l'ordre de 1 à 100 Oe suffit souvent à supprimer la subdivision en domaines et à amener pratiquement le matériau à son état de saturation. L'agitation thermique n'a aucun effet sur le processus d'aimantation d'aussi grandes agglomérations de spins, de sorte que le matériau présente une perméabilité élevée.

L'inversion du spin à la frontière de deux domaines de Weiss voisins n'est pas une inversion brusque qui nécessiterait une énergie d'échange exagérée, mais un changement de direction progressif (parois de Bloch).

I-B-4 Perméabilité initiale statique

La perméabilité initiale μ_i (elle est définie comme étant la perméabilité du matériau sans aimantation) d'une substance ferrimagnétique peut provenir soit d'une rotation simultanée de tous les spins contenus

dans chacun des domaines de Weiss, soit d'un déplacement ou d'une déformation réversible des parois de Bloch. La valeur de μ_i dépend fortement de la taille et de la distribution des pores, ainsi que des dimensions moyennes des grains. La valeur de μ_i croît lorsque le diamètre moyen des grains dépasse environ 5 μm [8].

Pour des dimensions plus grandes, la perméabilité n'est pas due seulement aux rotations de l'aimantation, mais aussi à des déplacements des parois de Bloch. Lors de la préparation d'échantillons formés de grains dont les dimensions dépassent 20 μm , des pores se forment également à l'intérieur des grains ; ces pores limitent la perméabilité en gênant le mouvement des parois.

L'obtention d'une perméabilité élevée nécessite également un échantillon aussi peu poreux que possible et des grains de dimensions suffisamment grandes [9]. Ces conditions peuvent être remplies par un choix approprié du mode de préparation du ferrite.

I-B-5 Perméabilité en fonction de la fréquence

Le spectre magnétique en fréquence d'un ferrite, correspond aux variations de la partie réelle μ' et de la partie imaginaire μ'' de la perméabilité initiale en fonction de la fréquence. La donnée de l'une des quantités μ' et μ'' pour toutes les valeurs de la fréquence permet de déterminer l'autre quantité à l'aide des formules de Kramers-Kronig. La figure 3 donne, à titre d'exemple, le spectre magnétique d'un certain nombre de ferrites à structure spinelle appartenant à la solution solide de composition $\text{Ni}_u\text{Zn}_{1-u}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Ces spectres se distinguent par le fait que la grandeur μ' , constante dans un certain domaine de fréquence, croît ensuite très légèrement puis décroît assez rapidement jusqu'à une valeur très faible. Les pertes μ'' sont maximales pour la fréquence à laquelle μ' prend à peu près la moitié de la valeur statique. Les courbes μ'' sont très

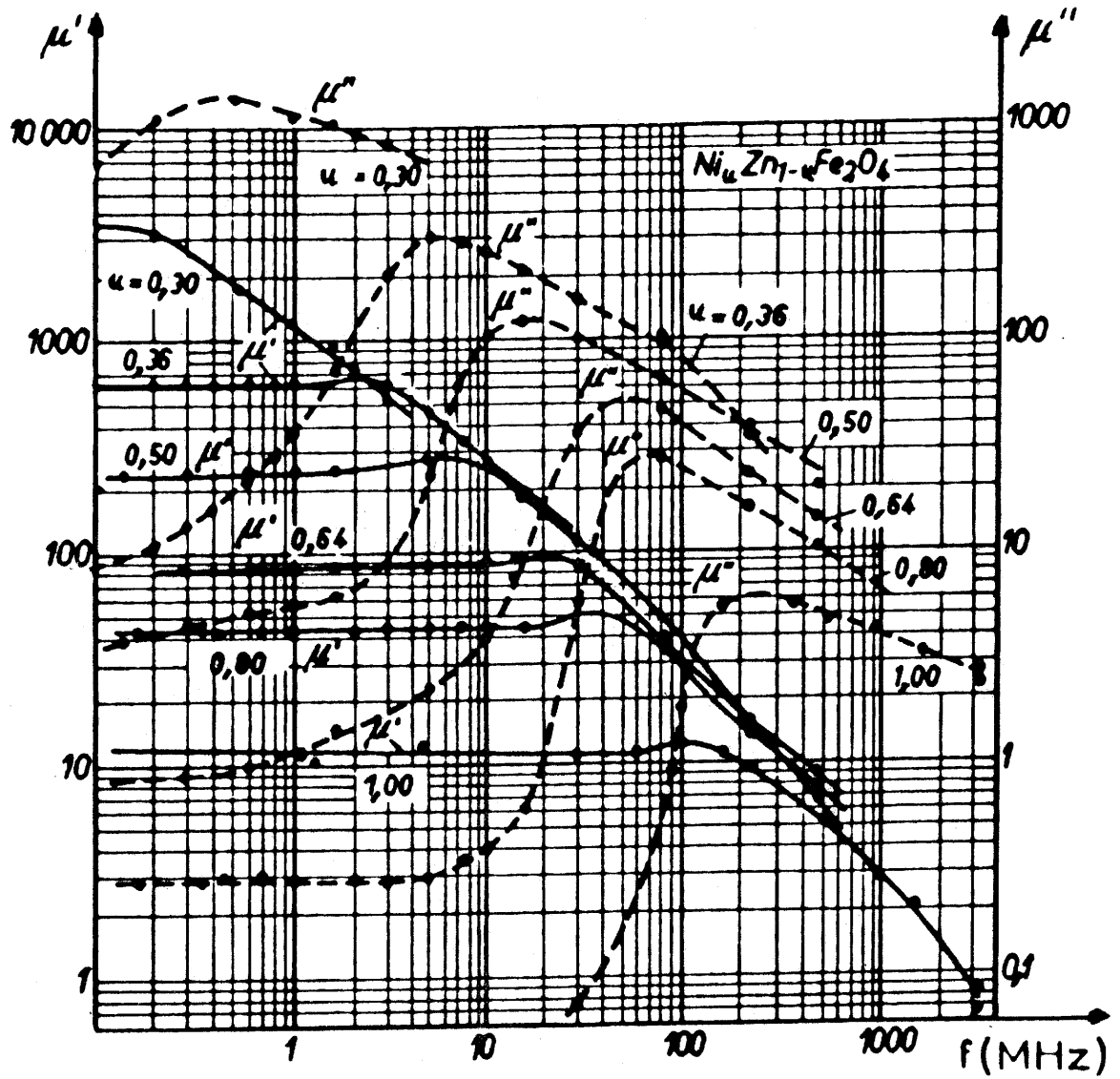


Fig. 3 - Variations en fonction de la fréquence de μ' et μ'' pour des ferrites de compositions $\text{Ni}_u \text{Zn}_{1-u} \text{Fe}_2 \text{O}_4$.

asymétriques ; elles s'étalent en particulier dans la direction des fréquences élevées. Le maximum de la courbe de pertes se présente à une fréquence d'autant plus basse que la perméabilité initiale statique μ_i est plus élevée. Cette fréquence est ainsi liée à la perméabilité initiale statique par l'équation :

$$f_r (\mu_i - 1) = \frac{4}{3} \gamma M_{\text{sat.}}$$

où $M_{\text{sat.}}$ désigne l'aimantation à saturation et γ le rapport gyromagnétique [8]. Cette relation est bien vérifiée pour de nombreux ferrites de structure spinelle. Cette fréquence, appelée fréquence de relaxation magnétique est due à la relaxation des parois de Bloch.

I-C PROPRIETES ELECTRIQUES

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement de diélectriques en fonction de la fréquence. Nous sommes ainsi conduit à introduire deux paramètres fondamentaux : la partie réelle de la constante diélectrique ou de la permittivité ϵ' d'une part, le facteur de pertes $\text{tg } \delta$ d'autre part. Ces deux grandeurs sont généralement utilisées pour décrire les performances des condensateurs. Cependant elles reflètent le comportement des diélectriques à l'échelle microscopique et à ce titre, présentent un grand intérêt pour le chimiste de l'état solide.

A l'intérieur d'un isolant, il existe des charges électriques positives et négatives qui, sous l'influence d'un champ électrique extérieur, sont susceptibles de se déplacer. Ces déplacements provoquent un phénomène de polarisation. Rappelons que la polarisation P d'un cristal est par définition le moment dipolaire par unité de volume [10, 11].

I-C-1 Permittivité complexe

Dans le cas général, la polarisation P d'un milieu est proportionnelle au champ électrique appliqué:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E},$$

où χ_e est la susceptibilité électrique. La permittivité ϵ est définie par:

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) = \epsilon_0 \epsilon_r$$

où ϵ_r est la permittivité relative.

Si le champ est variable ($E = E_0 \exp(j \omega \theta)$), la permittivité relative peut s'écrire sous la forme complexe:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \epsilon_r''$$

Le rapport $\text{tg } \delta = \epsilon_r''/\epsilon_r'$ caractérise l'absorption d'énergie dans les matériaux. Sous l'action du champ électrique, les charges liées donnent naissance à une polarisation P et les charges libres à une densité de courant $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, où σ est la conductivité du matériau [12,13,14].

Les conditions de propagation d'une onde électromagnétique avec la matière est décrite par l'équation de Maxwell-Ampère:

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{J} + \epsilon_0 \epsilon_r^* \frac{\partial \vec{E}}{\partial \theta} \quad (1)$$

Or $E = E_0 \exp(j \omega \theta)$, l'équation (1) devient:

$$\text{rot } \vec{H} = (\sigma + j \omega \epsilon_0 \epsilon_r^*) \vec{E}$$

Le matériau conducteur apparaît alors comme équivalent à un milieu de permittivité ϵ_{eq}^* telle que:

$$\text{rot } \vec{H} = j \omega \epsilon_0 \epsilon_{eq}^* \vec{E}, \quad \text{où } \epsilon_{eq}^* = \epsilon_r^* - j \sigma / \epsilon_0 \omega$$

avec $\epsilon'_{eq} = \epsilon'_r$ et $\epsilon''_{eq} = \epsilon''_r + \sigma / \epsilon_0 \omega$.

I-C-2 Impédance complexe

Lors de la mesure, l'échantillon est représenté par le schéma équivalent d'une résistance R en parallèle avec une capacité C (Fig. 4). L'impédance équivalente d'un tel circuit est donnée par:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j C \omega, \quad \text{avec } \omega = 2 \pi f \text{ et } f : \text{fréquence}$$

L'impédance complexe du schéma précédent est donnée par :

$$Z^* = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} = Z' + j Z''$$

Le tracé (Z' , Z'') dans le plan complexe, donne un cercle de rayon $R/2$. Ce diagramme porte le nom de diagramme d'impédance complexe (Fig. 5). En faisant intervenir une capacité complexe, (avec S et e qui sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon):

$$\frac{1}{Z^*} = j C^* \omega \quad \text{avec } C^* = \epsilon_0 \frac{S}{e} (\epsilon'_r - j \epsilon''_r)$$

$$\frac{1}{Z^*} = \omega \epsilon_0 \frac{S}{e} (j \epsilon'_r + \epsilon''_r)$$

En identifiant partie réelle et imaginaire :

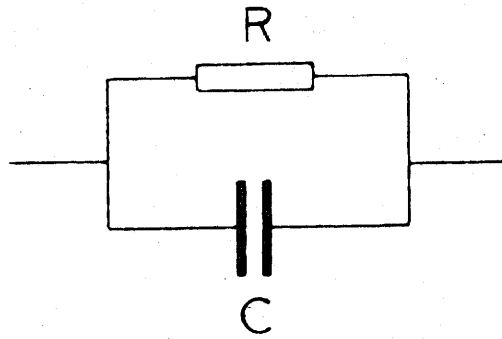


Fig.4 - Schéma électrique équivalent.

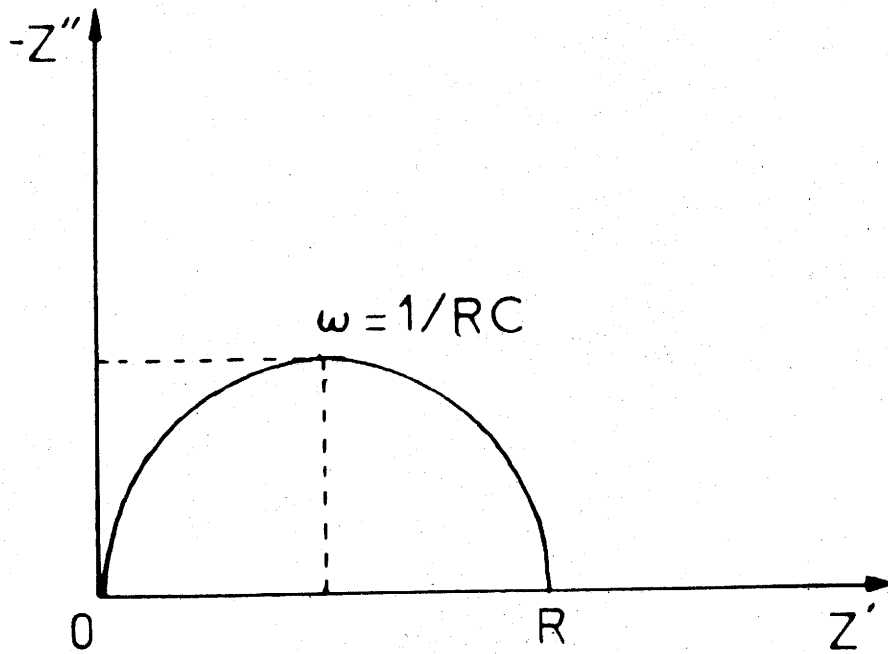


Fig.5 - Diagramme d'impédance complexe.

$$\epsilon'_r = \frac{e}{S} \frac{C}{\epsilon_0} = - \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{e}{\epsilon_0 S \omega}$$

$$\epsilon''_r = \frac{e}{S} \frac{1}{\epsilon_0} \frac{1}{R \omega} = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{e}{\epsilon_0 S \omega}$$

De la mesure de la capacité C et de la résistance R, il est possible de déduire ϵ'_r et ϵ''_r .

I-D PHENOMENE DE POLARISATION

Un champ électrique appliqué à un matériau entraîne un déplacement de particules chargées donnant lieu à la création ou à la réorientation de dipôles dans le matériau. La connaissance de la nature des dipôles dans les matériaux est fondamentale pour l'étude de leurs propriétés diélectriques.

Les valeurs de la polarisation dépendent de la plus ou moins grande facilité avec laquelle les unités polarisables se réorientent lorsque la direction, le sens ou l'intensité du champ électrique varie. Le temps mis pour cette réorientation est appelé temps de relaxation (τ). La fréquence de relaxation est définie par $f_r = 1/(2\pi\tau)$.

I-D-1 Généralités

Lorsqu'un diélectrique n'est soumis à aucun champ électrique ($E = 0$), la répartition isotrope des charges électriques fait que le moment dipolaire total est nul : le diélectrique n'est donc pas polarisé (matériau paraélectrique).

Lorsque l'on applique un champ électrique E , les dipôles permanents (ou induits par l'application du champ E) vont avoir tendance à s'orienter parallèlement au champ E : le diélectrique devient polarisé.

Soumis à un échelon de champ ($E = E_0$, $\theta \geq 0$), le matériau acquiert une polarisation $P = P_s (1 - \exp(-\theta/\tau))$, où τ représente le temps de relaxation et P_s la polarisation en statique (Fig. 6).

La figure 7 représente la réponse au comportement des dipôles soumis à un champ électrique de fréquence variable (représentée par le temps θ d'application de l'échelon de champ).

- Pour une fréquence $f \ll f_r$, la polarisation atteinte est maximale et égale à P_s : les dipôles ont le temps de suivre les variations du champ (courbes n°1 et 2).

- Pour une fréquence $f < f_r$, la polarisation atteinte diminue avec l'augmentation de la fréquence. Les dipôles ne peuvent plus suivre les variations de champ ; il apparaît en outre un déphasage (φ) entre la polarisation et le champ appliqué (courbe n°3).

- A la fréquence $f = f_r$, appelée fréquence de relaxation, la polarisation atteinte est égale à $P_s/2$: un maximum des pertes diélectriques est par ailleurs obtenu à cette fréquence, il correspond au déphasage maximal (courbe n°4).

I-D-2 Origine de la polarisation

Toutes les associations de charges donnant globalement naissance à un moment dipolaire interviennent dans la polarisabilité. Ces moments dipolaires, de par leur nature différente, réagissent différemment sous l'action d'un champ électrique variable. D'une manière générale, la polarisation totale d'un diélectrique s'écrit comme la somme des différentes contributions (Fig. 8) :

$$P = P_e + P_a + P_o + P_{ch}$$

- P_e est la contribution électronique : sous l'action d'un champ électrique, le centre de gravité des charges positives et négatives ne

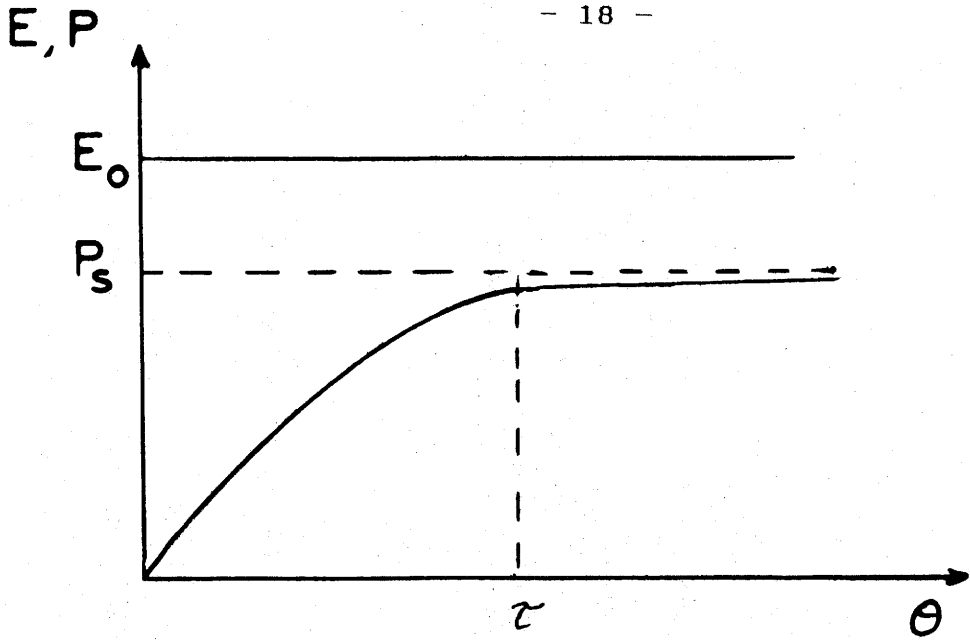


Fig. 6 - Evolution de la polarisation soumise à un échelon de champ ($E = E_0, \theta > 0$).

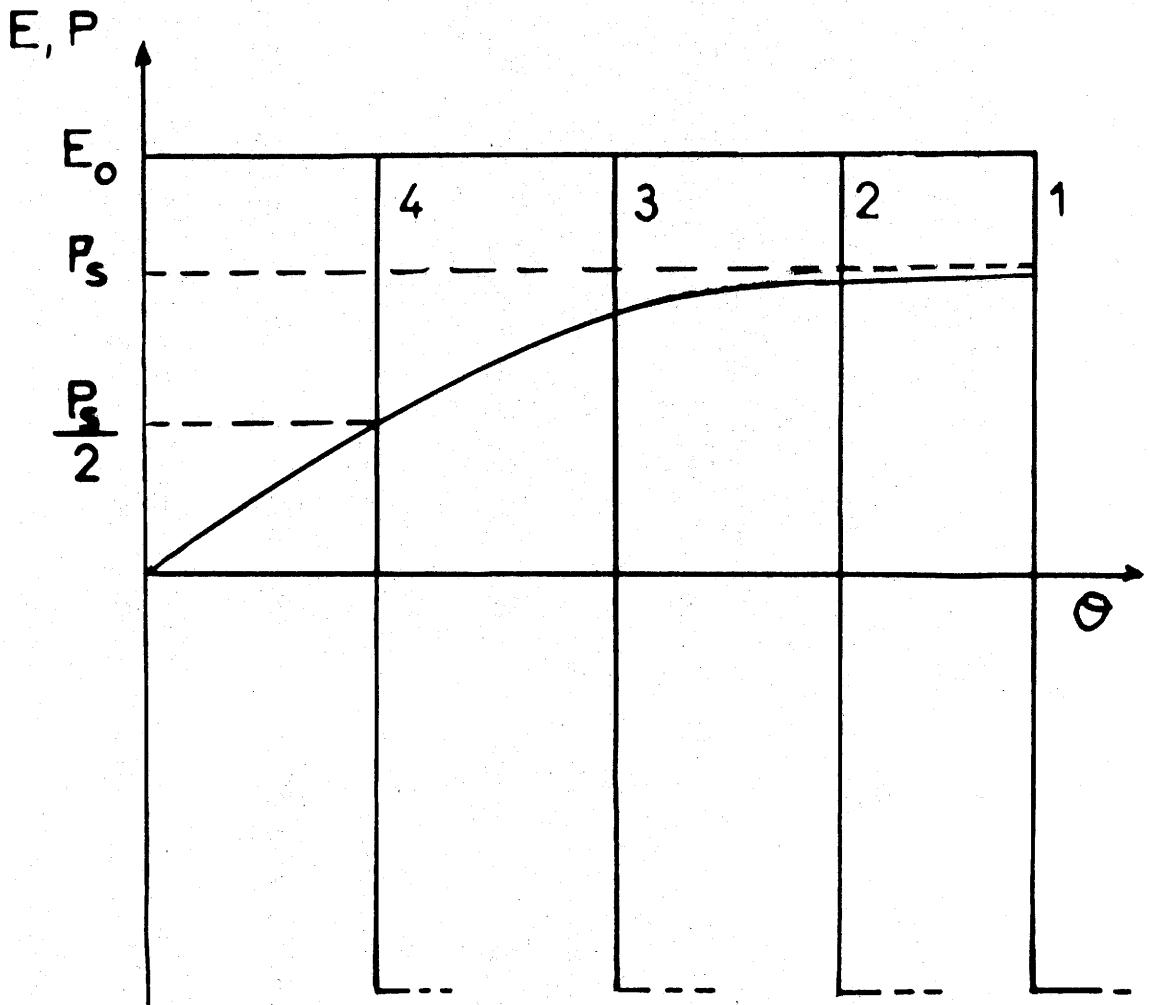


Fig. 7 - Evolution de la polarisation soumise à un champ alternatif.

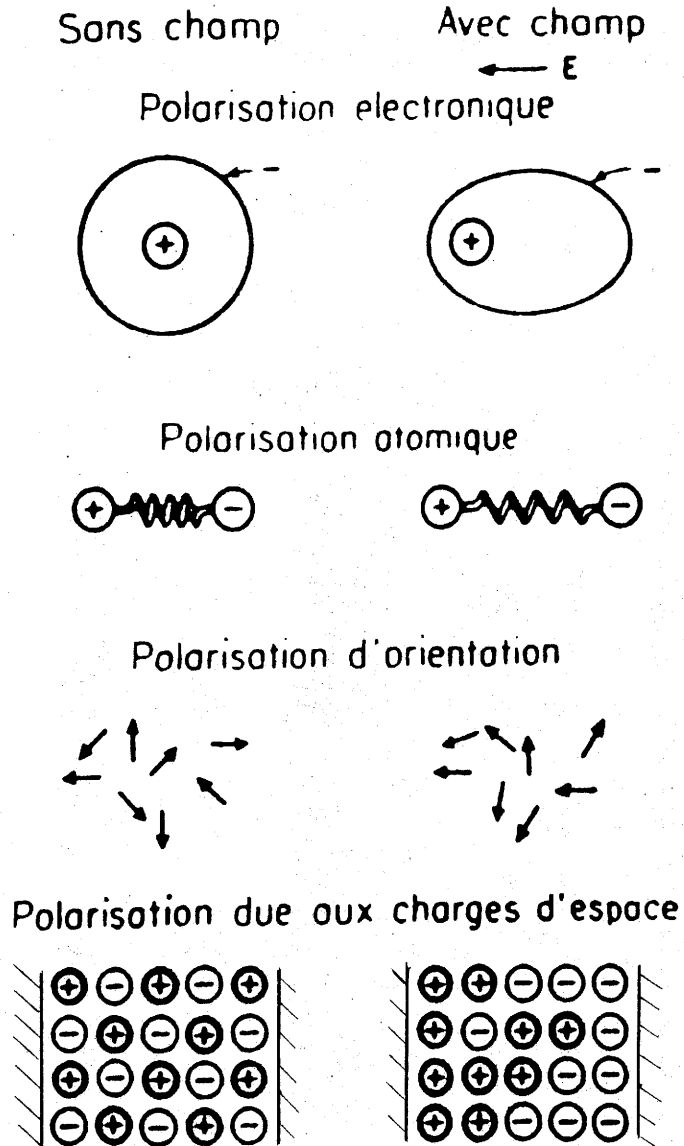


Fig.8 - Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.

coïncide plus, ce qui donne naissance à un moment dipolaire. La très grande mobilité du nuage électronique lui permet de "suivre" les variations du champ électrique jusqu'aux fréquences optiques (10^{15} Hz). Elle est responsable de l'indice de réfraction optique.

- p_a est la contribution atomique : d'une façon similaire, les noyaux peuvent vibrer les uns par rapport aux autres. Toutefois, leur inertie est beaucoup plus grande que celle des électrons, limitant cette contribution aux fréquences plus basses (10^{11} Hz).

Dans les deux processus décrits précédemment, les charges sont soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements (oscillateurs harmoniques).

- p_o est la contribution dipolaire (ou d'orientation) : sous l'effet d'un champ électrique, les dipôles permanents présents dans la structure peuvent s'orienter apportant ainsi leur contribution à la polarisabilité.

- p_{ch} est la polarisation par charges d'espace : sous l'action d'un champ extérieur, dans certains matériaux hétérogènes comportant des particules conductrices, les charges libres présentes dans celles-ci se déplacent et s'accumulent sur les parois. Ce phénomène entraîne une concentration localisée de charges donnant à la particule une polarisabilité importante et par conséquent une permittivité élevée au matériau.

Les évolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et selon les origines de la polarisation sont reportées sur la figure 9

I-D-3 Variations de la permittivité ϵ^* (ω)

I-D-3-a loi de Debye

Nous avons vu précédemment que l'action d'un champ électrique \vec{E} sur un matériau polaire crée une polarisation.

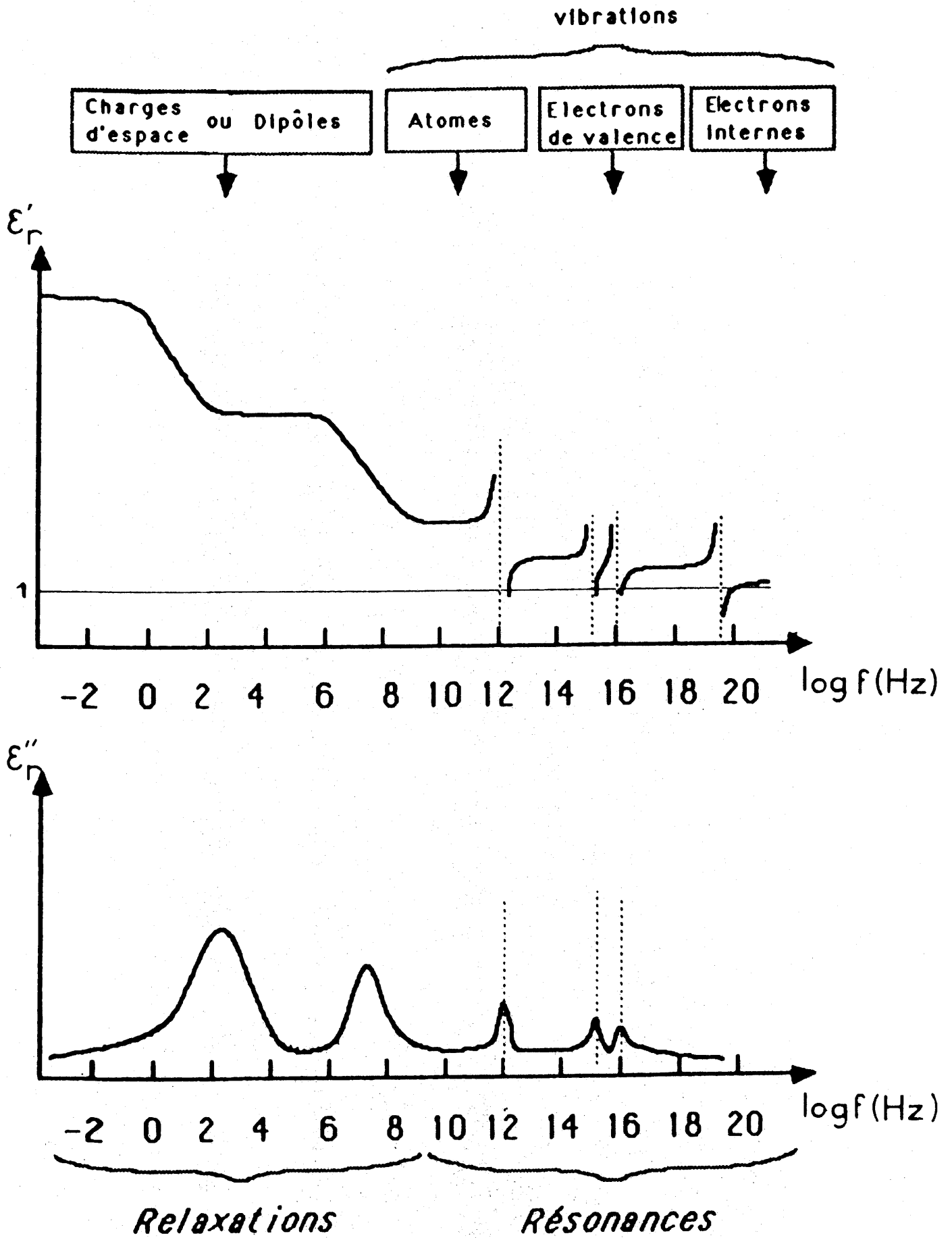


Fig. 9 - Contribution des différents mécanismes de polarisation à ϵ_r' et ϵ_r'' .

En régime statique la polarisation a pour valeur P_s :

$$P_s = \epsilon_0 \chi'_s E = \epsilon_0 (\epsilon'_s - 1) E$$

où χ'_s et ϵ'_s sont la susceptibilité et la permittivité (relative) statiques.

Lorsque $\theta \rightarrow \infty$, $P(\theta) \rightarrow P_s = P(\theta \rightarrow \infty)$. Comme la polarisation P_∞ (polarisation à une fréquence très supérieure à f_r) répond instantanément à l'application d'un champ, elle peut être considérée comme constante. Pour des échelles de temps telles que $\theta < 10^{-12}$ s, seule la polarisation électronique peut suivre le champ électrique:

$$P_\infty = \epsilon_0 \chi'_\infty E = \epsilon_0 (\epsilon'_\infty - 1) E$$

où χ'_∞ et ϵ'_∞ sont la susceptibilité et la permittivité (relative) à une fréquence très supérieure à f_r .

Dans le cas général, l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence est définie par la loi de Debye:

$$\epsilon_r^*(\omega) = (1 + \chi^*(\omega)) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)/(1 + j \omega \tau) \quad (2)$$

L'expression (2) correspond à la loi de Debye où τ est le temps de relaxation diélectrique correspondant au temps de réorientation des dipôles [15] :

$$\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)/(1 + \omega^2 \tau^2)$$

et

$$\epsilon''_r(\omega) = (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

Les évolutions de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence sont représentées sur la figure 10a. L'évolution de ϵ''_r fait apparaître un maximum de pertes à la fréquence correspondant à l'inverse du temps de

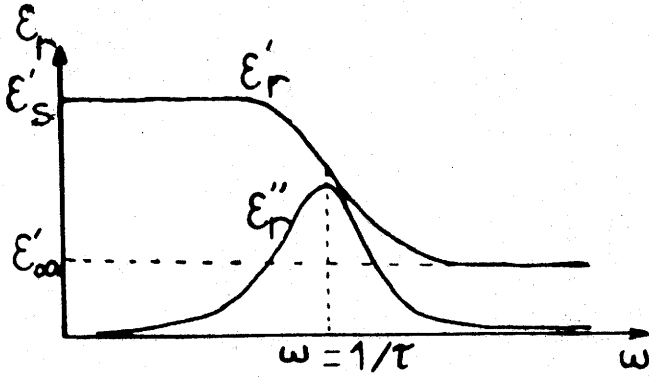


Fig. 10a - Evolution de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence, loi de Debye.

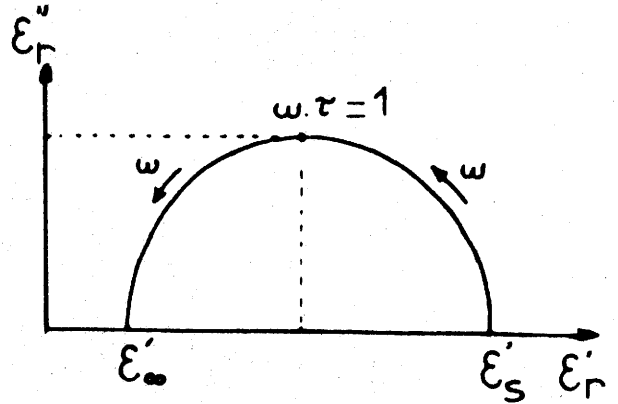


Fig. 10b - Evolution de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r , loi de Debye.

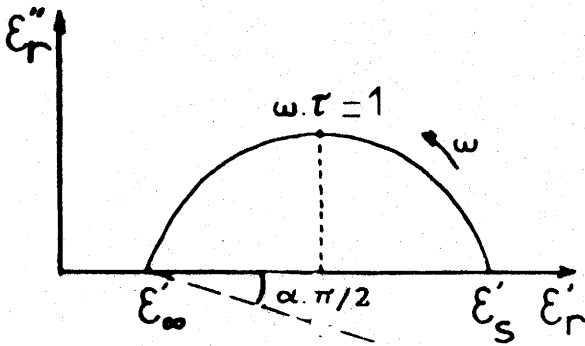


Fig. 11 - Evolution de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r , loi de Cole-Cole.

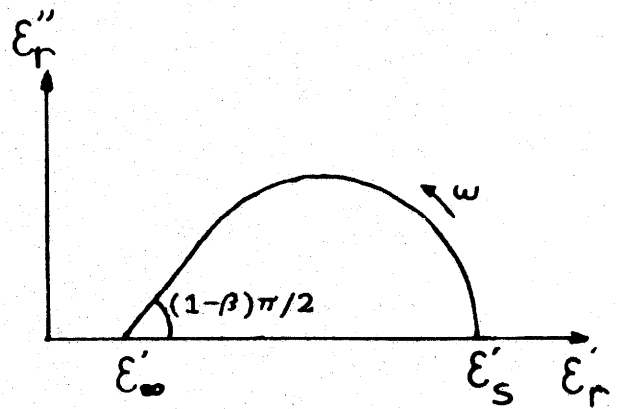


Fig. 12 - Evolution de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r , loi de Davidson-Cole.

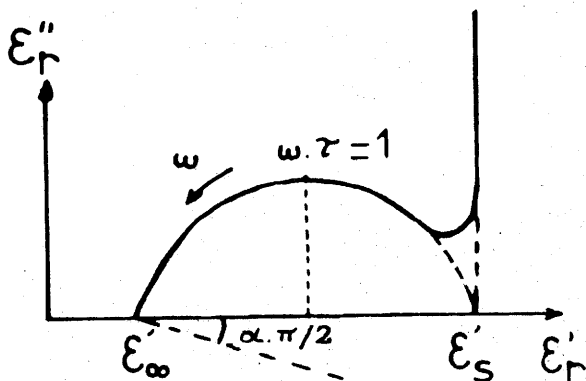


Fig. 13 - Effet de la conductivité statique σ_s sur le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$.

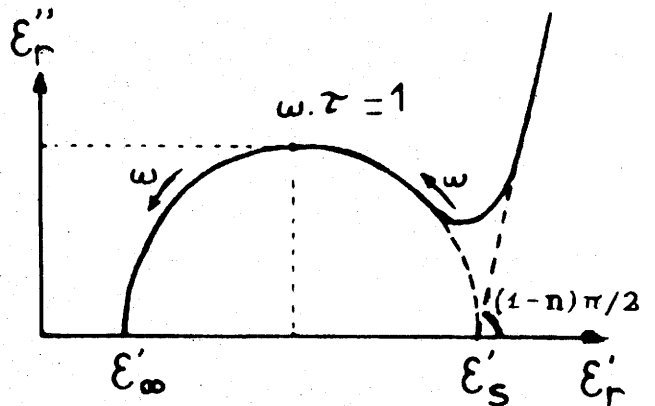


Fig. 14 - Effet de la conductivité $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ sur le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$.

relaxation $\omega = 2 \pi f_r = 1/\tau$. De plus, quand $\omega \rightarrow 0$, $\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_s$ et $\epsilon''_r \rightarrow 0$ et quand $\omega \rightarrow \infty$, $\epsilon'_r(\omega) = \epsilon'_\infty$ et $\epsilon''_r \rightarrow 0$.

La représentation dans le diagramme de Cole-Cole de $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ est un demi-cercle centré sur l'axe des réels au point d'abscisse $(\epsilon'_s + \epsilon'_\infty)/2$, la fréquence de relaxation $f_r = 1/(2\pi\tau)$ ($\omega\tau = 1$) correspond au point pour lequel ϵ''_r est maximum (Fig. 10b).

La loi de Debye n'est valable que dans le cas où les mouvements des dipôles sont très peu corrélés et où un seul temps de relaxation est observée.

I-D-3-b Ecart à la loi de Debye

Dans la plupart des composés l'équation (2) n'est pas vérifiée, il faut donc utiliser des lois qui permettent de représenter le comportement des résultats expérimentaux. Citons les deux plus importantes:

- loi de Cole-Cole

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)/(1 + (j \omega \tau)^{1-\alpha}) \quad (3)$$

où α est un paramètre caractérisant l'écart par rapport à la loi de Debye ($0 \leq \alpha \leq 1$), appelé facteur de dispersion sur la fréquence de relaxation [16]. Le diagramme de Cole-Cole $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des réels d'un angle $\alpha \pi/2$ (Fig. 11).

- loi de Davidson-Cole

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon'_\infty + (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty)/(1 + j \omega \tau)^\beta \quad (4)$$

où β est un paramètre empirique ($0 \leq \beta \leq 1$), dépendant de la répartition des fréquences de relaxation [17].

Le diagramme de Cole-Cole $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$ prend la forme d'un

arc de cercle biaisé du côté des hautes fréquences ($\omega \tau \gg 1$) (Fig. 12).

I-D-4 Influence de la conductivité électrique

Lorsque le composé possède une conductivité électrique statique σ_s non négligeable, cette dernière donnera lieu à des pertes par conduction $\epsilon''_{\text{cond.}} \propto \sigma_s / \omega$. La représentation de cette contribution au diagramme de Cole-Cole sera une droite verticale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des ϵ'_r (Fig 13). Cependant, dans certains matériaux, la conductivité électrique peut varier suivant une loi de puissance de la forme $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ avec $0 \leq n \leq 1$, qui correspond à une variation de la permittivité suivant l'expression : $\epsilon^*_{\text{cond.}}(\omega) \propto (j \omega)^{n-1}$ [12]. La représentation sur le diagramme de Cole-Cole de cette dernière expression est une droite inclinée d'un angle $(1-n) \pi/2$ par rapport à l'axe des réels (Fig. 14).

I-D-5 Effet de la température

L'étude de la permittivité diélectrique en fonction de la température T est complémentaire de l'étude en fréquence : les équations de modélisation des relaxations sont des fonctions du paramètre sans dimension $(\omega \cdot \tau)$ où τ est le temps caractéristique du phénomène physique qui est mis en jeu. Or, τ varie très souvent selon la loi d'Arrhénius:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_a/k T) \quad (5)$$

où E_a est l'énergie d'activation et $k = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$.

Si $\epsilon^*(\omega, T)$ peut s'écrire comme une fonction ne dépendant que du paramètre $\omega \tau$:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = f(\omega \cdot \tau) \quad (6)$$

alors les variables $\text{Log}(\omega)$ et $1/T$ sont équivalentes à une homothétie près ; en d'autres termes, les courbes $\varepsilon^* = f(\text{Log}(\omega))$ et $\varepsilon^* = f(1/T)$ sont identiques.

Donc, si les conditions (5) et (6) sont réunies, il est possible d'obtenir un effet identique sur ε^* , soit en abaissant la température, soit en augmentant considérablement la fréquence de mesure.

I-E SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE

Les techniques de mesures en courant et tension sinusoïdaux sont utilisées en physique et en électronique depuis de nombreuses années afin de caractériser et d'analyser les systèmes électriques. Elles sont fondées sur la comparaison des réponses d'un circuit équivalent et d'un système donné à une perturbation électrique sinusoïdale. L'impédance, l'admittance et la permittivité diélectrique complexes sont des grandeurs typiques obtenues à partir de telles analyses.

Les premiers développements théoriques et expérimentaux concernent l'étude des phénomènes diélectriques dans un milieu polaire. La théorie de Debye sur la relaxation diélectrique constitue toujours l'ossature de toute étude dans le domaine des diélectriques [15]. Les mesures faites sur des matériaux dans le domaine des radiofréquences et des hyperfréquences (micro-ondes) sont la plupart du temps relatives à leurs propriétés diélectriques (ou magnétiques, dans certains cas) [18,19]. En ce qui concerne les travaux dans le domaine des basses fréquences ou très basses fréquences, la notion d'impédance qui caractérise généralement les composants passifs tels que les résistances, les capacités ou les self-inductances se trouve être un paramètre adéquat pour la description et

la caractérisation des systèmes.

Les mesures diélectriques permettent de détecter des phénomènes de relaxation ou sur un plan plus appliqué, de connaître les propriétés de matériaux utilisables dans les dispositifs pour l'électronique au sens large et en particulier dans le domaine des télécommunications [20,21,22].

La représentation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe révèle différents domaines correspondant à divers phénomènes intrinsèques ou d'interfaces. La spectroscopie d'impédance permet de les étudier séparément dans leur propre domaine de fréquences.

Compte tenu de l'ordre de grandeur des capacités ou des résistances mesurées et des fréquences associées à chaque processus, il est possible, a priori, de prédire par ordre croissant de fréquences, des effets de polarisation aux électrodes, des effets de joints de grains et des relaxations diélectriques. La conductivité donne une réponse qui s'étend dans tout le spectre des fréquences alors que ces effets restent limités à des bandes de fréquences relativement étroites.

I-E-1 Généralités

Les propriétés macroscopiques d'un système sont obtenues de la façon suivante :

- une perturbation extérieure (excitation) variable dans l'espace et dans le temps (champ électromagnétique, par exemple) est imposée à un système ;

- la réponse à cette perturbation (polarisation, courant électrique, aimantation, etc...) permet de mesurer une propriété du système.

Lorsque la perturbation est faible, la réponse est

généralement linéaire et proportionnelle à l'excitation. Pour la caractériser, il suffit de connaître le coefficient de proportionnalité (l'admittance Y^* ou l'impédance Z^* dans le cas qui nous intéresse). Généralement, ces coefficients dépendent de la fréquence d'excitation et sont complexes ; la réponse est déphasée par rapport à l'excitation. Une représentation particulière des diagrammes d'Argand (ou de Nyquist ou de Cole-Cole) est utilisée : la partie imaginaire Y'' ou Z'' est reportée en fonction des parties réelles Y' ou Z' .

Y^* et Z^* sont des quantités complexes contenant dans leurs expressions la résistance R , la capacité C et l'inductance L . Leurs variations en fonction de la fréquence sont souvent représentées dans le plan complexe sous forme de diagrammes d'impédance et d'admittance complexes. En principe, les diverses formes de diagrammes d'impédance/admittance donnent des informations détaillées sur tous les phénomènes ayant lieu dans le système (transfert aux interfaces, joints de grains, etc...). Il suffit alors de comparer les résultats expérimentaux à ceux que donne un circuit électrique équivalent. Ce dernier est constitué d'un nombre fini ou infini de résistances et de capacités (ou inductances) formant des combinaisons "série" ou "parallèle". Mais le choix d'un circuit équivalent n'est pas unique : en effet divers types de combinaisons R-C peuvent avoir le même comportement en fonction de la fréquence. Le choix d'un circuit équivalent plutôt qu'un autre se fait en fonction d'hypothèses relatives aux comportements des différentes parties du matériau.

I-E-2 Effets observés dans les matériaux hétérogènes

Les circuits équivalents se compliquent et dépendent de la texture grains/joints de grains. Pour les céramiques, trois circuits RC parallèles disposés en série sont généralement utilisés (Fig.15). Un circuit RC indice "E" pour le comportement de l'électrode, "JG" pour le

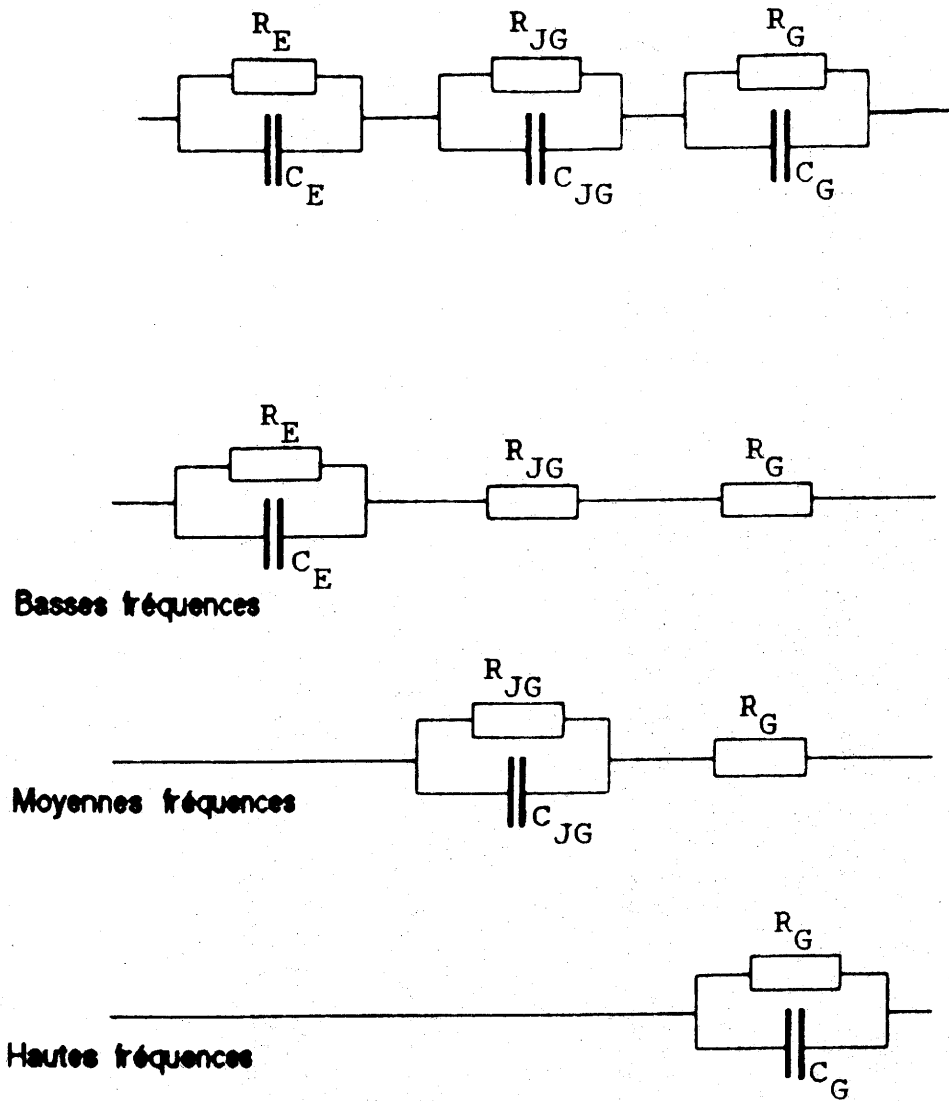


Fig.15 - Schéma équivalent et diagramme d'impédance complexe d'une céramique.

joint de grain et "G" pour celui du grain. A basse fréquence, la permittivité est liée aux propriétés intrinsèques du diélectrique. En faisant les approximations suivantes :

- aux basses fréquences, les admittances dues aux capacités C_{JG} et C_G sont négligeables.

- aux hautes fréquences, C_E et C_{JG} jouent le rôle de court-circuit (les admittances sont grandes).

- aux fréquences intermédiaires, l'admittance liée à la capacité C_G reste négligeable, C_E intervient comme court-circuit.

Il est possible alors de dissocier les différentes contributions : électrodes, grains et joints de grains.

I-E-3 Détermination du circuit électrique représentatif de la structure granulaire d'une céramique

Connaissant la représentation dans un plan complexe de l'impédance Z^* d'une céramique en fonction de la fréquence, nous pouvons déterminer le schéma électrique équivalent de la structure granulaire de celui-ci (Fig. 16).

Le calcul des paramètres intrinsèques d'un matériau $Z'(\omega)$, $Z''(\omega)$, $\epsilon'_r(\omega)$ et $\epsilon''_r(\omega)$ peut se faire directement à partir des mesures d'impédance complexe. Ces grandeurs calculées sont des grandeurs apparentes. Elles traduisent, en fonction de la fréquence, un comportement global du matériau étroitement lié à sa morphologie.

I-F PERMITTIVITE DE MELANGES

La détermination de la permittivité d'un mélange binaire, à partir des permittivités des deux constituants de ce mélange, est un

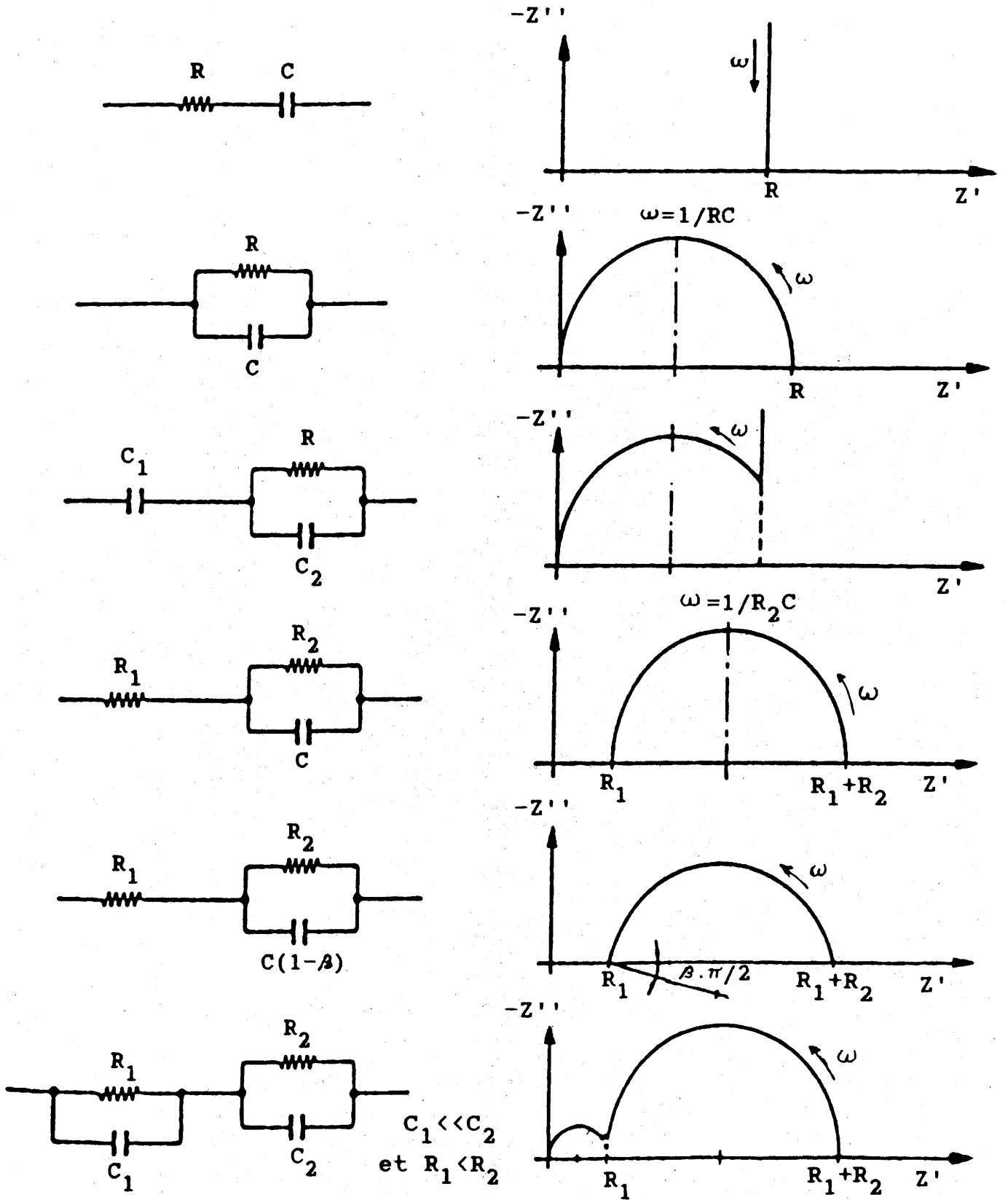


Fig. 16 - Représentation de circuits électriques et diagrammes d'impédance correspondants.

problème étudié depuis longtemps [23]. Les nombreuses solutions envisagées ne sont pas pleinement satisfaisantes car les formules proposées sont valables dans des cas particuliers et sont souvent d'un emploi très difficile.

Un résumé de plusieurs formules a été donné par Reynolds et Hough et repris plus récemment par Van Beek [24]. Nous faisons un rappel des différentes formules connues à ce jour, en suivant l'ordre chronologique (Tableau I) [25]. Pour cela, nous considérons un mélange hétérogène de permittivité ϵ_m , constitué par un matériau de permittivité ϵ_1 contenant des inclusions de petites dimensions d'un matériau de permittivité ϵ_2 , les fractions volumiques des deux matériaux 1 et 2 étant respectivement $1 - \delta$ et δ . Nous suivons la même classification que Van Beek et nous étudions séparément le cas où les inclusions sont des sphères, des ellipsoïdes, des cubes, ou ont une forme quelconque.

Certaines de ces formules sont empiriques, d'autres sont démontrées à partir d'un modèle plus ou moins proche de la réalité avec souvent des approximations. Nous les classerons de la manière suivante :

- (a) formules dont la démonstration est rigoureuse ;
- (b) formules dont la démonstration nécessite un certain nombre d'approximations ;
- (c) formules dont les hypothèses ne sont pas justifiées ;
- (d) formules empiriques.

I-G DIELECTRIQUES A COUCHES D'ARRET

I-G-1 Céramiques

Une céramique peut être représentée schématiquement comme étant constituée de grains d'une ou plusieurs phases, séparés par des joints de grain. L'épaisseur de ces derniers, variable selon leur nature,

TABLEAU I : Différentes lois de mélanges.

Forme des grains	Formules	Remarques	Auteurs
Sphères	$\epsilon_m - 1 + 3\delta \left[\frac{\epsilon_2 + 2}{\epsilon_2 - 1} - \delta - 1.65 \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 4/3} \delta^{10/13} \right]$	b	Rayleigh
	$\epsilon_m - \epsilon_1 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + 2.8 - 0.525 \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{3\epsilon_2 + 4\epsilon_1} \delta^{10/13}$	b	Runge
	$\epsilon_m - \epsilon_1 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} - \delta - 0.525 \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{10/13}$		
	$\epsilon_m - \epsilon_1 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + 2.8 - 1.227 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{7/13} - 6.399 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{10/13}$	b	Meredith et Tobias
	$\epsilon_m - \epsilon_1 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} - \delta - 1.227 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{7/13} - 2.718 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{10/13}$		
	$(\epsilon_m - \epsilon_1)(\epsilon_m + 2\epsilon_1) - \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)]$	b	Rayleigh
	$(\epsilon_m - \epsilon_1)(\epsilon_m + \mu\epsilon_1) - \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + \mu\epsilon_1)]$	d	Wiener
	$1/\epsilon_m - (1 - \delta)/\epsilon_1 + (\delta/\epsilon_2)$	a	Wiener
	$\epsilon_m - \delta\epsilon_2 + (1 - \delta)\epsilon_1$	a	Wiener
	$\delta[(\epsilon_2 - \epsilon_m)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)] + (1 - \delta)[(\epsilon_1 - \epsilon_m)/(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)] - 0$	b	Bruggeman
$1 - \delta - [(\epsilon_2 - \epsilon_m)/(\epsilon_2 - \epsilon_1)](\epsilon_1/\epsilon_2)^{1/3}$	b	Bruggeman	
$\epsilon_m - 1/\epsilon_m + 2 - \delta[(\epsilon_2 - 1)/(\epsilon_2 + 2)] + (1 - \delta)[(\epsilon_1 - 1)/(\epsilon_1 + 2)]$	b	Wiener	
$(\epsilon_m - \epsilon_1)/3\epsilon_1 - \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)]$	b	Wagner	
$\epsilon_m - \epsilon_1^{1/3} + \delta(\epsilon_2^{1/3} - \epsilon_1^{1/3})^2$	b	Looyenga	
Ellipsoïdes	$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} - \delta - 0.306 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \delta^4$	b	Rayleigh
	$\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} + \delta - 0.306 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \delta^4$		
Cylindres Lamelles Aiguilles	$(\epsilon_m - \epsilon_1)(\epsilon_m + \epsilon_1) - \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_1 + \epsilon_2)$	b	Rayleigh
	$(\epsilon_m - \epsilon_1)/2\epsilon_m - \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(\epsilon_2 + \epsilon_m)$	b	Bruggeman
	$(\epsilon_m - \epsilon_1)/(2\epsilon_2 + \epsilon_m) - \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)/3\epsilon_2$	b	Bruggeman
	$\epsilon_m - \epsilon_1(1 - \frac{2}{3}\delta)$	b	Polder et Van Santen
	$\epsilon_m - \epsilon_1 + (\delta/3)\epsilon_2$	b	Polder et Van Santen
Disques	$\epsilon_m - \epsilon_1 \left(1 - \frac{\delta}{3} \left(2 + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) \right)$	b	Polder et Van Santen

$\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ et δ faible
 $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ δ faible

$\epsilon_1 \gg \epsilon_2$

TABLEAU I (suite) : Différentes lois de mélanges.

Aiguilles	$\begin{aligned} \epsilon_m &= \epsilon_1 + \frac{3}{2}\delta\epsilon_2 \\ \epsilon_m &= \epsilon_1 + \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(5\epsilon_1 + \epsilon_2)/3(\epsilon_1 + \epsilon_2)] \\ \epsilon_m &= \epsilon_1 + \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(5\epsilon_m + \epsilon_2)/3(\epsilon_m + \epsilon_2)] \\ \epsilon_m &= \epsilon_1 + \frac{3}{2}\delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)/\epsilon_2] \\ 1 - \delta &= [(\epsilon_2 - \epsilon_m)/(\epsilon_2 - \epsilon_1)][(5\epsilon_1 + \epsilon_2)/(5\epsilon_m + \epsilon_2)]^{1/2} \end{aligned}$	<p>Van Beek Pradhan et Gupta Van Beek Niesels</p>
Ellipsoïdes	$\epsilon_m = \epsilon_2 - (\epsilon_2 - \epsilon_1)(1 - \delta) \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_1} \right)^\alpha \left(\frac{\epsilon_2\beta + \epsilon_m}{\epsilon_2\beta + \epsilon_1} \right)^\gamma \rightarrow$	<p>Reynold et Hough</p>
	$\begin{cases} \epsilon_m(1) = 1 - [\delta(\epsilon_{2r} - 1)(1 - \beta_0)/(1 - A)] \\ \epsilon_m(2) = 1 + [\delta(\epsilon_{2r} - 1)(1 - \beta_0\gamma - \beta_0)/(1 - A)(1 - \beta_0\gamma)] \\ \epsilon_m(3) = 1 + [\delta(\epsilon_{2r} - 1)(1 - 2\beta_0\gamma - \beta_0 - \beta_0^2\gamma)/(1 - A)(1 - 2\beta_0\gamma)] \end{cases}$	<p>Mandel</p>
	$\begin{cases} \epsilon_m(1) = 1 - [(1 - \epsilon_{2r})\delta/(1 - A)](1 - \beta_2) \\ \epsilon_m(2) = 1 - [(1 - \epsilon_{2r})\delta(1 - \beta_2)/(1 - A)](1 + \beta_2\lambda) \end{cases}$	<p>Mandel</p>
Cubes	$1/\epsilon_m = [(1 - \delta^{1/2})/\epsilon_1] + (\delta^{1/2}/\epsilon_2)$	<p>Loeb</p>
	$\epsilon_m = \frac{(\delta/r)^{2/3} \epsilon_1 \epsilon_2}{(\delta r^2)^{1/3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_2} + \epsilon_1 - \epsilon_1(\delta/r)^{2/3}$	<p>c r = rapport d'épaisseur</p>
	$\epsilon_m = [\delta^{2/3} \epsilon_1 \epsilon_2 / (\delta^{1/3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_2)] + (1 - \delta^{2/3}) \epsilon_1$	<p>c r = 1</p>
Quelconques	$\epsilon^t = \delta\epsilon_2^t + (1 - \delta)\epsilon_1^t,$ <p>ou $\log \epsilon = \delta \log \epsilon_2 + (1 - \delta) \log \epsilon_1$</p>	<p>Lichtenecker</p>

évolue de quelques couches atomiques à plusieurs centaines de nanomètres.

Ces joints de grain constituent le plus souvent le seul milieu continu au sein de la céramique. Ainsi interviennent-ils dans les phénomènes de transport qu'ils soient chimiques, électroniques ou même énergétiques :

- ils constituent un chemin privilégié pour la diffusion chimique. Par conséquent ils sont à même de régir au moins en partie le mécanisme de frittage et la réactivité de la céramique élaborée.

- ils sont le siège des barrières de potentiel. L'effet thermoionique, tunnel ou avalanche résultant est à l'origine de nombreuses propriétés électriques non linéaires.

- ils peuvent posséder leur propre comportement sous contrainte et régir les propriétés mécaniques de la céramique.

Considérée comme épaisseur du joint de grain, la largeur de la zone affectée dépend de la propriété étudiée. Ainsi, si l'épaisseur cristallographique est souvent assimilée à celle de la phase intergranulaire, l'épaisseur chimique prend en compte la largeur des zones de ségrégation à l'intérieur des grains. Dans le cas des propriétés électriques, la situation est encore plus complexe du fait de l'éventuelle existence d'une zone exempte de charges libres de part et d'autre du joint.

I-G-2 Céramique à couches d'arrêt

Un brevet déposé en 1957, décrit le premier condensateur à barrières aux joints de grain : le matériau céramique est du titanate de baryum hexagonal [26]. La barrière isolante est créée par simple réoxydation de la céramique. D'autres compositions sont susceptibles de donner un effet diélectrique dit de type III [27,28]. Divers modèles de relaxation de la constante diélectrique des matériaux hétérogènes sont mis en place, par Maxwell [29], Wagner [30] puis Volger [31], en reprenant le

raisonnement de Koops qui consiste à schématiser la céramique comme un empilement de briques conductrices cimentées par une phase isolante.

Waku fut le premier à décrire le développement et l'industrialisation d'un matériau type III [32,33]. A partir de BaTiO_3 dopé et fritté sous azote, il introduit dans la céramique lors d'un traitement thermique oxydant, une phase fusible d'oxydes métalliques (CuO , MnO , Bi_2O_3 ...) qui diffuse aux joints à partir de la surface.

Les microstructures particulières de ces céramiques permettent d'atteindre des permittivités très élevées, supérieures à 10^5 (très forte capacité volumique) [28, 34]. Elles sont constituées de grains semi-conducteurs entourés d'une fine pellicule isolante. La figure 17 montre la structure d'un diélectrique à effet de joint de grain. La structure isolante entre grains semi-conducteurs est en réalité composée de deux couches, l'une obtenue par oxydation de la périphérie des grains, l'autre provenant de la pénétration aux joints de grains d'un mélange d'oxyde isolant après fusion [35].

I-H MATERIAUX ABSORBANTS LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES

Il existe plusieurs façons de classer les matériaux absorbants, en fonction :

- de l'aspect physique des matériaux : certains sont massifs, d'autres sont fortement poreux (mousse, fibres agglomérées, structures alvéolées), d'autres enfin se présentent sous forme de couches différentes superposées ;

- de la nature du matériau utilisé pour réaliser l'absorbant qui peut être purement diélectrique, diélectrique et magnétique ou résistif ;

- de la manière de réaliser l'adaptation du matériau à l'impédance du milieu. Plusieurs voies sont possibles : ajuster la

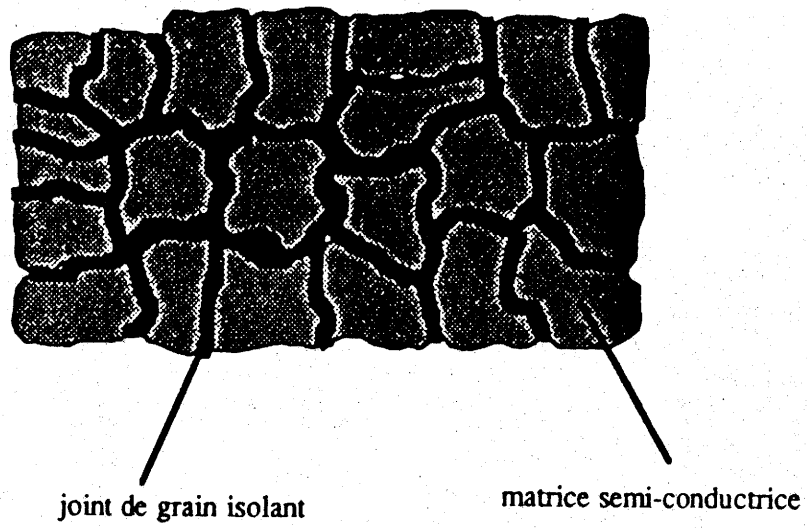


Fig.17 - Structure d'une céramique à couches d'arrêt.

perméabilité et la permittivité de manière à minimiser le coefficient de réflexion, interposer une couche d'épaisseur égale au quart de la longueur d'onde incidente ou, enfin agir sur la géométrie du matériau ;

- de l'application envisagée : réduction des réflexions parasites en espace libre ou dans une chambre anéchoïque, réalisation des terminaisons de circuits, ou de lignes, diminution des courants de surface ou réalisation des blindages électromagnétiques.

I-H-1 Rappels sur les phénomènes physiques

Un bon matériau absorbant doit répondre à deux exigences. Il doit présenter :

- une adaptation de l'impédance à l'onde plane aussi parfaite que possible pour limiter les réflexions à l'interface air-matériau ;

- une constante d'atténuation élevée pour pouvoir absorber l'onde électromagnétique incidente et éventuellement celle réfléchie à l'interface matériau-matériel à protéger, mais augmenter le terme d'atténuation a en même temps pour effet d'augmenter le coefficient de réflexion. Ce problème est en fait extrêmement complexe et les conditions d'absorption ne peuvent en général être satisfaites que sur des bandes de fréquence étroites.

I-H-1-a L'adaptation de l'impédance

Il existe trois manières d'adapter l'impédance d'un matériau absorbant : ajuster sa perméabilité et sa permittivité, réaliser un multicouche avec l'épaisseur de la première couche bien définie ou ajuster la forme du bloc d'absorbant.

I-H-1-a-1 Rôles de la perméabilité et de la permittivité

Dans le cas simple d'un espace semi-infini, le coefficient de réflexion Γ^* est relié à l'impédance du matériau par la relation :

$$\Gamma^* = (Z^* - Z_0) / (Z^* + Z_0)$$

avec : Z^* impédance du matériau

Z_0 impédance du milieu, ici le vide $Z_0 = 376,6 \Omega$.

Le coefficient de réflexion sera d'autant plus faible que l'impédance du matériau tendra vers l'impédance du vide. L'impédance du matériau s'écrit :

$$Z^* = Z_0 \sqrt{\mu^* / \epsilon^*}$$

Pour que l'impédance du matériau se rapproche de celle du vide, il faut donc que la valeur de sa perméabilité tende vers celle de sa permittivité, ce qui en général ne peut pas être réalisé, ou seulement sur des bandes de fréquence très étroites.

I-H-1-a-2 Utilisation d'une couche adaptatrice

Une autre façon d'adapter le matériau consiste à interposer entre ce matériau et l'onde incidente une couche d'impédance bien définie et d'épaisseur égale au quart de la longueur d'onde incidente dans le milieu. Ce type de structure est schématisé sur la figure 18.

L'impédance du milieu 1 doit satisfaire la relation :

$$Z_1^2 = Z_0 \cdot Z_2 \quad (7)$$

avec : Z_0 impédance du vide,

Z_1 impédance de la couche adaptatrice,

Z_2 impédance du milieu 2.

Nous avons vu que : $Z^* = Z_0 \sqrt{\mu^* / \epsilon^*}$.

La relation 7 peut donc s'écrire: $\mu_1' / \epsilon_1' = \sqrt{\mu_2' / \epsilon_2'}$.

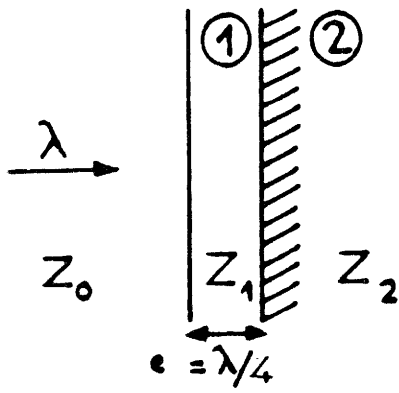


Fig. 18 - Utilisation d'une couche adaptatrice.

Cette structure fait intervenir des milieux non absorbants et l'adaptation n'est réalisée que sur une bande de fréquence très étroite. L'onde n'est pas réfléchiée mais intégralement transmise dans le milieu 2.

I-H-1-a-3 Utilisation de la forme du bloc d'absorbants

Lorsque le problème de l'encombrement ne se pose pas, comme par exemple dans les chambres anéchoïques, il est possible de minimiser les réflexions en utilisant des blocs d'absorbants de forme pyramidale ou conique (matériaux à gradient d'impédance). Si ce gradient s'étend sur une longueur au moins égale à 10 longueurs d'ondes incidentes, il est possible d'atteindre ainsi des coefficients de réflexion très faibles.

I-H-1-b Les pertes diélectriques et magnétiques

L'absorption d'une onde électromagnétique par un matériau est représentée par la composante imaginaire du vecteur d'onde qui s'écrit (pour la propagation d'onde suivant l'axe Oz qui est représentée par $\exp j(\omega t - k^* z)$):

$$k^* = k_0 \sqrt{\mu^* \varepsilon^*} = k' - j k''$$

avec : $k_0 = 2 \pi / \lambda$; λ longueur d'onde incidente. k'' est maximal si les pertes diélectriques et magnétiques sont les plus fortes possibles. Les pertes diélectriques sont liées aux relaxations et à la conductivité existant dans les matériaux.

Des phénomènes différents contribuent aux pertes magnétiques selon la gamme de fréquence. Pour les fréquences de l'ordre de quelques MHz à quelques centaines de MHz, elles sont dues au déplacement des parois de domaines magnétiques. Pour les fréquences de l'ordre du GHz, elles sont

dues au phénomène de résonance ferrimagnétique.

Dans toute la suite du texte, les permittivités relatives ϵ'_r , ϵ''_r et les perméabilités relatives μ'_r , μ''_r seront notées respectivement ϵ' , ϵ'' et μ' , μ'' dans un souci de simplification.

I-H-2 Conception des absorbants

Des matériaux absorbants permettent aisément d'obtenir une impédance bien connue à la surface de la cible. Sous l'action de la force coulombienne due à la composante électrique de l'onde électromagnétique O.E.M, les électrons les plus externes des atomes se trouvent légèrement déplacés : les nuages électroniques porteurs de la charge négative des atomes paraissent décentrés par rapport aux noyaux porteurs de la charge positive. Le champ de ces petits dipôles se superpose à celui incident pour constituer l'induction électrique dans le matériau [36].

Il arrive parfois que cette induction s'établisse difficilement, avec un retard par rapport à l'onde incidente. L'énergie ainsi momentanément stockée électriquement est restituée mécaniquement et sous forme de chaleur. Cet effet de relaxation diélectrique est à l'origine de l'absorption. Certains matériaux sont également sensibles au champ magnétique, ce qui se manifeste de manière significative lorsque des atomes porteurs d'une aimantation sont présents : fer ou nickel. Cette aimantation est orientée dans la direction du champ magnétique incident, et tend à renforcer sa valeur, faisant ainsi apparaître une induction magnétique dans le matériau. Comme précédemment, l'induction suit le champ incident avec un retard responsable d'une dissipation d'énergie. Lorsqu'une onde électromagnétique pénètre dans une lame absorbante, les conditions de propagation sont entièrement déterminées par les inductions électriques et magnétiques ; en outre, le caractère dissipatif du milieu limite la distance sur laquelle l'onde se propage : un matériau absorbant permet donc

d'imposer localement une impédance donnée. De nombreux types d'absorbant ont été imaginés ; cependant, au voisinage d'une surface conductrice, les équations de Maxwell imposent un champ électrique nul et un champ magnétique intense ; c'est pourquoi les absorbants magnétiques sont les plus efficaces pour concevoir des revêtements minces, donc légers : ainsi, quelques millimètres de matériaux suffisent pour atténuer une O.E.M. Mais, les ondes subissent un très petit déphasage sur de telles épaisseurs ; un absorbant magnétique est donc relativement insensible à la longueur d'onde. Néanmoins les propriétés dissipatives de la matière ne peuvent pas être constantes, et l'efficacité d'un matériau est nécessairement limitée à une gamme de fréquence. De nombreuses compositions peuvent être utilisées : certaines céramiques ferrites spinelles sont bien adaptées aux gammes de fréquences les plus courantes.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-A SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

II-A-1 Produits de départ

Les poudres de départ sont des produits Merck, Cérac ou Prolabo (pureté supérieure à 99,9 %).

TABLEAU II : Produits de départ.

MERCK	PROLABO	CERAC
Li_2CO_3 Bi_2O_3	Fe_2O_3 NiO	ZnO

II-A-2 Préparation des poudres

Le broyage des produits de départ, effectué en présence d'acétone pendant trois heures, est réalisé à l'aide d'un micro-broyeur planétaire "Fritsch".

Des jarres cylindriques contenant des billes, le tout en agate, sont fixées sur un plateau tournant. Deux forces, l'une due à la rotation du plateau et l'autre due à la rotation des jarres en sens inverse, imposent un broyage par chocs et frictions.

II-A-3 Préparation des céramiques

L'ajout d'un liant organique en petites quantités à la poudre, obtenue après le broyage, donne une meilleure tenue mécanique après pressage sous 200 MPa pendant 1 minute, sous forme de disques de 8 ou 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. L'échantillon est soumis à une

élévation de température jusqu'au premier palier (chamottage: 15 h à 1000°C) puis jusqu'à un second palier (frittage: de 15 mn à 15 h à 1400°C). Les chauffe et refroidissement sont effectués à des vitesses variant de 500 à 100 deg.h⁻¹.

II-A-4 Imprégnation des céramiques

Le mélange imprégnateur est constitué d'oxydes ou de carbonates finement broyés en suspension dans de l'alcool polyvinylique. Il est déposé sur la face circulaire supérieure de la céramique. L'ensemble est alors porté à une température variant de 1000°C à 1300°C pendant un temps variant de 6 mn à 32 heures. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont voisines de 200 deg.h⁻¹. Le fondant résiduel est éliminé par abrasion des faces circulaires de l'échantillon.

II-B METHODES D'ANALYSE

II-B-1 Analyse radiocristallographique

II-B-1-a Analyse sur céramiques à température ambiante

L'analyse radiocristallographique sur céramiques par diffractomètre à compteur est une méthode commode pour différencier les diverses phases d'un mélange et pour délimiter leur domaine d'existence. L'étude est effectuée entre 5 et 60 degrés en 2 θ .

Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement K α d'une anticathode de cuivre. Les diffractogrammes sont étalonnés à l'aide de silicium de haute pureté.

II-B-1-b Analyse sur poudres en hautes températures

L'évolution thermique des spectres de poudre est suivie au moyen d'une chambre Guinier-Simon. Cet appareil permet l'enregistrement

photographique en continu du spectre de diffraction X d'un échantillon en fonction de la température. La poudre est placée dans un capillaire de quartz de 0,3 mm de diamètre, scellé sous oxygène sec.

II-B-2 Analyse par microscopie électronique à balayage

L'excitation locale de l'échantillon, par un étroit faisceau d'électrons, provoque par interactions élastiques et inélastiques des électrons, diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, électrons Auger, Les différents types d'images de la surface de l'objet, balayée par la microsonde électronique, sont obtenus en sélectionnant un signal secondaire particulier.

Les électrons primaires subissant des diffusions suffisantes pour revenir vers la surface constitueront les électrons rétrodiffusés. La rétrodiffusion est proportionnelle au numéro atomique ; la détection d'électrons rétrodiffusés permet d'avoir une image de la microstructure par contraste chimique.

Au cours de leur trajectoire dans l'échantillon, les électrons primaires peuvent éjecter des électrons initialement liés aux atomes du solide. Ces électrons secondaires sont émis à la surface en subissant des collisions élastiques et/ou inélastiques. Ceux-ci vont nous permettre de connaître la microstructure de l'échantillon.

L'examen micrographique des céramiques est réalisé sur une surface, soit brute de rupture, soit préalablement polie, à l'aide d'un microscope à balayage ETEC type AUTOSCAN sous tension d'accélération de 20 kV. La surface des échantillons isolants est préalablement recouverte d'une fine couche métallique conductrice.

II-B-3 Analyse par microscopie électronique à transmission

L'étude des joints de grain d'épaisseur faible (ne dépassant pas quelques couches atomiques) nécessite l'utilisation d'une technique de haute résolution telle que la microscopie électronique à transmission (STEM). En effet, ce type d'appareillage permet :

- de visualiser des phases d'épaisseur inférieure à 1 nm ;
- de réaliser des analyses chimiques avec une résolution spatiale supérieure à 20 nm ;
- d'apporter des informations sur la nature cristallographique des phases de dimensions inférieures à 10^4 nm^2 .

Ces résolutions élevées ne sont possibles que si les échantillons observés sont suffisamment minces pour être transparents aux électrons (épaisseur $< 0,1 \mu\text{m}$). Le décapage par bombardement ionique est la méthode la plus utilisée pour amincir les échantillons.

Les lames minces sont étudiées à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type JEOL 1200EX, sous une tension d'accélération de 120 kV.

II-B-4 Analyse par microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est un outil d'analyse ponctuelle aussi bien qualitative que quantitative. L'excitation d'un échantillon, par un étroit faisceau d'électrons focalisé en une tache de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre, produit une émission X associée aux transitions électroniques des couches profondes des atomes cibles. Chaque élément possédant un spectre de raies X caractéristique, l'analyse spectrale de l'émission X définit la composition chimique du microvolume excité.

Le volume analysé est relativement important (de l'ordre du μm^3). Cette technique est utilisée à partir d'échantillons polis. Elle va nous permettre de connaître quantitativement la composition chimique du

matériau grâce à l'utilisation de "témoins". La microsonde utilisée est de type Camebax.

II-B-5 Analyse par microsonde Auger

Sous l'impact d'un faisceau électronique, les atomes de surface sont ionisés. Leur désexcitation, par réorganisation de leur structure électronique, s'accompagne d'une émission d'électrons Auger, dont le spectre énergétique est lié aux trois orbitales impliquées dans les transitions. L'émission Auger est donc caractéristique de l'atome émetteur et permet d'identifier les atomes superficiels (quelques nm en profondeur).

Cette technique est utilisée afin de connaître la composition chimique superficielle. Un dispositif de décapage ionique in situ, nous permet en outre d'effectuer une étude du profil en épaisseur.

II-B-6 Analyse thermogravimétrique (A.T.G)

Les pertes de masse observées en fonction de la température sont détectées par une thermobalance de type Perkin Elmer TGS2 Analyser, interfacée à un ordinateur. Les mesures sont effectuées sous balayage d'argon. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 5 deg.mn^{-1} . Cette technique permet en outre de déterminer les températures de volatilisation.

II-B-7 Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'analyse thermique différentielle permet de détecter des phénomènes thermiques (transitions de phases, points de fusion par exemple) et d'en préciser les températures correspondantes. La microcalorimétrie permet en outre, de déterminer l'enthalpie et l'entropie des phénomènes thermiques. Les travaux sont effectués à l'aide de tubes d'or ouverts : les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 5 deg.mn^{-1} .

II-B-8 Dilatométrie

La dilatométrie permet de mesurer les variations de longueur d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une variation de température. Cette mesure permet d'accéder notamment au coefficient d'expansion thermique ou de retrait de l'échantillon. L'appareil utilisé est un dilatomètre différentiel Netzsch.

L'échantillon de départ est une poudre compactée par pastillage à froid sous forme d'un disque de 6 mm de diamètre et de 1 à 5 mm d'épaisseur. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 10 deg.mn⁻¹.

II-B-9 Granulométrie

La taille des particules est mesurée à l'aide d'un granulomètre du type Sédigraph 5000ET Micromeritics. Le principe de cet appareil repose sur la sédimentation de particules en suspension dans un liquide. La mesure de la vitesse de chute des particules permet d'accéder à leur diamètre; cette méthode étant longue, elle est améliorée en mesurant l'absorption d'un faisceau de rayons X à travers la suspension. L'intensité absorbée est une fonction croissante de la concentration des particules. Or, pour une zone du liquide, la concentration est fonction de la sédimentation donc du diamètre des particules.

Après traitement d'une demi-heure aux ultrasons, les poudres sont placées en suspension dans un solvant. Une dispersion stable est obtenue à l'aide d'un dispersant. L'appareil est interfacé à un ordinateur Bull, qui traite les résultats.

II-C DENSITE APPARENTE, RETRAIT ET COMPACITE

Les échantillons se présentent sous forme de cylindres qui sont mesurés et pesés avant et après frittage, permettant ainsi de déterminer rapidement la densité apparente et le retrait $\Delta\phi/\phi$ défini par la relation :

$$\Delta\phi/\phi = (\phi_{\text{initial}} - \phi_{\text{final}})/\phi_{\text{initial}}$$

La compacité des céramiques est alors calculée comme étant:
Comp. = densité expérimentale/densité théorique.

II-D MESURES DIELECTRIQUES A L'AIDE DE PONTS D'IMPEDANCE

II-D-1 Pose des électrodes sur les échantillons

Les mesures de la constante diélectrique relative ϵ^* sont effectuées sur céramiques. Les faces circulaires de l'échantillon sont polies puis recouvertes d'électrodes conductrices (Au ou Ag) obtenues, soit par pulvérisation cathodique, soit par dépôt d'une fine couche métallique par l'intermédiaire d'une laque.

II-D-2 Appareils de mesure

Les mesures sont réalisées à l'aide de ponts d'impédance:

- Wayne Kerr 6425 ($20 \leq f \leq 3.10^5$ Hz) (Fig. 19)
- Hewlett-Packard 4194 A ($10^2 \leq f \leq 4.10^7$ Hz)

II-D-3 Cellule de mesure

Pour assurer parfaitement le contact électrique, l'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques, créant ainsi un condensateur plan. Ces électrodes en nickel sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en silice qui permet de réaliser les

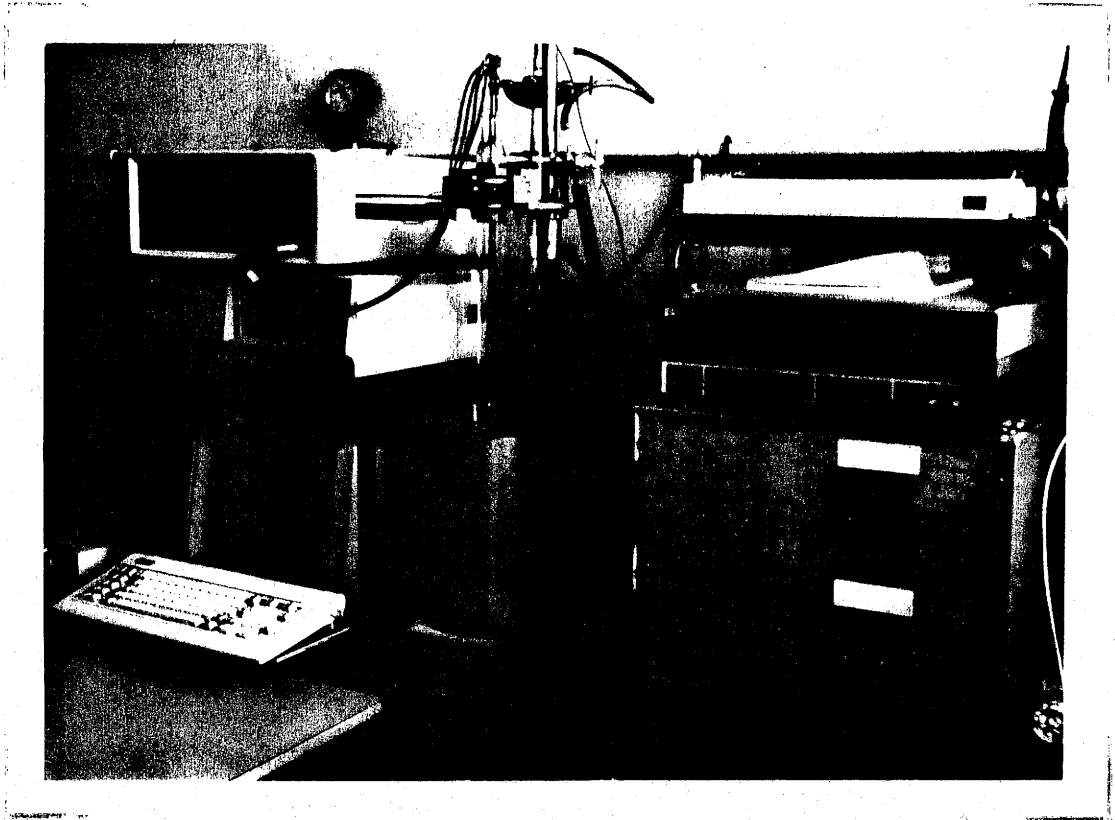


Fig. 19 - Appareillage pour les mesures diélectriques en basse fréquence.

mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

Les évolutions thermiques de la capacité C, du facteur de dissipation $\text{tg } \delta$ et de la résistance R du matériau sont mesurées de 130 à 700 K. La mesure en fréquence et en température a été automatisée à l'aide d'un micro-ordinateur "Bull". Les courbes de variation des permittivités sont obtenues directement par un programme de traçage de courbes, également mis au point lors de cette thèse.

L'homogénéité de l'échantillon est contrôlée par des mesures après abrasions successives des deux faces circulaires.

II-E MESURES MAGNETIQUES STATIQUES

Les mesures magnétiques sont réalisées sur deux types d'appareils utilisant des principes différents et permettant d'obtenir des résultats complémentaires.

II-E-1 Détermination de la température de Curie

La température d'ordre magnétique est déterminée à l'aide d'un susceptomètre DSM-5 (Manics-Strasbourg). Sa conception repose sur la mesure d'une force agissant sur un pendule à rattrapage automatique de zéro. Le principe est celui de la méthode de Faraday, à gradient de champ horizontal.

L'échantillon est introduit dans un creuset d'or situé au centre d'un four à double enroulement. Le creuset est solidaire d'une canne de quartz qui permet de mesurer la poussée s'exerçant sur l'échantillon placé dans le champ rémanent d'un électroaimant produisant une induction magnétique à gradient élevé. L'aimantation devient quasiment nulle au point de Curie.

II-E-2 Détermination de l'aimantation à saturation

L'aimantation à saturation M_{sat} est déterminée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner. L'appareil (VSM-P.A.R) permet l'application d'un champ entre 0 et 20 kOe.

L'échantillon fixé à l'extrémité d'une tige rigide est soumis à des vibrations dans une direction perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Cet échantillon acquiert une aimantation sous l'effet du champ magnétique extérieur et induit en vibrant, dans un système de bobines de détection fixes, une force électromotrice qui est proportionnelle à l'aimantation du matériau.

Chapitre III

MESURE LARGE BANDE DE SUSCEPTIBILITES DIELECTRIQUE
ET MAGNETIQUE COMPLEXES DE MATERIAUX
DANS LE DOMAINE MICRO-ONDE

Le principe général de mesure consiste à déduire les paramètres recherchés de la réflexion ou de la transmission du champ électromagnétique par l'échantillon, . En pratique, jusqu'à quelques dizaines de GHz, cela revient à mesurer la variation d'impédance d'une cellule adaptée aux caractères spécifiques de l'échantillon et à la gamme de fréquence. La mise au point de cellules de mesure d'une part, l'interprétation des phénomènes observés au travers des mécanismes physiques microscopiques mis en jeu d'autre part, nécessitent une grande expérience de la mesure et de la physique des matériaux.

La première génération d'analyseurs vectoriels de réseaux a été lancée sur le marché international vers 1965. Cependant ce n'est qu'en 1981 qu'apparaîtront dans la littérature les premiers résultats concernant la mesure automatique large bande de la permittivité et de la perméabilité. Dans le cas d'échantillons magnétodiélectriques, seules des mesures en méthode coaxiale sur des échantillons toroïdaux peuvent conduire à la détermination à la fois des permittivités et des perméabilités [37]. Les difficultés liées à l'usinage de tels échantillons nous ont conduit à choisir plutôt deux méthodes distinctes : l'une pour la mesure des permittivités, l'autre pour celle des perméabilités. Le banc de mesure utilisé comprend un analyseur de réseau vectoriel HP 8753 A, une cellule coaxiale en réflexion pour les mesures diélectriques sur des disques et une cellule coaxiale en transmission pour les mesures magnétiques sur des tores (Fig. 20 et 21). Pour calibrer le système de mesure, trois étalons sont utilisés : un court-circuit, une charge adaptée de 50Ω , un circuit ouvert.

III-A MESURE DE LA PERMITTIVITE EN LARGE BANDE

Cette méthode de mesure diélectrique est fondée sur une expression de l'admittance complexe d'un échantillon cylindrique placé en

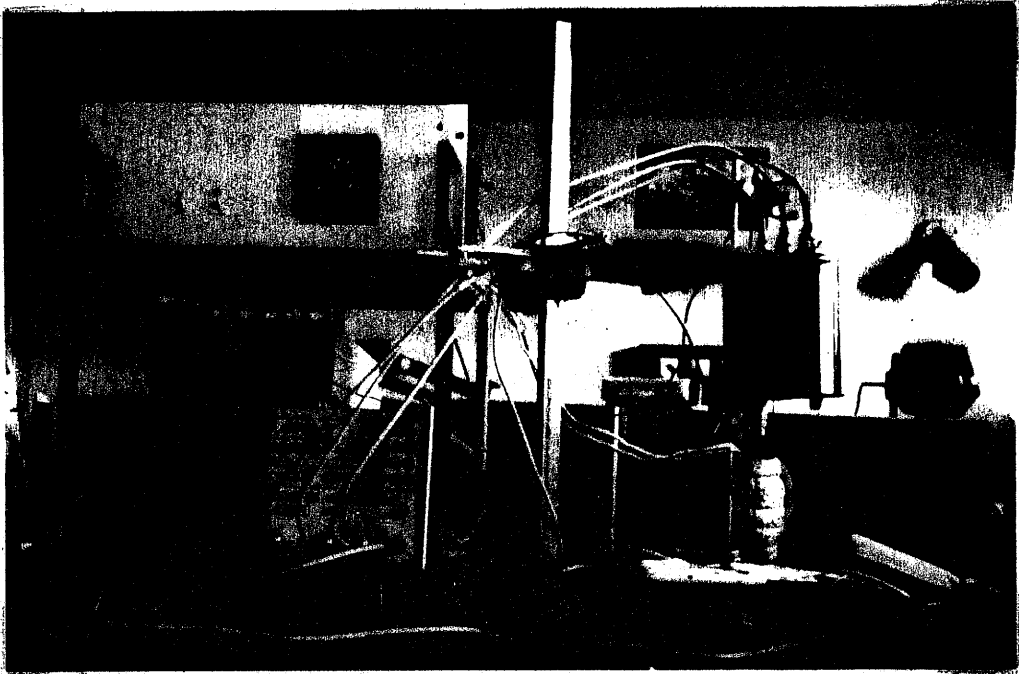


Fig.20 - Appareillage pour les mesures diélectrique et magnétique en haute fréquence.

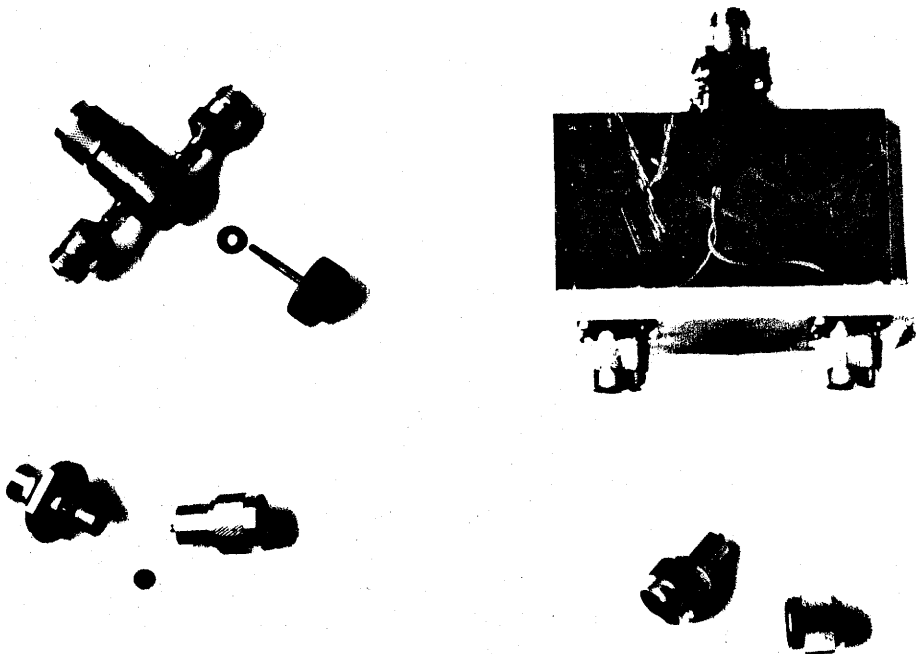


Fig.21 - Cellules de mesures diélectrique et magnétique.

bout de la ligne coaxiale [38,39,40,41]. Pour chaque fréquence, la valeur de la permittivité complexe est déduite de la valeur de l'admittance de la cellule contenant l'échantillon. Cette méthode est ici adaptée à l'étude diélectrique d'échantillons magnétiques.

III-A-1 Cellule

La cellule de mesure est constituée d'une ligne coaxiale (diélectrique air, diamètre extérieur $\phi_e = 7,0$ mm, diamètre intérieur $\phi_i = 3,00$ mm). Cette ligne coaxiale se termine sur une section de guide cylindrique rempli du matériau à étudier et fermée par un court-circuit (Fig. 22).

III-A-2 Calcul de la permittivité

La détermination des constantes diélectriques passe par la résolution d'un système de $(m + 1)$ équations à $(m + 1)$ inconnues (m modes TM_{om} de propagation et le mode TEM dans la partie A). Ce système d'équations permet de déterminer une admittance connaissant la permittivité. Mais le problème inverse (déterminer la permittivité quand l'admittance est connue) ne peut pas être résolu de façon analytique ; il peut alors se résoudre au moyen d'abaques, ou par des méthodes numériques sur micro-ordinateur. L'ensemble des équations et la méthode de résolution sont détaillés dans l'annexe I.

III-A-3 Validité de la mesure

Les mesures sont effectuées sur des échantillons étalons, de permittivité bien connue. Le tableau III permet de vérifier le bon accord entre les valeurs données par le fabricant et les valeurs expérimentales. Par ailleurs, les mesures obtenues sur une céramique de ferrite par la méthode en coaxial, sont comparées à celles obtenues en basse fréquence

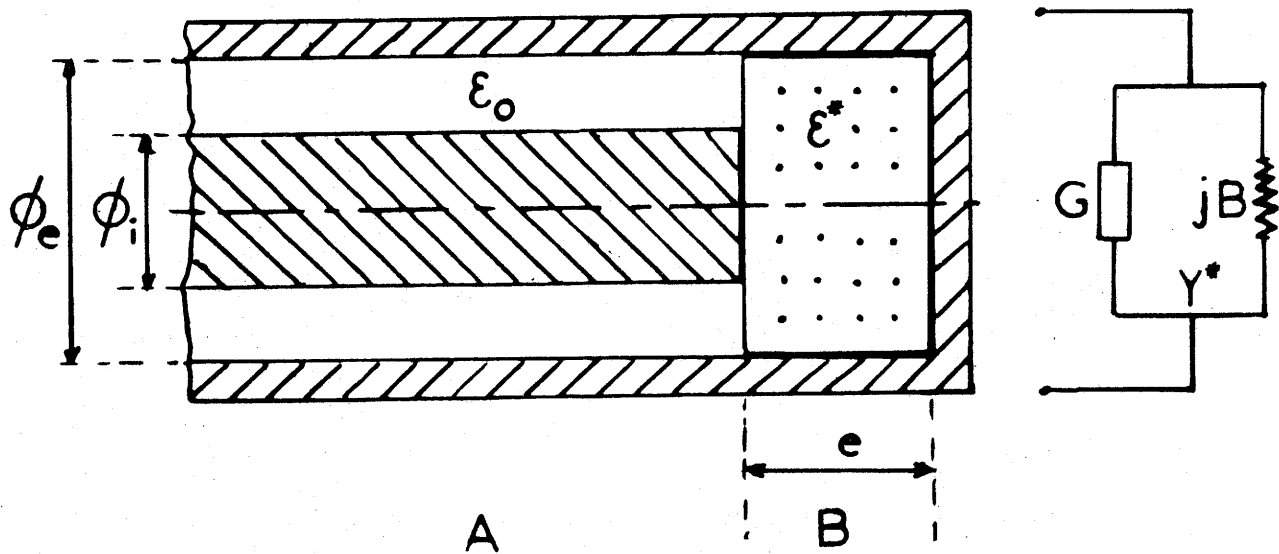


Fig.22 - Cellule de mesure en présence de l'échantillon et son circuit équivalent.

(jusqu'à 40 MHz) à l'aide d'un pont d'impédance HP 4194 A. La figure 23 montre le bon accord obtenu.

TABLEAU III : Valeurs mesurées sur les échantillons étalons

ϵ'	Valeur donnée par le fabricant	Pont d'impédance	Cellule coaxiale	cavité
		300 kHz	100 MHz	2,44 GHz
E 20	20	18	19	20
E 50	50	60	55	52
E 140	140	150	155	/
E 280	280	300	280	/
Ferrite	16	16	17	17

III-B MESURE DE LA PERMEABILITE EN LARGE BANDE

Le calcul de la permittivité est possible connaissant la perméabilité. Celle-ci doit donc être déterminée auparavant. La méthode consiste à déterminer le flux dans une section droite d'échantillon toroïdal ($\phi_i = 4,6$ mm et $\phi_e = 9,9$ mm) par mesure de la tension complexe induite dans un enroulement convenablement disposé, ce qui nous permet de déduire les composantes de la perméabilité complexe μ' et μ'' [42]. Les tensions induites aux bornes des deux spires sont mesurées à l'aide de l'analyseur de réseau HP 8753 A.

Toutefois, la configuration détaillée du circuit de mesure et la méthode de calcul varient suivant la fréquence ; en pratique il faut distinguer deux bandes de fréquence dont la limite commune se situe vers 10 MHz.

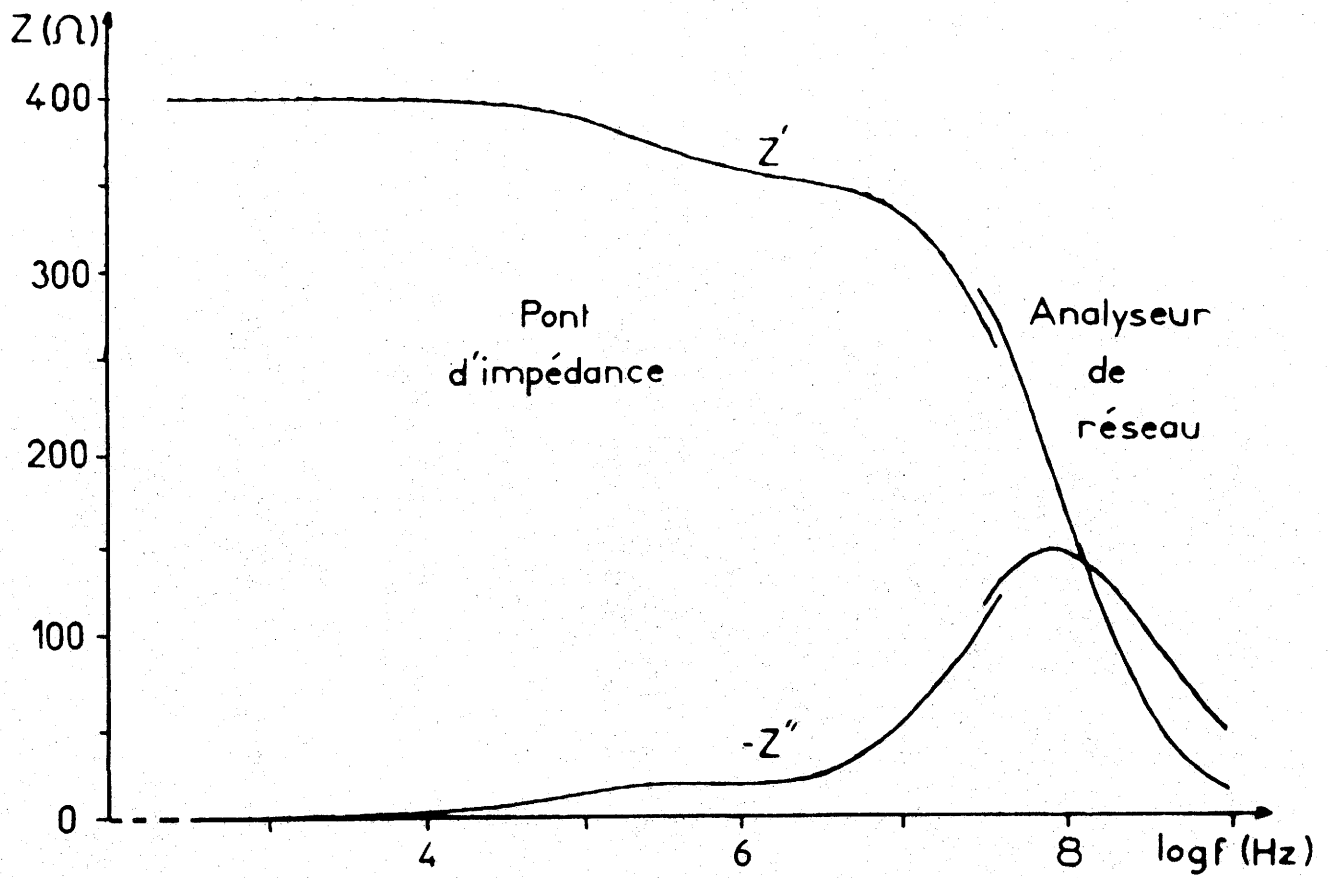


Fig.23 - Représentation de l'impédance complexe mesurée avec le pont d'impédance et l'analyseur de réseau vectoriel.

III-B-1 Cellule

III-B-1-a Cellule coaxiale à transmission

L'échantillon est placé dans une ligne coaxiale à air. Une spire (mesure) entoure une section de l'échantillon, une seconde spire (référence) est placée en avant de l'échantillon (Fig. 24). La sortie des tensions se fait par des embases SMA placées sur la cellule et connectées à l'analyseur.

Cette méthode est utilisée pour la mesure de 10 à 1000 MHz ; la détermination de μ' et μ'' se fait par une méthode de comparaison plutôt que par un calcul rigoureux. Elle nécessite donc la connaissance d'un facteur qui doit être déterminé par une seconde méthode, c'est la mesure avec la cellule "transformateur".

III-B-1-b Cellule "transformateur"

Sur un échantillon toroïdal sont bobinés deux enroulements :

- un enroulement primaire relié d'une part à une source et d'autre part, à une charge adaptée de 50 Ω ;
- un enroulement secondaire permettant la mesure de la tension induite.

La tension de référence est prise aux bornes de la charge adaptée de 50 Ω . Cette méthode est utilisée pour la mesure dans la gamme de fréquence de 0,3 à 10 MHz. La détermination de μ' et μ'' s'effectue par un calcul rigoureux.

III-B-2 VALIDITE DE LA MESURE

Les mesures sont effectuées sur des échantillons de ferrites étalons. La figure 25 donne le comportement d'un ferrite dont les caractéristiques données par le fabricant sont représentées sur la figure 26.

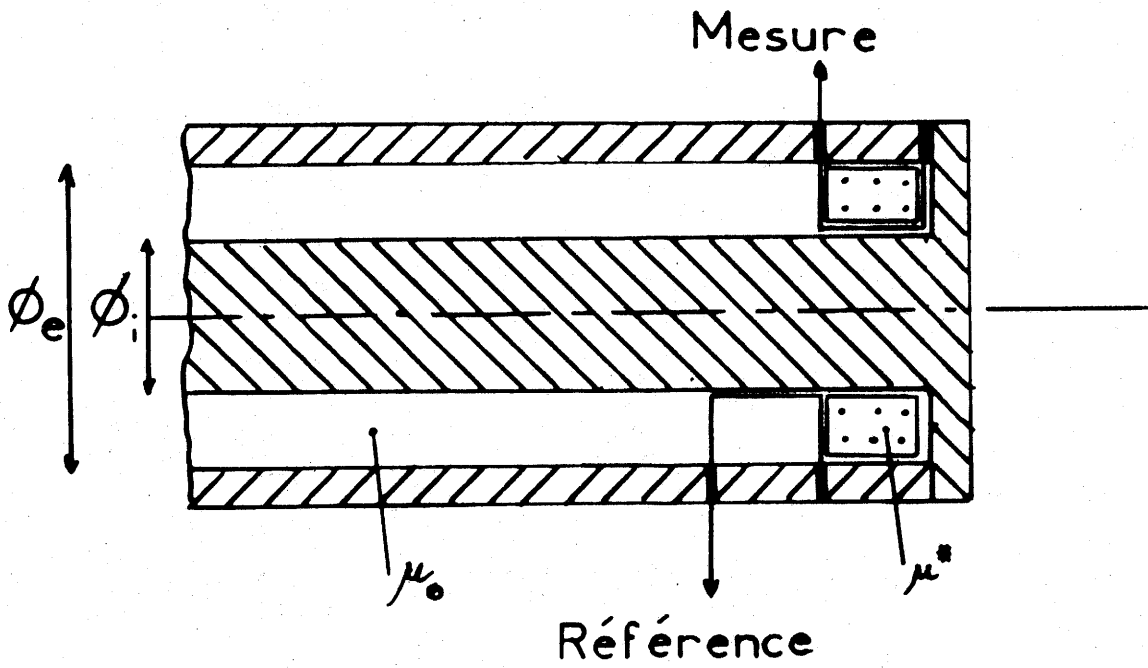


Fig.24 - Schéma de principe de la cellule coaxiale en transmission

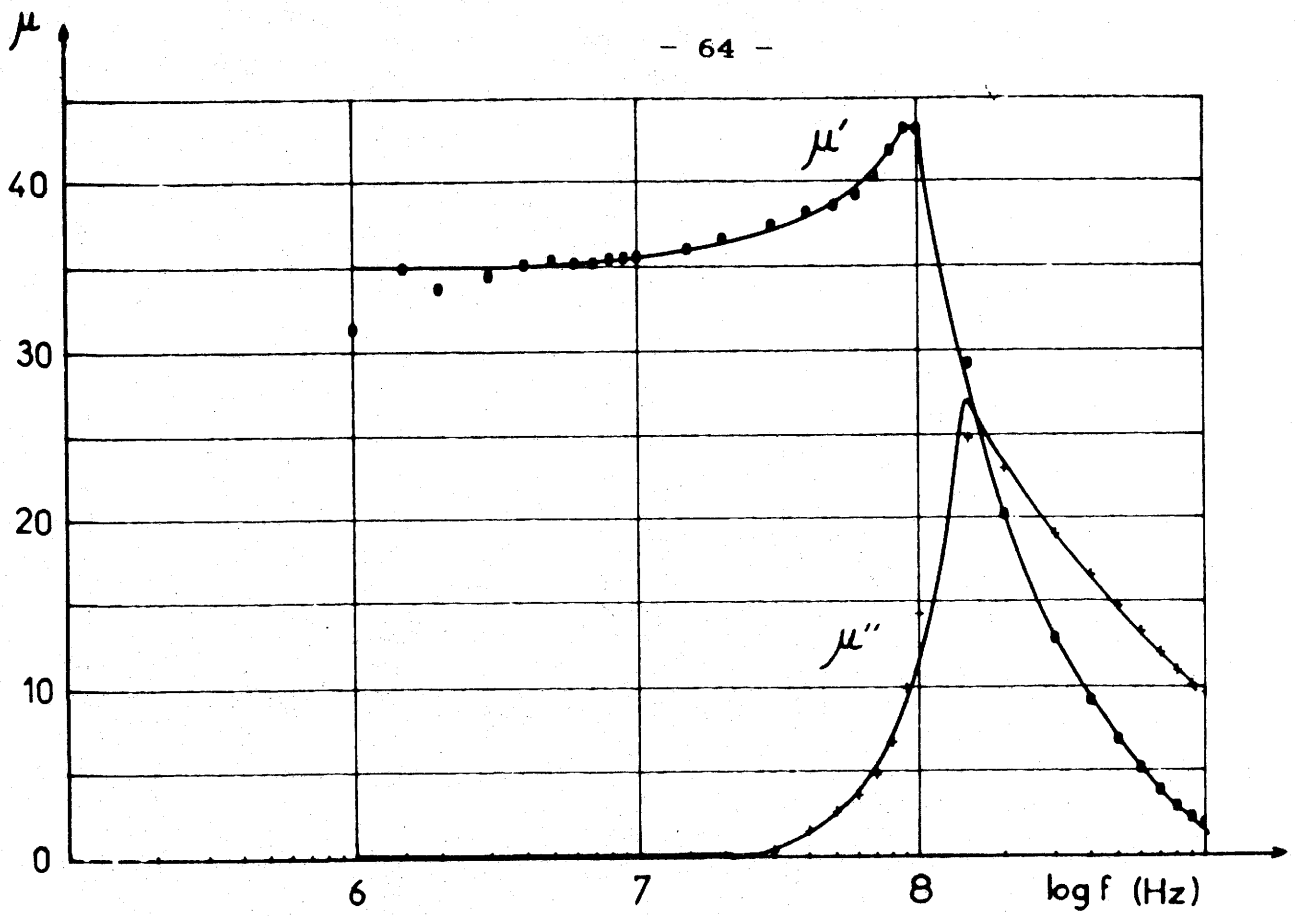


Fig. 25 - Variations des perméabilités μ' et μ'' pour le ferrite étalon.

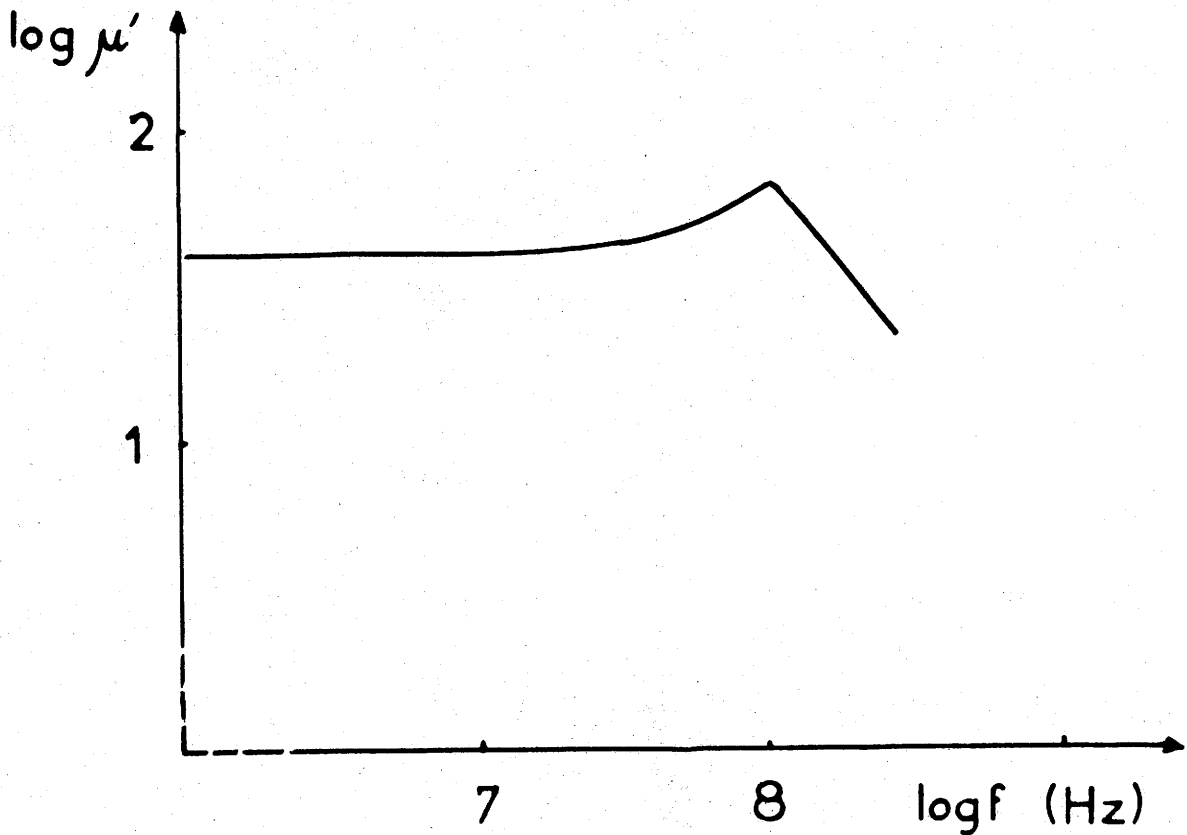


Fig. 26 - Caractéristique du ferrite étalon.

III-C CONCLUSION

La détermination des constantes diélectriques et magnétiques de céramiques magnétodiélectriques a été mise au point dans la gamme de fréquence de 0,3 à 3000 MHz. L'ensemble des mesures est effectué par un analyseur de réseau piloté par un micro-ordinateur qui réalise les calculs. La mesure des perméabilités μ' et μ'' précède toujours celle des permittivités ϵ' et ϵ'' .

L'automatisation des mesures avec les cellules adaptées ainsi que le logiciel d'acquisition et de traitement de données a été réalisé au cours de cette thèse [43].

Chapitre IV

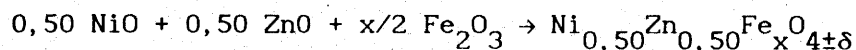
ELABORATION ET CARACTERISATION DES CERAMIQUES A COUCHES

D'ARRET DE TYPE FERRITE SPINELLE

IV-A SYNTHÈSE DU FERRITE

Après pesée et mélange intime des constituants de départ (Fe_2O_3 , NiO , ZnO), dans les proportions stoechiométriques, la poudre est introduite dans une "jarre" en agate en présence d'acétone ; un broyage de trois heures est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire. Après évaporation de l'acétone, la granulométrie de la poudre ainsi obtenue est reportée à la figure 27.

Une analyse par diffraction des rayons X en température montre que la réaction chimique suivante :



avec $1,70 \leq x \leq 2,30$, débute vers 800°C . A partir de cette température, il se forme une phase de structure spinelle cubique.

La phase pure peut être obtenue par chamottage à l'air à 1000°C pendant 15 heures. Pour ce traitement thermique, la poudre est mise sous forme de disques de diamètre 8 mm et d'épaisseur voisine de 1,5 mm par pressage uniaxial sous 0,1 GPa en présence d'un liant (alcool polyvinylique) qui améliore légèrement le retrait et évite les clivages internes.

Le paramètre cubique à l'ambiante ne varie pratiquement pas avec x : $a = 8,397 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

IV-B FRITTAGE

Une étude dilatométrique montre que la densification débute vers 950°C et augmente ensuite continuellement (Fig. 28). Trois méthodes de frittage sont envisagées :

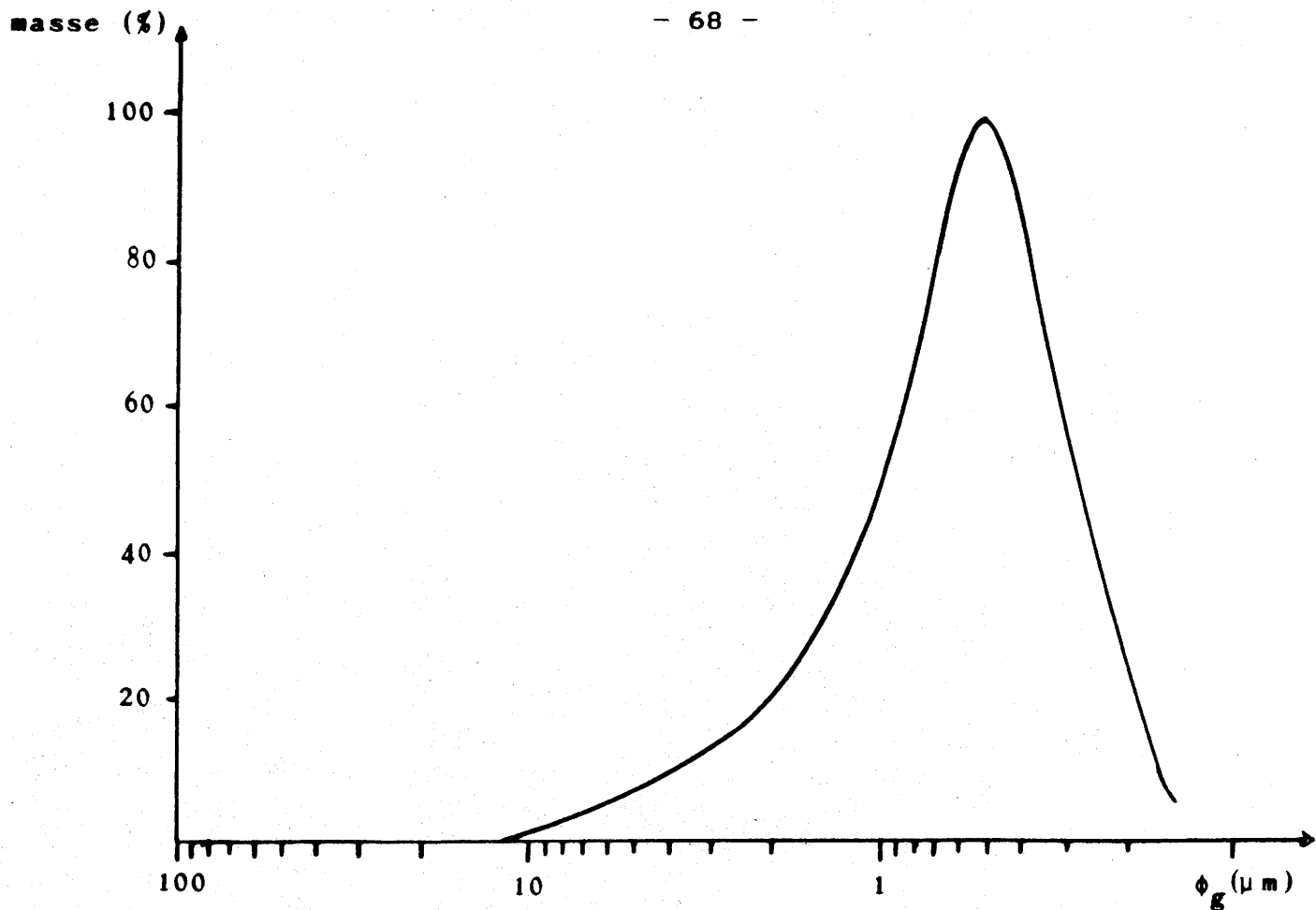


Fig.27 - Courbe granulométrique du mélange de départ.

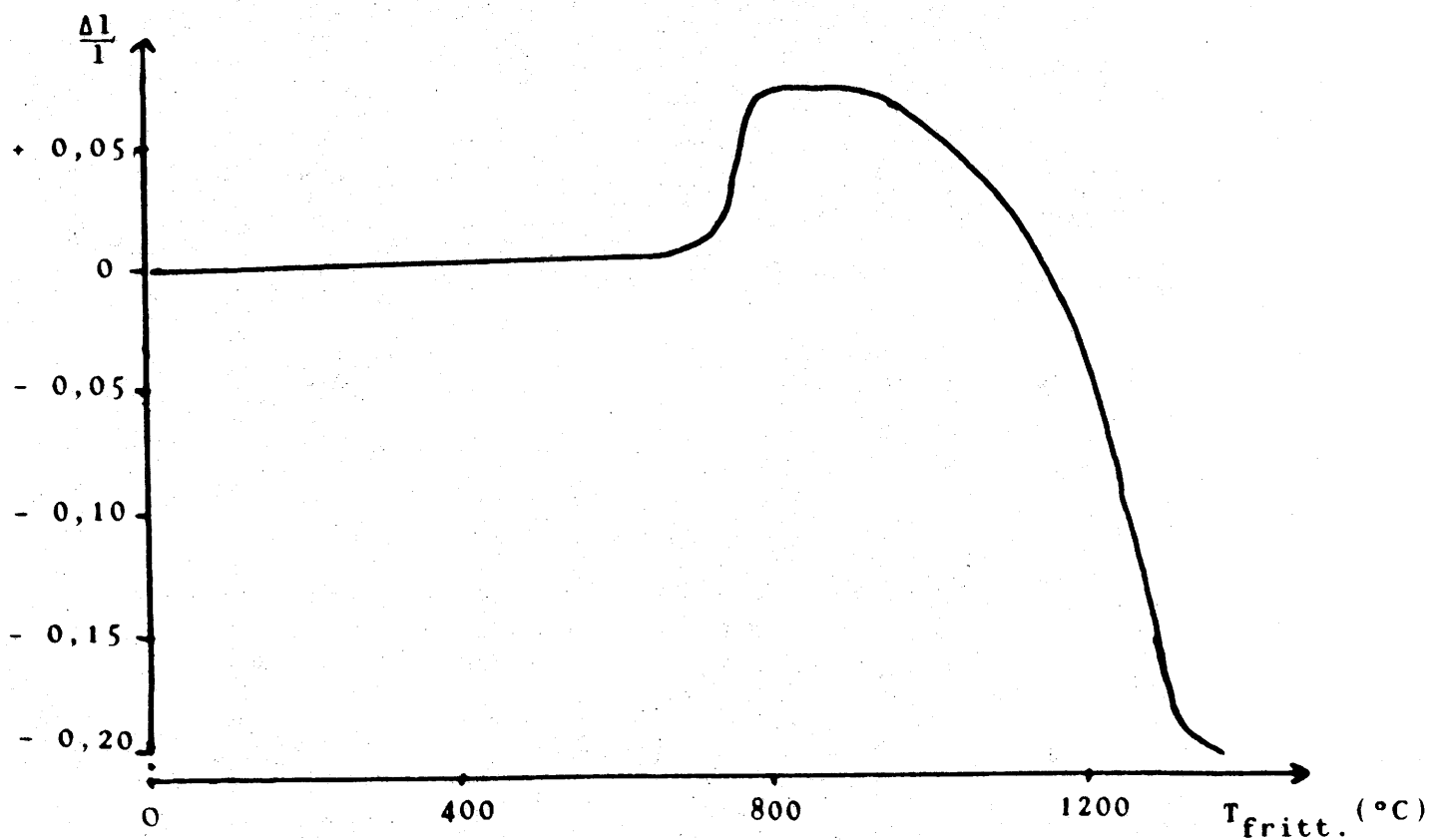


Fig.28 - Courbe dilatométrique relative au composé $Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$.

IV-B-1 Frittage de type I

La pastille chamottée à 1000°C pendant 15 heures est immédiatement portée à la température de frittage $T_{\text{fritt.}} = 1400^{\circ}\text{C}$ pendant $\theta_{\text{fritt.}} = 1$ h. à la vitesse de 100 deg.h^{-1} . L'ensemble du traitement (chamottage et frittage) est réalisé en un seul cycle thermique. Le refroidissement est effectué à une vitesse de 200 deg.h^{-1} . En vue de déterminer l'influence de la granulométrie sur les propriétés diélectriques (chap. IX), une expérience singulière a été réalisée pour $x = 2,15$ en utilisant un temps $\theta_{\text{fritt.}} = 6$ mn.

IV-B-2 Frittage de type II

La pastille chamottée à 1000°C pendant 15 heures est refroidie, broyée à l'aide d'un broyeur planétaire, puis remise sous forme d'un disque suivant le procédé précédemment décrit. Elle est ensuite portée à $T_{\text{fritt.}} = 1400^{\circ}\text{C}$ pendant $\theta_{\text{fritt.}} = 1$ h. La vitesse de chauffe est 100 deg.h^{-1} , celle de refroidissement 200 deg.h^{-1} .

IV-B-3 Frittage de type III

La pastille subit un frittage réactif à 1400°C pendant 1 h. (absence de chamottage). Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont respectivement 100 et 200 deg.h^{-1} .

La figure 29 donne les variations du coefficient de retrait sur le diamètre $\Delta\phi/\phi$ et de la compacité Comp. en fonction de $T_{\text{fritt.}}$ pour un temps de frittage $\theta_{\text{fritt.}} = 1$ h. (cas du frittage de type I). La figure 30 représente les variations de la résistivité en courant continu en fonction de $T_{\text{fritt.}}$ pour $\theta_{\text{fritt.}} = 1$ h. (frittage de type I). Il apparaît clairement que les résistivités les plus faibles et les compacités les plus fortes sont obtenues pour une température de frittage élevée. Compte tenu de la volatilité de l'oxyde de zinc, la température de frittage est limitée

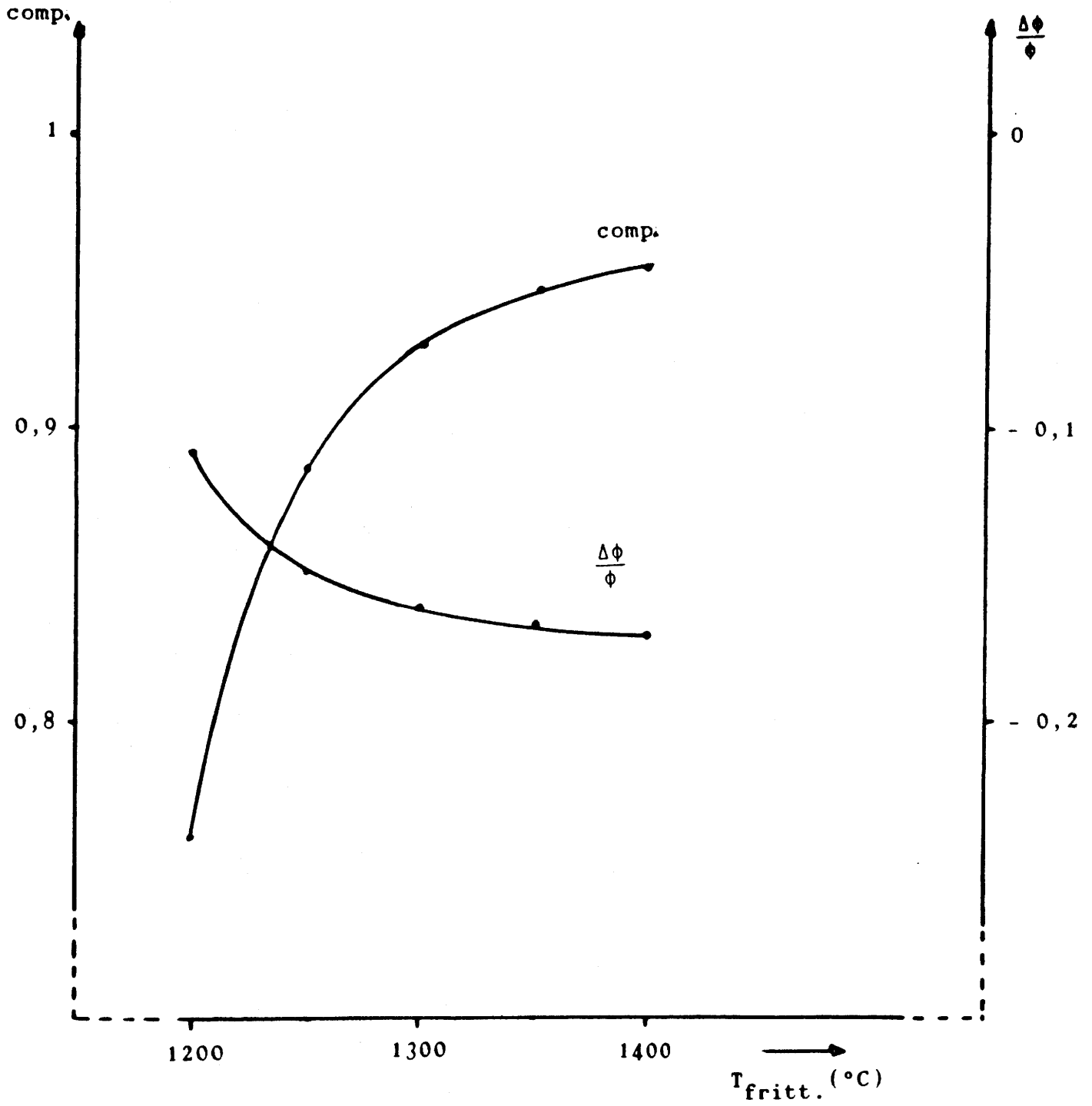


Fig.29 - Variations de la compacité et du retrait avec la température de frittage relative au composé $Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$.

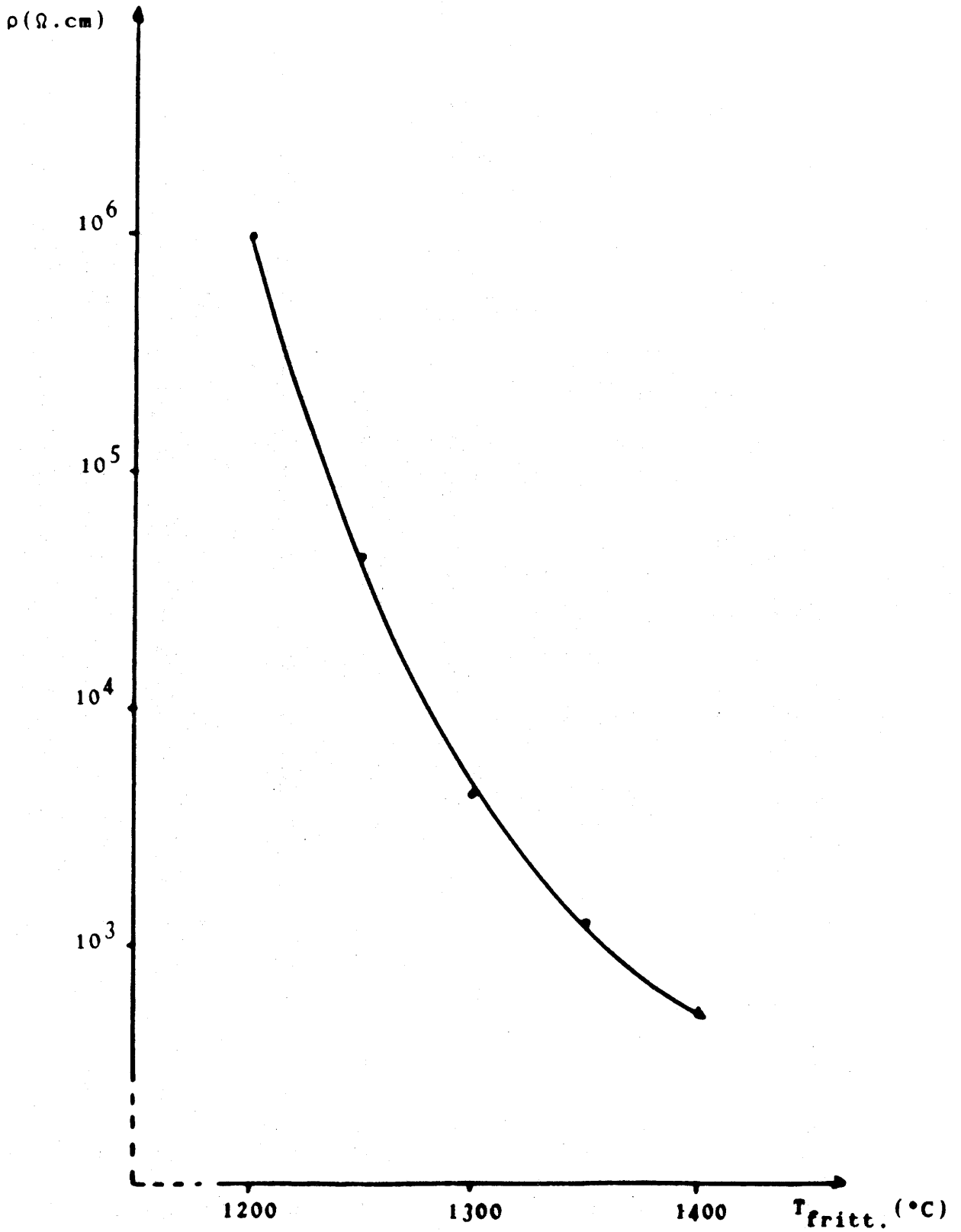


Fig. 30 - Variation de la résistivité en courant continu avec la température de frittage relative au composé $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

à 1400°C.

La taille des grains augmente continuellement avec le temps de frittage θ_{fritt} . Les caractéristiques microstructurales des céramiques frittées à 1400°C pendant 1 h. selon les trois types de frittage envisagés sont reportées au tableau IV.

La figure 31 montre la microstructure des céramiques de composition correspondant à $x = 1,85, 2,00$ et $2,30$ obtenues par frittage de type I. Il apparaît que la porosité tant inter qu'intragranulaire décroît si x augmente. La résistivité des céramiques diminue avec x de $\rho \approx 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 1,70$) à $\rho \approx 50 \Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 2,30$), ces valeurs étant stables de 10 à 10^4 Hz.

IV-C IMPREGNATION DES CERAMIQUES

L'étude relative à la détermination des conditions optimales d'imprégnation est réalisée dans le cas de céramiques élaborées par frittage de type I (frittée 1h. à 1400°C), en raison:

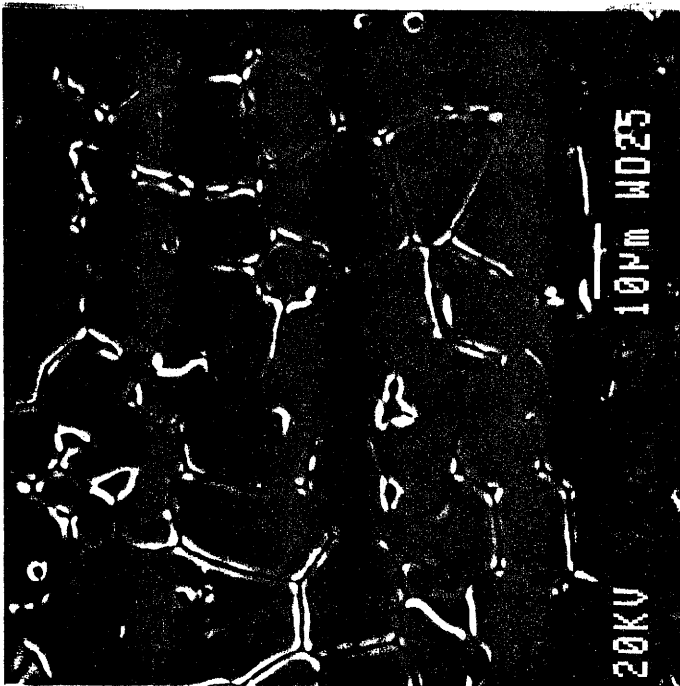
- d'une meilleure compacité (0,95)
- d'une très faible porosité ouverte (1 %)
- d'une bonne tenue mécanique
- de la gamme de tailles des grains obtenues (20 à 30 μm) qui conduit à des valeurs de perméabilités élevées en raison d'un nombre minimal de défauts et ainsi à une plus grande mobilité des parois de domaines magnétiques.

Cette étude est effectuée sur des céramiques de composition correspondant à $x = 2,00$. Les caractéristiques diélectriques à 1 kHz avant imprégnation sont les suivantes :

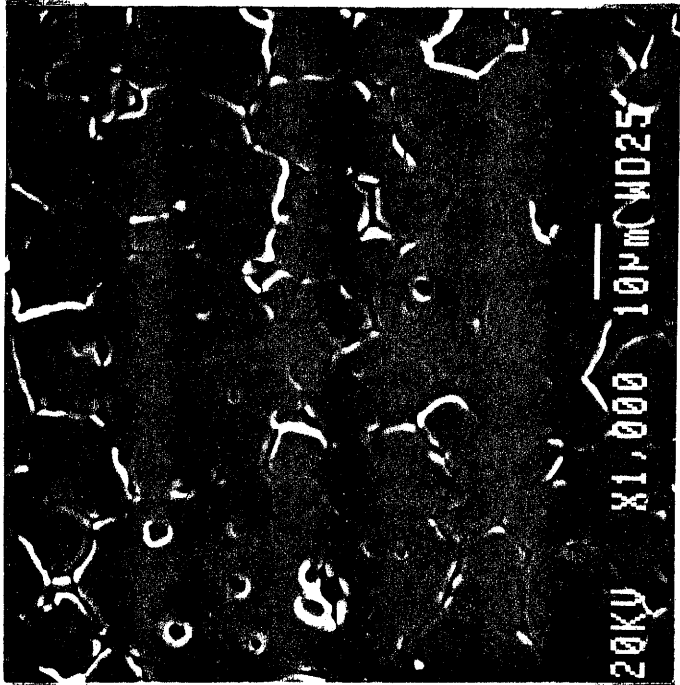
$$\rho \approx 6 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}, \quad \epsilon' \approx 3 \cdot 10^3, \quad \epsilon'' \approx 3 \cdot 10^6.$$

TABLEAU IV : Influence du procédé de frittage sur la microstructure, relative au composé $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$

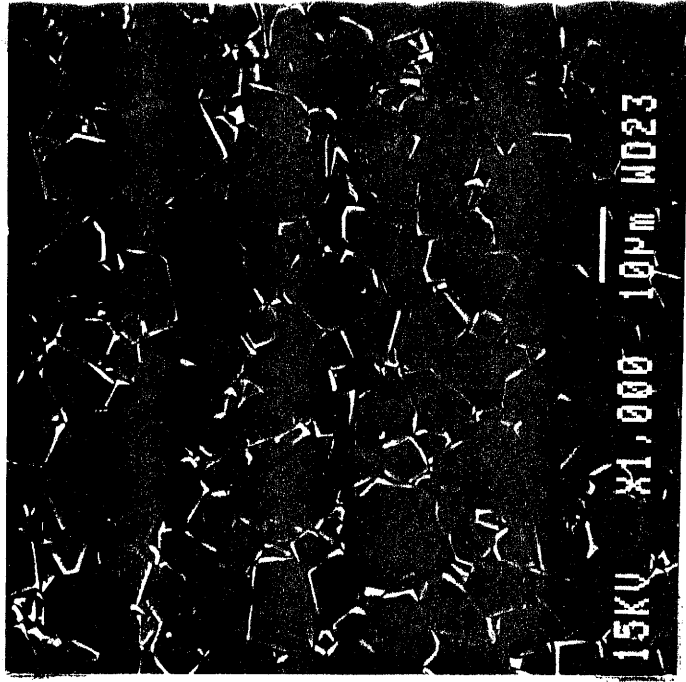
Procédé de frittage	Microstructure
<p>(I)</p> <p>Calcination 15 h. à 1000°C puis frittage 1 h. à 1400°C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Taille de grains assez homogène ($\phi_G \approx 20$ à $30 \mu\text{m}$) - Quelques pores intragranulaires. - Compacité élevée (Comp. $\approx 0,95$) - Fracture intergranulaire.
<p>(II)</p> <p>Calcination de la poudre 15 h. à 1000°C, microbroyage, puis frittage 1 h. à 1400°C</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Taille des grains inhomogène ($\phi_G \approx 20$ à $100 \mu\text{m}$). - Forte porosité intergranulaire. - Compacité faible (Comp. $\approx 0,93$). - Mauvaise tenue mécanique.
<p>(III)</p> <p>Frittage réactif 1 h. à 1400°C (sans palier à 1000°C).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Agglomérats ($\phi_G \approx 80 \mu\text{m}$) contenant des petits grains ($\phi_G \approx 5 \mu\text{m}$). - Faible porosité fermée. - Fracture intraagglomérats.



x = 1,85



x = 2,00



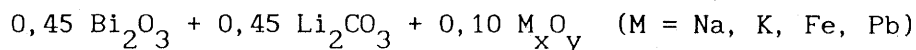
x = 2,30

Fig. 31 - Microstructure des céramiques avant imprégnation.

La face circulaire supérieure du disque est enduite d'un composé ou d'un mélange imprégnateur en suspension dans un alcool polyvinylique. La fusion du mélange permet à l'imprégnateur de pénétrer par les joints de grains jusqu'au sein de la céramique. La première étape de l'étude consiste à rechercher un imprégnateur présentant les caractéristiques suivantes :

- température de fusion bien inférieure à celle du frittage de la céramique,
- bon mouillage des grains de ferrite,
- absence de réaction entre le liquide et le ferrite.

L'utilisation d'un seul composé (Bi_2O_3 par exemple dont la phase liquide est particulièrement fluide) ne permet pas d'enrober totalement les grains de la céramique (Fig. 32). Dans le but d'optimiser l'imprégnation, et notamment l'enrobage des grains, de nombreux mélanges à base de Bi_2O_3 sont alors envisagés comme imprégnateurs. L'ajout de carbonate de lithium conduit à une répartition plus homogène aux joints de grains. La résistivité augmente alors pour atteindre à température ambiante des valeurs $\rho \approx 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ à 1 kHz. L'adjonction d'un troisième constituant permet dans certaines conditions une notable amélioration. Des essais utilisant de nombreux mélanges conduisent à la sélection des compositions molaires suivantes :



L'oxyde M_xO_y qui provoque l'augmentation de résistivité la plus spectaculaire est Fe_2O_3 comme en témoignent les résultats reportés au tableau V pour $x = 2$; les valeurs de la résistivité, de ϵ' et de ϵ'' sont mesurées à l'ambiante et à 1 kHz dans le cas d'une céramique imprégnée 1/2 h à 1100°C. Ce mélange sera l'imprégnateur retenu dans la suite du travail.

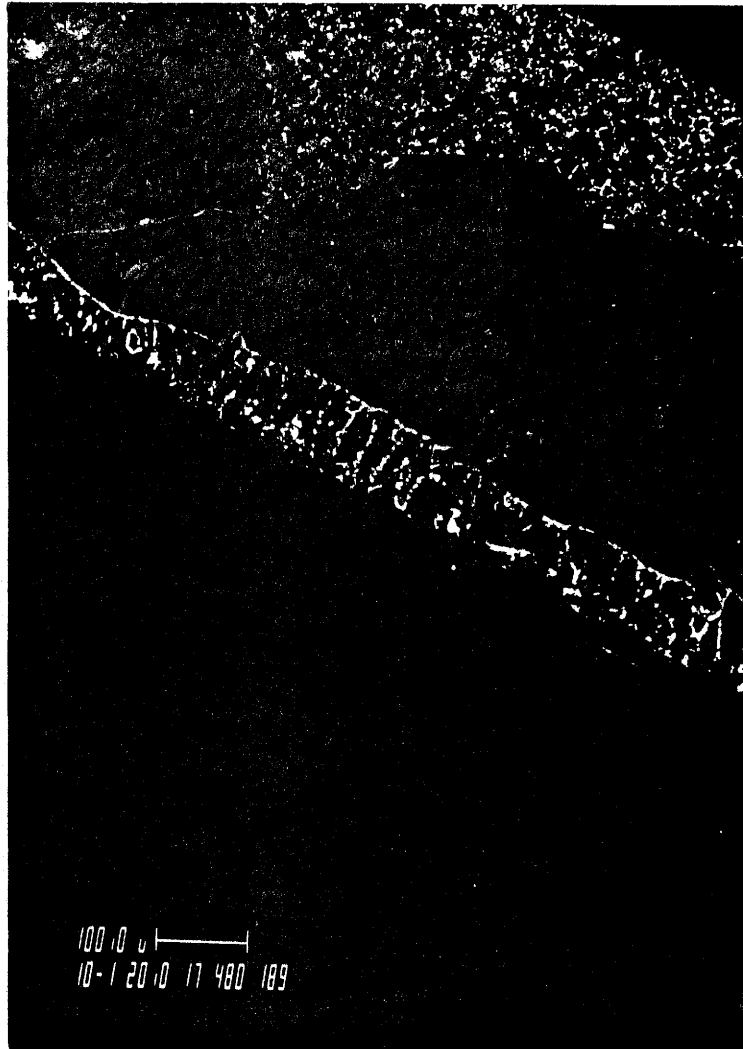


Fig.32 - Microstructure d'une céramique partiellement imprégnée.

TABLEAU V : Variations de ρ , ϵ' et ϵ'' avec le type d'oxyde M_xO_y utilisé.

M_xO_y	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ϵ'	ϵ''
Na_2O (Na_2CO_3)	$0,60 \cdot 10^8$	133,1	27,8
K_2O (K_2CO_3)	$0,50 \cdot 10^8$	163,3	35,9
Fe_2O_3	$2,80 \cdot 10^8$	23,6	6,4
PbO	$0,85 \cdot 10^8$	96,5	20,9

Les résistivités les plus élevées sont obtenues pour des traitements thermiques d'imprégnation effectués entre 1100 et 1150°C (Fig. 33). Si le traitement thermique est long, la résistivité décroît en raison d'une diffusion chimique importante de l'imprégnateur dans le ferrite ; la durée optimale est, à titre d'exemple, 1/2 h. pour $T_{\text{impr.}} = 1100^\circ\text{C}$, relatif à $x = 2$ (Tableau VI). Les propriétés électriques et diélectriques de ces matériaux sont également sensibles à la vitesse de refroidissement $V_{\text{refr.}}$. Si la valeur de $V_{\text{refr.}}$ est trop grande ($V_{\text{refr.}} > 500 \text{ deg.h}^{-1}$), la répartition de la phase intergranulaire est inhomogène. Si $V_{\text{refr.}}$ est trop faible ($V_{\text{refr.}} < 50 \text{ deg.h}^{-1}$), une forte réaction avec le ferrite peut se produire.

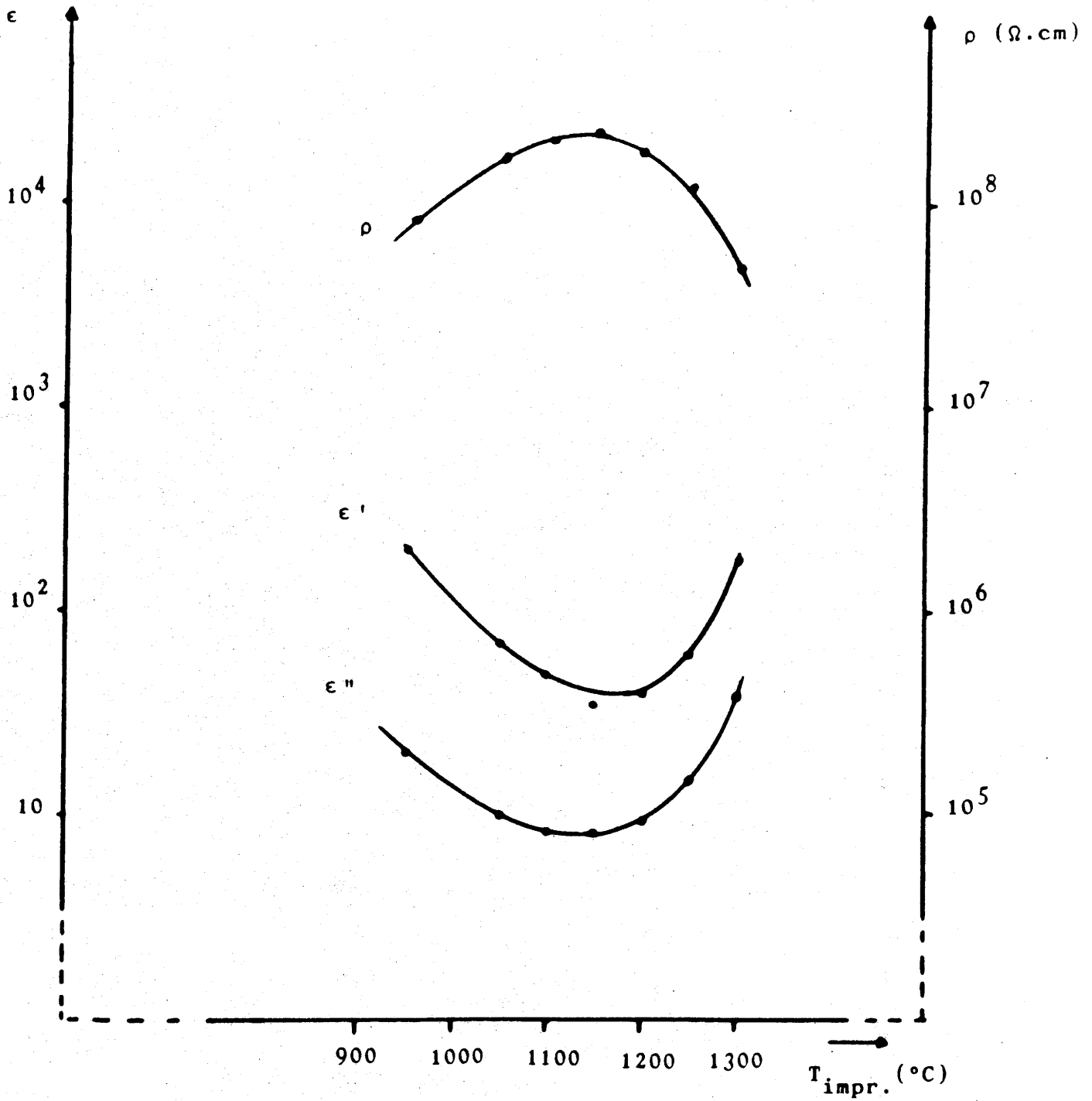


Fig.33 - Variations de ρ , ϵ' et ϵ'' avec la température d'imprégnation.

TABLEAU VI : Variations de ρ et ϵ' avec $\theta_{\text{impr.}}$ mesurées à 1 kHz

$\theta_{\text{impr.}}$ (h.)	ρ (Ω .cm)	ϵ'
0,5	$4 \cdot 10^8$	28
1	$5 \cdot 10^7$	27
5	$3,5 \cdot 10^7$	13

Une étude par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle montre que le mélange imprégnateur $0,45 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 0,45 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 0,10 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ commence à fondre vers 780°C ; une perte de masse (vraisemblablement un départ de CO_2) se produit dès 460°C . Ce mélange comporte, par ailleurs, avant fusion, des résistivités élevées évoluant de 200Ω .cm à 20 Hz à environ $1 \text{ M}\Omega$.cm à 10^5 Hz, à température ambiante.

La figure 34 illustre, les variations de ρ , ϵ' et ϵ'' mesurées à 1 kHz avec la teneur en imprégnateur de composition $0,45 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 0,45 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 0,10 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, pour un traitement de 1/2 h. à 1100°C . Il est remarquable de constater qu'une très faible quantité d'imprégnateur (0,5% en masse) suffit pour obtenir un isolement notable ($\rho \approx 5 \cdot 10^6 \Omega$.cm) ; l'isolement maximal est observé dès que le taux d'imprégnateur est supérieur à 2 % en masse.

L'ensemble de ces études aboutit à la sélection du cycle thermique d'imprégnation suivant: $T_{\text{impr.}} = 1100^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 1/2 \text{ h.}$, $V_{\text{ch.}} = 500 \text{ deg. h}^{-1}$ et $V_{\text{refr.}} = 200 \text{ deg. h}^{-1}$. L'imprégnateur sélectionné a pour composition molaire $0,45 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 0,45 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 0,10 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. La céramique

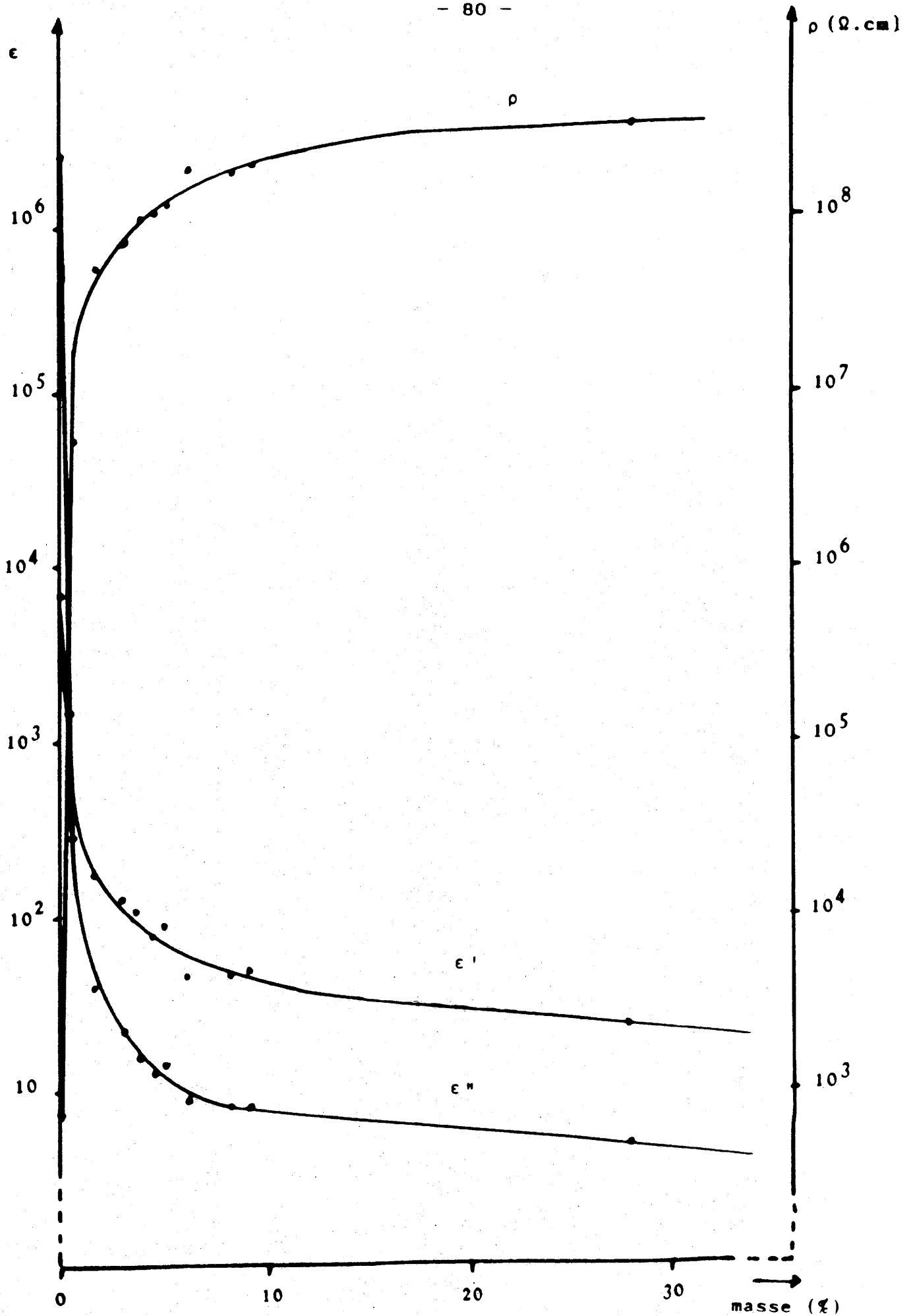


Fig.34 - Variations de ρ , ϵ' et ϵ'' avec la quantité d'impregnateur.

de composition correspondant à $x = 2,00$ imprégnée possède à 1 kHz les caractéristiques diélectriques suivantes :

$$\rho \approx 4.10^8 \Omega.cm, \epsilon' \approx 30, \epsilon'' \approx 4.$$

Une étude par diffraction des rayons X montre qu'aucune réaction chimique appréciable ne se produit alors entre grains et imprégnateur. Toutefois les expériences effectuées à l'aide d'une microsonde Auger indiquent qu'une très faible quantité de bismuth diffuse à la périphérie des grains, cette quantité décroissant du joint vers l'intérieur du grain (Fig. 35). Dans le cas d'une céramique imprégnée 1/2 h. à 1100°C, la couche de diffusion n'excède pas 0,1 μm . Dans le cas d'une imprégnation de 15 h., le bismuth est présent jusqu'au coeur des grains. L'isolement des grains résulte de l'existence de cette couche de diffusion. Cette hypothèse est vérifiée par les variations de ϵ' avec la durée d'imprégnation reportée au tableau VI. En effet, l'évolution observée est caractéristique du comportement d'un condensateur à couches d'arrêt dont l'épaisseur de la couche isolante augmente avec la durée d'imprégnation.

L'observation des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage montre une bonne répartition de l'imprégnateur aux joints de grain de la surface au coeur de la céramique (Fig. 36). Cette microstructure est associée à une bonne homogénéité des propriétés électriques et diélectriques ; des séries de mesures diélectriques réalisées après abrasions successives des deux faces circulaires montrent en effet qu'aucune variation significative de ρ , ϵ' et ϵ'' n'est détectable de la surface au coeur de l'échantillon.

Une étude par microscopie électronique à transmission réalisée sur des lames amincies révèle l'absence d'une phase intergranulaire continue autour des grains (Fig. 37). Celle-ci (en blanc sur

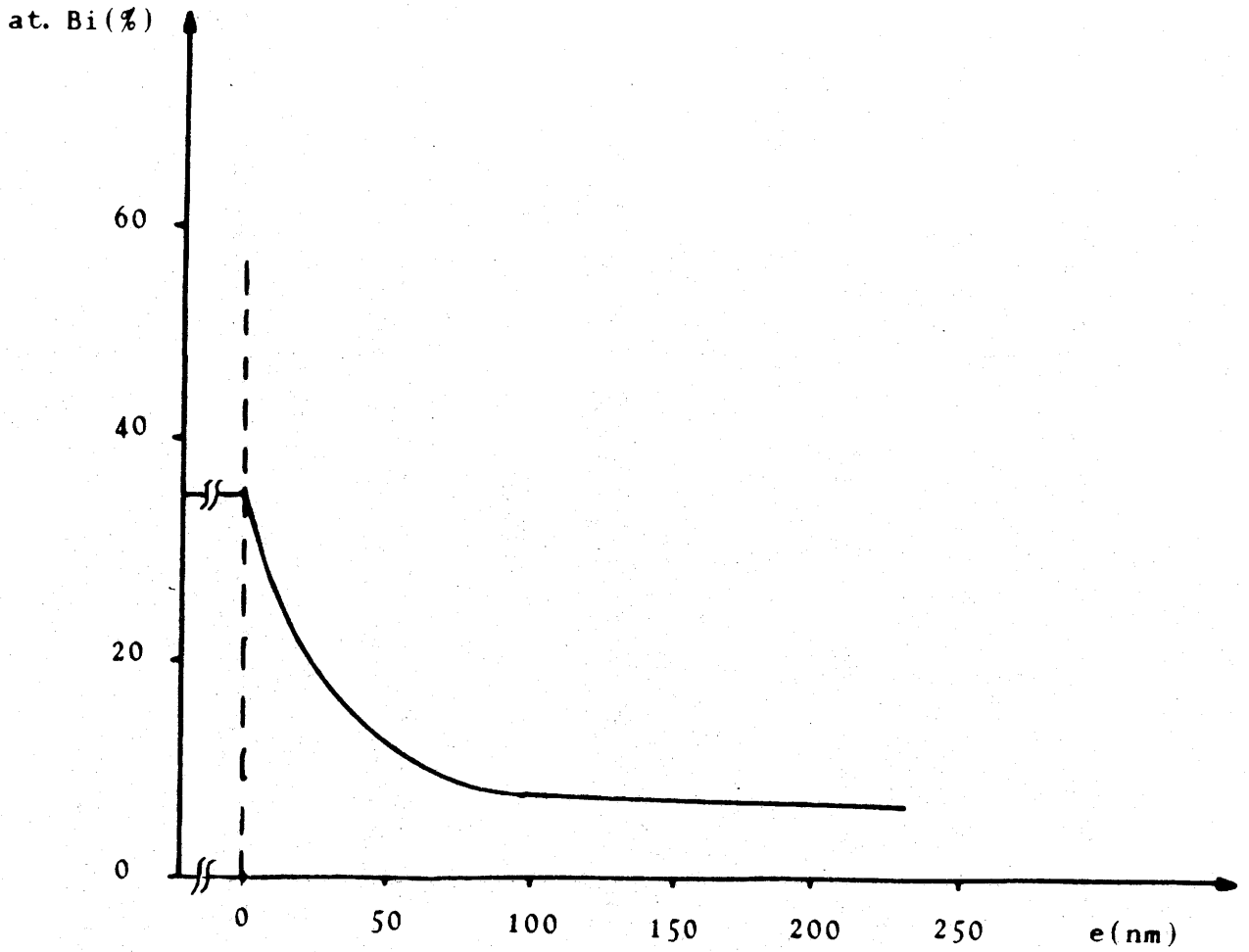


Fig. 35 - Spectre obtenu à la microsonde Auger (e = épaisseur abrasée).

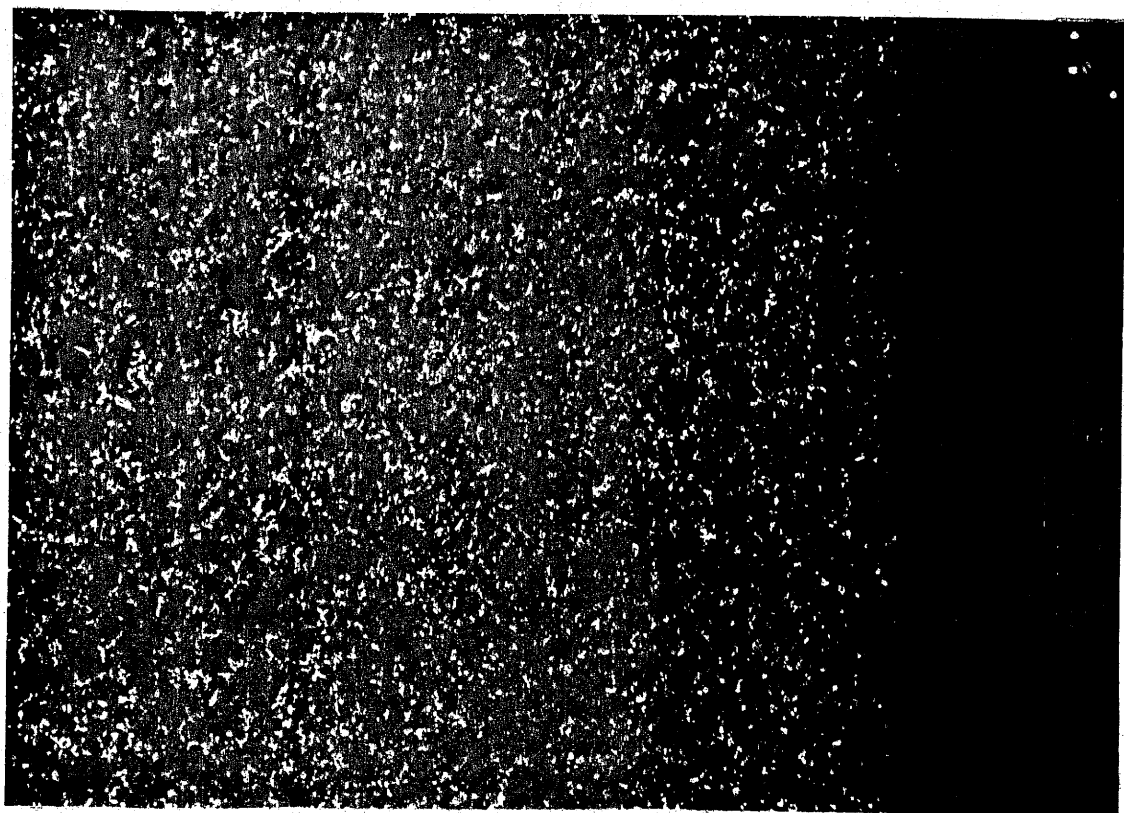
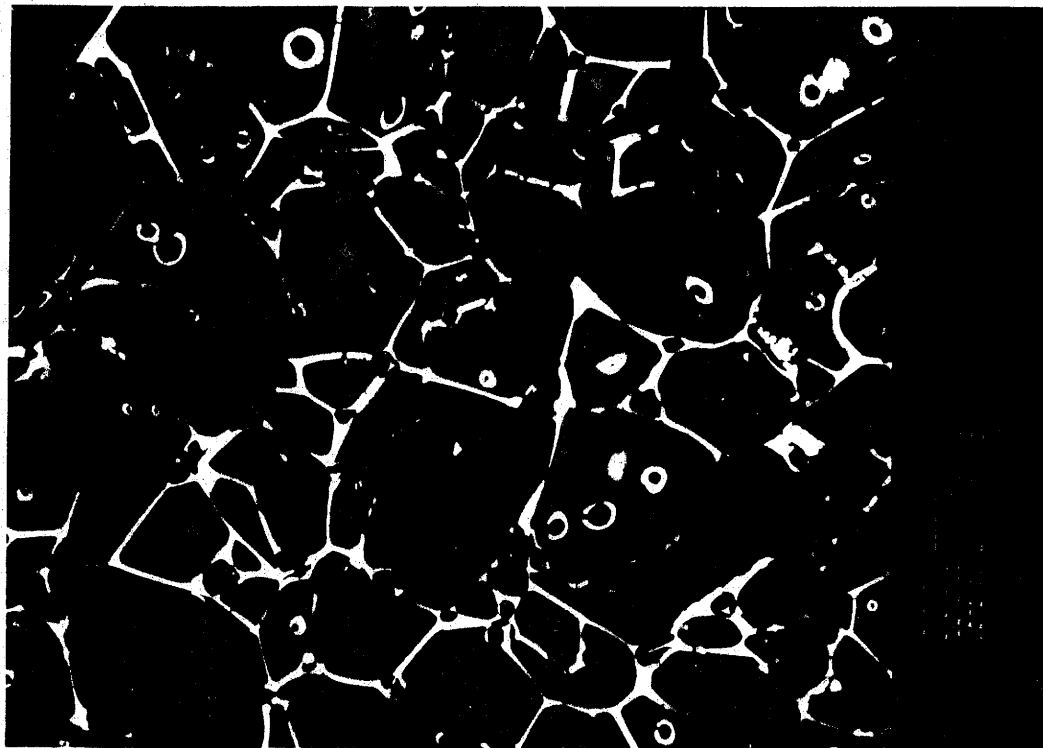
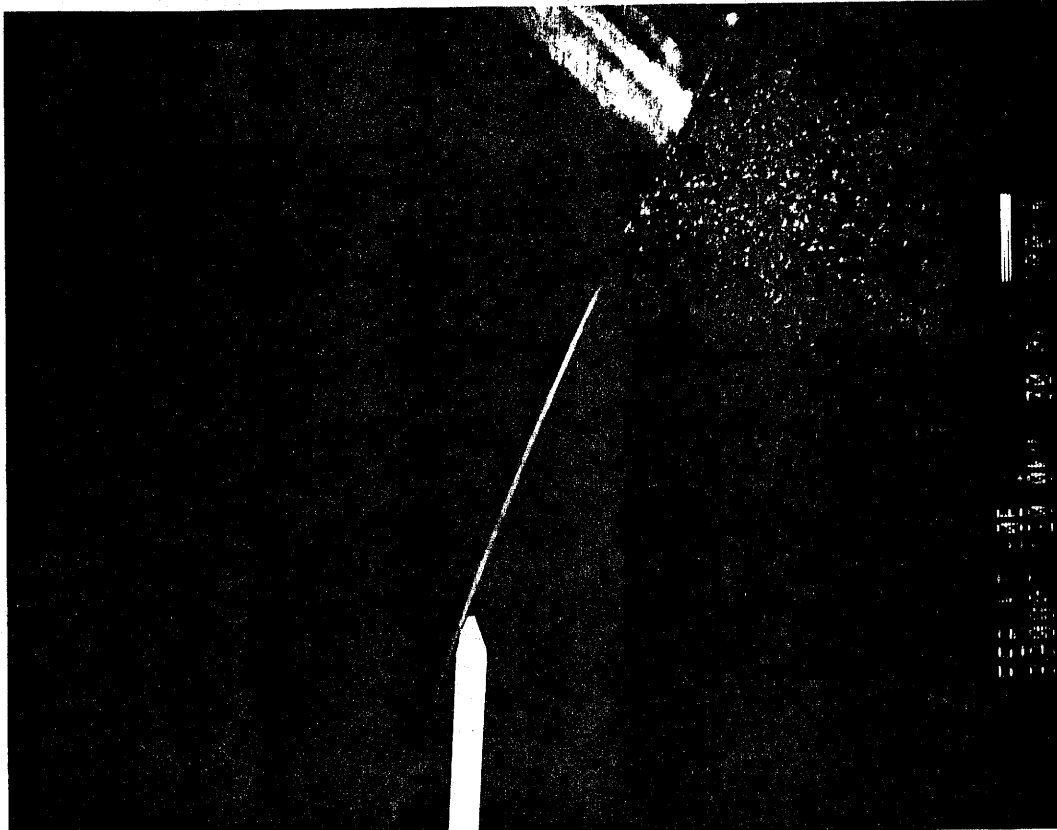


Fig. 36 - Microstructure d'une céramique imprégnée totalement.



Phase
intergranulaire



Fig. 37 - Photographies d'un joint de grain en S.T.E.M.

la photo) n'existe qu'aux joints triples et dans quelques poches résiduelles le long des joints de grains. De plus l'étude par microdiffraction électronique a permis de montrer que cette phase est amorphe.

L'imprégnation des céramiques présentant une autre composition ($x = 1,70$, $x = 1,85$, $x = 2,15$, $x = 2,30$) a été effectuée avec le procédé mis au point pour la composition correspondant à $x = 2,00$.

IV-D ETUDE MAGNETIQUE

Les mesures magnétiques sont effectuées soit en champ statique soit dans une gamme de fréquence de 10^6 à 10^9 Hz.

Les analyses magnétiques montrent que la température de Curie et l'aimantation à saturation $M_{sat.}$ (à 300 K) varient avec x dans les intervalles $536 \leq T_C \leq 592$ K, $72 \leq M_{sat.} \leq 84$ uem.g⁻¹. Les figures 38 et 39 donnent les variations de T_C et de $M_{sat.}$ en composition pour les échantillons avant et après imprégnation. Le point important réside dans le fait que les valeurs de T_C et $M_{sat.}$ sont pratiquement inchangées avant et après imprégnation (variations maximales de l'ordre de 1%) ; ce résultat montre que l'imprégnation n'affecte que peu la composition du grain.

Les perméabilités μ' et μ'' en hyperfréquences sont également pratiquement inchangées : pour $x = 2,00$ à 10^7 Hz par exemple : $\mu' = 221$ et $\mu'' = 99$ (avant imprégnation) et $\mu' = 227$ et $\mu'' = 96$ (après imprégnation) (Fig.40). La légère élévation de μ' à basse fréquence provient vraisemblablement d'un relâchement des contraintes internes durant le traitement thermique d'imprégnation. Dans tous les cas, la relaxation magnétique apparaît à une fréquence voisine de 10^7 Hz. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus antérieurement [44].

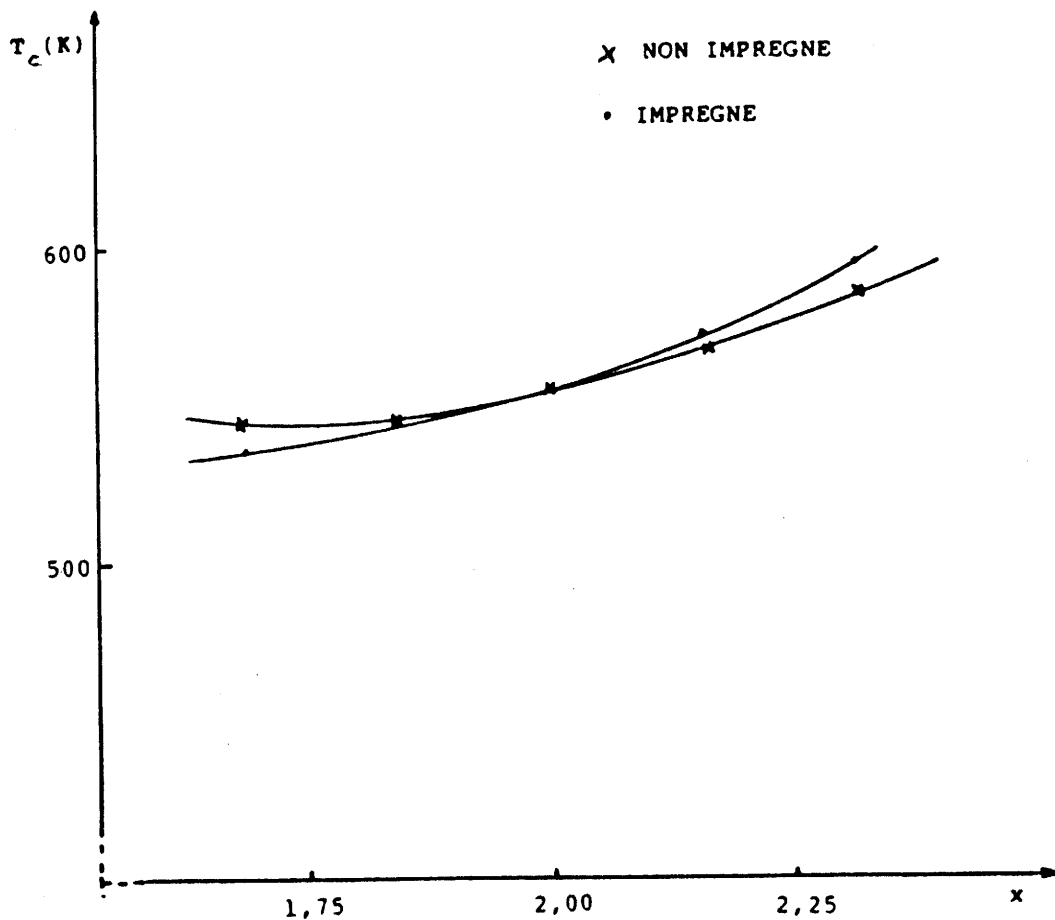


Fig.38 - Variation de la température de Curie avec la composition $(Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_xO_{4\pm\delta})$.

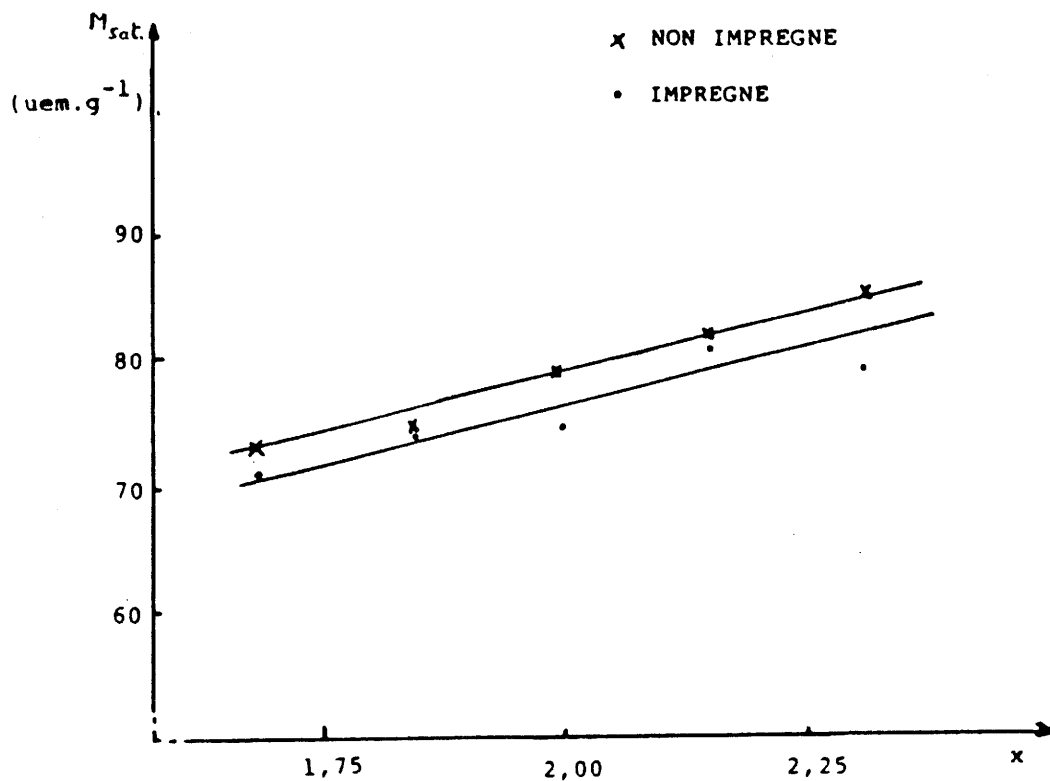


Fig.39 - Variation de l'aimantation à saturation avec la composition $(Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_xO_{4\pm\delta})$.

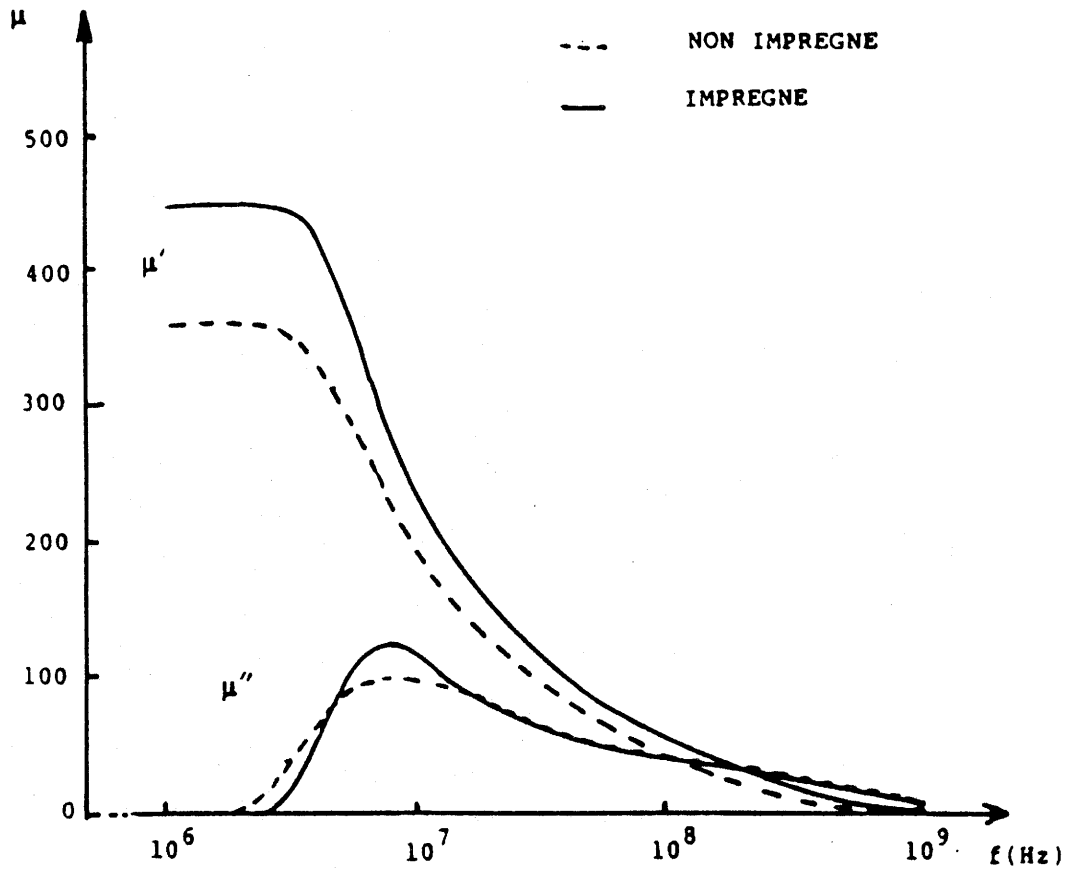


Fig. 40 - Variation des perméabilités avec la fréquence.

IV-E ETUDE DIELECTRIQUE

Les variations en fréquence des permittivités ϵ' et ϵ'' laissent apparaître deux comportements différents à température ambiante:

- pour les échantillons stoechiométriques ou déficitaires en cations ($x \leq 2$), ϵ' et ϵ'' diminuent régulièrement lorsque la fréquence augmente : $40 \leq \epsilon' \leq 100$ et $5 \leq \epsilon'' \leq 30$ (10^6 Hz), $13 \leq \epsilon' \leq 18$ et $0,1 \leq \epsilon'' \leq 2$ (10^9 Hz). La courbe de la figure 41 donne à titre d'exemple les variations en fréquence de ϵ' et ϵ'' pour une céramique de composition correspondant à $x = 2,00$.

- pour les échantillons excédentaires en cations ($x > 2$), il apparaît une relaxation pour des fréquences voisines de 10^5 Hz (Fig.42). Ici, le rapport ϵ''/ϵ' varie dans de grandes proportions. Au-delà de la fréquence de relaxation ϵ' et ϵ'' diminuent et se stabilisent à $10 \leq \epsilon' \leq 18$ et $5 \leq \epsilon'' \leq 25$ (10^9 Hz).

IV-F CONCLUSION

Des céramiques ferrite de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ avec $1,70 \leq x \leq 2,30$ ont été densifiées. Le principe des diélectriques à couches d'arrêt généralement utilisé pour des matériaux purement diélectriques (SrTiO_3 , BaTiO_3) a été transposé ici à ces ferrites. Un mélange comprenant Bi_2O_3 , Li_2CO_3 et Fe_2O_3 a permis d'imprégner la céramique de manière homogène, augmentant ainsi notablement la résistivité de l'échantillon ; ρ mesuré à 1 kHz et à température ambiante croît en effet de 6.10^2 (avant imprégnation) à 4.10^8 $\Omega.\text{cm}$ (après imprégnation) sur $x = 2,00$ (à titre d'exemple). Une résistivité aussi élevée pour une telle composition de grain n'avait jamais été atteinte antérieurement en l'absence d'imprégnation quelles que soient les conditions de traitement

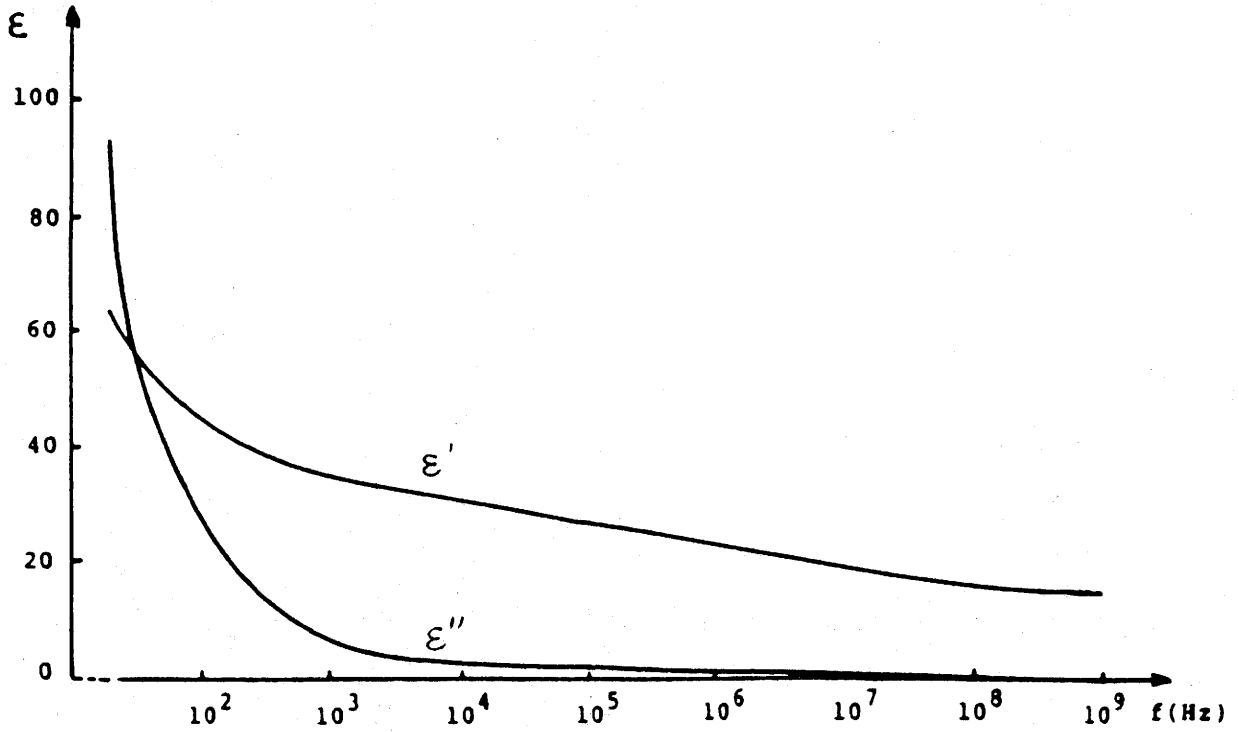


Fig.41 - Variation des permittivités avec la fréquence pour une
céramique imprégnée de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_{4+\delta}$.

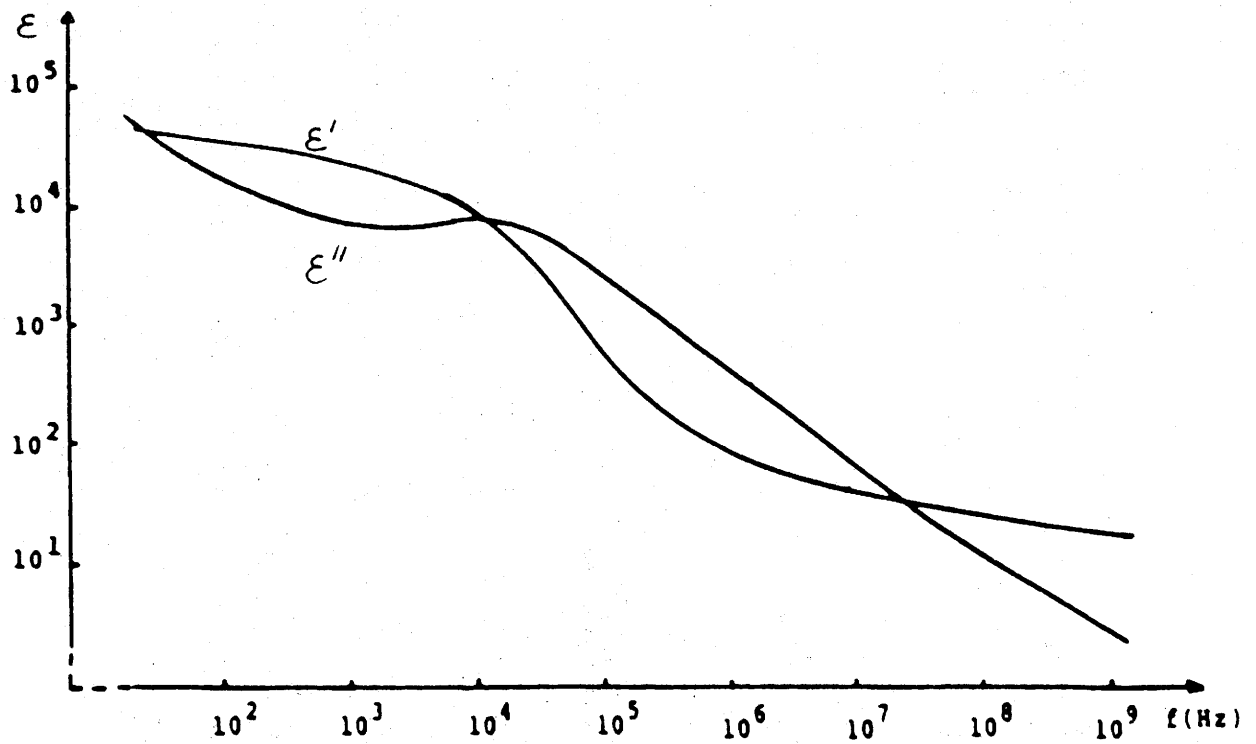


Fig.42 - Variation des permittivités avec la fréquence pour une
céramique imprégnée de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{4+\delta}$.

thermique utilisées [45, 46]. En l'absence d'une phase intergranulaire continue, il paraît vraisemblable de considérer que l'isolement des grains résulte de l'existence d'une couche de diffusion contenant du bismuth, peut être du lithium et un excès de d'oxygène.

Cette étude a montré en outre que l'imprégnation ne modifie pas la composition des grains et que les propriétés magnétiques ne sont pas altérées [47]. La modification des propriétés diélectriques est la plus marquée pour les céramiques spinelle excédentaires ; l'effet de couches d'arrêt est ici plus important du fait de la conductivité plus élevée des grains. C'est d'ailleurs dans ce cas ($x > 2$) que les relaxations, vraisemblablement par charges d'espace, apparaissent.

Chapitre V

ETUDE DIELECTRIQUE DE CERAMIQUES A COUCHES D'ARRET
DE TYPE SPINELLE NON STOECHIOMETRIQUE

Dans le présent chapitre, c'est la composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{4+\delta}$ dont les grains possèdent une forte conductivité qui est retenue. Nous nous sommes attaché à déterminer de manière plus fine l'influence des paramètres d'élaboration sur les valeurs des permittivités et de la fréquence de relaxation et à préciser le modèle relatif à l'évolution en fréquence des permittivités.

Les trois paramètres d'imprégnation suivants sont pris en compte :

- quantité initiale d'imprégnateur I_a , comprise entre 5 et 25 % en masse par rapport à la céramique.
- température d'imprégnation: $1050 \leq T_{\text{impr.}} \leq 1250^\circ\text{C}$.
- temps d'imprégnation: $0,2 \leq \theta_{\text{impr.}} \leq 32 \text{ h}$.

V-A ETUDE DIELECTRIQUE

V-A-1 Contrôle de l'homogénéité de l'échantillon

Des séries de mesures diélectriques sont tout d'abord effectuées pour chaque échantillon après abrasion progressive. Il apparaît (quoique l'imprégnation semble homogène par M.E.B) que pour des valeurs $I_a < 8\%$, (c'est à dire pour $T_{\text{impr.}} \leq 1050^\circ\text{C}$ ou $T_{\text{impr.}} \geq 1250^\circ\text{C}$ et $\theta_{\text{impr.}} < 0,5\text{h}$.) il existe un gradient de permittivité de la périphérie au coeur de l'échantillon.

Il semble qu'une quantité importante d'imprégnateur, une température et un temps suffisamment élevés soient nécessaires afin que la fluidité du mélange assure une bonne pénétration aux joints de grains de la céramique. Cependant, une valeur trop élevée de $T_{\text{impr.}}$ est préjudiciable car il se produit alors un trop fort départ de l'imprégnateur par volatilisation, en particulier dans les zones proches de la surface de l'échantillon; ce cas se retrouve lorsque I_a est trop faible car il y a

alors concurrence entre pénétration et volatilisation.

Dans la suite du travail, seules les conditions d'imprégnation suivantes sont envisagées: $I_a \geq 8\%$, $1100 \leq T_{\text{impr.}} \leq 1200^\circ\text{C}$, et $\theta_{\text{impr.}} \geq 0,5\text{h}$. Les figures 43 et 44 montrent à titre d'exemple les variations de ϵ'' en fréquence après abrasions sur l'épaisseur e , pour deux échantillons pour lesquels $I_a \approx 14\%$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$, mais où $T_{\text{impr.}}$ est soit 1250, soit 1100°C . Dans le premier cas, la variation $\Delta\epsilon''/\Delta e \approx 3,5$ est faible, ici l'imprégnation est homogène, elle atteint au contraire $\Delta\epsilon''/\Delta e \approx 1800$ dans le second cas; ces valeurs sont mesurées à la fréquence 10^3 Hz.

V-A-2 Etude diélectrique en fréquence

Les figures 45 à 50 montrent pour des échantillons imprégnés de manière homogène, les variations en fréquence de ϵ' et ϵ'' pour des valeurs variables de I_a (%), de $T_{\text{impr.}}$ ($^\circ\text{C}$) et $\theta_{\text{impr.}}$ (h). Il apparaît que:

- les permittivités ϵ' et ϵ'' diminuent lorsque I_a augmente et sont pratiquement stabilisées pour $I_a \geq 8\%$ ($T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

- les valeurs les plus faibles de ϵ' et de ϵ'' sont obtenues pour $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$ ($I_a = 12\%$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$). Elles augmentent de part et d'autre de $T_{\text{impr.}}$ (1100 ou 1200°C).

- les permittivités ϵ' et ϵ'' sont relativement stables pour des valeurs de $\theta_{\text{impr.}}$ faibles ($0,5 \leq \theta_{\text{impr.}} \leq 4\text{h}$); ensuite les permittivités augmentent avec $\theta_{\text{impr.}}$ ($I_a = 12\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$).

La meilleure isolation est relative aux valeurs de ϵ'' les plus faibles. Elle se produit lorsque I_a est fort, $\theta_{\text{impr.}}$ faible, et pour $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$. Une étude effectuée en parallèle sur les résistivités ρ corrobore ce résultat : la valeur de ρ est la plus élevée pour ces mêmes conditions d'élaboration. La figure 51 montre à titre d'exemple l'homogénéité de l'imprégnation et la variation en fréquence de ρ pour $I_a = 12\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, et $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$.

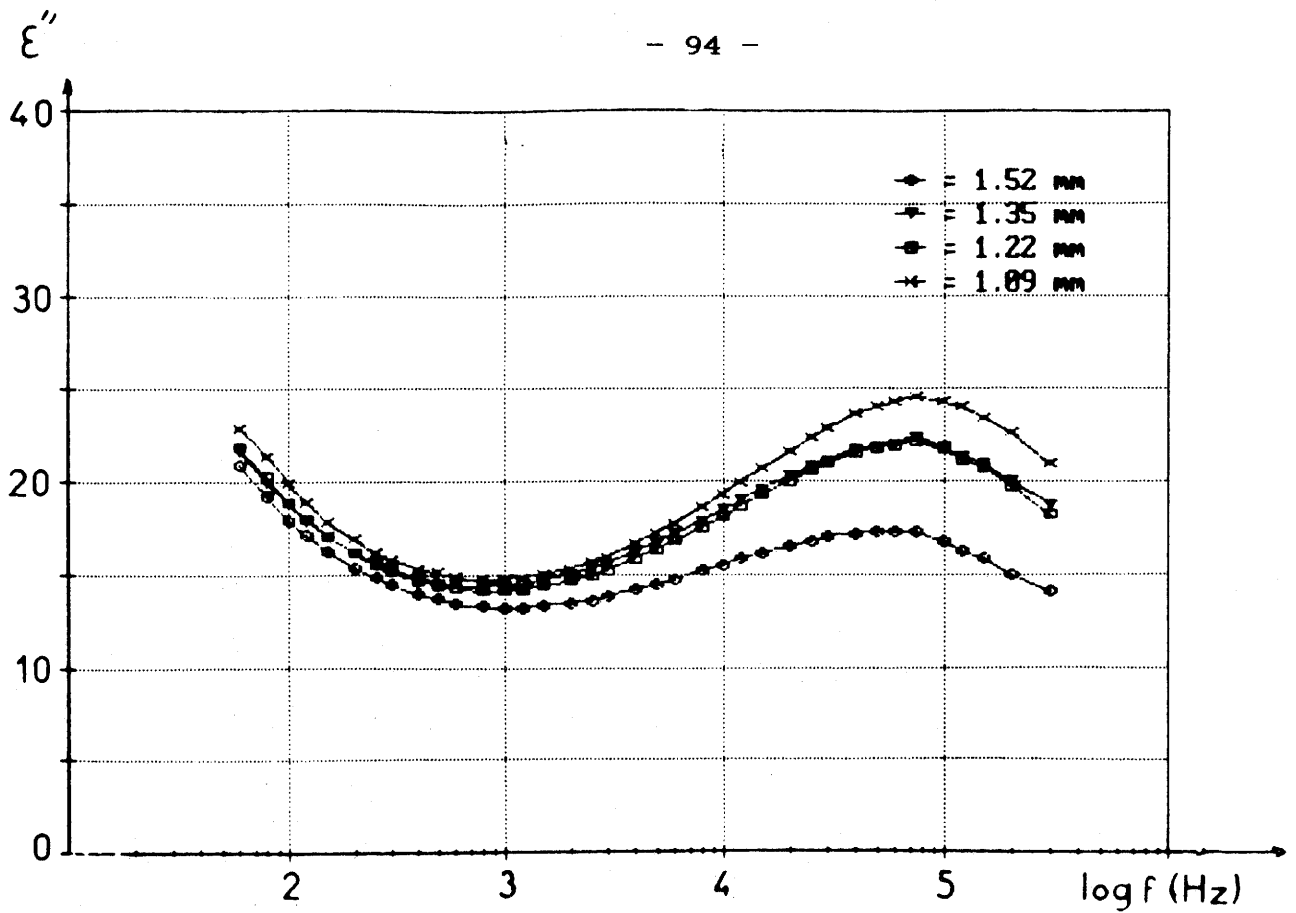


Fig. 43 - Variations de ϵ'' avec la fréquence après abrasions successives ($I_a = 14\%$, $T_{\text{impr.}} = 1250^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

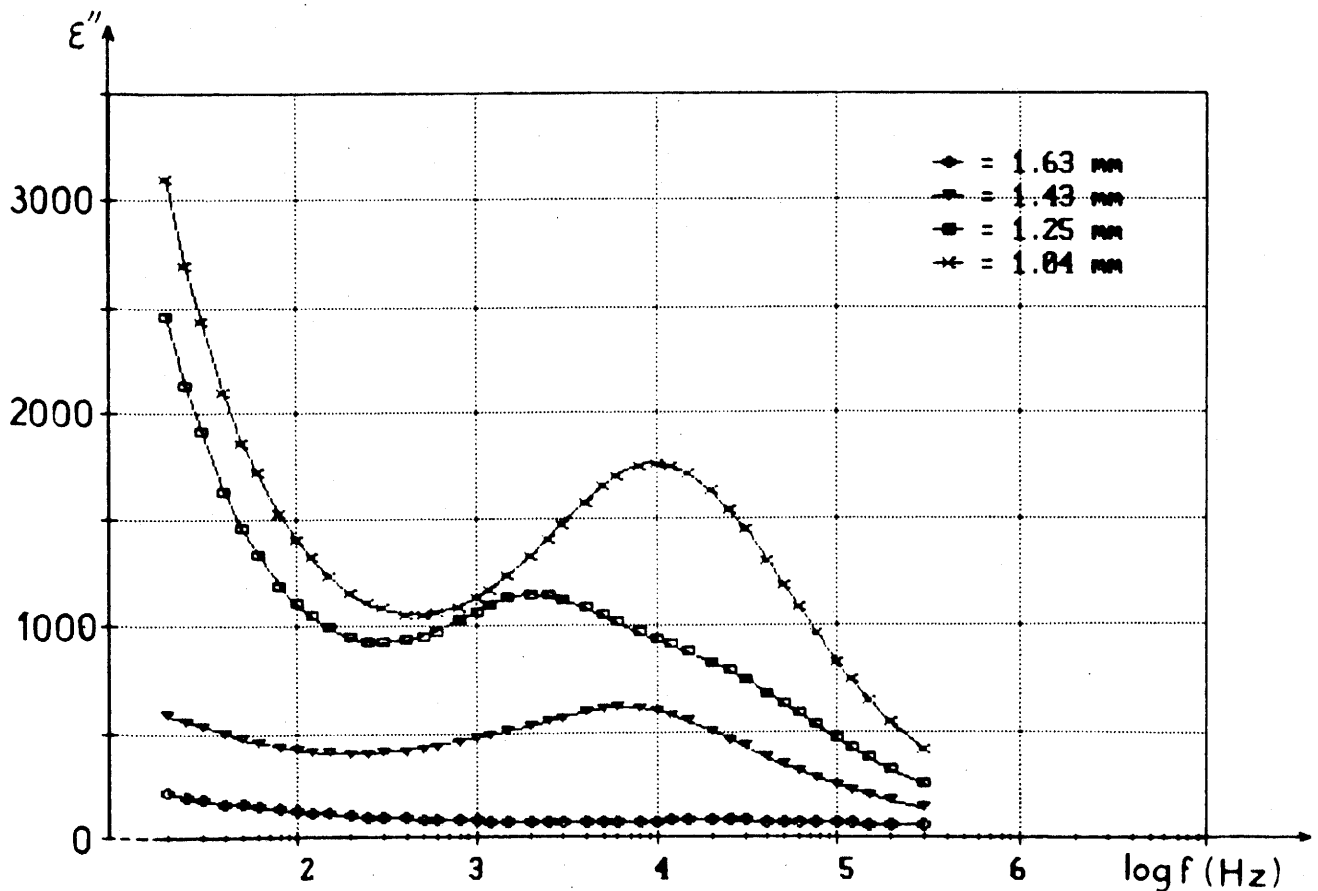


Fig. 44 - Variations de ϵ'' avec la fréquence après abrasions successives ($I_a = 14\%$, $T_{\text{impr.}} = 1100^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

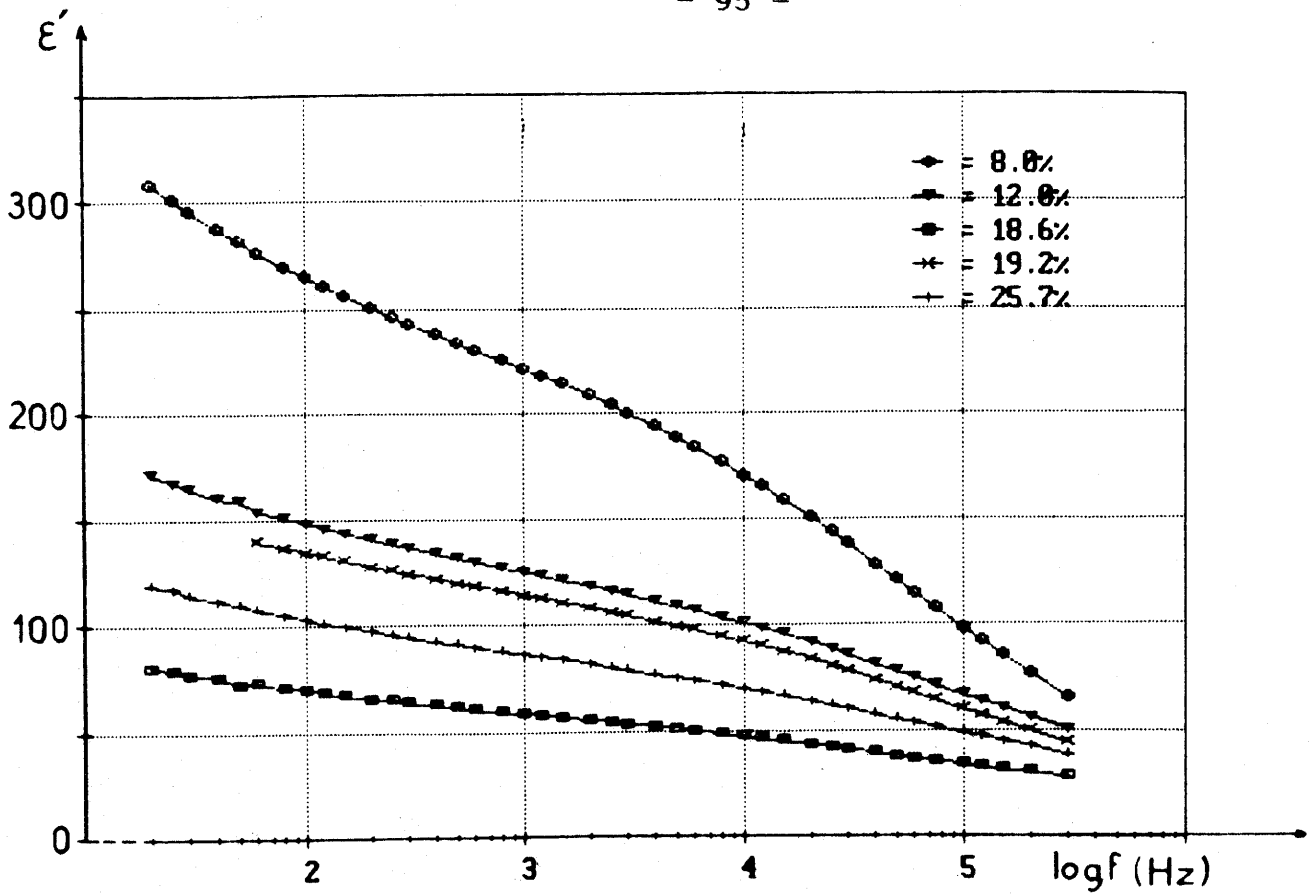


Fig.45 - Variations de ϵ' en fréquence avec la quantité d'imprégnateur I_a (%), ($T_{impr.} = 1150^\circ C$, $\theta_{impr.} = 2h$).

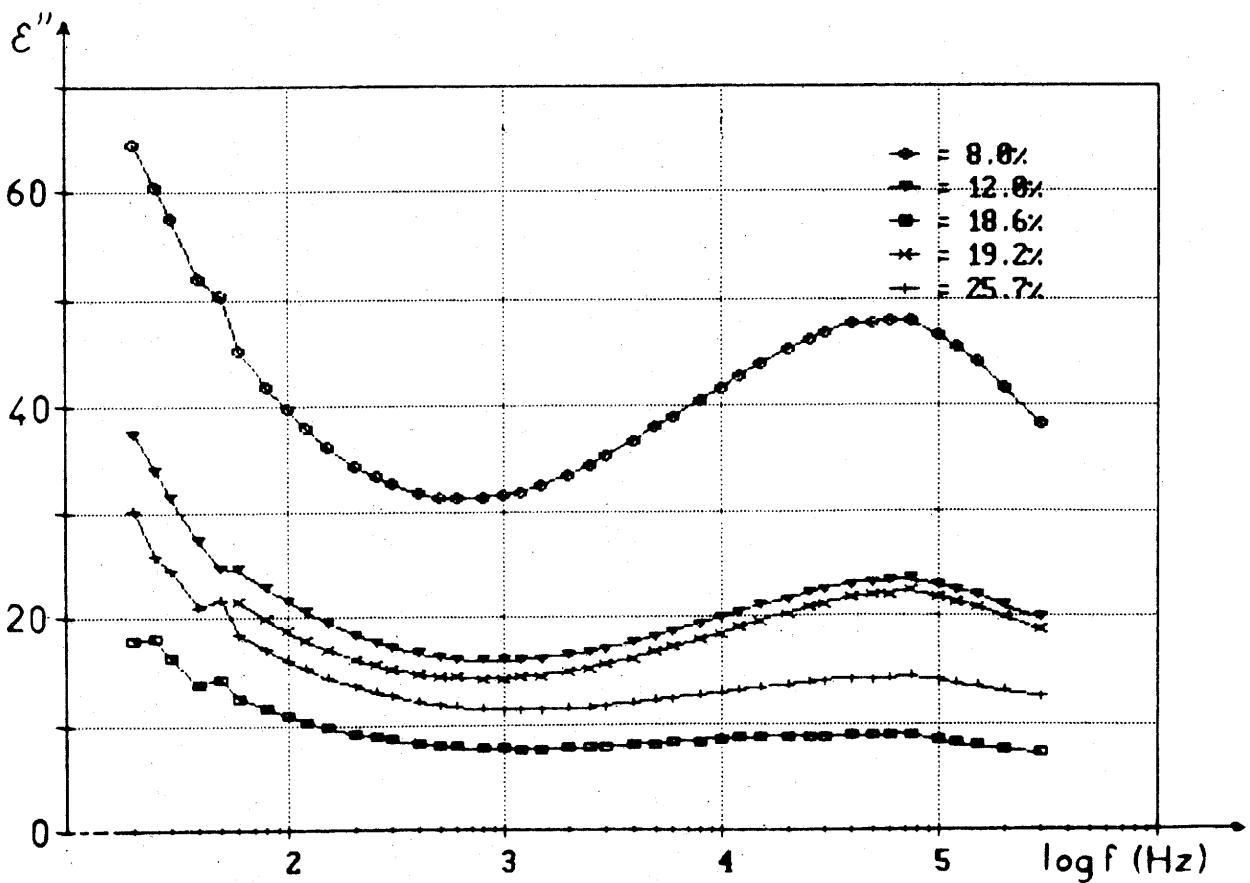


Fig.46 - Variations de ϵ'' en fréquence avec la quantité d'imprégnateur I_a (%), ($T_{impr.} = 1150^\circ C$, $\theta_{impr.} = 2h$).

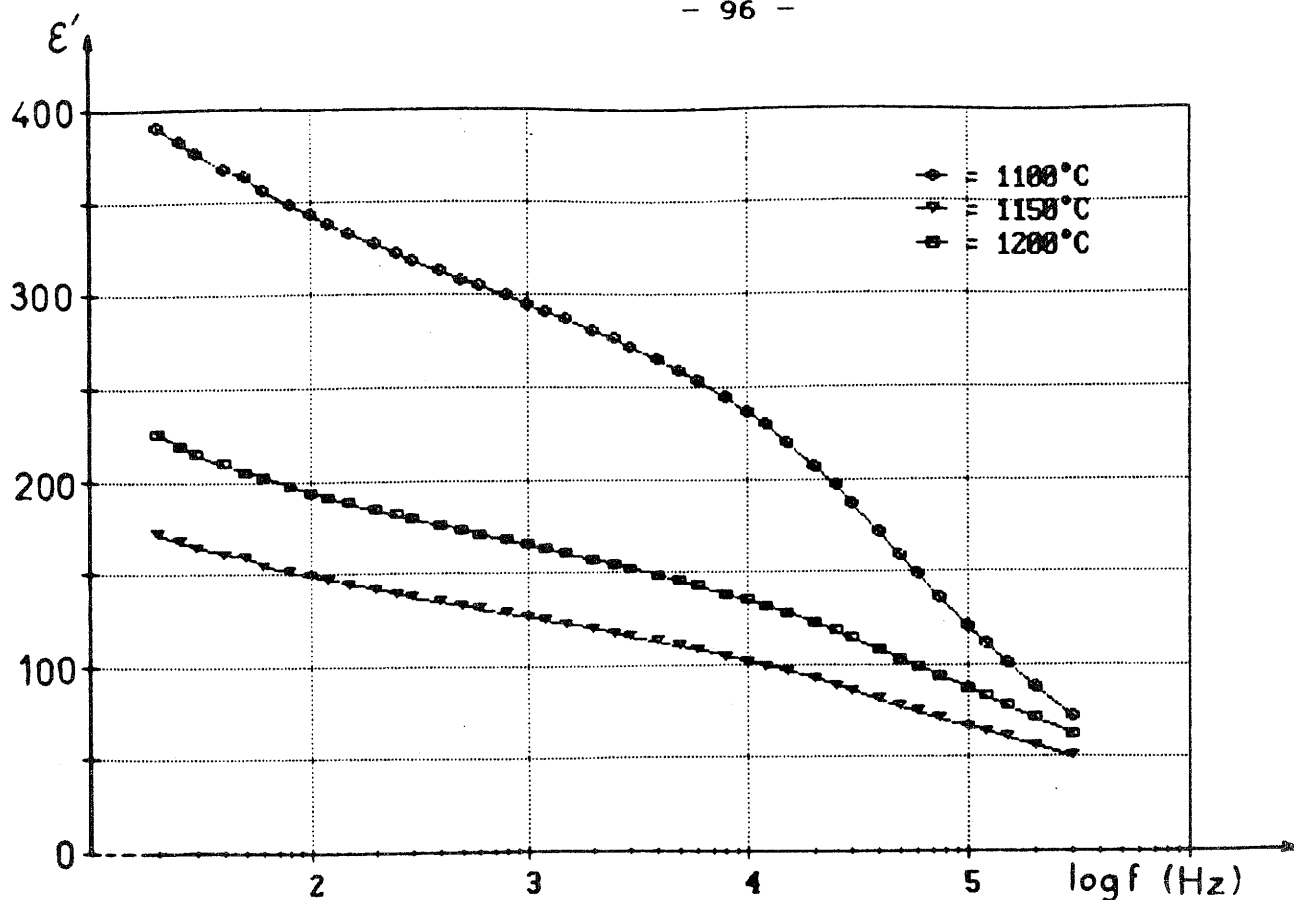


Fig. 47 - Variations de ϵ' en fréquence avec la température d'imprégnation $T_{\text{impr.}}$ ($^{\circ}\text{C}$), ($I_a = 15\%$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

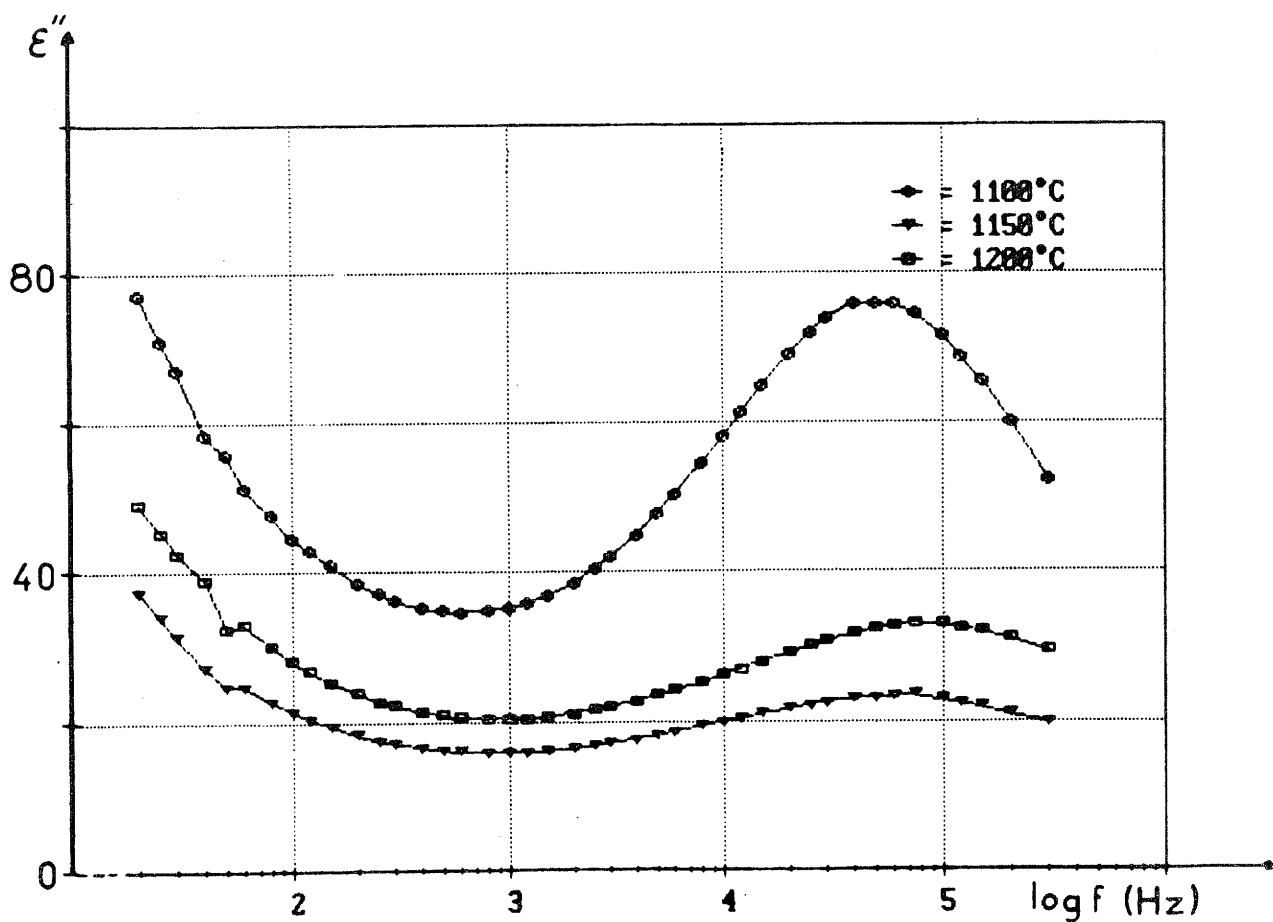


Fig. 48 - Variations de ϵ'' en fréquence avec la température d'imprégnation $T_{\text{impr.}}$ ($^{\circ}\text{C}$), ($I_a = 15\%$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

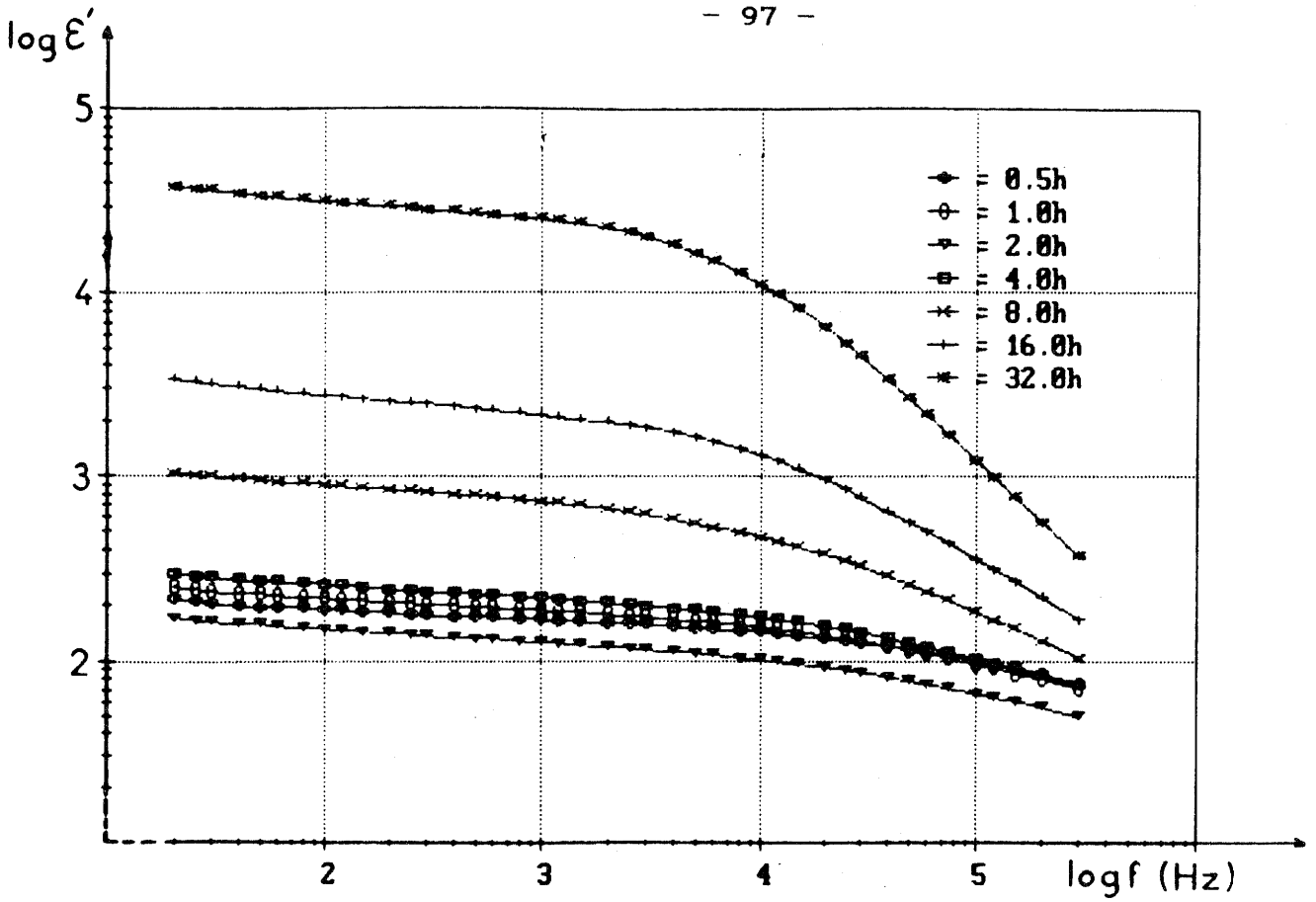


Fig.49 - Variations de ϵ' en fréquence avec le temps d'imprégnation $\theta_{\text{impr.}}$ (h), ($I_a = 15\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$).

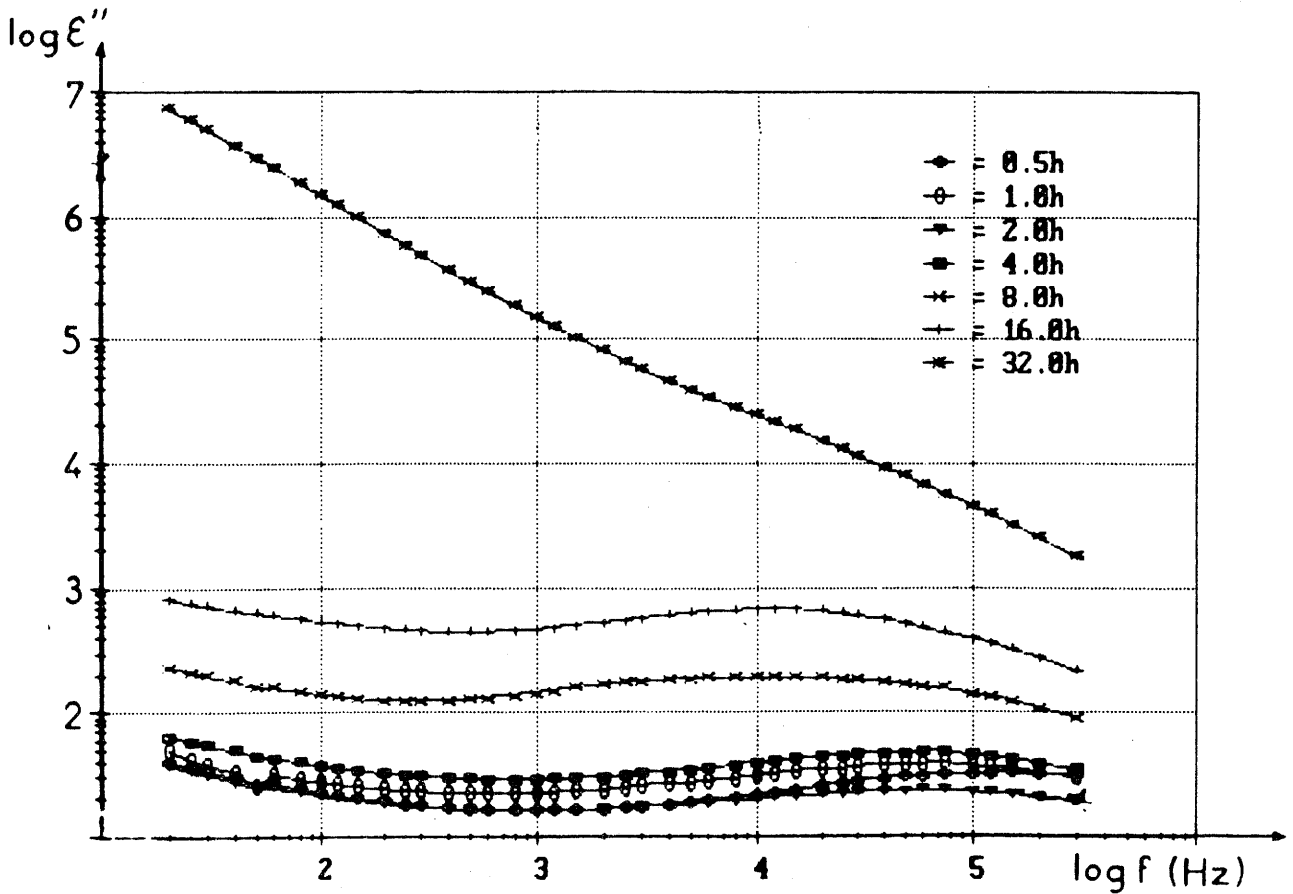


Fig.50 - Variations de ϵ'' en fréquence avec le temps d'imprégnation $\theta_{\text{impr.}}$ (h), ($I_a = 15\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$).

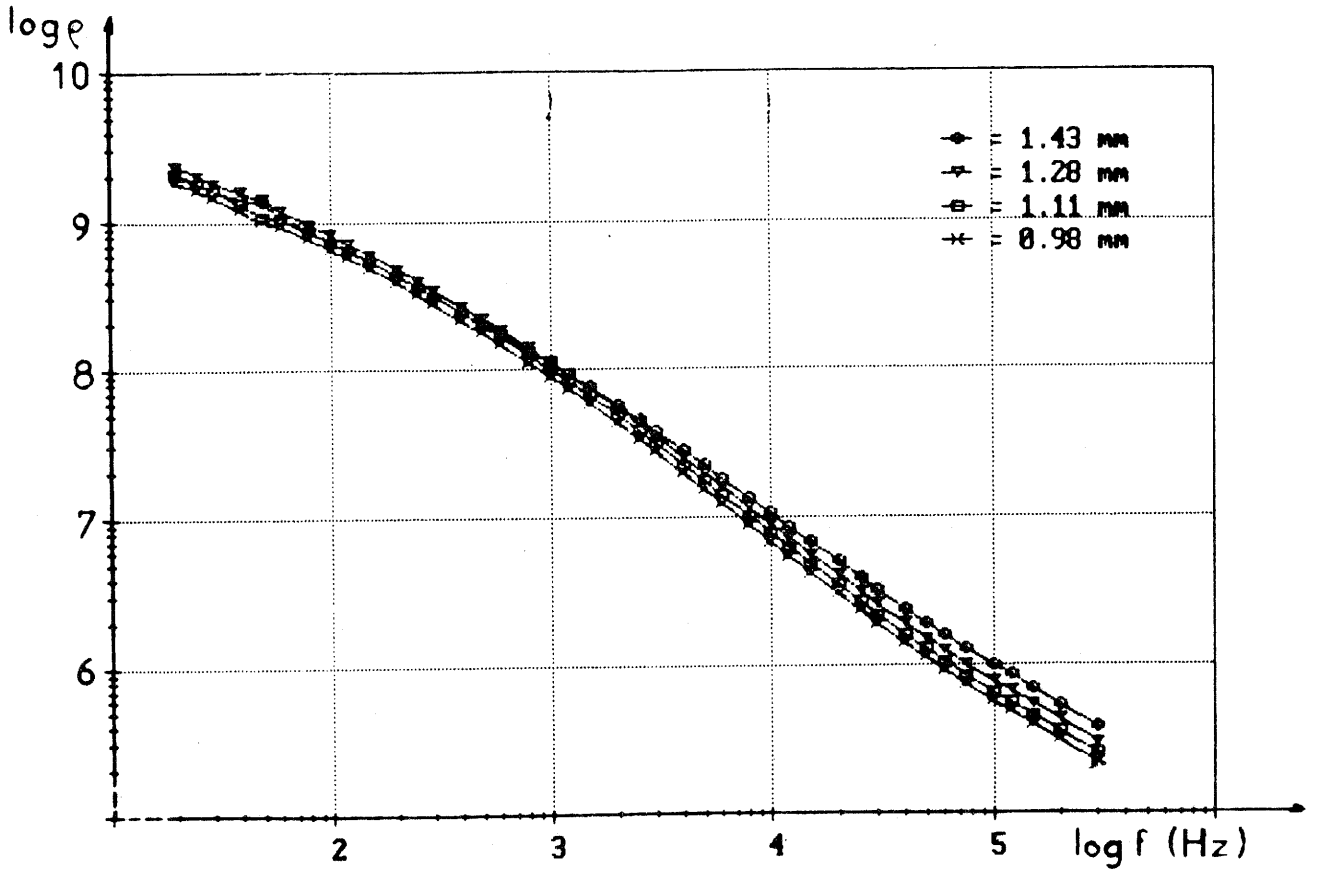


Fig.51 - Variations de ρ en fréquence après abrasions successives
($I_a = 12\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

L'isolement résulte de la présence de deux couches isolantes: l'une due à l'imprégnateur présent d'une façon discontinue aux joints de grain, l'autre résultant de la modification chimique par l'imprégnateur de la périphérie des grains, créant ainsi une fine couche plus résistive que le coeur du grain. L'isolation diminue en raison vraisemblablement d'une percolation partielle lorsque:

- la couche intergranulaire est trop mince; ce cas se produit lorsque I_a est insuffisant ou pour des valeurs de $T_{impr.}$ ou $\theta_{impr.}$ trop fortes, le mélange imprégnateur disparaissant partiellement par volatilisation.

- la couche isolante à la périphérie du grain est trop faible; c'est ici le cas de $\theta_{impr.}$ trop faible pour lequel la réaction grain-imprégnateur est insuffisante.

V-B ETUDE DE LA RELAXATION

V-B-1 Mise en évidence de la relaxation

Les courbes des figures 46, 48 et 50 montrent la présence d'une relaxation dans une gamme de fréquences comprises entre 10^4 et 10^5 Hz environ. La valeur de la fréquence de relaxation f_r dépend elle aussi, mais de manière moindre, des trois paramètres I_a , $T_{impr.}$ et $\theta_{impr.}$. Lorsque l'imprégnation est homogène, la valeur de f_r est égale à 75 ± 5 kHz. Quand les grains de la céramique sont mal isolés (soit pour des valeurs faibles de I_a ou de $\theta_{impr.}$, soit pour des valeurs trop fortes de $\theta_{impr.}$ conduisant à une volatilité trop importante de l'imprégnateur), la valeur de f_r est légèrement plus faible, elle varie de 15 à 75 kHz selon la qualité de l'imprégnation.

Par ailleurs, l'étude en fréquence des permittivités d'un échantillon avant imprégnation est difficile à interpréter en raison de la

conductivité relativement importante ($\rho \approx 50 \Omega \cdot \text{cm}$). La polarisation par charges d'espace est ici faible en raison de l'évacuation de ces charges hors du grain par conduction de grain à grain; la relaxation est alors partiellement masquée (Fig.52a). Afin de la mettre en évidence, l'influence de la conductivité a été éliminée en utilisant un modèle défini par A.K.Jonscher et repris récemment par J.C.Badot [12,48]. Il s'agit de séparer la relaxation des effets de conductivité statique ou de moyenne fréquence; la procédure de dissociation est basée sur l'additivité des différentes contributions à la permittivité totale. La partie basse fréquence du diagramme de Cole-Cole ($\epsilon'' = f(\epsilon')$), correspondant à la conductivité, est une droite dont la pente est égale à $\cotg(n\pi/2)$, avec $n = 1 - \beta$ et qui fait un angle $\beta\pi/2$ avec l'axe des réels (Fig.52b). Cette droite coupe l'axe des abscisses en $\epsilon'_{\text{cond.}}$ et correspond à un comportement de la forme :

$$\epsilon_{\text{cond.}}^* = \epsilon'_{\text{cond.}} + A(j\omega)^{n-1} \quad (\omega = 2 \pi f)$$

qui caractérise des effets dus à la conductivité statique σ_s si $\beta = 0$ ou dus à la conductivité alternative $\sigma(\omega)$ proportionnelle à $\omega^{(1-\beta)}$ si $\beta \neq 0$. Les valeurs de $\epsilon_{\text{cond.}}^*(\omega)$ définie précédemment sont retranchées pour chaque fréquence, à la permittivité mesurée $\epsilon^*(\omega)$ (Annexe II). Ces effets de conduction seront étudiés au chap VI par une représentation en impédance complexe. Les courbes ϵ' , $\epsilon'' = f(\omega)$ et $\epsilon'' = f(\epsilon')$ laissent apparaître une relaxation (Fig.53a et b). La valeur de f_r ainsi mesurée est très proche de celle obtenue pour les échantillons imprégnés de manière homogène ($f_r \approx 100$ kHz).

Ce dernier résultat montre que la relaxation est vraisemblablement due aux grains (charges d'espace) puisque la valeur de f_r est indépendante de la nature des phases présentes ou non aux joints de

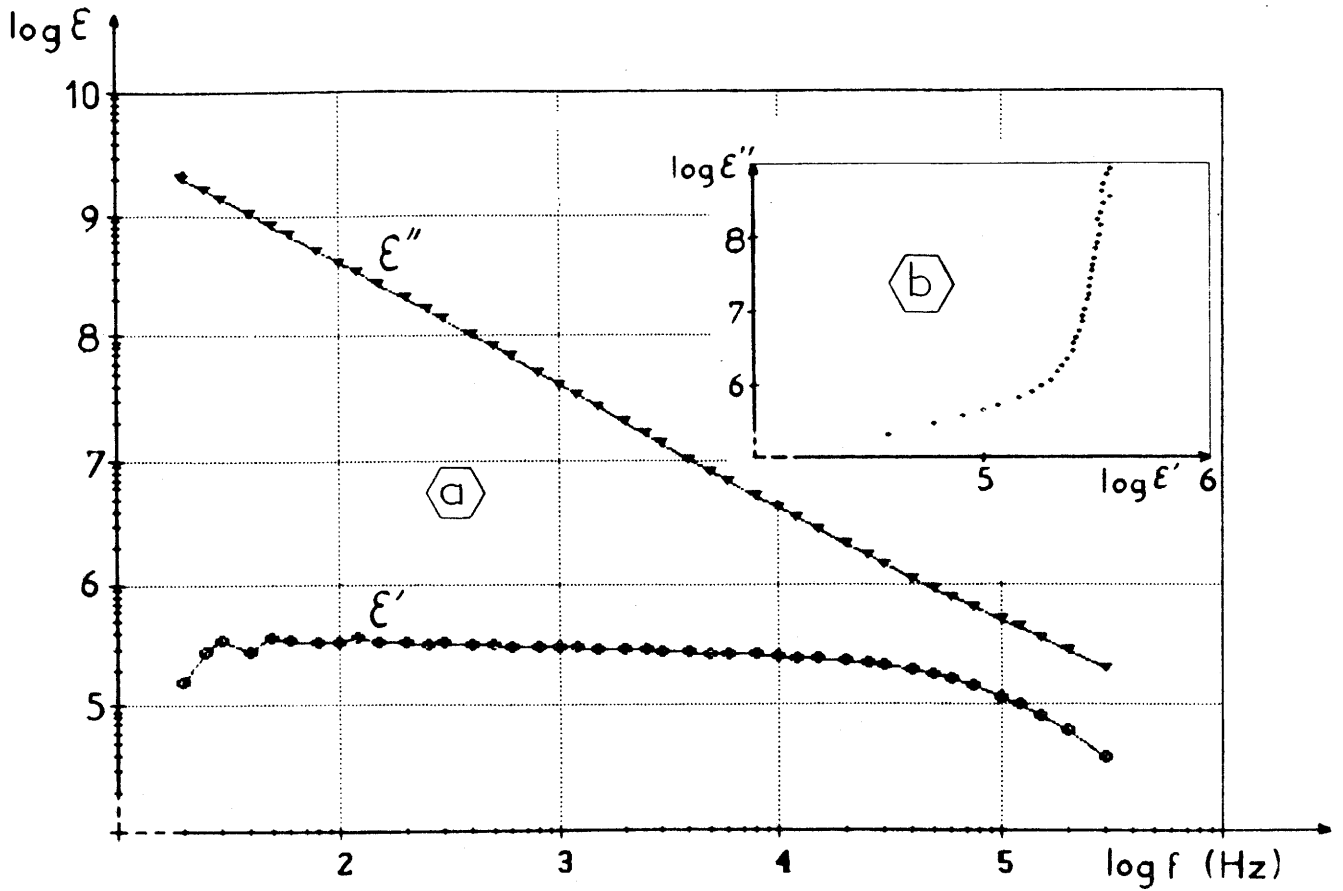


Fig. 52a et b - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon non imprégné et diagramme d'Argand correspondant (sans correction).

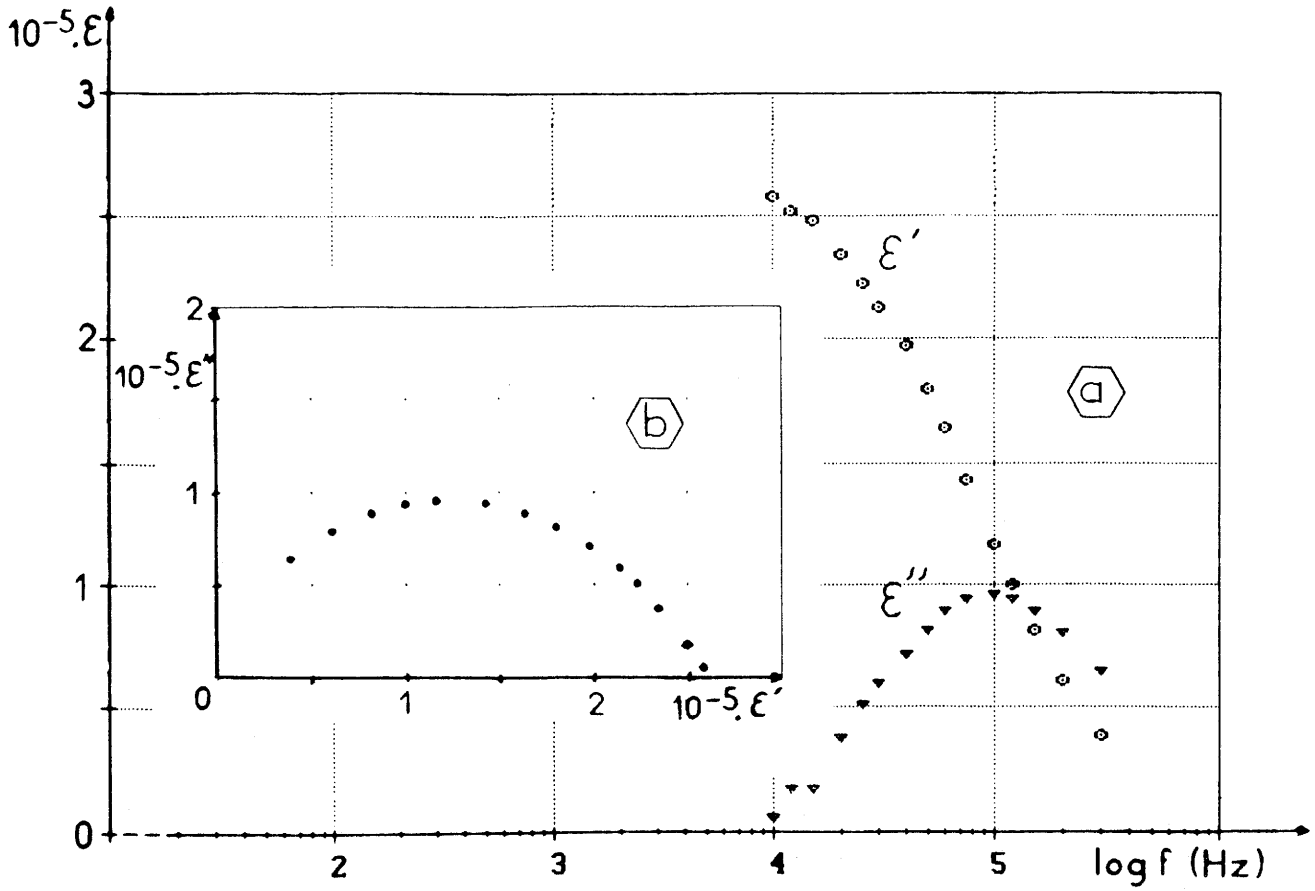


Fig. 53a et b - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon non imprégné et diagramme d'Argand correspondant (après correction).

grain. En l'absence d'imprégnateur, la conductivité relativement importante conduit à une polarisation faible au coeur des grains. Lorsque ces derniers sont isolés les uns des autres par l'imprégnateur, la conductivité devient alors beaucoup plus faible et la relaxation apparaît plus clairement.

V-B-2 Modélisation de la relaxation

Afin de mieux analyser la relaxation des céramiques imprégnées, une correction éliminant l'effet de la conductivité est apportée en utilisant des calculs analogues à ceux définis précédemment. Les figures 54 à 57 donnent à titre d'exemple les courbes avant et après correction pour une céramique imprégnée ($I_a = 8\%$, $T_{impr.} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{impr.} = 2\text{h}$). La différence entre les figures 54 et 55 réside principalement dans l'apparition après correction d'une variation faible des permittivités ϵ' , ϵ'' en fonction de la fréquence f , pour $f < 10^3$ Hz, et d'une partie de demi-cercle complète après correction.

Plusieurs modèles sont alors envisagés. Le meilleur accord entre les courbes expérimentales et théoriques est obtenu en utilisant le modèle de Cole-Cole :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'',$$

puis en séparant les parties réelles et imaginaires:

$$\epsilon' = \frac{(\epsilon'_S - \epsilon'_\infty) [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} + \epsilon'_\infty$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon'_S - \epsilon'_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$$

avec:

- ω : pulsation, $\omega = 2\pi f$

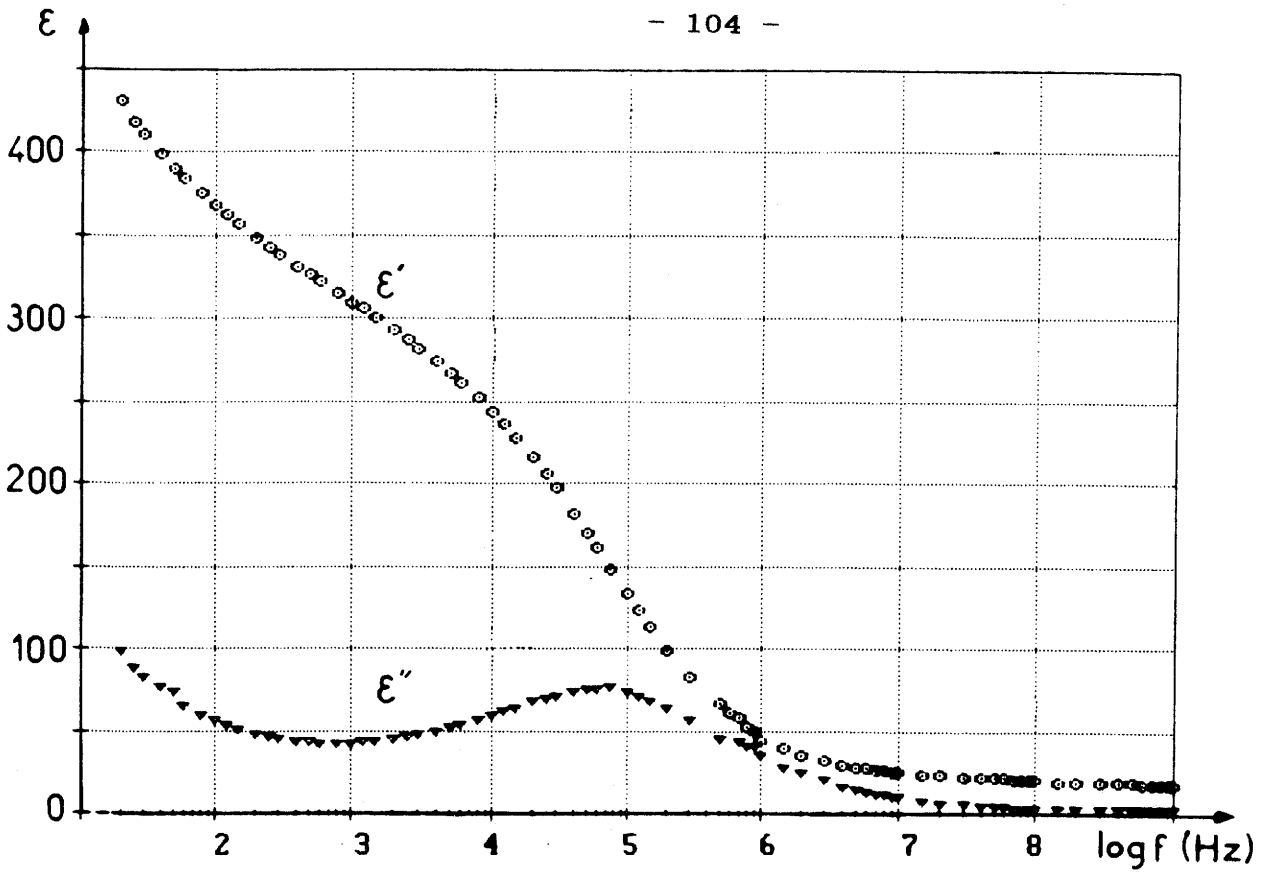


Fig.54 - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon imprégné (sans correction), ($I_a=8\%$, $T_{\text{impr.}}=1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}}=2\text{h}$).

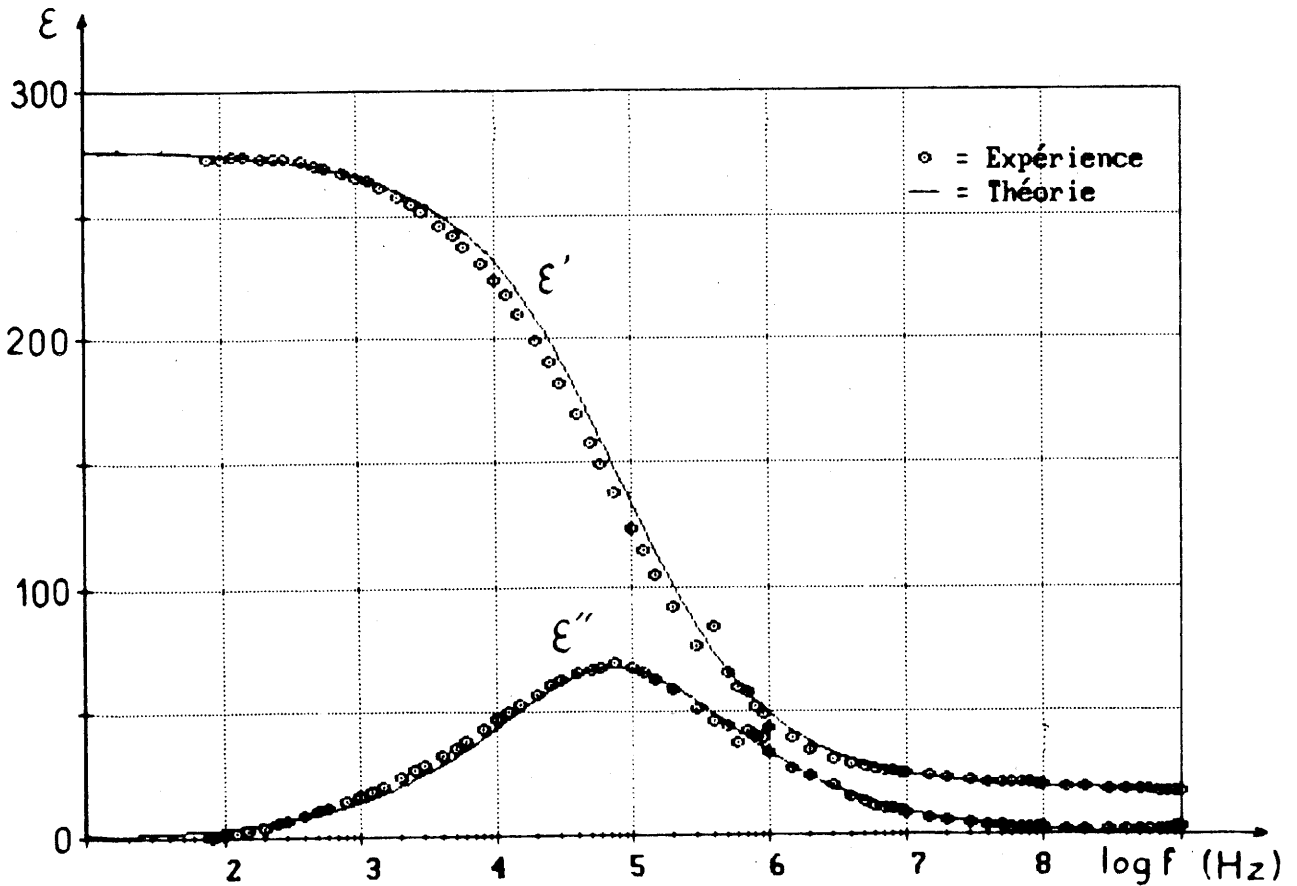


Fig.55 - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon imprégné (après correction), ($I_a=8\%$, $T_{\text{impr.}}=1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}}=2\text{h}$).

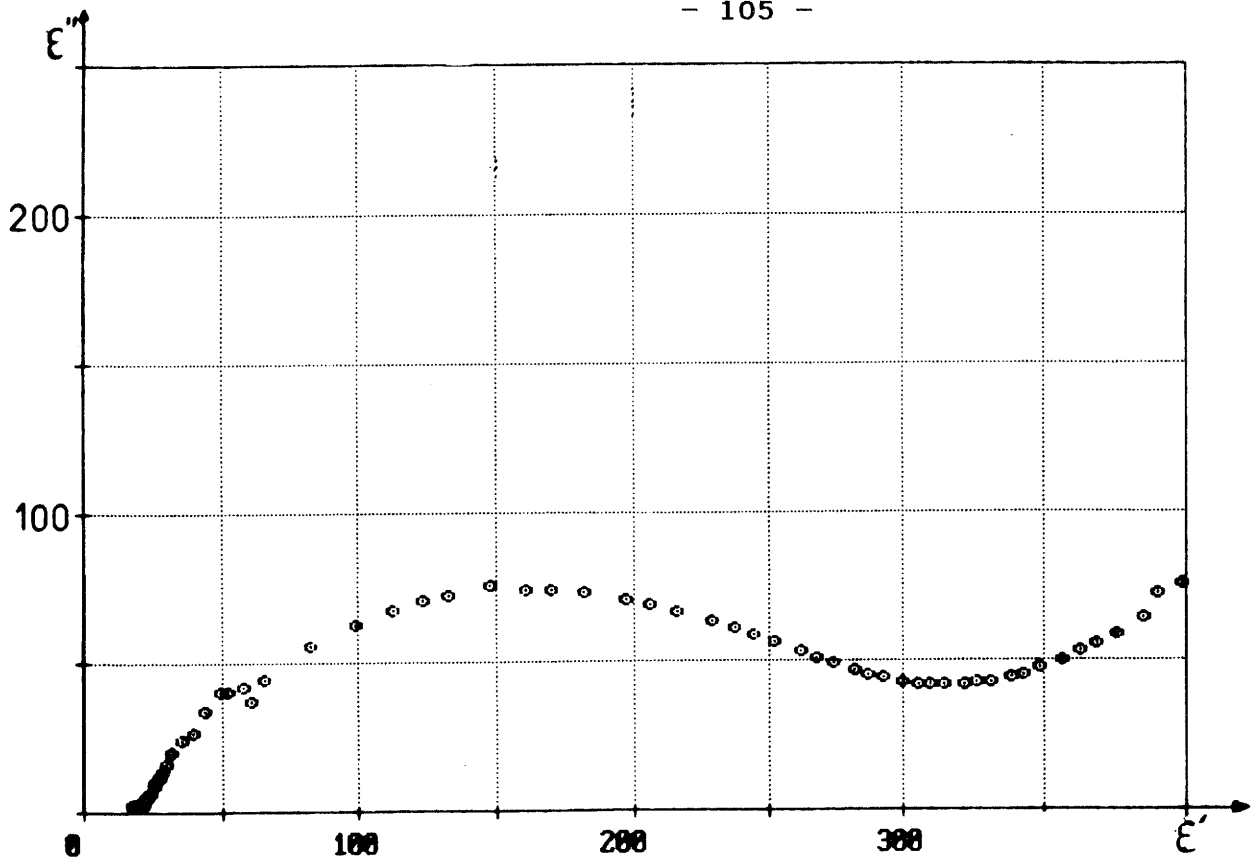


Fig.56 - Variations de ϵ'' en fonction de ϵ' pour un échantillon imprégné (sans correction), ($I_a = 8\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

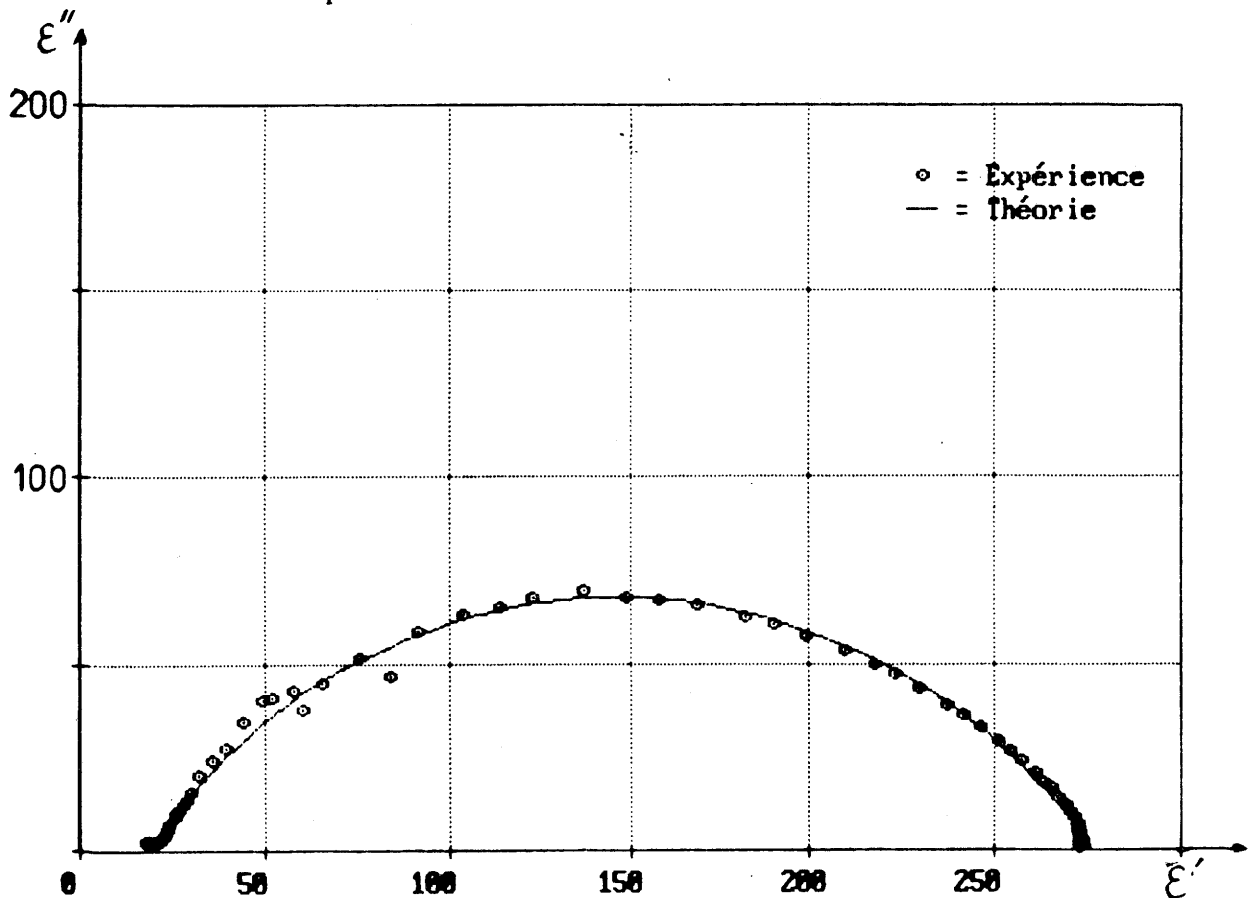


Fig.57 - Variations de ϵ'' en fonction de ϵ' pour un échantillon imprégné (après correction), ($I_a = 8\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

- ϵ'_{∞} : permittivité à très haute fréquence
- ϵ'_s : permittivité statique
- τ : constante de temps, $\tau = 1/(2\pi f_r)$
- α : distribution des temps de relaxation, reliée à l'angle de décentrage du demi-cercle $\alpha\pi/2$

Les diverses grandeurs précédentes, caractéristiques de la relaxation sont déterminées en utilisant un programme de calcul permettant d'affiner les diverses valeurs par la méthode de "Simplexe". La variation des valeurs de ϵ'_{∞} , ϵ'_s , α et de τ pour les céramiques imprégnées de manière homogène est déterminée en fonction des paramètres I_a , $T_{impr.}$ et $\theta_{impr.}$:

- la valeur de ϵ'_{∞} est relativement stable, $\epsilon'_{\infty} = 16 \pm 1$
- de même, la valeur de α varie peu, $\alpha = 0,48 \pm 0,02$
- en revanche, la valeur de ϵ'_s dépend de l'isolation entre grains; elle est minimale pour les échantillons les mieux isolés. La figure 58 montre la diminution de ϵ'_s avec la résistivité ρ (mesurée à 1 kHz). Le tableau VII donne les variations de la permittivité statique avec les divers paramètres d'imprégnation.

TABLEAU VII : Variation de ϵ'_s en fonction des divers paramètres d'imprégnation.

P a r a m è t r e s	$T_{impr.} = 1150^{\circ}\text{C}$ $\theta_{impr.} = 2\text{h}$				$I_a = 12\%$ $\theta_{impr.} = 2\text{h}$			$I_a = 12\%$ $T_{impr.} = 1150^{\circ}\text{C}$				
	I_a (%)				$T_{impr.}$ ($^{\circ}\text{C}$)			$\theta_{impr.}$ (h)				
	8	12	19	26	1100	1150	1200	0,5	1	2	4	16
ϵ'_s	270	115	70	105	260	115	150	155	125	115	195	1500

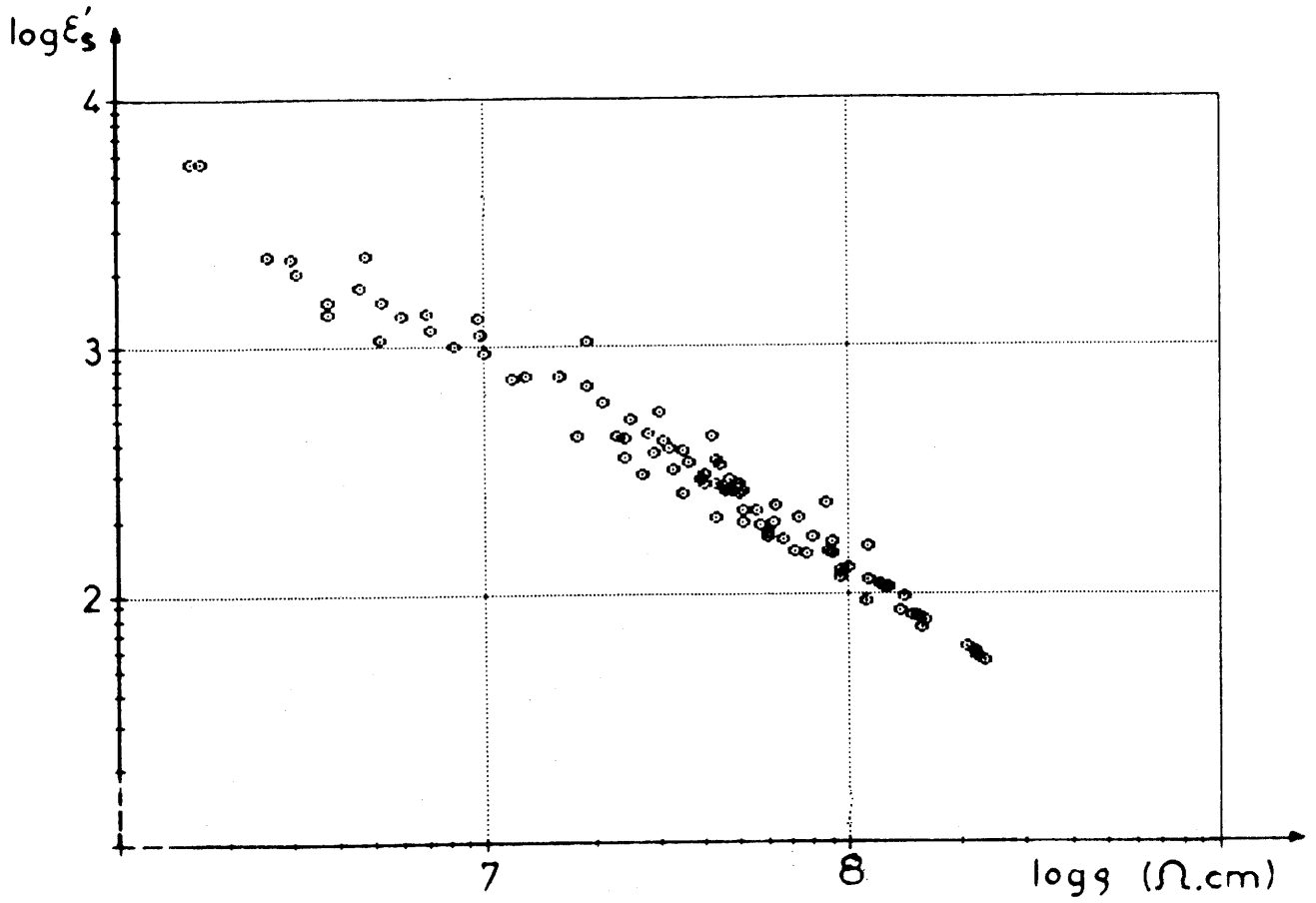


Fig.58 - Variation de ϵ'_s avec la résistivité ρ mesurée sur un grand nombre d'échantillons.

Cette variation peut s'expliquer à l'aide d'une loi de mélange telle que celle définie par Lichtenecker (cf. Chap. I-F). En effet, après imprégnation, le volume des céramiques a légèrement augmenté. Cette loi s'écrit sous la forme:

$$\log \varepsilon' = p \log \varepsilon'_{JG} + (1-p) \log \varepsilon'_G \quad (8)$$

pour la permittivité apparente (globale) du matériau, et

$$\log \rho = p \log \rho_{JG} + (1-p) \log \rho_G \quad (9)$$

pour la résistivité apparente du matériau, avec $(1-p)$ = concentration de grains conducteurs (ε'_G, ρ_G) dans une matrice d'imprégnateur $(\varepsilon'_{JG}, \rho_{JG})$ isolante. Cette loi est valable dans la mesure où les permittivités et résistivités considérées sont les valeurs prises à fréquence statique ou quasi-statique et que le taux d'imprégnation évite la percolation. Les approximations suivantes $\varepsilon'_G \gg \varepsilon'_{JG}$ et $\rho_{JG} \gg \rho_G$ permettent d'obtenir respectivement pour (8) puis (9):

$$\log \varepsilon' \approx (1-p) \log \varepsilon'_G \quad \text{et} \quad p \approx \log \rho / \log \rho_{JG}$$

Les deux relations peuvent alors s'écrire sous la forme:

$$\log \varepsilon' \approx \log \varepsilon'_G - \log \rho (\log \varepsilon'_G / \log \rho_{JG})$$

A une élévation de la résistivité globale ρ de l'échantillon correspondra une diminution de la permittivité ε' , résultat effectivement observé expérimentalement.

V-C CONCLUSION

Une étude diélectrique comparative a été réalisée dans une large gamme de fréquences en fonction des trois paramètres d'imprégnation suivants : quantité d'imprégnateur, température et temps d'imprégnation. Seuls les échantillons présentant une imprégnation homogène ont été retenus lors des diverses comparaisons. Une bonne isolation de l'échantillon de composition correspondant à $x = 2,15$ nécessite une quantité d'imprégnateur supérieure à 8% et des valeurs de $T_{\text{impr.}}$ et $\theta_{\text{impr.}}$ voisines respectivement de 1150°C et de 2h. Des valeurs trop faibles de ces trois grandeurs ne conduisent pas à une bonne imprégnation. Des valeurs trop fortes de $T_{\text{impr.}}$ et de $\theta_{\text{impr.}}$ provoquent une volatilisation trop importante de l'imprégnateur créant ainsi un gradient des propriétés diélectriques de la périphérie au coeur de la céramique.

Une relaxation diélectrique apparaît pour une fréquence voisine de 75 kHz. Elle est due vraisemblablement à un phénomène de polarisation des charges d'espace dans le grain. En effet, une relaxation est observée à la même fréquence, sur les échantillons non imprégnés, même lorsque ceux-ci sont soumis en outre à des recuits à l'air, en l'absence d'imprégnateur. La relaxation obéit au modèle de Cole-Cole. Si ϵ'_{∞} et la distribution des temps de relaxation α dépendent peu des conditions d'imprégnation, en revanche la valeur de ϵ'_s peut être reliée à la résistivité des matériaux, elle est minimale pour les échantillons les mieux isolés [49].

La quantité résiduelle d'imprégnateur après imprégnation dans la céramique est d'environ 2%. Celle-ci est relativement constante quelque soit le traitement thermique d'imprégnation et la quantité d'imprégnateur déposée I_a .

Chapitre VI

ETUDE ELECTRIQUE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE

Une étude en spectroscopie d'impédance complexe a été entreprise sur des céramiques de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{4+\delta}$ frittées 1h. à 1400°C, en vue de préciser le comportement conducteur de l'échantillon de façon à définir les relations entre la relaxation diélectrique et les propriétés de conduction [50,51].

VI-A SCHEMA EQUIVALENT

VI-A-1 Représentation idéalisée de la structure grain - joint de grain

La céramique est constituée de grains conducteurs et de joints de grains plus ou moins isolants. Le schéma électrique équivalent est représenté sur la figure 59, avec:

R_G : résistance équivalente des grains.

R_{JG} : résistance équivalente des joints de grains.

C_{JG} : capacité équivalente des joints de grains.

L'expression théorique de l'impédance complexe Z^* de l'échantillon est :

$$Z^* = R_G + \frac{R_{JG}}{1 + j \omega \tau} \quad \text{avec } \tau = R_{JG} \cdot C_{JG}$$

τ est appelé temps de relaxation d'impédance.

La représentation dans le diagramme d'Argand (ou de Nyquist) $Z'' = f(Z')$ donne un arc de cercle centré sur l'axe des abscisses (Fig.60).

La fréquence de relaxation d'impédance $(f_r)_Z$ est définie par:

$$(f_r)_Z = (2 \pi R_{JG} C_{JG})^{-1}, \quad \text{expression obtenue à partir de } \omega \tau = 1.$$

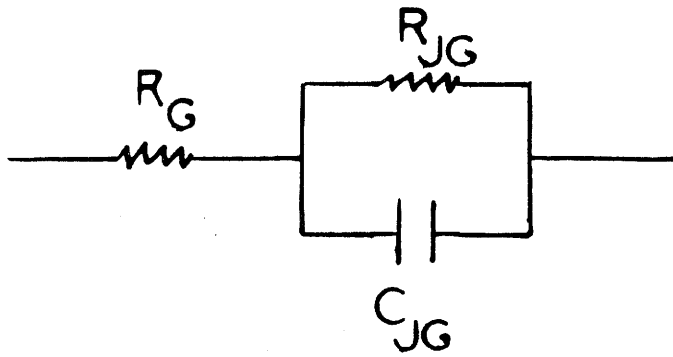


Fig.59 - Schéma électrique équivalent d'une céramique idéalisée.

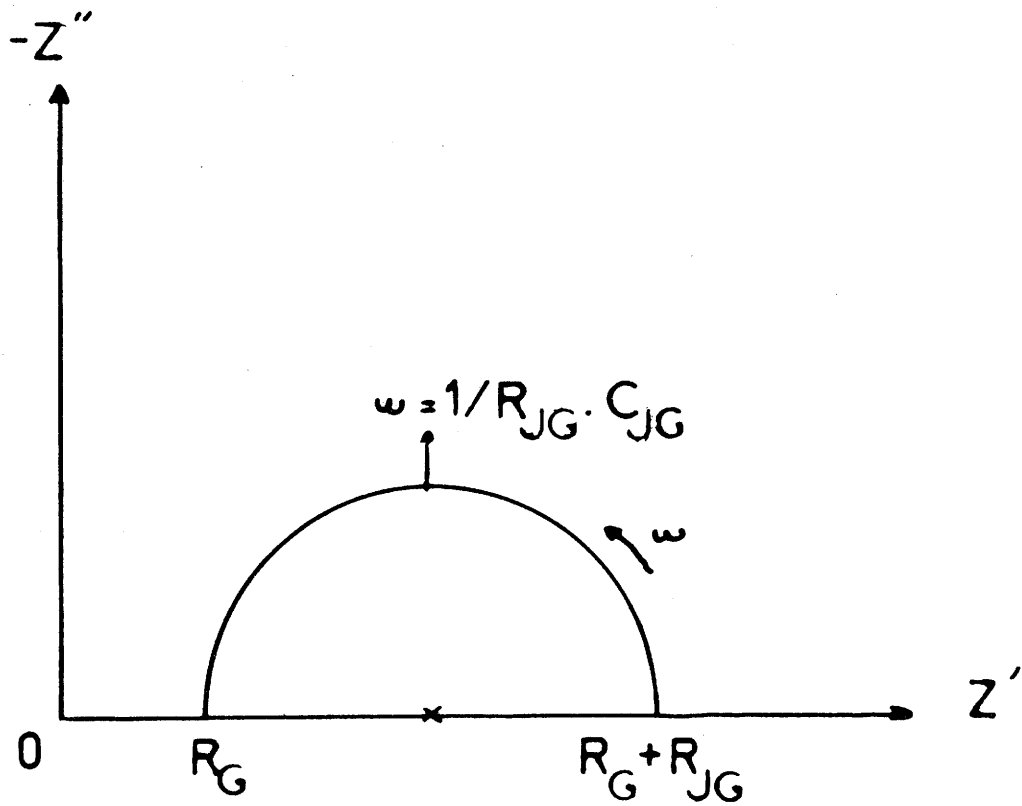


Fig.60 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ pour une céramique idéalisée.

VI-A-2 Représentation réelle de la céramique

Pour un échantillon réel, il existe une dispersion sur les paramètres R_G , R_{JG} et C_{JG} . Par analogie avec le modèle de relaxation diélectrique de Cole-Cole, l'impédance peut être alors caractérisée par une expression de la forme :

$$Z^* = R_G + \frac{R_{JG}}{1 + (j \omega \tau)^{1-\beta}}$$

avec R_G , R_{JG} et τ représentant ici les valeurs moyennes des résistances et des temps de relaxation et $n = (1 - \beta)$ étant un paramètre qui caractérise la dispersion autour de la valeur moyenne τ .

La représentation de $Z'' = f(Z')$ est un arc de cercle centré au dessous de l'axe des abscisses, l'angle $\beta\pi/2$ caractérise la dispersion du terme τ (Fig.61). Cette variation d'impédance peut être représentée par le schéma équivalent de la figure 62. La capacité équivalente aux joints de grain s'écrit sous la forme $C_{JG} = B_{JG} (j \omega)^{n-1}$, où B_{JG} est le module de la capacité aux joints de grain. La capacité des joints de grain C_{JG} possède des pertes et est caractérisée par une conduction fonction de ω (de la forme ω^n) [12]. Le temps de relaxation d'impédance est défini par la condition :

$$\frac{\partial Z''}{\partial \omega} = 0, \quad \text{d'où } \tau = \sqrt[n]{R_{JG} B_{JG}}$$

Les caractéristiques du schéma électrique, en particulier n , B_{JG} , R_G et R_{JG} sont déterminées par affinement des paramètres de la courbe expérimentale. L'introduction de cette capacité $C_{JG} = B_{JG} (j \omega)^{n-1}$ peut paraître artificielle, bien qu'elle permette une bonne représentation de l'expérience. En fait, elle est justifiée si l'ensemble des joints de

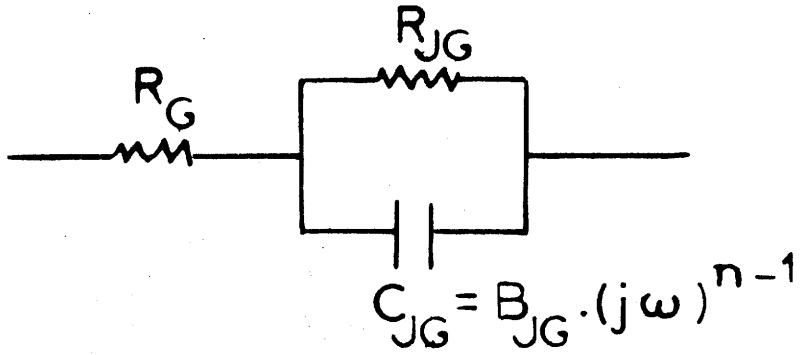


Fig. 62 - Schéma électrique équivalent d'une céramique réelle.

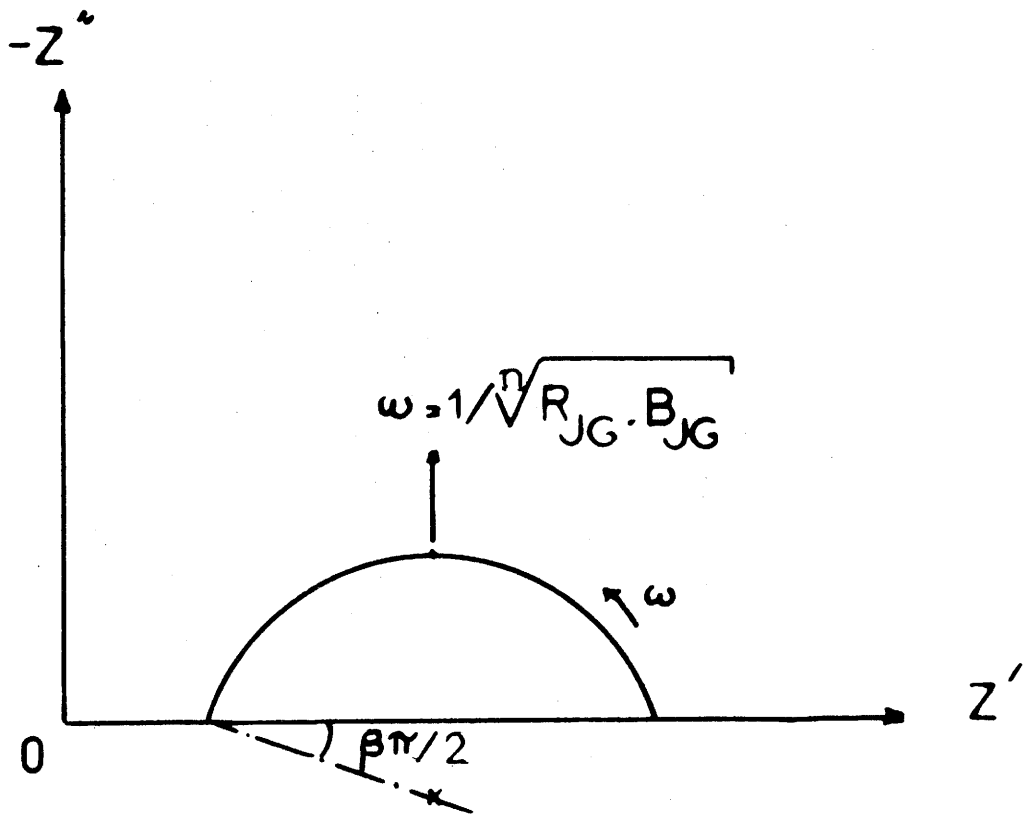


Fig. 61 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ pour une céramique réelle.

grain présente une structure fractale : la densité de courant traversant l'interface est alors définie par une dérivée non entière de la tension, ce qui conduit à une impédance de la forme :

$$\frac{1}{1 + (j \omega \tau)^{1/d}}$$

ou d est directement lié à la dimension fractale de l'ensemble des joints de grain ($d = 1/n$) [52]. Le paramètre n est primordial, il définit en effet les propriétés du joint de grain.

La permittivité peut être calculée, connaissant l'admittance:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = j \epsilon_0 \epsilon^* \omega \frac{S}{e}$$

où S et e représentent respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon. La permittivité ϵ^* peut donc être réexprimée en fonction de R_{JG} , R_G , B_{JG} et n ; elle est représentée dans le plan complexe $\epsilon'' = f(\epsilon')$ par le schéma de la figure 63, avec:

(a) effets relatifs à la conductivité des joints de grain indépendante de ω .

(b) effets relatifs à la conductivité $\sigma \propto \omega^n$.

(c) effets relatifs à la relaxation diélectrique avec une dispersion en $\alpha\pi/2$.

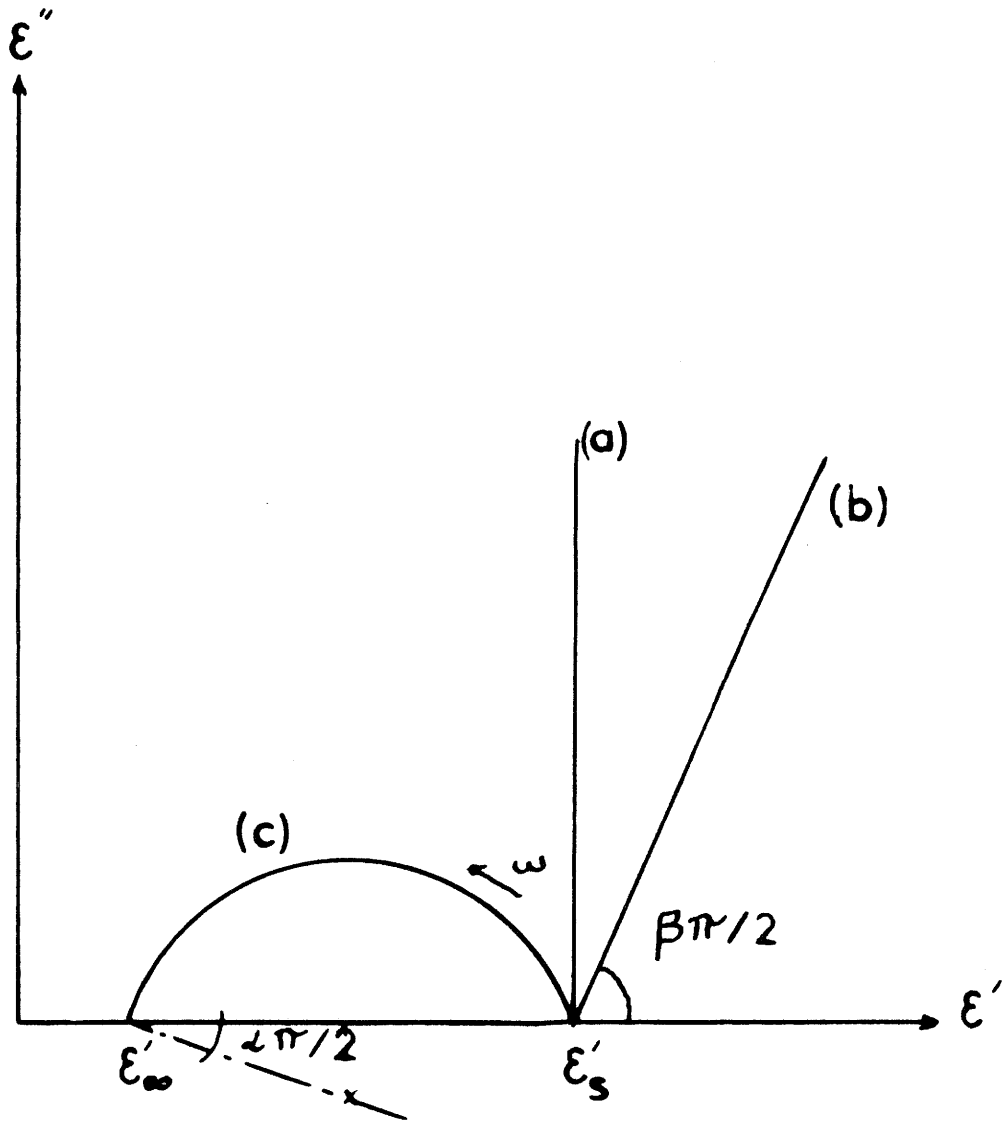


Fig. 63 - Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour divers comportements.

VI-B RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Des mesures sont effectuées soit sur des céramiques seulement frittées, soit sur des céramiques ayant subi en plus une oxydation (15h. à l'air à 800°C) (Fig. 64) ou une imprégnation (2h. à 1150°C) (Fig. 65). Les mesures sont effectuées à 293 K sur les céramiques frittées ou oxydées ; sur la céramique imprégnée elles sont effectuées à 423 K, la céramique étant ici trop isolante à température ambiante. Une mesure de contrôle est en outre réalisée, après abrasion des faces circulaires de l'échantillon afin de s'assurer que la relaxation d'impédance n'est pas un effet d'électrode [50]. La figure 64 montre après oxydation de la céramique une augmentation du rayon de l'arc de cercle (attribuée à la résistance des joints de grains) et, en revanche, des valeurs voisines pour l'intersection des arcs de cercle avec l'axe des Z' en haute fréquence (attribuée à la résistance du grain). Après imprégnation, la résistance du joint de grain a elle très fortement augmenté. Dans tous les cas, l'accord modèle-expérience est correct (Fig. 64 et 65).

L'imprégnation de la céramique permet de rendre isolante une céramique formée de grains conducteurs et d'augmenter considérablement la permittivité statique ($\epsilon'_s \approx 100$) par rapport à des ferrites non imprégnés isolants sans modifier la perméabilité. Les propriétés diélectriques de la céramique sont conservées jusqu'à ce qu'apparaisse la relaxation ($f_r = 75$ kHz) due aux charges d'espace dans les grains. L'imprégnation augmente considérablement la résistance du joint de grains qui passe de quelques Ω à plusieurs M Ω dans l'exemple donné, mais ne paraît pas modifier sensiblement les propriétés électriques du grain. La valeur de β obtenue d'après les diagrammes d'impédance est la même pour les trois types de céramiques présentés ici ($\beta = 0,13 \pm 0,01$).

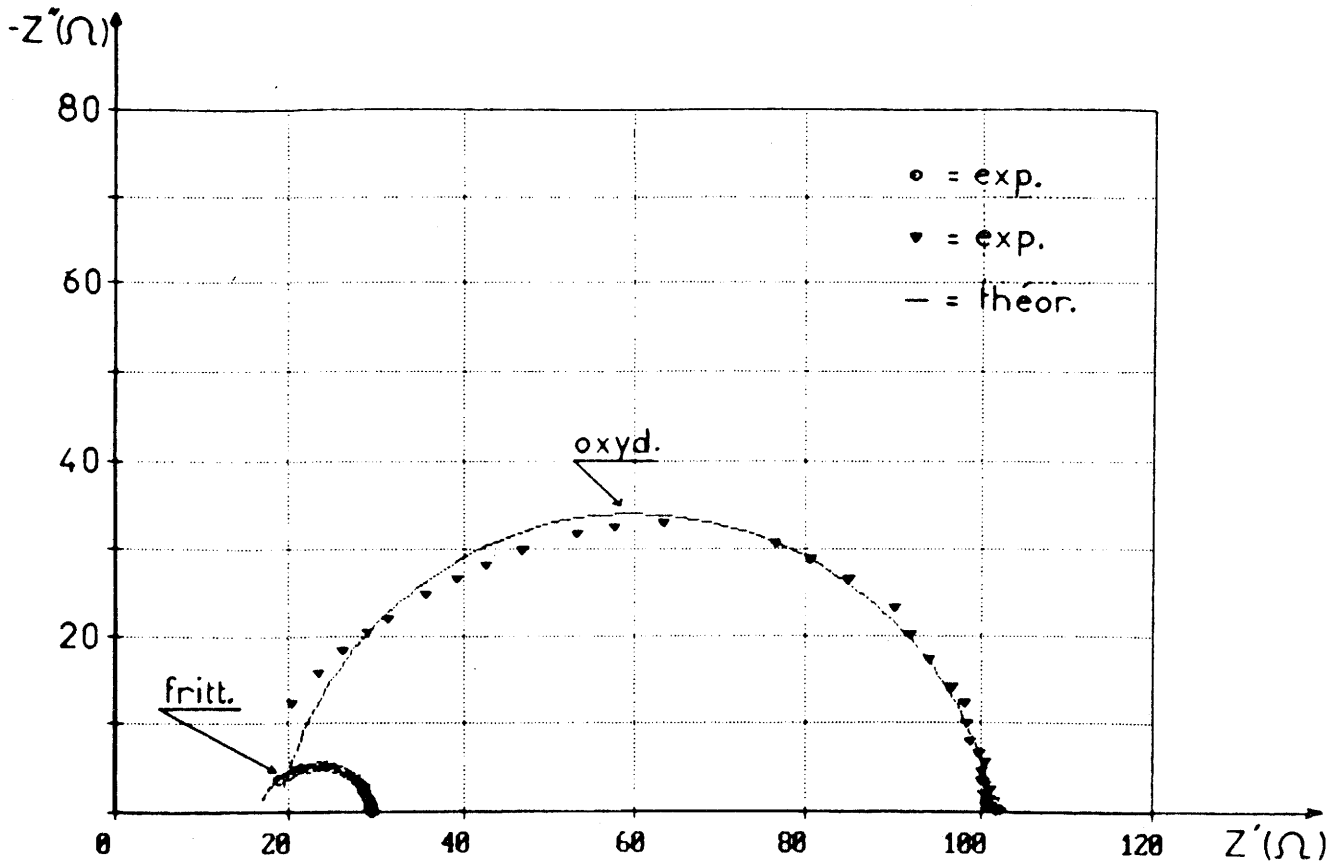


Fig. 64 - Diagramme d'impédance complexe pour la céramique avant et après oxydation (mesuré à 293 K).

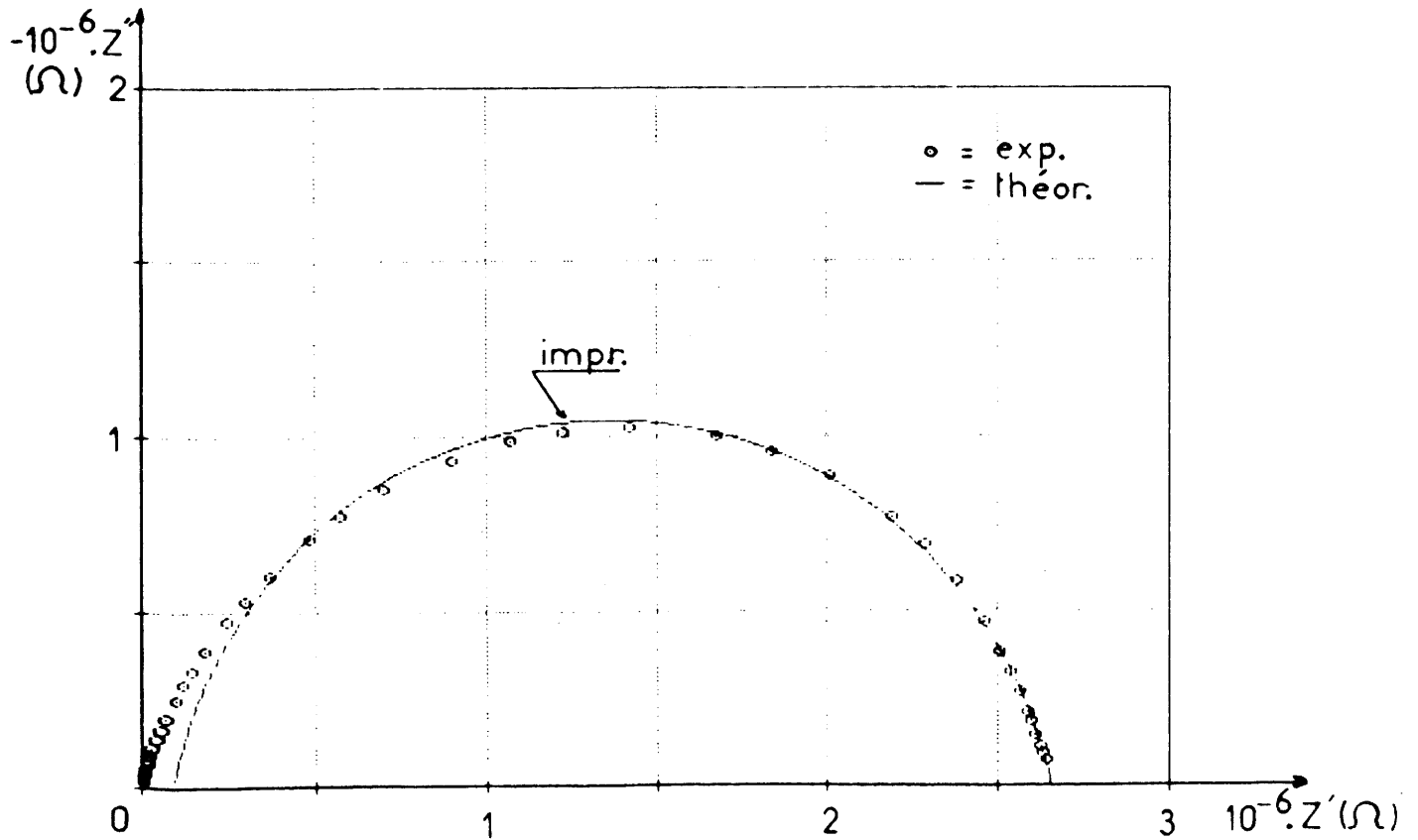


Fig. 65 - Diagramme d'impédance complexe pour la céramique imprégnée (mesuré à 423 K).

VI-C CONCLUSION

Les diagrammes d'impédance complexes permettent de déduire les valeurs de $Z'_s = Z_o$ par extrapolation à fréquence nulle et ainsi la résistance totale de l'échantillon [50]. Lorsque le matériau est non imprégné, le diagramme d'impédance est constitué d'un demi-cercle décentré au-dessous de l'axe des réels (distribution des temps de relaxation d'impédance) et ne passant pas par l'origine. Lorsque le matériau est imprégné, les points expérimentaux se placent sur un arc de cercle d'un rayon environ 10^9 fois plus élevé. A température ambiante, la résistivité en continu du matériau imprégné est de l'ordre de $10^9 \Omega.cm$. Ce résultat est dû vraisemblablement à l'imprégnation des joints de grain et la résistance totale mesurée peut être considérée comme la résistance intergranulaire [53]. Le schéma électrique de l'échantillon pourrait donc être celui représenté à la figure 66; R_G représente la résistance intragranulaire et R_{JG} et C_{JG} les caractéristiques du joint de grain.

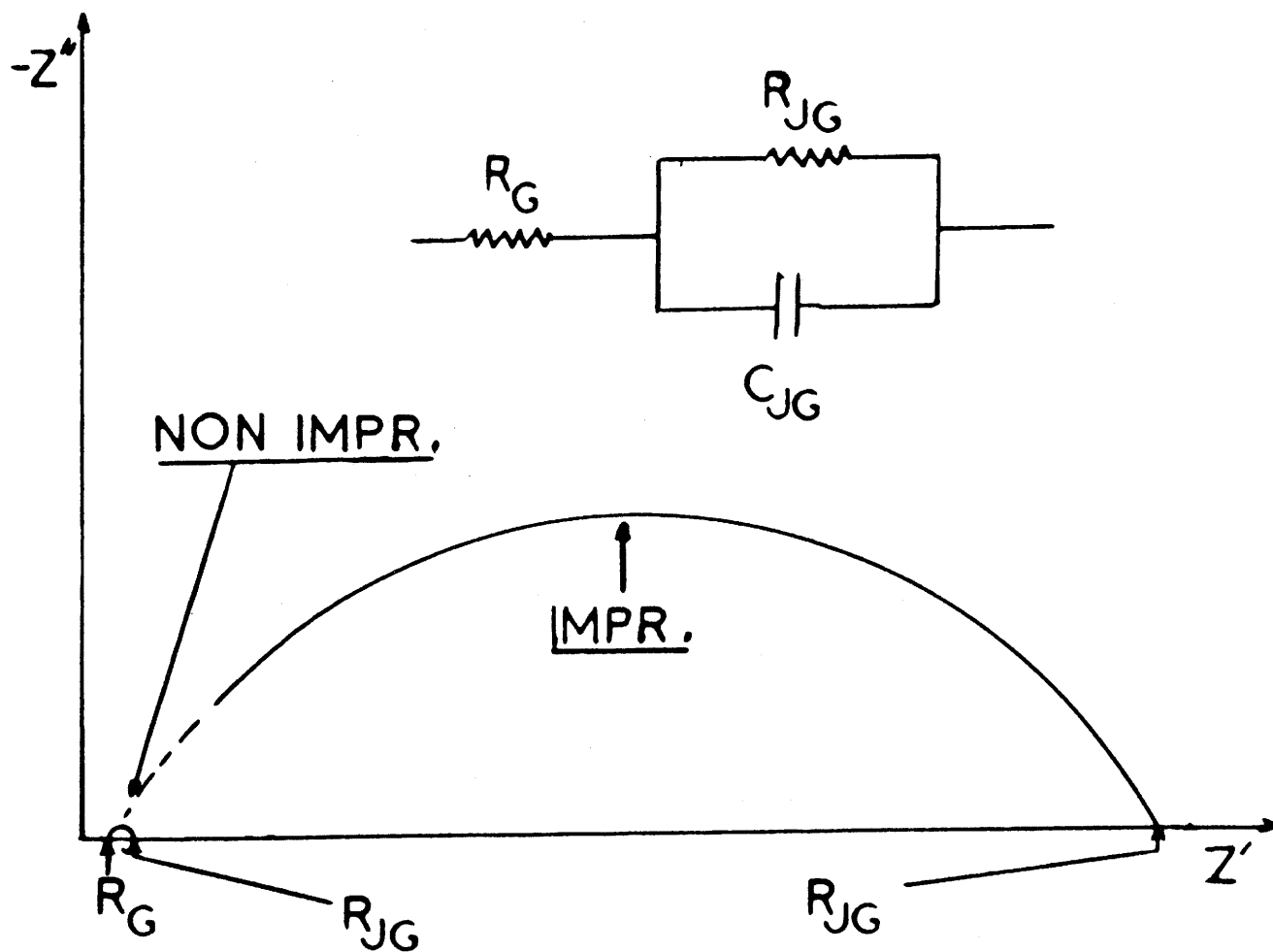


Fig.66 - Schéma électrique équivalent et diagramme $Z'' = f(Z')$ pour une céramique imprégnée ou non.

Chapitre VII

DISPERSIONS DIELECTRIQUE ET D'IMPEDANCE
ET ENERGIES D'ACTIVATION DE CERAMIQUES A COUCHES D'ARRET
DE TYPE SPINELLE NON STOECHIOMETRIQUE

Dans ce chapitre, nous nous proposons de déterminer les énergies d'activation liées à la conductivité statique σ_s et à la fréquence de relaxation diélectrique sur des céramiques ferrites avant et après imprégnation. Le but est de corrélérer l'origine des porteurs de charges dans les grains semiconducteurs à celle de la relaxation.

VII-A ETUDE DIELECTRIQUE

Les variations en fréquence des impédances Z' et Z'' , et des permittivités ϵ' et ϵ'' sont obtenues à diverses températures d'une part pour les céramiques non imprégnées de compositions correspondant à $x = 1,85, 2,00$ et $2,15$, et d'autre part pour les échantillons imprégnés correspondant à $x = 2,15$ ($I_a = 12\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 1/2, 2$ ou 16 h.). Il apparaît dans tous les cas des relaxations d'impédance et diélectrique (Fig. 67 et 68). La fréquence de relaxation $(f_r)_Z$ ou $(f_r)_\epsilon$ correspond au point d'inflexion de Z' ou ϵ' et au maximum de Z'' ou ϵ'' des courbes en fréquence.

D'autre part, nous avons représenté, les diagrammes d'impédance $Z'' = f(Z')$ établis soit à 293 K pour l'échantillon non imprégné (Fig. 69), soit à 423 K pour l'échantillon imprégné pendant 2 h à 1150°C (Fig. 70). Ils permettent de déduire les valeurs de $Z'_s = Z_0$ par extrapolation à fréquence nulle et ainsi la résistance totale de l'échantillon.

En ce qui concerne l'étude du diagramme d'Argand $\epsilon'' = f(\epsilon')$ établi à 293 K pour l'échantillon $x = 2,15$ imprégné pendant 2h à 1150°C (Fig. 71), la relaxation diélectrique est de type Cole-Cole et les équations relatives aux caractéristiques diélectriques sont données au chapitre V.

Les grandeurs ϵ'_s , ϵ'_∞ , τ et α caractéristiques de la relaxation sont déterminées en utilisant un programme de calcul permettant

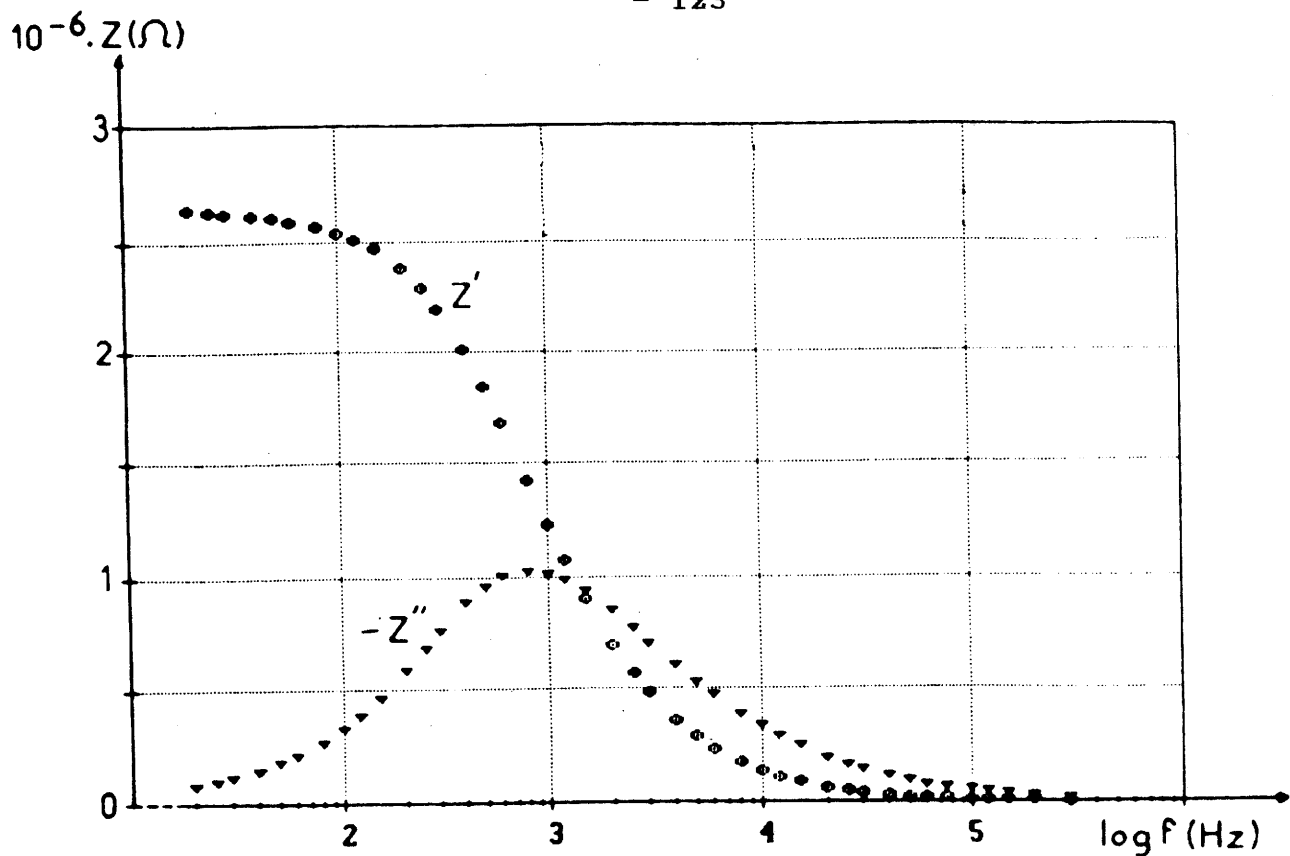


Fig. 67 - Variations de Z' et de Z'' en fonction de la fréquence à 423 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).

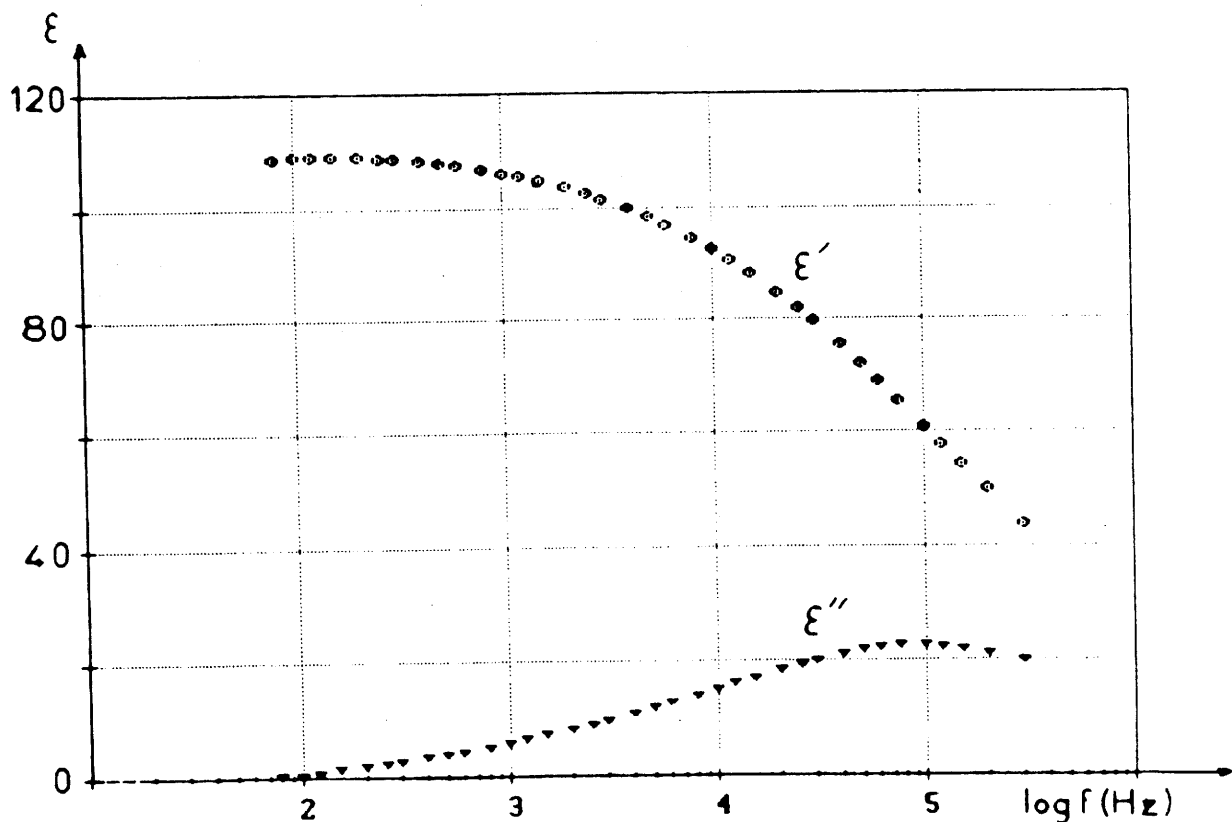


Fig. 68 - Variations de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence à 293 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).

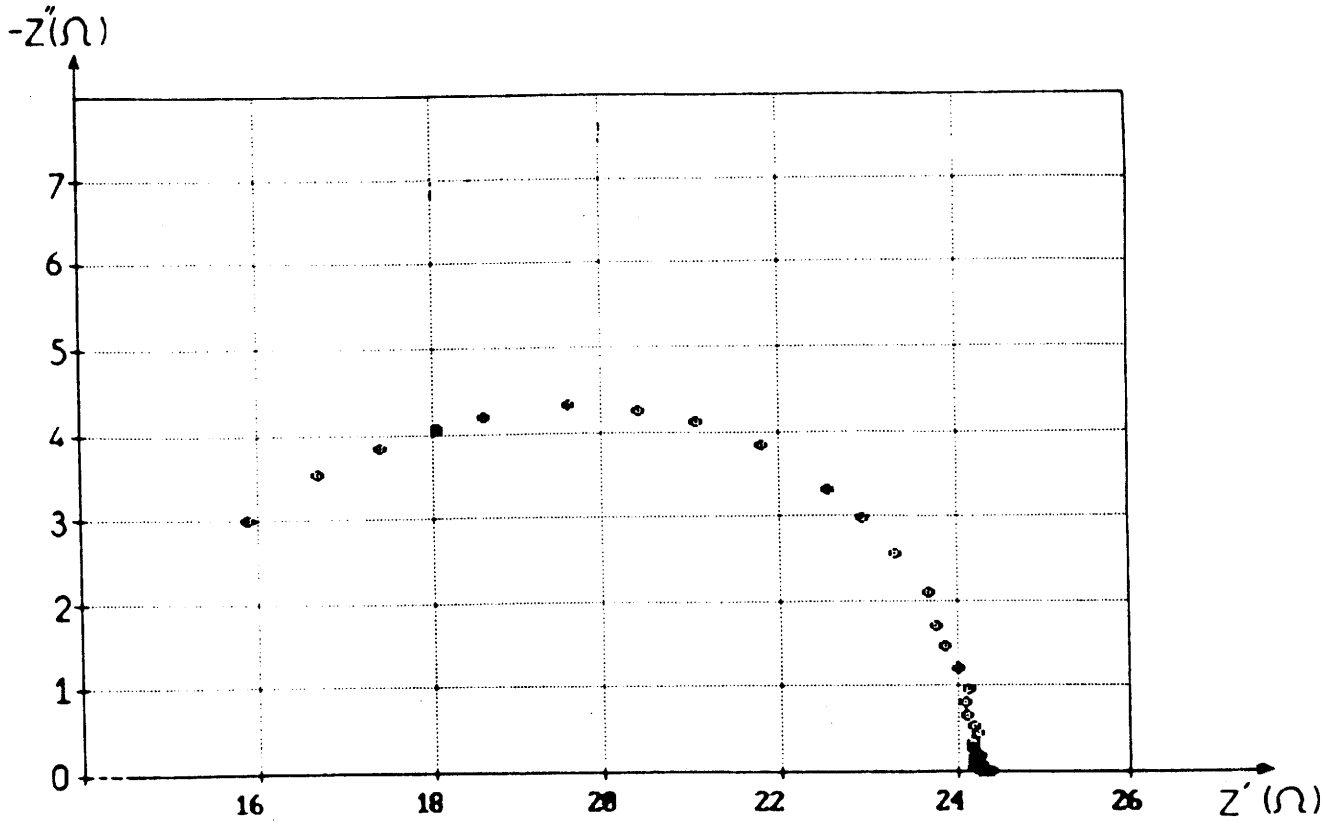


Fig. 69 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ à 293 K pour l'échantillon non imprégné ($x = 2,15$).

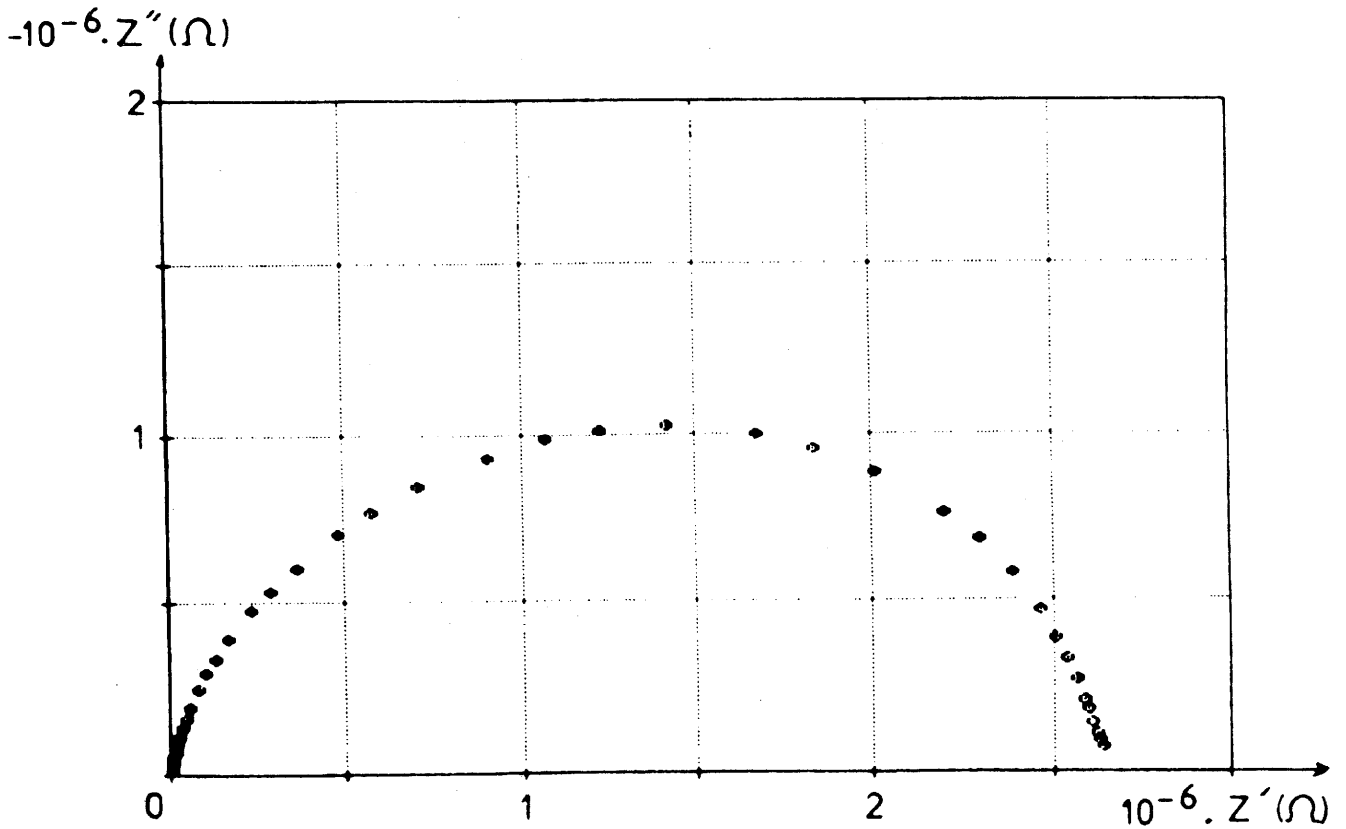


Fig. 70 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ à 423 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).

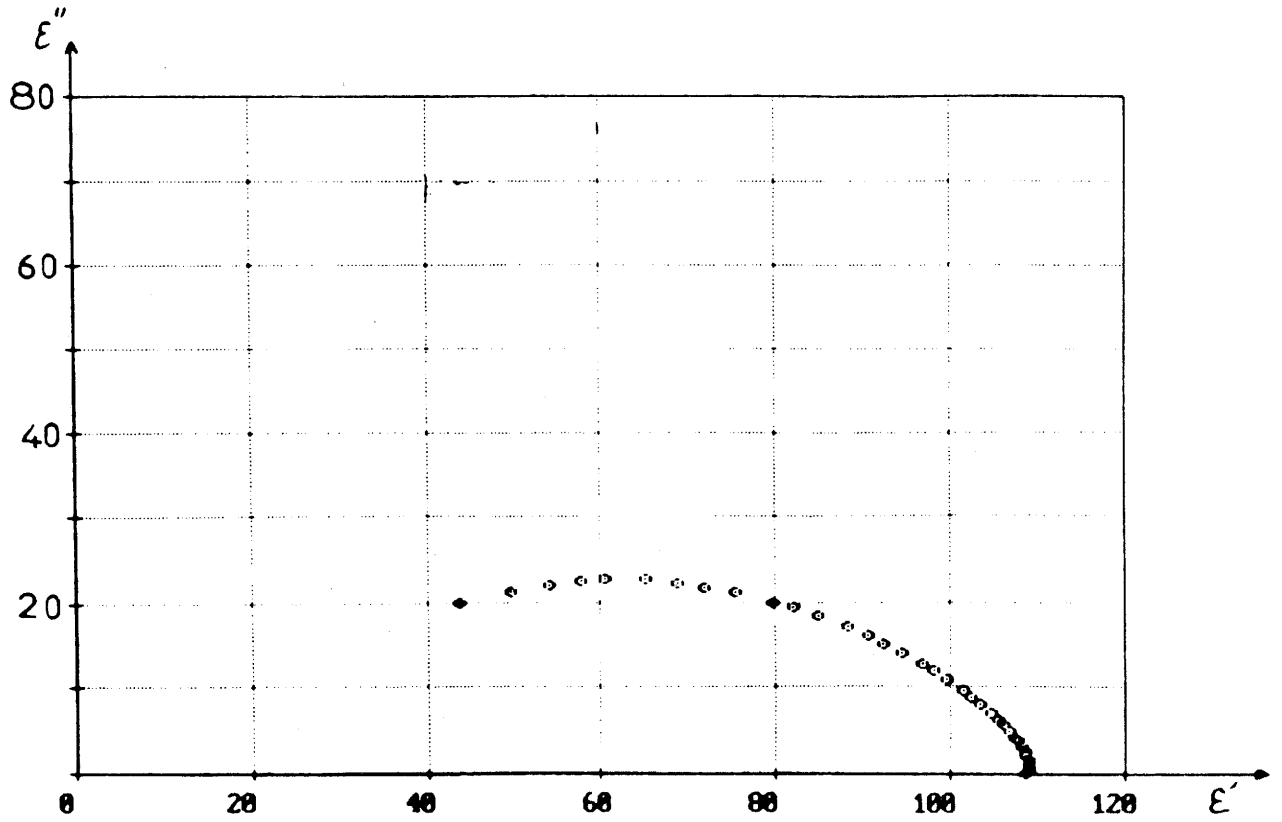


Fig.71 - Représentation de $\epsilon'' = f(\epsilon')$ à 293 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

d'affiner les diverses valeurs par la méthode de "Simplexe". Le tableau VIII donne les valeurs de ϵ'_s , ϵ'_∞ et de α à différentes températures pour la céramique à couches d'arrêt $x = 2,15$ ($\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$). La valeur de ϵ'_s croît avec la température, résultat rencontré dans les matériaux à propriétés linéaires. Compte tenu du domaine d'erreur, il n'y a pas de variation significative du facteur de dispersion α avec la température. Par contre, ϵ'_∞ est indépendant de la température.

La variation de $\text{Log}(f_r)_\epsilon$ en fonction de l'inverse de la température est représentée pour la céramique de composition correspondant à $x = 2,15$ soit non imprégnée (Fig.72), soit imprégnée pendant 2 h à 1150°C (Fig.73). Le comportement est de type Arrhénus ($(f_r)_\epsilon = A \exp(-E_a(f_r)_\epsilon / kT)$). Les énergies d'activation sont données au tableau IX. La fréquence de relaxation d'impédance, fréquence correspondant au sommet de l'arc de cercle dans le diagramme d'impédance ($Z'' = f(Z')$) et les différentes conductances $1/R_G$, $1/R_{JG}$ et $1/(R_G + R_{JG})$ sont déterminées à diverses températures. Les figures 72 et 73 mettent en évidence un comportement de type Arrhénus pour les variations thermiques de $\text{Log}(1/R_G)$, $\text{Log}(1/R_{JG})$ et de $\text{Log}(\sigma_s)$ avec la conductivité statique $\sigma_s = e / (R_G + R_{JG}) S$ (e et S étant respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon). Les valeurs des différentes énergies d'activation relatives à l'échantillon ($x = 2,15$) soit non imprégné, soit imprégné sont données au tableau IX.

La figure 74 donne la variation de $\text{Log}(\sigma)$ d'une céramique imprégnée pendant 2 h en fonction de la température pour diverses fréquences. Aux fréquences les plus faibles, la différence entre σ et σ_s est négligeable aux températures élevées mais un écart de plus en plus important est observé lorsque la température diminue. Quand la fréquence de mesure augmente, cet écart devenant de plus en plus grand est décelable à une température de plus en plus élevée. L'énergie d'activation déduite des mesures effectuées à fréquence fixe est par suite fonction de la fréquence

TABLEAU VIII : Variations de ϵ'_s et α avec la température pour une céramique $x = 2,15$ imprégnée 2h à 1150°C.

T(K)	ϵ'_s	α
123	99,64	0,500
173	115,30	0,520
193	116,88	0,524
223	124,80	0,549
273	128,88	0,522
298	130,70	0,495
$\epsilon'_\infty = 16 \pm 1$		

TABLEAU IX : Valeurs des énergies d'activation liées à la conductivité σ_s et à la fréquence de relaxation diélectrique $(f_r)_\epsilon$ en fonction de la composition et du temps d'imprégnation.

$\theta_{\text{impr.}} \backslash x$	$(E_a)_{\sigma_s}$ eV			$(E_a)_{(f_r)_\epsilon}$ eV		
	1,85	2,00	2,15	1,85	2,00	2,15
0 h	0,26	0,17	0,14	0,25	0,15	0,11
0,5 h			0,90			0,19
2 h			0,82			0,25
16 h			0,81			0,27

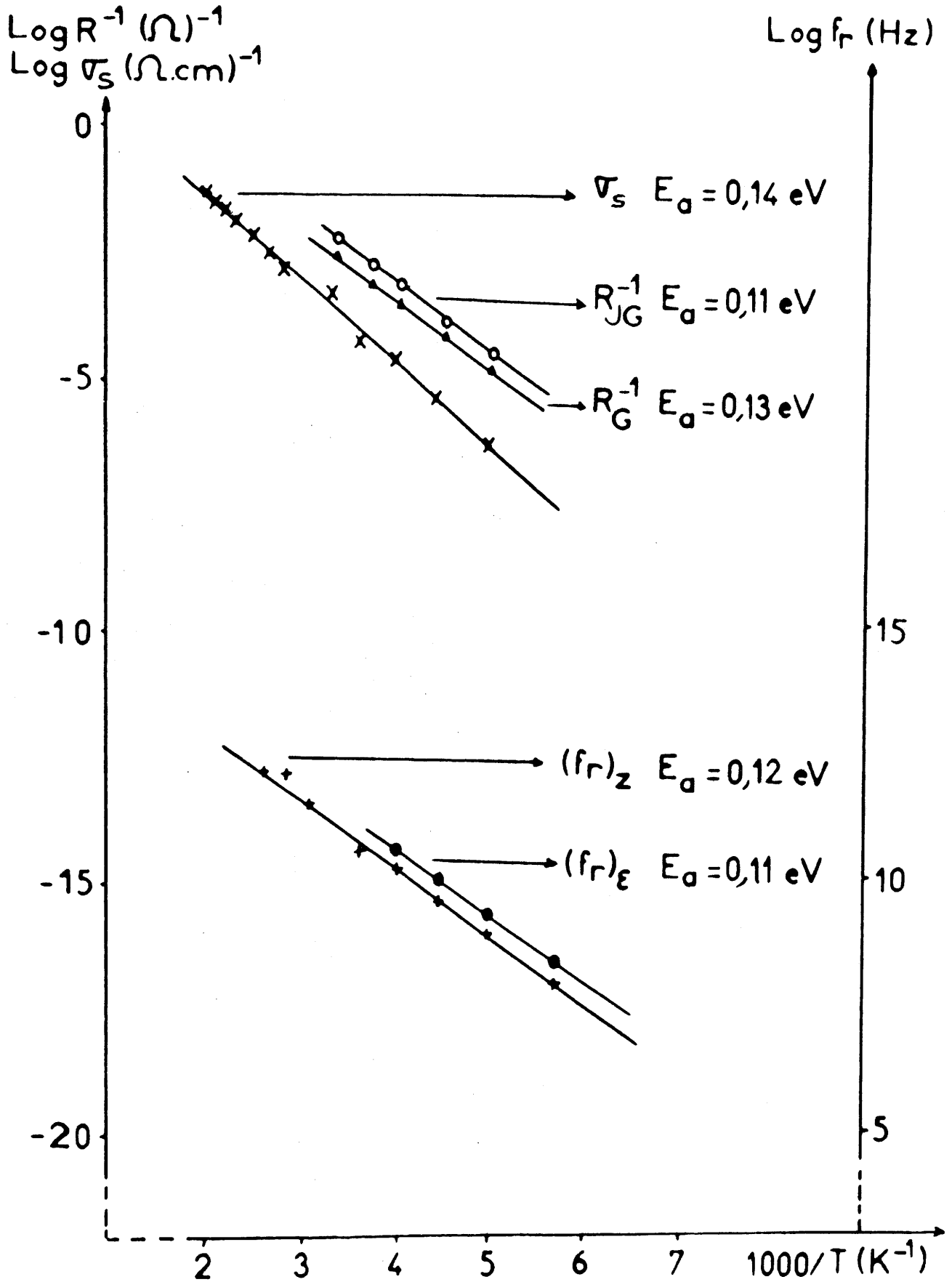


Fig. 72 - Variations de $\text{Log}(\sigma_s)$, $\text{Log}(R_{JG}^{-1})$, $\text{Log}(R_G^{-1})$, $\text{Log}(f_r)_z$, et $\text{Log}(f_r)_\epsilon$ pour une céramique non imprégnée ($x = 2,15$).

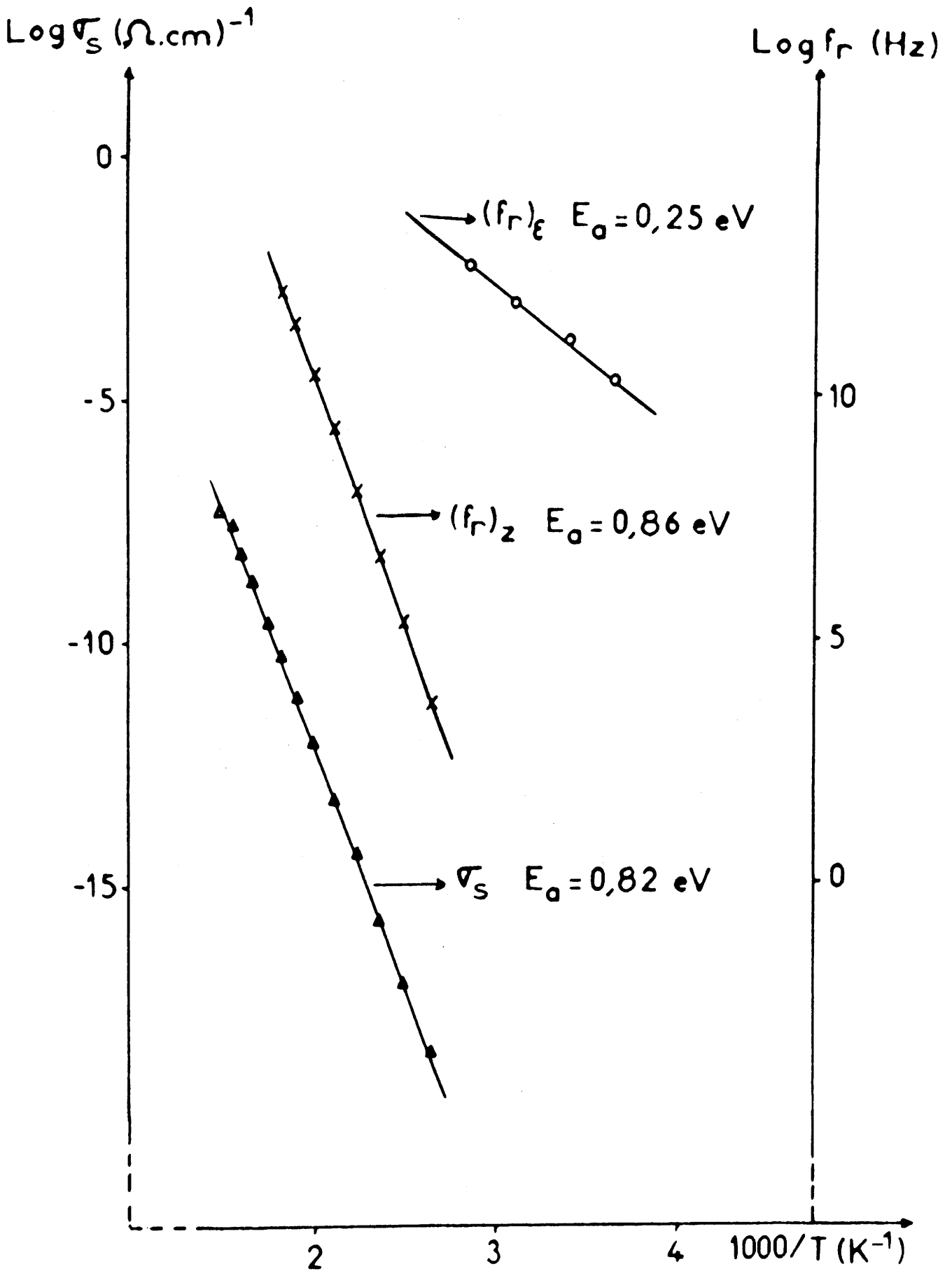


Fig.73 - Variations de $\text{Log}(\sigma_s)$, $\text{Log}(f_r)_z$, et $\text{Log}(f_r)_\epsilon$ pour une céramique imprégnée ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

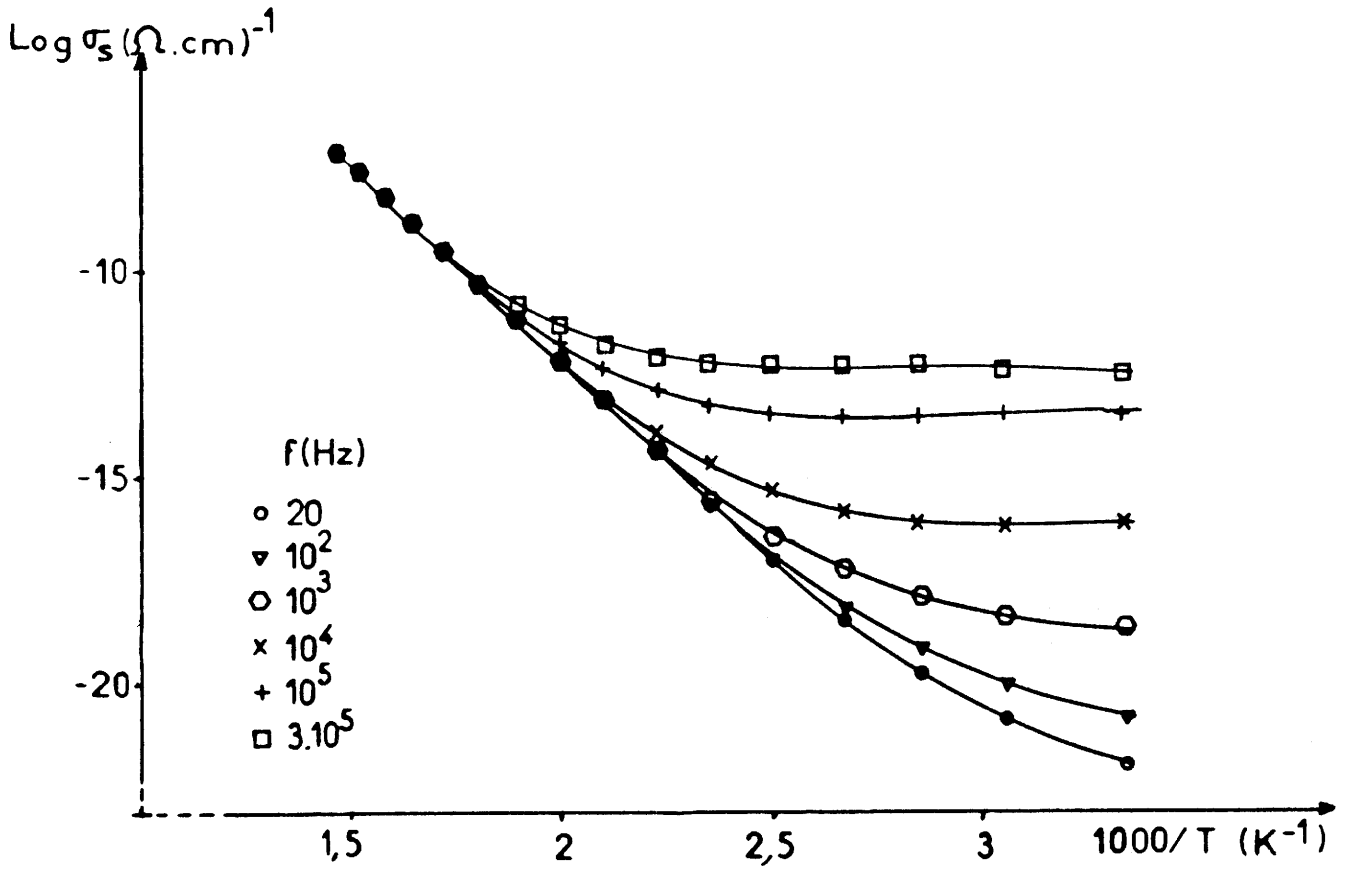


Fig. 74 - Variations de Log(σ) avec 1/T à diverses fréquences pour la céramique imprégnée ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

; elle est d'autant plus faible que les mesures sont effectuées à une fréquence plus élevée. Les énergies d'activation déterminées à partir de mesures de conductivité à fréquence non nulle sont ainsi toujours plus faibles que celles déterminées à partir de σ_s [54].

VII-B DISCUSSION

VII-B-1 Matériau non imprégné

Pour le matériau non imprégné ($x = 2,15$), les énergies d'activation caractéristiques du grain et du joint de grain sont très voisines, indiquant un même processus de migration des porteurs de charge dans les deux milieux (Fig.72).

D'autre part, un bon accord est obtenu entre les valeurs d'énergie d'activation relatives à la conductance et celles relatives à la fréquence de relaxation d'impédance du joint de grain: $(E_a)_{1/R_{JG}} \approx (E_a)_{(f_r)_Z}$. Ce résultat est en accord avec la relation $2\pi f_r = 1/R_{JG} C_{JG}$ au sommet de l'arc de cercle relatif au joint de grain, indépendamment de la dispersion électrique.

En outre, les valeurs voisines des énergies d'activation de la conductivité et de la fréquence de relaxation diélectrique suggèrent une même origine de la relaxation diélectrique et de la conductivité (Tableau IX). Ce résultat est en accord avec des travaux récents [55].

VII-B-2 Matériau imprégné

Après imprégnation ($\theta_{\text{impr.}} = 2h$), l'énergie d'activation relative à la conductivité σ_s croît de 0,14 à 0,82 eV, et le matériau devient beaucoup plus résistant. D'autre part l'énergie d'activation relative à la fréquence de relaxation d'impédance du joint de grain

s'élève également de 0,12 à 0,86 eV. L'imprégnateur augmente ainsi fortement l'effet de barrière aux joints de grain. En revanche, l'énergie d'activation liée à la variation thermique de la fréquence de relaxation diélectrique, de l'ordre de 0,25 eV, est seulement légèrement supérieure à celle du matériau non imprégné ; cette valeur est par contre nettement plus faible que celle relative à la conductivité du matériau imprégné.

La variation de 0,11 à 0,25 eV caractéristique de la relaxation diélectrique, s'explique par une oxydation partielle de la périphérie des grains, lors de l'imprégnation aux joints de grain. Les énergies d'activation relatives à la fréquence de relaxation diélectrique ($\approx 0,25$ eV) et celle représentant la barrière aux joints de grain sont très différentes; ce résultat implique des phénomènes distincts et conduit à l'interprétation suivante de l'imprégnation des céramiques:

- l'origine de la relaxation diélectrique est un phénomène intragranulaire.

- l'imprégnation des céramiques a bien lieu aux joints de grain, entraînant ainsi un très fort isolement électrique intergranulaire lié non seulement à la présence de l'imprégnateur mais également à une oxydation partielle de la périphérie des grains.

L'étude de céramiques imprégnées pendant des temps d'imprégnation variables ($\theta_{\text{impr.}}$ de 0,5 à 16 h.) montre qu'une augmentation de $\theta_{\text{impr.}}$ provoque:

- un léger accroissement de l'énergie d'activation relative à la fréquence de relaxation diélectrique, résultat certainement lié à la modification du grain, l'imprégnateur réagissant d'autant mieux que $\theta_{\text{impr.}}$ est plus élevé.

- aucune variation sensible de la valeur de $(E_a)_{\sigma_s}$, ce résultat implique qu'un temps d'imprégnation supérieur à 0,5 h. n'a que très peu d'influence supplémentaire sur la barrière de potentiel, une imprégnation

optimale semble ainsi être atteinte très rapidement.

VII-C CONCLUSION

L'origine de la relaxation diélectrique dans les céramiques de type ferrite Ni - Zn a été attribuée aux porteurs de charges présents dans le grain. L'imprégnation qui conduit à une céramique à couches d'arrêt augmente dans une large mesure (facteur 10^9) la résistance aux joints de grain, cet effet pourrait être dû à une oxydation superficielle de la périphérie du grain; elle a relativement peu d'influence sur la relaxation diélectrique due aux porteurs de charge [56].

Chapitre VIII

PROPRIETES ELECTRIQUES DES JOINTS DE GRAIN
D'UNE CERAMIQUE FERRITE Ni-Zn A COUCHES D'ARRET

L'ensemble des résultats précédents suggèrent la présence aux joints de grain d'une barrière de potentiel [57]. Nous nous proposons ici de confirmer l'existence de cette barrière de potentiel et d'essayer de déterminer le mécanisme de transport de charges à travers les joints de grain. Cette étude est réalisée à partir de céramiques de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{4+\delta}$ frittées 1h à 1400°C puis imprégnées 2h à 1150°C à l'aide de 12% en poids d'un mélange de composition molaire $0,45 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 0,45 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,10 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Les deux traitements précédents sont effectués sous air.

L'influence du champ électrique appliqué \vec{E} ($|\vec{E}| = V/e$) sur l'amplitude de la densité de courant continu \vec{J} ($|\vec{J}| = I/S$) dans l'échantillon est déterminée à l'air pour diverses températures ($0 \leq T \leq 200^\circ\text{C}$). Des électrodes d'or sont déposées par vaporisation sous vide, sur les deux faces circulaires des échantillons de surface $S = 0,28 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur $e = 0,085 \text{ cm}$. La tension appliquée V varie de 0 à 250 V. Les mesures du pouvoir thermoélectrique sont réalisées grâce à un équipement original développé au L.C.S. [58]. La méthode dynamique utilisée permet de s'affranchir de l'ensemble des potentiels parasites existant dans le circuit de mesure.

VIII-A PROPRIETES ELECTRIQUES NON LINEAIRES

A température ambiante, les céramiques non imprégnées qui ne présentent pas d'effet de joint de grain sont semi-conductrices de type "n" comme l'indique le signe du pouvoir thermoélectrique. Bien que les céramiques imprégnées se soient révélées trop isolantes pour que le pouvoir thermoélectrique puisse être déterminé, il est cependant raisonnable de penser que la nature "n" des porteurs de charge majoritaires au coeur des

grains n'est pas affectée par le traitement d'imprégnation. En effet, l'existence d'une relaxation a été observée à fréquence voisine de 75 kHz indépendamment du processus d'imprégnation ; elle a été associée au déplacement des porteurs de charge au sein du grain.

Les variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ mesurées à diverses températures et reportées à la figure 75 ne traduisent pas un comportement ohmique dans le domaine de tension et de température étudié ($\Delta \log(J)/\Delta \log(E) \neq 1$). Ce résultat est en accord avec l'existence d'un effet capacitif aux joints de grain mis en évidence par les mesures d'impédance complexe. Une étude par microscopie électronique à transmission a montré l'absence de phase intergranulaire aux joints de grain linéaires. Dans la mesure où le comportement électrique observé rappelle celui des céramiques à base d'oxydes présentant le même type de microstructure (ZnO , SnO_2 , ...), il paraît raisonnable de penser que la barrière aux joints de grain est aussi de type Schottky (Fig 76).

VIII-B MECANISME DE TRANSPORT AUX JOINTS DE GRAIN

Le flux de porteurs à travers la barrière peut être régi par divers mécanismes de transport de charges ; ceux-ci ont été décrits antérieurement en détail dans le cas de semi-conducteurs [57]. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que J est fortement dépendant de la température (Fig.75). Ce comportement exclut, de fait, tous les mécanismes dans lesquels la température joue un rôle mineur. Pour décrire de tels résultats expérimentaux, l'un des deux modèles suivants est généralement invoqué : émission de type Poole-Frenkel ou thermoélectronique. Les variations de l'amplitude de la densité de courant J en fonction du module du champ électrique appliqué E et de la température T sont schématiquement décrites par les relations suivantes [59]:

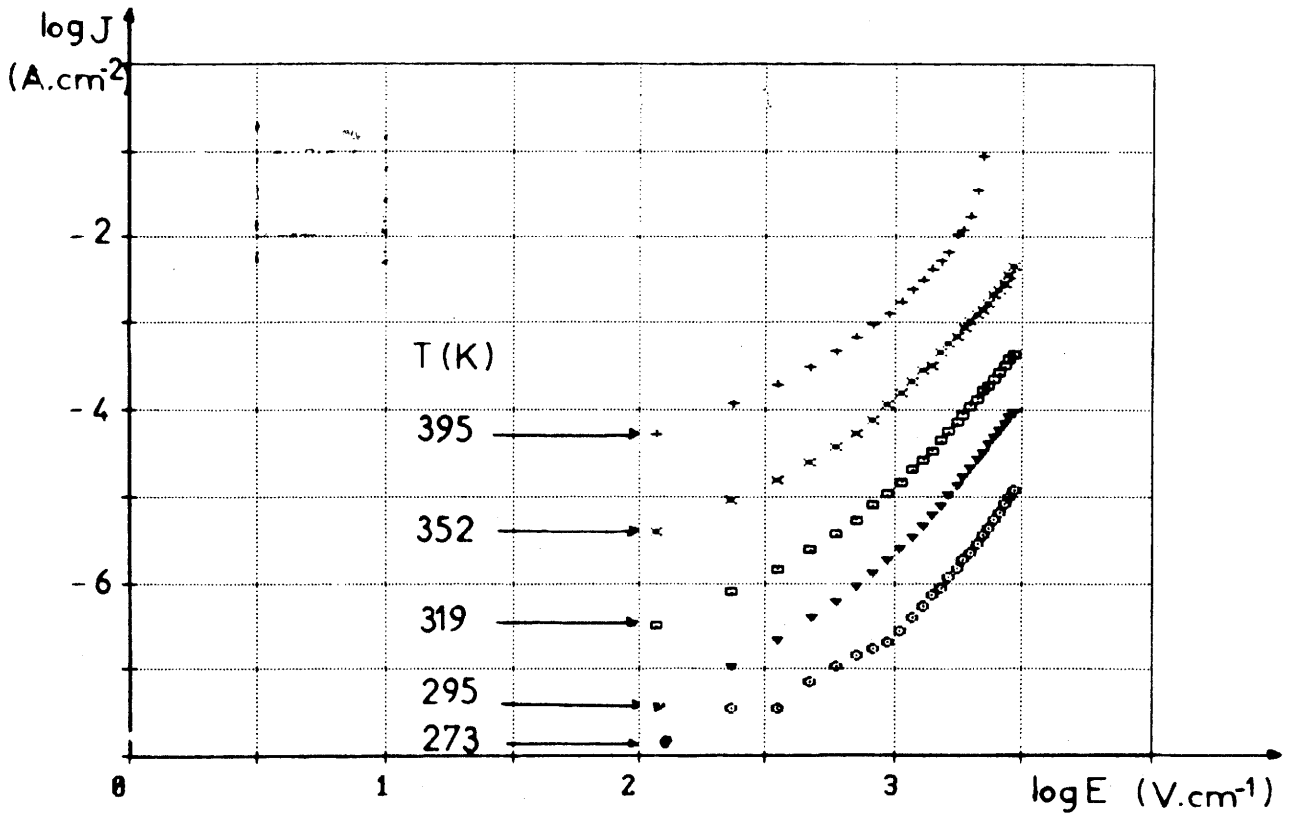
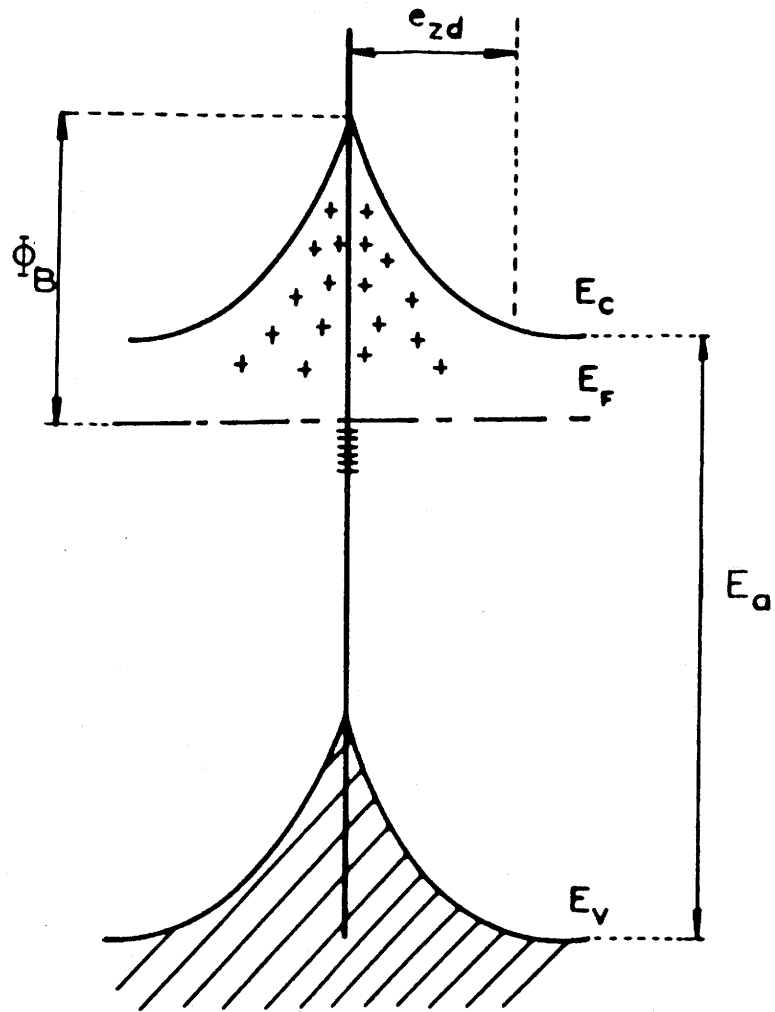


Fig.75 - Variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ pour diverses températures.



E_c , E_v et E_f représentent respectivement l'énergie du bas de la bande de conduction, du haut de la bande de valence et du niveau de Fermi.

Fig. 76 - Représentation d'une barrière de Schottky.

$$\text{Log } J = \text{Log } (E/C) - \frac{q (\Phi_B - 2 \gamma \sqrt{E})}{k T} \quad (10)$$

(émission Poole-Frenkel),

$$\text{Log } J = \text{Log } (A T^2) - \frac{q (\Phi_B - \gamma \sqrt{E})}{k T} \quad (11)$$

(émission thermoélectronique).

avec

A : constante de Richardson

q : charge élémentaire

Φ_B : hauteur de la barrière de potentiel

k : constante de Boltzmann

C : grandeur caractéristique de l'échantillon, dépendant de l'épaisseur de zone désertée e_{zd} et de la taille des grains ϕ_G .

γ : grandeur caractéristique de la zone désertée de permittivité ϵ'_{JG} , égale à $\sqrt{q/4 \pi \epsilon'_{JG} e_{zd} \phi_G}$.

VIII-C DISCUSSION

Les variations expérimentales de $\log J$ en fonction de $10^3/T$, relevées à tension constante, sont linéaires dans les domaines de tension et de température étudiés (Fig.77).

Dans l'hypothèse d'un mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel, la pente p_v des droites $\log(J)$ en fonction de $10^3/T$ est égale à $-q (\Phi_B - 2 \gamma \sqrt{E}) / (2,3 \cdot 10^3 k)$ pour chaque valeur de tension appliquée; la figure 78 illustre les variations de cette pente p_v en fonction de \sqrt{E} . La variation quasi-linéaire de $p_v = f(\sqrt{E})$ permet, par extrapolation à champ nul, d'accéder à la hauteur de la barrière de potentiel Φ_B ($\Phi_B \approx 0,76$ eV). Dans la mesure où la hauteur de cette barrière est peu affectée par la tension appliquée, au moins pour des valeurs

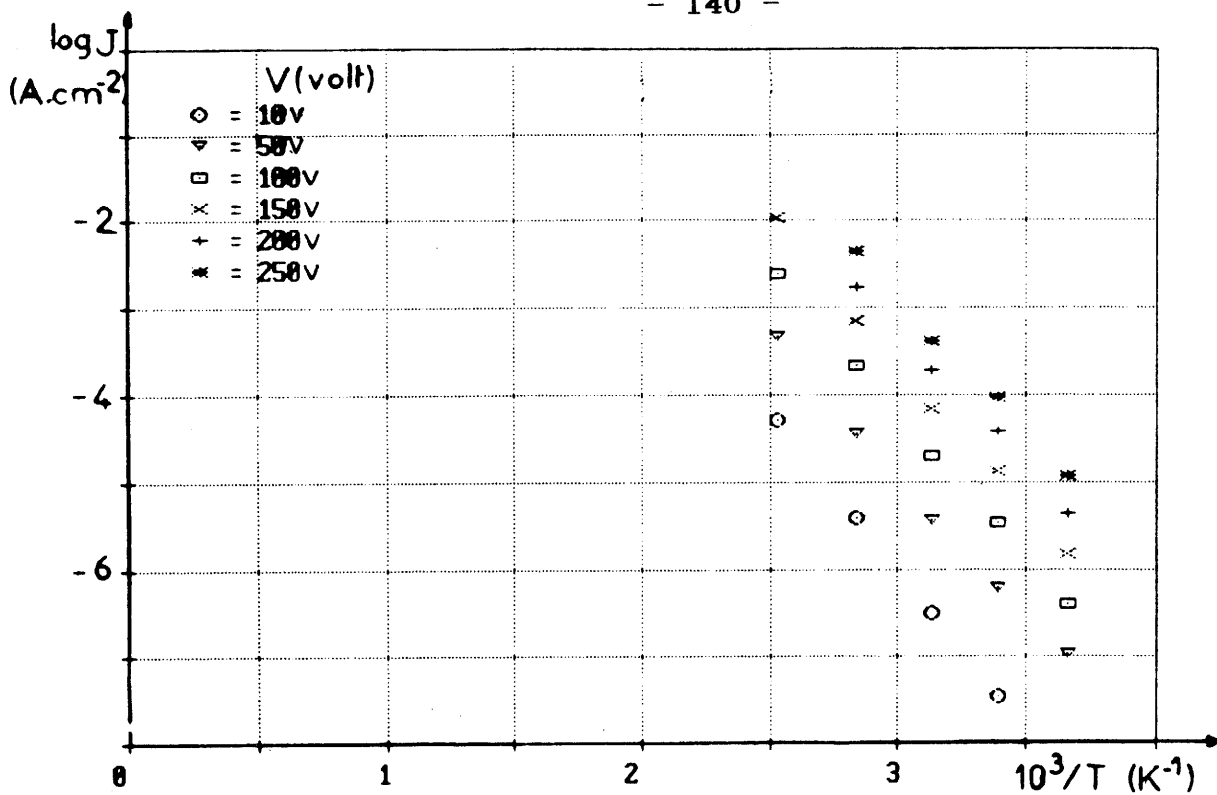


Fig.77 - Variations de $\log J$ en fonction de l'inverse de la température pour diverses tensions appliquées.

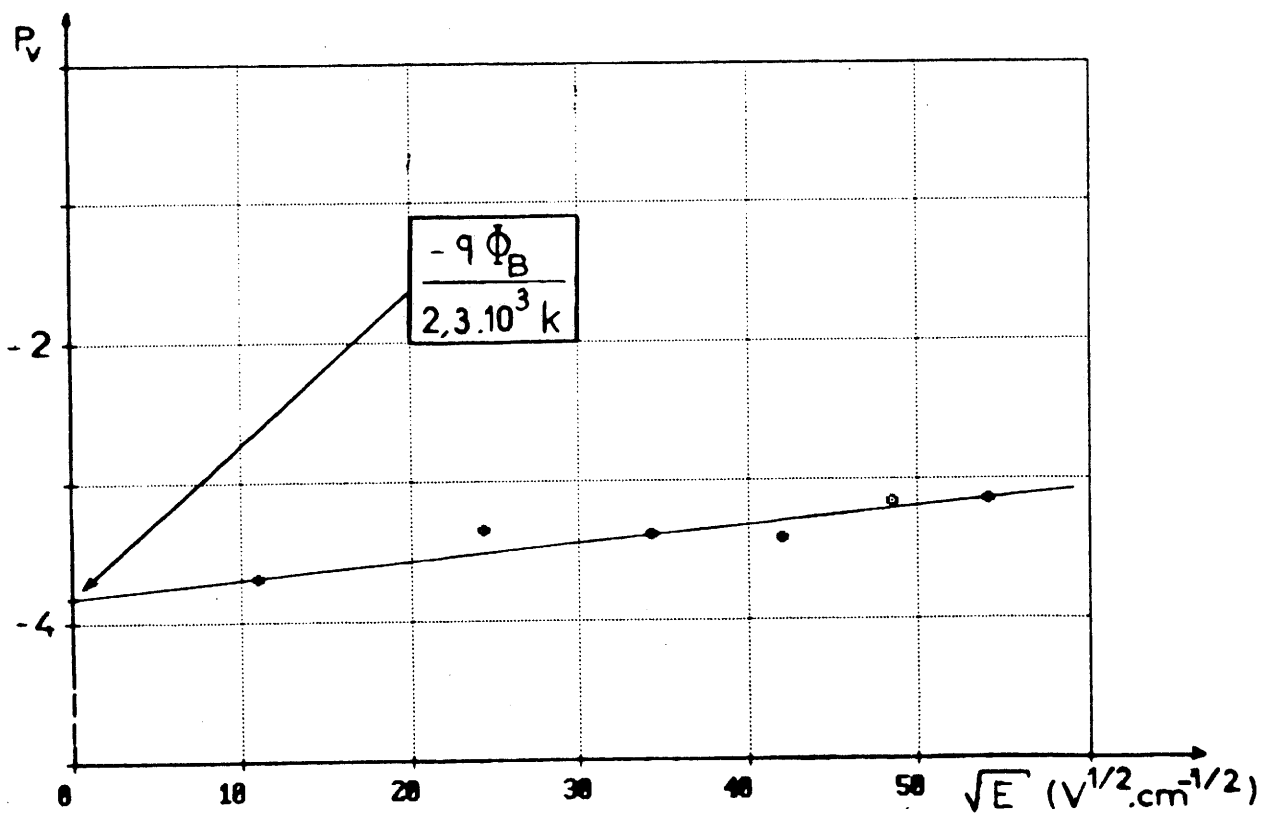


Fig.78 - Variation de la pente p_v en fonction de \sqrt{E} .

faibles de V , le terme γ peut se déduire de la pente de cette droite ($\gamma \approx 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{1/2}$) [60]. Par ailleurs l'ordonnée à l'origine des droites $\log J$ en fonction de $10^3/T$ permet d'accéder aux valeurs de $\log E/C$ pour chaque tension appliquée. Les valeurs de C reportées au Tableau X sont pratiquement indépendantes de V ($\bar{C} \approx 2,3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour $50 \leq V \leq 200 \text{ V}$). A partir des valeurs de γ , Φ_B et C ainsi déterminées et de l'équation 10, il est possible de calculer l'amplitude de la densité de courant J pour chaque tension et chaque température. Un accord quantitatif est observé entre les courbes expérimentales et celles calculées (Fig.79).

Dans le cas de l'émission thermoélectronique, les variations linéaires de $\log J$ en fonction de \sqrt{E} permettent d'accéder aux valeurs de γ pour diverses températures (Fig.80). En effet, les pentes de ces droites sont égales à $(\gamma q)/(2,3 k T)$. La valeur moyenne de γ ainsi obtenue est égale à $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{1/2}$ pour $295 \leq T \leq 395 \text{ K}$ (Tableau XI). La relation (11) liant $\log(J)$ au champ électrique appliqué et à la température est telle qu'il n'est pas possible d'accéder simplement aux valeurs de Φ_B et de A . Néanmoins les valeurs de Φ_B et de A de l'équation (11) ont pu être déterminées par une méthode itérative. Un accord satisfaisant est obtenu entre les valeurs mesurées et calculées pour $\Phi_B=0,76 \text{ eV}$ et $A=0,75 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ (Fig.81). Compte tenu de la valeur du paramètre A , la variation thermique de $\text{Log}(A T^2)$ est négligeable devant celle du second terme de l'équation (11) pour $273 \leq T \leq 395 \text{ K}$.

Les deux mécanismes de transport permettent de rendre compte de l'évolution de l'amplitude des densités de courant observée en fonction de la température et du champ électrique appliqué. Il paraît donc difficile de trancher entre ces deux mécanismes. Il faut toutefois noter que pour un matériau voisin, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$, présentant le même mécanisme de conduction intragranulaire (saut d'électron), C.V.Santilli a montré que l'émission

TABLEAU X : Variation de C (modèle de Poole-Frenkel)
 en fonction de la tension appliquée V
 (échantillon d'épaisseur $e = 0,085$ cm)

V (V)	$10^3 \cdot C$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
50	2,20
100	2,45
150	2,35
200	2,35
50 - 200	$\bar{C} \approx 2,30$

TABLEAU XI : Variation de γ en fonction de la température
 (modèle d'émission thermoélectronique)

T (K)	$10^3 \cdot \gamma$ $eV \cdot V^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$
273	4,00
295	4,40
352	4,80
395	4,60
295 - 395	$\bar{\gamma} \approx 4,60$

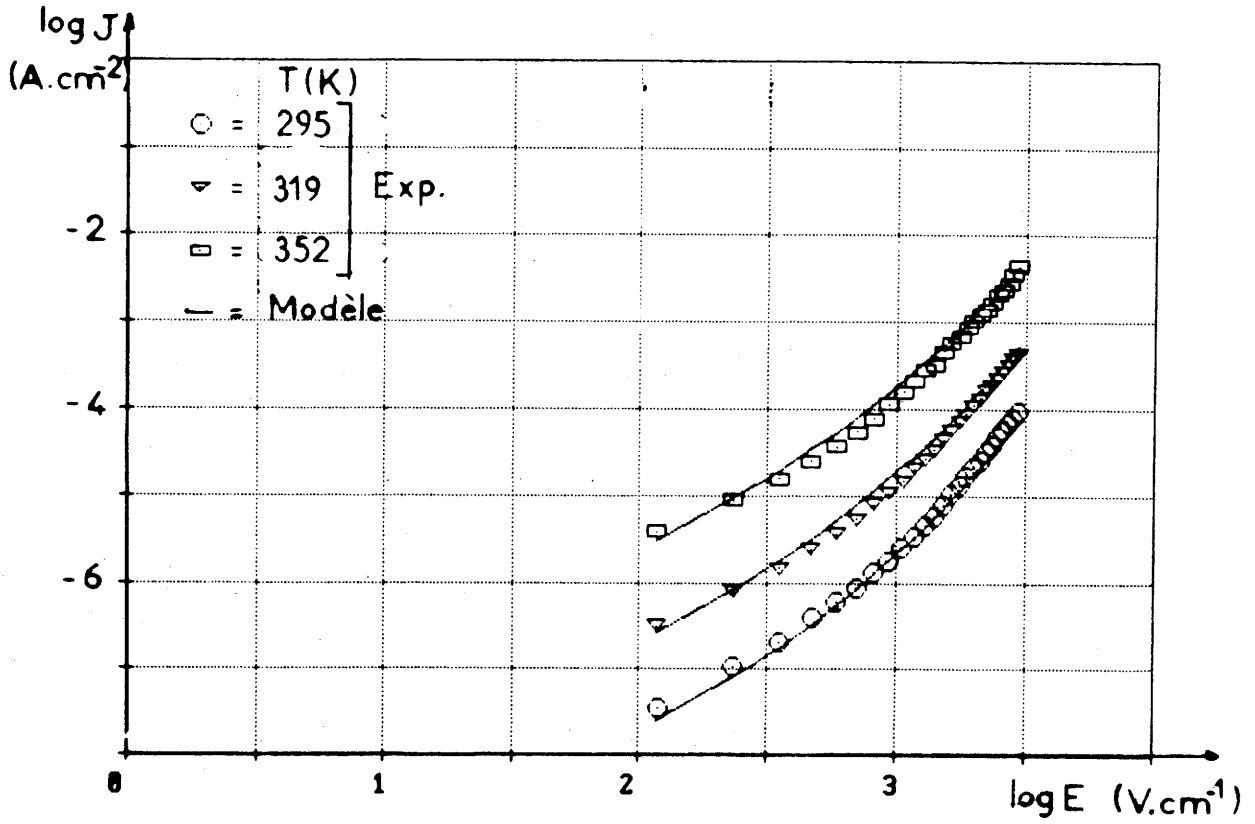


Fig. 79 - Variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ pour diverses températures (modèle de Poole-Frenkel).

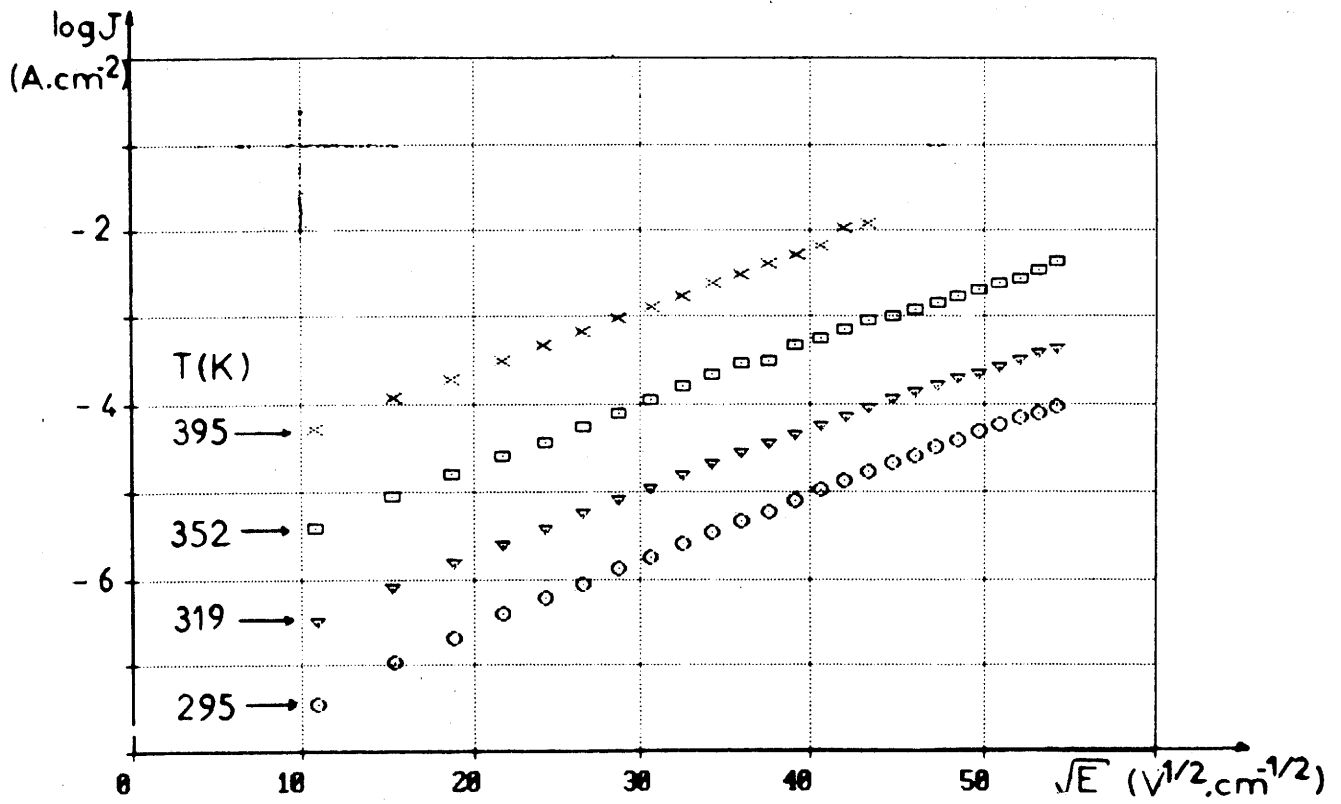


Fig. 80 - Variations de $\log J$ en fonction de \sqrt{E} pour diverses températures.

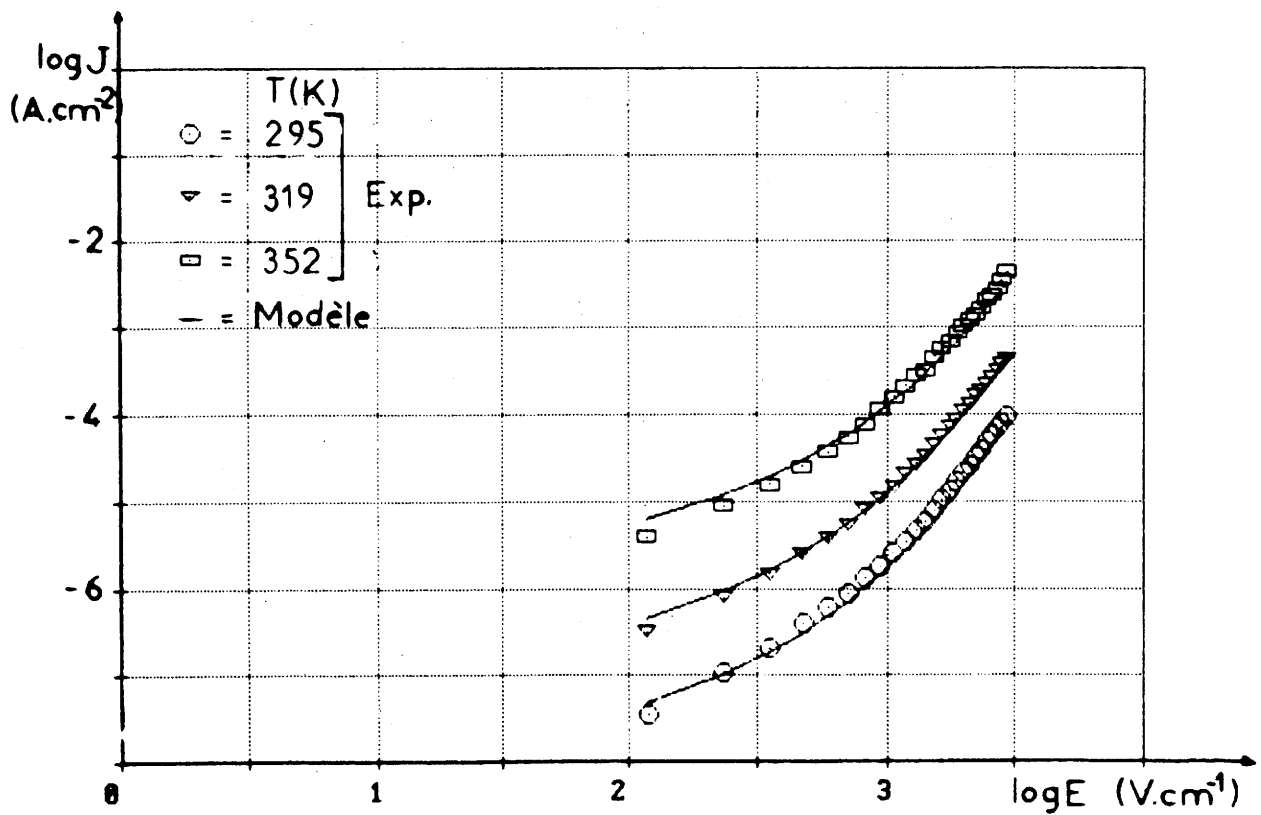


Fig. 81 - Variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ pour diverses températures (modèle thermoélectronique).

Poole-Frenkel était seule responsable de la conduction aux joints de grain [61,62].

VIII-D CONCLUSION

Les céramiques de ferrites Ni-Zn présentent, après imprégnation, une barrière de potentiel aux joints de grain. L'amplitude de la densité de courant mesurée pour ces céramiques est essentiellement contrôlée par cette barrière de potentiel. La forte influence de la température sur le courant mesuré peut être expliquée par un mécanisme d'émission de type Poole-Frenkel ou de type thermoélectronique.

La hauteur de la barrière de potentiel (0,76 eV) est à comparer à l'énergie d'activation relative à la conductivité de la céramique imprégnée (0,82 eV).

Chapitre IX

MODELISATION D'UNE RELAXATION DIELECTRIQUE
DE TYPE CHARGES D'ESPACE DANS DES FERRITES Ni-Zn
A COUCHES D'ARRET.

Cette étude est effectuée dans le cadre de la caractérisation diélectrique de céramiques Ni-Zn à couches d'arrêt (grains conducteurs et joints de grain isolants). Les céramiques de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,15}\text{O}_{4+\delta}$ ont une résistivité de quelques $\Omega\cdot\text{cm}$ après frittage ; celle-ci atteint plusieurs $\text{G}\Omega\cdot\text{cm}$ après imprégnation. Une relaxation diélectrique a été mise en évidence ; cette relaxation est due à la présence de porteurs de charges de type "n" dans les grains.

Le présent chapitre concerne la modélisation du comportement fréquentiel des permittivités ϵ' et ϵ'' et plus particulièrement de l'évolution de la fréquence de relaxation diélectrique en fonction des caractéristiques microstructurales de la céramique.

Les échantillons sont frittés 0,1 ou 1 h. à 1400°C , puis imprégnés ; les durées de frittage différentes permettent d'obtenir des céramiques présentant des tailles de grains plus ou moins importantes. Les températures et temps d'imprégnation retenus ici conduisent à une imprégnation homogène pour la céramique frittée 0,1h. ou 1h., soit respectivement $T_{\text{impr.}} = 1000^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 0,5\text{h.}$ ou $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h.}$

IX-A MODELISATION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES

En ce qui concerne les échantillons imprégnés, ils présentent une relaxation dont la fréquence f_r varie avec les conditions préalables de frittage ($T_{\text{fritt.}} = 1400^\circ\text{C}$), (Tableau XII). La taille des grains est déterminée à partir de l'observation par M.E.B. des microstructures (Fig.82a et b): elle croît naturellement avec le temps de frittage. Il apparaît clairement que la fréquence de relaxation augmente quand la taille des grains diminue. Par ailleurs, quels que soient les

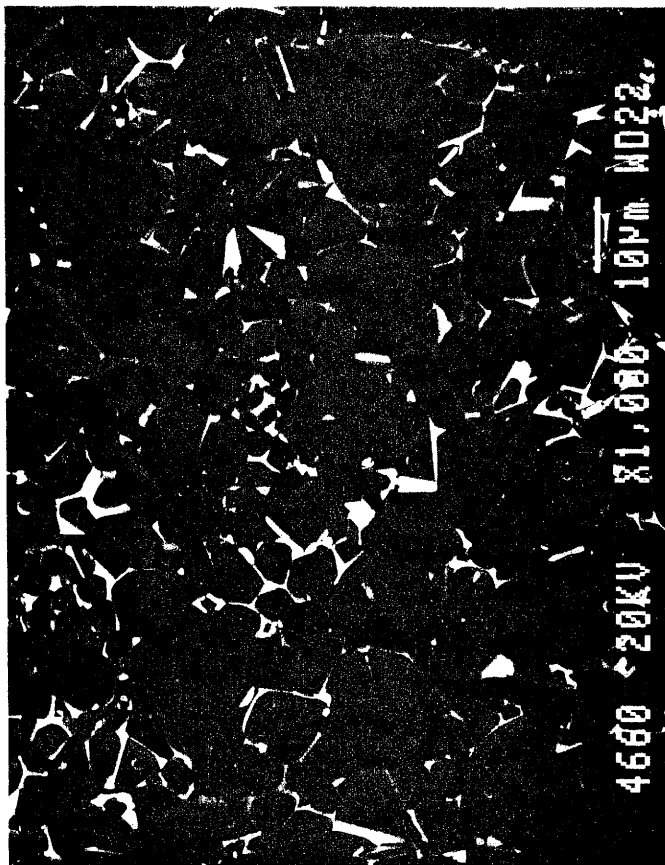


Fig. 82a - Microstructure d'une céramique frittée 1h à 1400°C puis imprégnée.

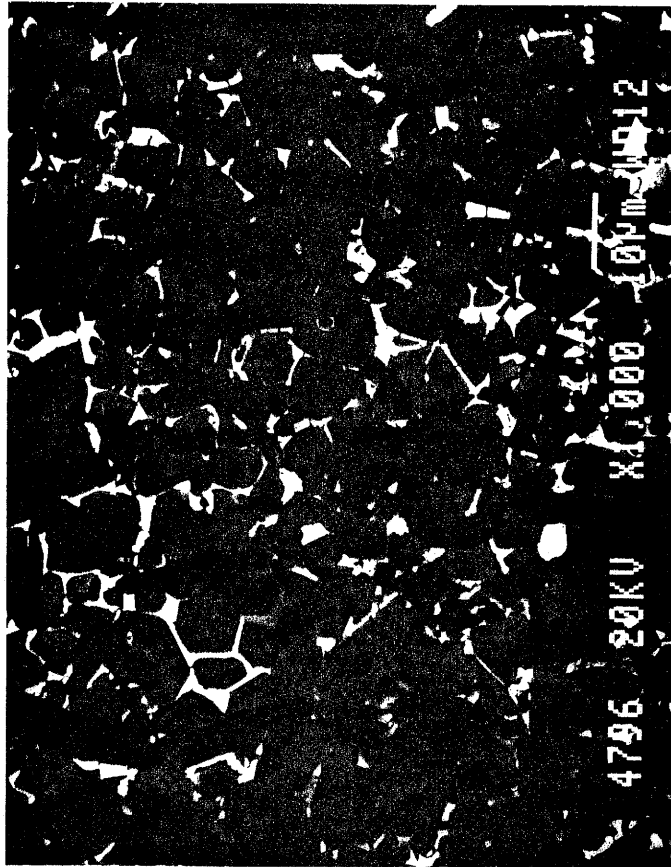


Fig. 82b - Microstructure d'une céramique frittée 0,1h à 1400°C puis imprégnée.

paramètres d'imprégnation utilisés ici, la valeur de f_r n'évolue plus ensuite. La figure 83 représente le comportement de la permittivité en fonction de la fréquence pour le matériau fritté 0,1h à 1400°C après imprégnation.

TABLEAU XII : Variations de la taille des grains (ϕ_G = diamètre moyen) et de la fréquence de relaxation diélectrique f_r avec le temps de frittage $\theta_{fritt.}$ ($T_{fritt.} = 1400^\circ\text{C}$)

$\theta_{fritt.}$ (h.)	ϕ_G (μm)	$10^{-3} f_r$ (Hz)
0,1	10	600
1	30	75

IX-A-1 Comportement en champ statique

La microstructure d'une céramique à couches d'arrêt peut être modélisée de manière générale par un empilement de cubes conducteurs dans une matrice isolante (Fig.84) [34,35]. Un tel modèle permet d'obtenir la relation:

$$\epsilon'_s = \epsilon'_{JG} \phi_G / e_{JG} \quad (12)$$

où

ϵ'_s : permittivité statique apparente (globale)

ϵ'_{JG} : permittivité relative au joint de grain d'épaisseur e_{JG}

La permittivité très élevée des diélectriques à couches d'arrêt est due à l'existence d'une couche isolante très fine aux joints de grain. Par ailleurs, une augmentation de l'épaisseur de la couche isolante provoque une croissance de ρ . La valeur de ϵ'_s diminue expérimentalement

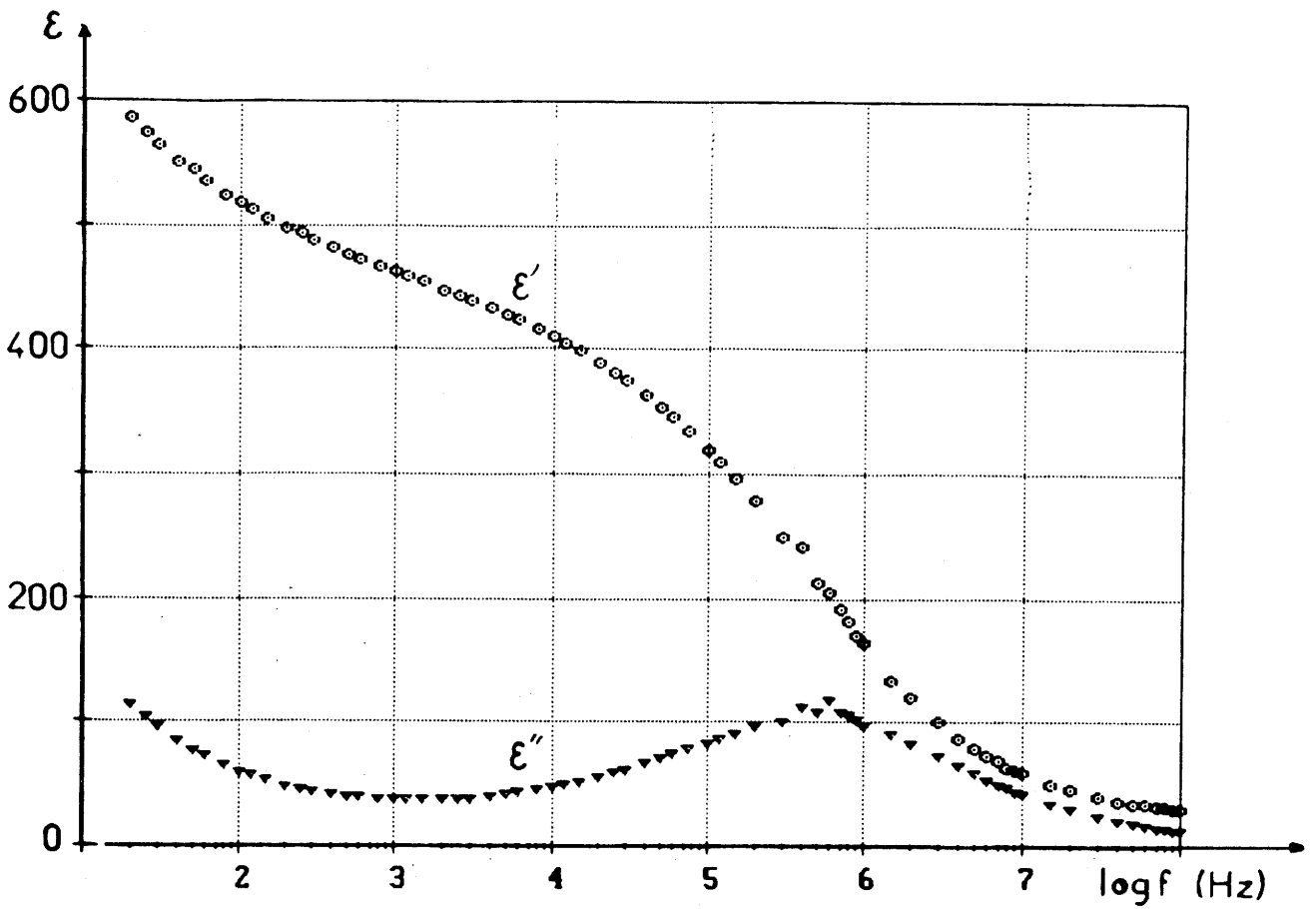


Fig.83 - Variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour le matériau fritté 0,1h à 1400°C puis imprégné.

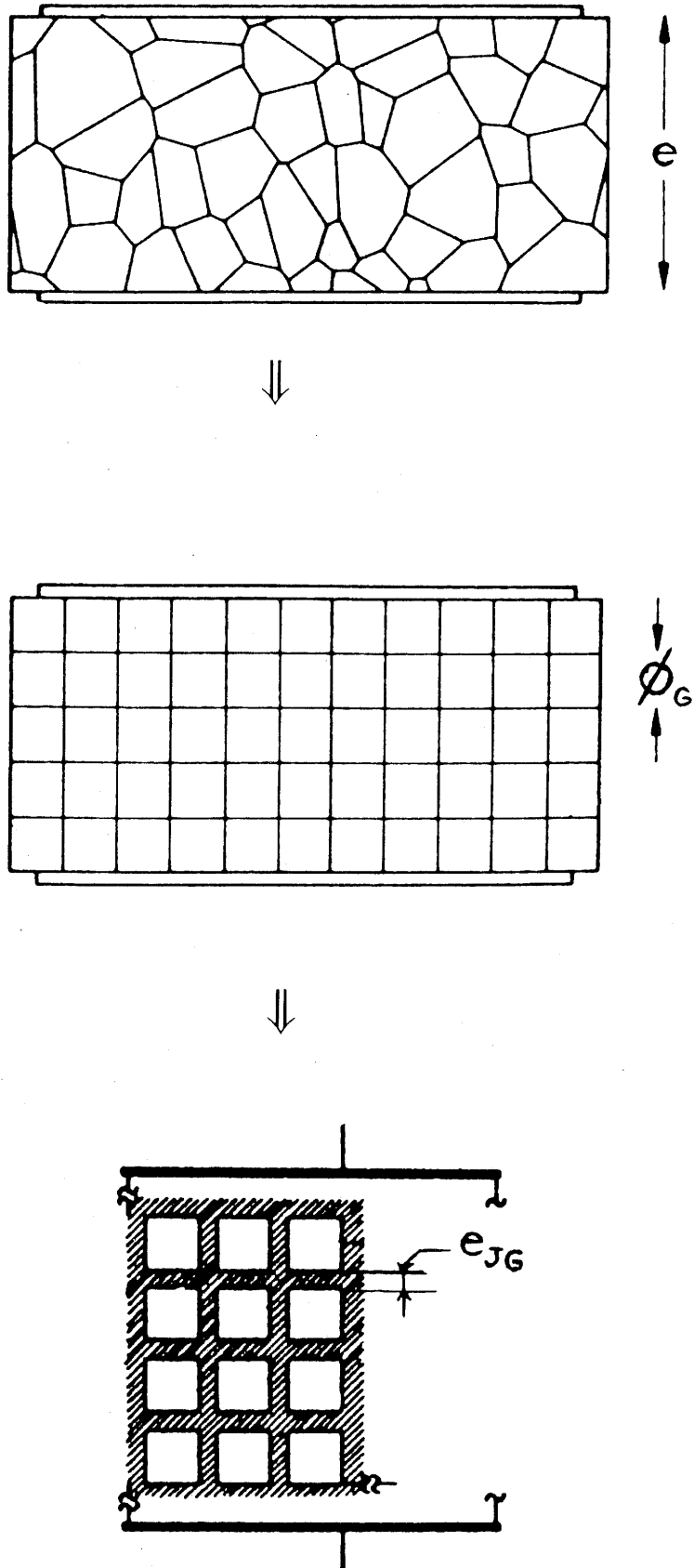


Fig. 84 - Représentation de la microstructure d'une céramique.

avec l'augmentation de ρ (cf. Chap. V-B-2). Cet effet est en bon accord avec la relation précédente, la croissance de ϵ_{JG} entraîne une diminution de ϵ'_S .

IX-A-2 Comportement en fréquence

L'étude en fonction de la fréquence de la réponse diélectrique relative à un tel schéma électrique laisse apparaître une relaxation diélectrique due au circuit RC du schéma équivalent représentant les grains et joints de grain. En effet, la relaxation diélectrique est due à la présence d'une barrière de potentiel créée par les résistivités différentes [63,64,65].

IX-A-2-a Relation de Maxwell-Wagner

De manière générale, un matériau constitué de deux milieux l'un conducteur, l'autre isolant, peut être schématisé par un empilement de deux couches (modèle de Maxwell-Wagner) ; les épaisseurs d_1 et d_2 représentent les épaisseurs de chacun des deux milieux (Fig.85) [66]. Le comportement diélectrique de la permittivité complexe apparente $\epsilon^*(\omega)$ de ce matériau est représenté par l'équation de Debye incluant la conductivité statique σ_S :

$$\epsilon^* = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_S}{\omega} \quad (13)$$

avec

ϵ'_S : permittivité statique apparente du matériau

ϵ'_∞ : permittivité apparente du matériau, à fréquence très supérieure à f_r .

La relaxation de type Maxwell-Wagner est caractérisée par les quatre relations suivantes:

$$\epsilon'_S = (d_1 + d_2) \frac{d_1 \epsilon'_1 \rho_1^2 + d_2 \epsilon'_2 \rho_2^2}{(d_1 \rho_1 + d_2 \rho_2)^2}$$

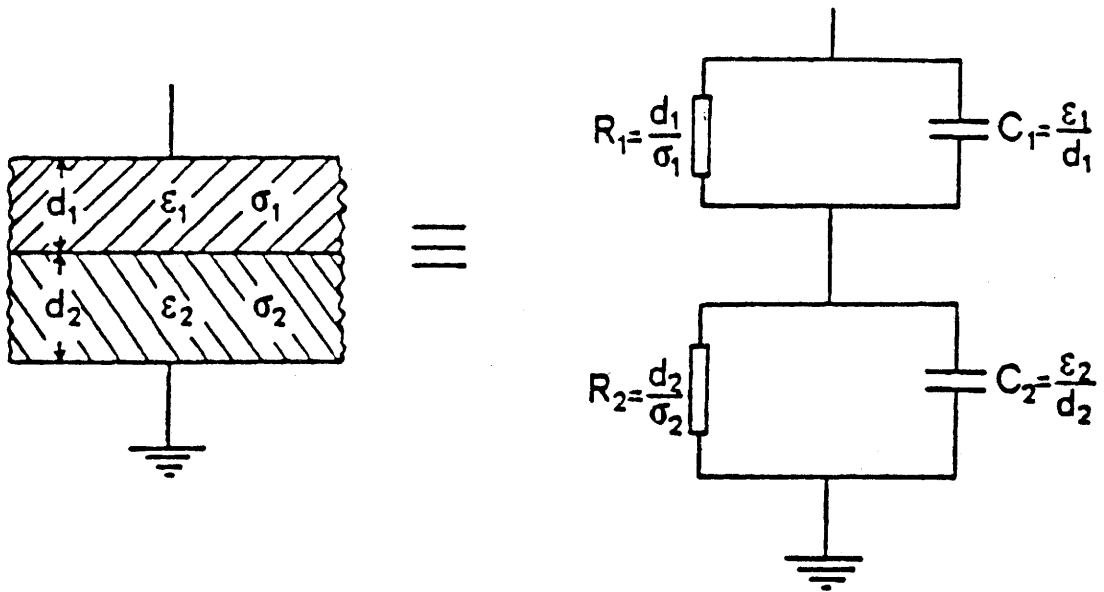


Fig. 85 - Représentation d'une céramique à couches d'arrêt d'après le modèle de Maxwell-Wagner.

$$\epsilon'_{\infty} = (d_1 + d_2) \frac{\epsilon'_1 \epsilon'_2}{(d_2 \epsilon'_1 + d_1 \epsilon'_2)}$$

$$\tau = \rho_1 \rho_2 \frac{d_1 \epsilon'_1 + d_2 \epsilon'_2}{d_1 \rho_1 + d_2 \rho_2}$$

$$\sigma_s = (d_1 + d_2) \frac{1}{d_1 \rho_1 + d_2 \rho_2}$$

Dans le matériau ferrite réel, la microstructure des céramiques à couches d'arrêt permet d'apporter les approximations suivantes, en considérant que l'indice 1 représente les grandeurs relatives au grain et l'indice 2 celles relatives au joint de grain:

$$d_1 \gg d_2, \quad (d_1 \approx 30 \mu\text{m} \text{ et } d_2 \approx 0,1 \mu\text{m}),$$

$$\rho_1 \ll \rho_2, \quad (\rho_1 \approx 25 \Omega.\text{cm} \text{ et } \rho_2 \approx 10^6 \Omega.\text{cm}).$$

Par ailleurs des mesures effectuées d'une part sur des céramiques de ferrites non imprégnées, d'autre part sur un échantillon massif d'imprégnateur seul obtenu après frittage, montrent que les valeurs de ϵ' sont voisines en hyperfréquences (10^9 Hz) $\epsilon'_1 \approx \epsilon'_2$ ($\epsilon'_{\text{ferrite}} \approx 16$; $\epsilon'_{\text{imprégnateur}} \approx 18$). Il est alors possible d'obtenir les équations approchées suivantes:

$$\epsilon'_s \approx \epsilon'_2 d_1/d_2 \quad (14) \quad \text{et} \quad \epsilon'_{\infty} \approx \epsilon'_1$$

$$\tau \approx \rho_1 \epsilon'_2 d_1/d_2 \approx \rho_1 \epsilon'_s,$$

$$f_r \approx 1/\rho_1 \epsilon'_s \quad (\text{puisque } f_r = 1/2\pi\tau) \quad (15)$$

La relation ainsi obtenue pour la permittivité statique (14) est équivalente à celle obtenue précédemment (12). Ainsi pour une taille et une résistivité de grain données, la contribution des équations (14) et (15) conduit au comportement suivant: la croissance de l'épaisseur de la couche isolante aura pour effet de faire diminuer la permittivité statique ϵ'_s et d'augmenter la fréquence de relaxation f_r . D'autre part fréquence de relaxation et conductivité augmentent simultanément.

Une modélisation du comportement du matériau fritté avec un temps $\theta_{\text{fritt.}} = 1$ h. puis imprégné est effectuée en utilisant les paramètres microstructuraux suivants : $\phi_G = 30 \mu\text{m}$, $\rho_G = 50 \Omega.\text{cm}$, $\epsilon'_G = 16$, $e_{JG} = 0,1 \mu\text{m}$, $\rho_{JG} = 10^6 \Omega.\text{cm}$ et $\epsilon'_{JG} = 18$. La courbe en fréquence des permittivités ϵ' et ϵ'' calculées à partir de l'équation (13) laisse apparaître une relaxation à 75 kHz (Fig.86); une modification des paramètres relatifs aux joints de grain (épaisseur et résistivité) provoque toutefois une évolution de la fréquence de relaxation. Par ailleurs, l'expérience montre que la fréquence de relaxation ne varie pas que la céramique soit imprégnée ou non. Les équations précédentes ne permettent donc pas de représenter le comportement d'un matériau à couches d'arrêt. Ce résultat est en désaccord avec celui de certains auteurs antérieurs qui n'avaient cependant pas envisagé le cas particulier de céramiques à couches d'arrêt [67,68]. Dans la suite de ce travail nous envisageons de proposer un modèle qui corresponde mieux à la microstructure des céramiques ferrite imprégnées.

IX-A-2-b Modèle de charges d'espace

Le traitement donné précédemment suppose que le passage du courant dans les différents matériaux 1 et 2 n'affecte pas la répartition du champ électrique. En fait, les charges mobiles s'accumulent au voisinage des interfaces isolantes ou peu conductrices (périphérie des

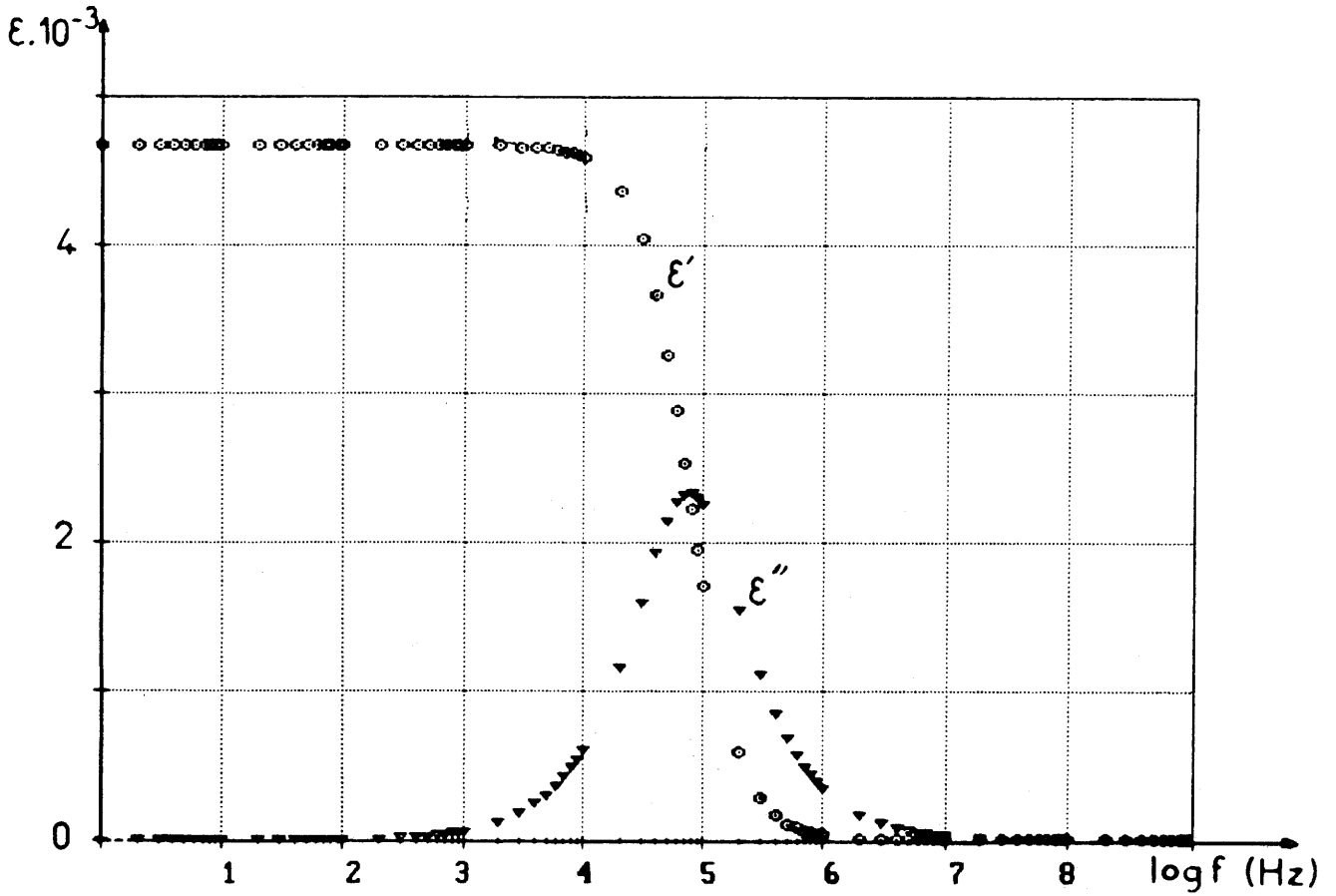


Fig.86 - Courbes calculées de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence ($\phi_G = 30 \mu\text{m}$, $\rho_G = 50 \Omega \cdot \text{cm}$, $\epsilon'_G = 16$, $e_{JG} = 0,1 \mu\text{m}$, $\rho_{JG} = 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ et $\epsilon'_{JG} = 18$).

grains). Il en résulte des gradients de concentration, de sorte que les charges sont soumises, en plus de la force due au champ appliqué, à la force d'un champ interne résultant de ces gradients.

Dans le modèle de charges d'espace, le joint de grain joue le rôle d'électrode bloquante. Les expressions de la permittivité et de la fréquence de relaxation s'écrivent sous la forme suivante [69,70]:

$$\epsilon^* = \epsilon'_G \frac{(1 + j \omega \epsilon'_G \rho_G)}{\frac{\text{th } Y}{Y} + j \omega \epsilon'_G \rho_G}$$

Si on considère une couche conductrice, isolée, la fréquence de relaxation a une valeur voisine de :

$$f_r \approx \frac{1}{2 \pi \delta^2 \epsilon'_G \rho_G}$$

Si cette relation est valable pour les grains isolés, il en découle :

$$\delta = \frac{\phi_G}{2} \sqrt{\frac{n q^2}{\epsilon'_G k T}} \quad \text{et} \quad Y = \delta \sqrt{(1 + j \omega \epsilon'_G \rho_G)}$$

avec

q : charge de l'électron

n : concentration de charges mobiles, reliée à la mobilité de ces charges par $\eta = 1/(n q \rho_G)$

k : constante de Boltzmann

La fréquence de relaxation peut s'écrire sous la forme:

$$f_r \approx \frac{2 k T \eta}{\pi q \phi_G^2}$$

Il est intéressant de remarquer que la fréquence de relaxation ne dépend que des caractéristiques du grain, en particulier f_r doit augmenter quand ϕ_G diminue. A fréquence très supérieure à f_r , la permittivité a pour valeur: $\epsilon'_\infty \approx \epsilon'_G$ et à fréquence nulle:

$$\epsilon'_s \approx \epsilon'_G + \phi_G q \sqrt{\epsilon'_G n/k T} L(Y_0)$$

avec $L(Y_0)$: fonction de Langevin [71].

Il n'a pas été possible de calculer la valeur de la fréquence de relaxation diélectrique car nous ne connaissons pas la mobilité électronique η de nos matériaux. Par contre, en considérant que la mobilité est identique dans les deux types de matériaux, il est possible d'écrire:

$$(f_r)_{1h.} / (f_r)_{0,1h.} = \left((\phi_G)_{0,1h.} / (\phi_G)_{1h.} \right)^2$$

Le calcul, à partir des données expérimentales, de chacun des deux membres de cette équation:

$$(f_r)_{1h.} / (f_r)_{0,1h.} = 75.10^3 / 600.10^3 = 0,125$$

et

$$\left((\phi_G)_{0,1h.} / (\phi_G)_{1h.} \right)^2 = \left(10.10^{-6} / 30.10^{-6} \right)^2 = 0,111$$

montre aussi un bon accord entre théorie et expérience en ce qui concerne l'évolution de la fréquence de relaxation avec la taille de grain.

Pour obtenir la permittivité globale, il faut considérer une concentration donnée de particules disposées aléatoirement dans une matrice isolante. La valeur de la permittivité peut être définie par des lois de mélange comme par exemple celle de Lichtenecker (cf. Chap. I-F) dans le cas de milieux dilués : phase conductrice diluée dans la phase isolante ou phase isolante diluée dans la phase conductrice.

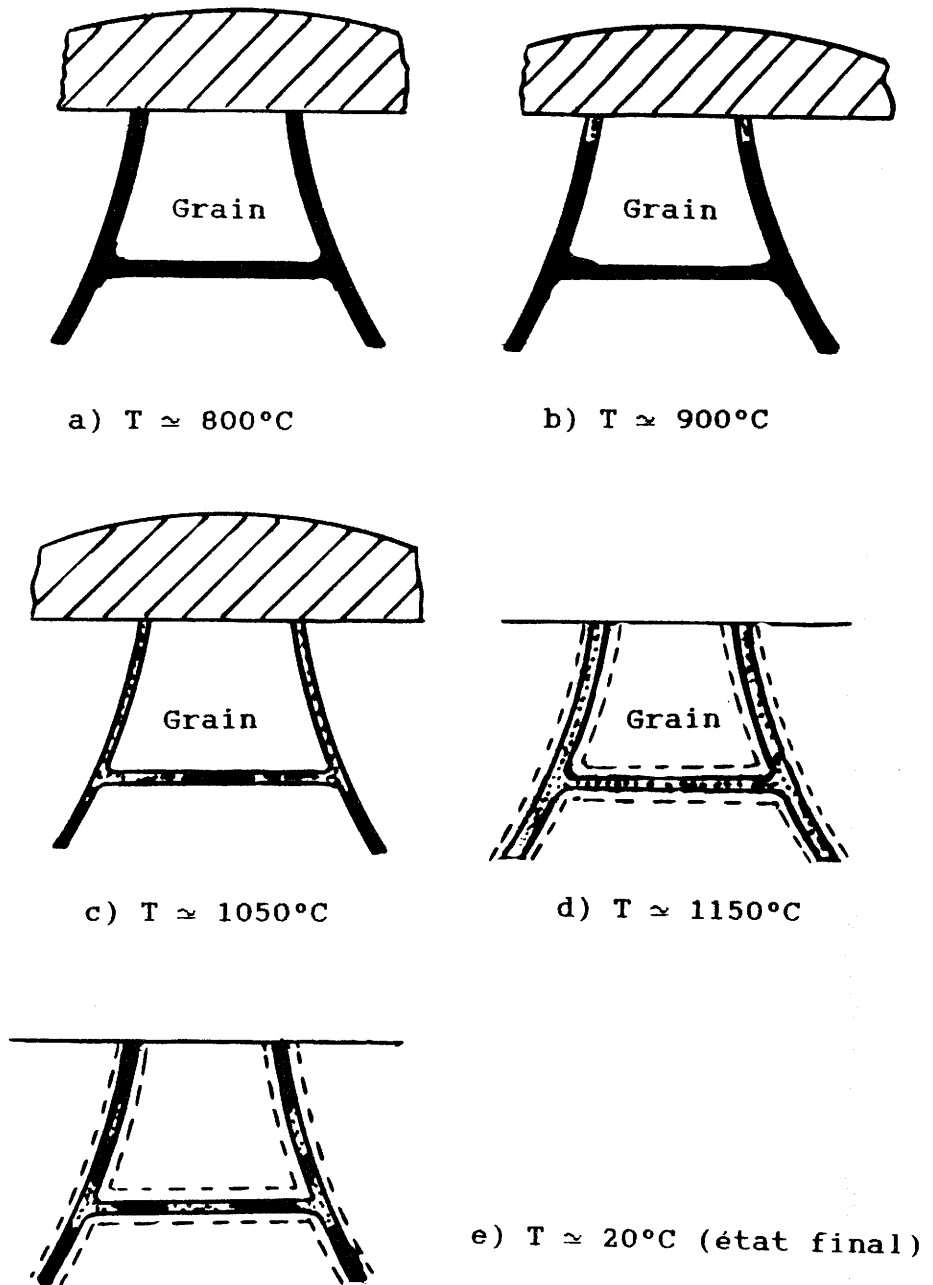
IX-B DISCUSSION

L'influence du processus d'imprégnation est probablement la suivante:

- pour un temps trop court ($\theta_{\text{impr.}} = 0,1\text{h.}$): l'imprégnation s'effectue d'une manière non homogène de la surface au coeur de l'échantillon.

- pour un temps trop long ($\theta_{\text{impr.}} = 4\text{h.}$): l'imprégnateur pénètre jusqu'au coeur de la céramique et modifie même la composition des grains donc leur résistivité. De ce fait, il n'y a plus de barrière de potentiel entre grains et joints de grain. Dans le cas de grains de petites tailles $\phi_G \approx 10 \mu\text{m}$, ($\theta_{\text{fritt.}} = 0,1\text{h.}$), cette absence de barrière de potentiel aux joints de grain provoque la disparition de la relaxation diélectrique. Lorsque les grains sont plus gros, $\phi_G = 30 \mu\text{m}$ ($\theta_{\text{fritt.}} = 1\text{h.}$), il y a concurrence entre la réaction grain - imprégnateur et la volatilisation de ce dernier. La céramique devient ici encore inhomogène mais la relaxation subsiste encore du fait de la présence d'une barrière de potentiel.

- un temps intermédiaire a plusieurs effets: au tout début il y a une diffusion de l'imprégnateur le long des joints de grain jusqu'à envelopper chaque grain, puis il se produit une attaque chimique de la



Joint de grain



Imprégnateur peint sur la surface



Phase au joint de grain (liquide ou solide)



Diffusion à la périphérie des grains

Fig.87 - Schéma expliquant le principe de l'imprégnation.

périphérie des grains, jusqu'à consommation complète de l'imprégnateur se trouvant dans les joints de grain. L'attaque s'effectue plus lentement que la diffusion aux joints de grain d'une face circulaire à l'autre de la céramique (Fig.87). Il en découle deux situations distinctes:

- matériau inhomogène: il existe un gradient des permittivités ϵ' , ϵ'' et de la résistivité de la surface au coeur de l'échantillon; ce comportement est mis en évidence par mesures diélectriques après abrasions successives.

- matériau homogène: lorsque la relaxation subsiste ; la permittivité varie alors avec les conditions d'imprégnation et la fréquence de relaxation varie avec la taille des grains.

IX-C CONCLUSION

Contrairement aux relations de Maxwell-Wagner, le modèle de charges d'espace permet d'expliquer que la fréquence de relaxation diélectrique reste la même que la céramique soit imprégnée ou non. La différence entre ces deux modèles est la suivante:

- pour le premier modèle (M.W.), les deux milieux, grains et joints de grain, ne jouent pas le même rôle. La relaxation est attribuée ici à la présence de la phase intergranulaire.

- pour le second modèle (charges d'espace), le joint de grain ne joue qu'un rôle passif, la relaxation étant liée ici à la polarisation des grains.

Dans le cas du matériau non imprégné, la conductivité intergranulaire est importante, cet effet est dû à une très légère oxydation de la périphérie des grains et à l'existence de ponts de conductivité intergranulaires.

La mise en évidence de la variation de la valeur de f_r avec la taille des grains d'une céramique à couches d'arrêt constitue à notre connaissance un résultat totalement inédit.

CONCLUSION

Des céramiques magnétodiélectriques à couches d'arrêt de type spinelle et de composition $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ($1,70 \leq x \leq 2,30$) ont été élaborées. Les conditions optimales d'élaboration (densification, homogénéité) ont été déterminées en modulant divers paramètres: composition des grains de la céramique, nature et quantité d'imprégnateur, traitement thermique de frittage puis d'imprégnation.

Des dispositifs de mesures magnétiques et diélectriques ont été mis au point et automatisés dans une large gamme de fréquence (20 à 10^9 Hz).

L'imprégnation ne modifie pas la composition des grains et les propriétés magnétiques ne sont pas altérées. Une relaxation magnétique est présente au voisinage de 10 MHz. La modification la plus importante des propriétés diélectriques intervient pour les céramiques spinelle excédentaires: l'effet de couches d'arrêt est ici plus important du fait de la conductivité plus élevée des grains. C'est d'ailleurs dans ce cas ($x > 2$) qu'une relaxation diélectrique due aux charges d'espace apparaît. L'isolement électrique aux joints de grains provient non seulement de la présence de l'imprégnateur mais surtout d'une oxydation partielle de la périphérie des grains.

L'influence des conditions d'élaboration sur la fréquence de relaxation f_r a été déterminée:

- une diminution de la durée du frittage évite la croissance de la taille des grains de la céramique, ce qui entraîne une élévation de la valeur de f_r . Celle-ci passe de 75 kHz pour une taille de grains moyenne de 30 μm à 600 kHz pour une taille de grains moyenne de 10 μm . Ce résultat est en parfait accord avec l'origine de la relaxation, c'est-à-dire les charges d'espace dans les grains.

- l'imprégnation ne modifie pas la valeur de f_r mais seulement la valeur des permittivités et des conductivités.

Des mesures d'impédance complexe ont permis de séparer les effets de grain de ceux des joints de grain ; la résistance aux joints de grain est 10^9 fois plus élevée après imprégnation. Le mécanisme de conduction au niveau de la barrière aux joints de grain est de type soit Poole-Frenkel, soit Thermoélectronique. Les variations en fréquence de la permittivité ϵ^* et de l'impédance Z^* ont été modélisées. Le modèle est soit de type Cole-Cole pour ϵ^* , soit développé à partir de la relation de la capacité universelle de Jonscher, pour Z^* .

En ce qui concerne les propriétés en hautes et hyperfréquences (de 10^8 à 10^9 Hz), l'imprégnation n'altère pas les valeurs des perméabilités μ' et μ'' qui augmentent même légèrement. L'intérêt réside surtout dans la modification importante subie par les permittivités ϵ' et ϵ'' en fonction des conditions d'imprégnation ; en particulier la forte influence sur ϵ'' permet de moduler à volonté l'absorption du matériau. L'absorption due à la relaxation magnétique se présente à une fréquence qui ne peut être modifiée, par contre celle relative à la relaxation diélectrique peut être modifiée. Ce type de matériau ne pourra être utilisé comme absorbant pour des fréquences supérieures à 100 MHz.

ANNEXES

ANNEXE I

I- MESURE LARGE BANDE DE LA PERMITTIVITE

I-A Admittance d'un échantillon cylindrique dans un guide coaxial

La présence d'une discontinuité entre partie coaxiale et cylindrique, dans un guide d'onde, donne naissance à une onde réfléchie, éventuellement à une onde transmise et à des modes localisés, modes d'ordres supérieurs (Fig. 22). L'effet de cette discontinuité sur le mode fondamental peut être représenté par des coefficients de réflexion et de transmission ou par une impédance complexe. Un matériau de permittivité ϵ^* est placé à l'intérieur de la cellule, son admittance complexe Y^* est définie par :

$$Y^*/Y_0 = (G + jB)/Y_0,$$

Y_0 est l'admittance caractéristique du guide coaxial ($Y_0 = 1/50$ Siemens). Le problème de la discontinuité a été étudié par N. Marcuwitz et une solution approchée a été proposée par F. Legros, pour des longueurs d'onde λ et des épaisseurs e , telles que :

$$\lambda > 2 (\phi_e - \phi_i)$$

$$e \ll (\phi_e - \phi_i)$$

$$2 \pi e/\lambda \ll 1$$

$$\frac{B}{Y_0} = \frac{4 e}{\lambda} \epsilon' \left(\frac{\pi}{4} \frac{\phi_i}{e} + \log \frac{\phi_e - \phi_i}{e} \right) \log \frac{\phi_e}{\phi_i} \tag{16}$$

$$\frac{G}{Y_0} = \frac{4 e}{\lambda} \epsilon'' \left(\frac{\pi}{4} \frac{\phi_i}{e} + \log \frac{\phi_e - \phi_i}{e} \right) \log \frac{\phi_e}{\phi_i}$$

Cette approximation reste toutefois assez mauvaise et l'est d'autant plus que la permittivité ϵ' de l'échantillon est élevée.

La cellule formée d'un guide d'onde circulaire court-circuité à son extrémité est supposée remplie d'un matériau homogène, isotrope, présentant des pertes. Le guide d'onde coaxial, de grande longueur devant les dimensions transversales, est rempli d'air et propage le seul mode TEM. Cette onde donne naissance à une infinité de modes TM_{om} de chaque côté du plan de la discontinuité. Ces modes TM_{om} ne doivent pas pouvoir se propager dans le montage, c'est-à-dire que la fréquence de mesure doit rester très inférieure aux fréquences de coupure $f_{Am} = C/\lambda_{Am}$ ($C =$ célérité). L'admittance représentant la cellule dans le plan de la discontinuité est calculée à partir du coefficient de réflexion de l'onde TEM en tenant compte des conditions aux limites imposées au champ électromagnétique total à l'interface air-diélectrique d'une part, et sur le court-circuit d'autre part.

I-A-1 Admittance de la cellule de mesure

Dans le cas général, l'admittance d'entrée normalisée dans le plan de la discontinuité Y^* / Y_0 est égale à $:(1 - \Gamma)/(1 + \Gamma)$, où Γ est le coefficient de réflexion. Cette admittance est donnée par :

$$\frac{Y^*}{Y_0} = j \frac{k_o \varepsilon^*}{\log(\phi_e / \phi_i)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_o^2(k_{Bn} \cdot \phi_i) \coth\left(\sqrt{k_{Bn}^2 - k_o^2 \varepsilon^*} e\right)}{\sqrt{k_{Bn}^2 - k_o^2 \varepsilon^*} \left(k_{Bn} \phi_e J_1(k_{Bn} \cdot \phi_e)\right)^2} \times$$

$$\left(1 - \phi_i \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m}{A_o (1 + \Gamma)} \frac{Z_1(k_{Am} \cdot \phi_i)}{(k_{Am}/k_{Bn})^2 - 1} \right) \quad (17)$$

où

Z_i : représente la combinaison suivante des fonctions de Bessel d'ordre i de première et seconde espèces:

$$Z_i(k_{Am} \cdot u) = J_i(k_{Am} \cdot u) + G_{Am} N_i(k_{Am} \cdot u)$$

avec $i = 0$ ou 1 , et $u = \phi_e$ ou ϕ_i

J_i : fonction de Bessel de première espèce d'ordre i

N_i : fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre i

$$G_{Am} = - \frac{J_0(k_{Am} \cdot \phi_e)}{N_0(k_{Am} \cdot \phi_e)} = - \frac{J_0(k_{Am} \cdot \phi_i)}{N_0(k_{Am} \cdot \phi_i)}$$

avec

A_m : définit l'amplitude des modes TM_{om} dans le coaxial

A_0 : amplitude du mode TEM incident

k_0 : constante de propagation libre dans l'air ($k_0 = 2 \pi f \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$)

$k_{Am} = 2 \pi / \lambda_{Am}$ où λ_{Am} est la longueur d'onde de coupure du mode TM_{om} dans le coaxial (partie A).

$k_{Bn} = 2 \pi / \lambda_{Bn}$ où λ_{Bn} est la longueur d'onde de coupure TM_{on} dans la partie cylindrique (partie B).

I-A-2 Résolution du système

La relation précédente est obtenue par une méthode de raccordement des modes à la discontinuité entre la partie coaxiale (A) et cylindrique (B) de la cellule. Les conditions aux limites sont définies par les relations de continuité des composantes radiales et normales des champs électriques et magnétiques de l'onde électromagnétique. L'expression de ces conditions conduit à un système de $(m + 1)$ équations à $(m + 1)$ inconnues qui sont les amplitudes des champs électriques des modes TM_{om} dans la partie A et le coefficient de réflexion Γ du mode TEM :

$$\frac{A_p}{A_o (1 + \Gamma)} \frac{\left(k_{Ap} \phi_e Z_1(k_{Ap} \cdot \phi_e) \right)^2 - \left(k_{Ap} \phi_i Z_1(k_{Ap} \cdot \phi_i) \right)^2}{4 k_{Ap} \sqrt{1 - (k_o/k_{Ap})^2} Z_1(k_{Ap} \cdot \phi_i)} = \epsilon^* \times$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_{Bn} \phi_i J_o^2(k_{Bn} \cdot \phi_i) \coth(k_{Bn} \alpha_n e)}{\alpha_n (1 - k_{Bn}^2/k_{Ap}^2) \left(k_{Bn} \phi_e J_1(k_{Bn} \cdot \phi_e) \right)^2} - \epsilon^* \times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{A_m}{A_o (1 + \Gamma)} \times$$

$$\frac{Z_1(k_{Am} \cdot \phi_i)}{k_{Am}^2 \phi_i} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k_{Bn} \phi_i)^3 J_o^2(k_{Bn} \cdot \phi_i) \coth(k_{Bn} \alpha_n e)}{\alpha_n (1 - k_{Bn}^2/k_{Ap}^2) (1 - k_{Bn}^2/k_{Am}^2) \left(k_{Bn} \phi_e J_1(k_{Bn} \cdot \phi_e) \right)^2}$$

avec $\alpha_n = \sqrt{1 - \left(k_o \sqrt{\epsilon^* \mu^*} / k_{Bn} \right)^2}$ (18)

La résolution du système d'équations permet de calculer le coefficient de réflexion Γ et l'admittance de la cellule :

$$Y/Y_o = (\Gamma - 1)/(\Gamma + 1)$$

I-A-3 Calcul de la permittivité complexe

Ce système d'équations permet de déterminer une admittance connaissant la permittivité. Le problème inverse (déterminer la permittivité quand l'admittance est connue) ne peut pas être résolu de façon analytique.

La détermination d'une permittivité se fait ainsi par essais successifs. Nous fixons une valeur initiale de la permittivité à partir de laquelle une admittance Y_{calc}^* est calculée ; celle-ci sera comparée à celle mesurée Y_{exp}^* . Par ailleurs, nous définissons une loi de variation de la permittivité de façon à ce qu'un calcul itératif par ordinateur puisse conduire à une permittivité telle que la différence $(Y_{calc}^* - Y_{exp}^*)$ reste inférieure à une valeur de référence définie à l'avance. Le programme de

calcul comporte les étapes suivantes:

- détermination des constantes k_{Am} , k_{Bn} qui sont stockées dans un tableau ;
- calcul des diverses fonctions de Bessel et combinaisons de celles-ci ;
- détermination à partir de ces fonctions des coefficients A_m et Γ en résolvant par diagonalisation, par la méthode des pivots, la matrice du système défini par l'équation 18 ;
- report de ces coefficients dans la relation (17) pour calculer l'admittance Y_{calc}^* ;
- détermination de la permittivité correspondant à l'admittance mesurée, soit par l'intermédiaire d'abaques, soit directement par itération en utilisant deux méthodes qui convergent rapidement :

* méthode des abaques : celles-ci peuvent être calculées à l'aide de l'ordinateur, en définissant un double ensemble de valeurs de ϵ' et ϵ'' , et en recalculant pour chaque couple l'admittance $Y_{calc.}^* = G_{calc} + j B_{calc}$. Pour obtenir ϵ' et ϵ'' à partir d'une mesure d'admittance, il suffit alors de reporter les valeurs mesurées de $G_{exp.}$ et $B_{exp.}$ sur ces graphes à double entrée (Fig.88). Ce graphe nous permet de voir à titre d'exemple que les valeurs expérimentales $G_{exp.} = 1,21.10^{-4} \Omega^{-1}$ et $B_{exp.} = 1,24.10^{-4} \Omega^{-1}$ conduisent aux permittivités suivantes $\epsilon' = 200$ et $\epsilon'' = 200$. Les figures suivantes donnent l'évolution de ϵ' et ϵ'' avec G et B en fonction du nombre de modes NM ($NM=m + 1$) (Fig.89 à 93), en fonction de la fréquence f (Fig.91 et 94 à 96), et en fonction de l'épaisseur de l'échantillon e (Fig.91 et 97 à 98).

* méthode d'interpolation linéaire: La formule (17) est placée en sous-programme. Le programme principal calcule l'intervalle entre le point de mesure et la valeur d'admittance, elle-même déterminée à l'aide des valeurs initiales de ϵ' et ϵ'' choisies au vu des équations (16) qui

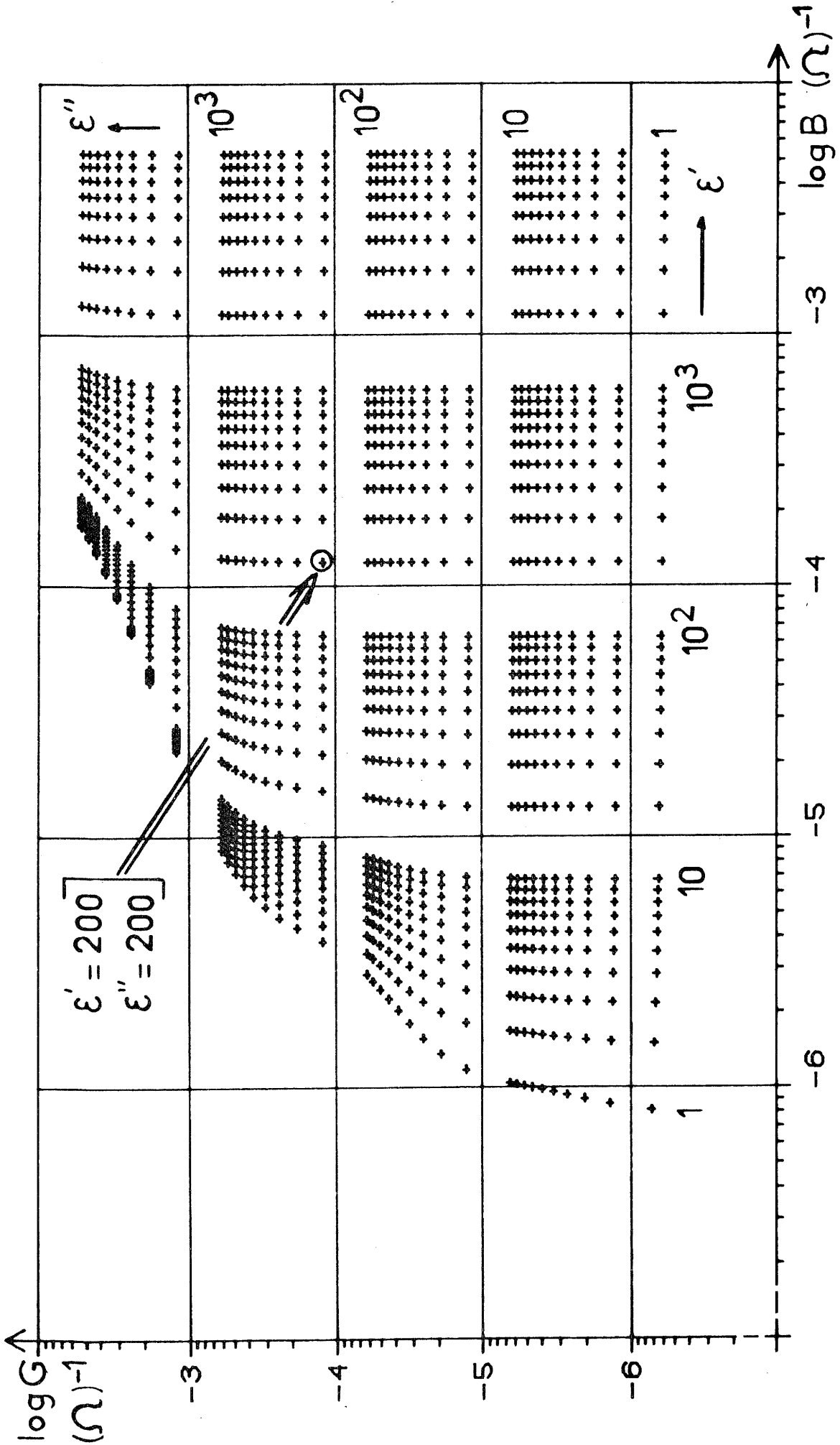


Fig. 88 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=1$ MHz, $e=1$ mm, $NM=24$.

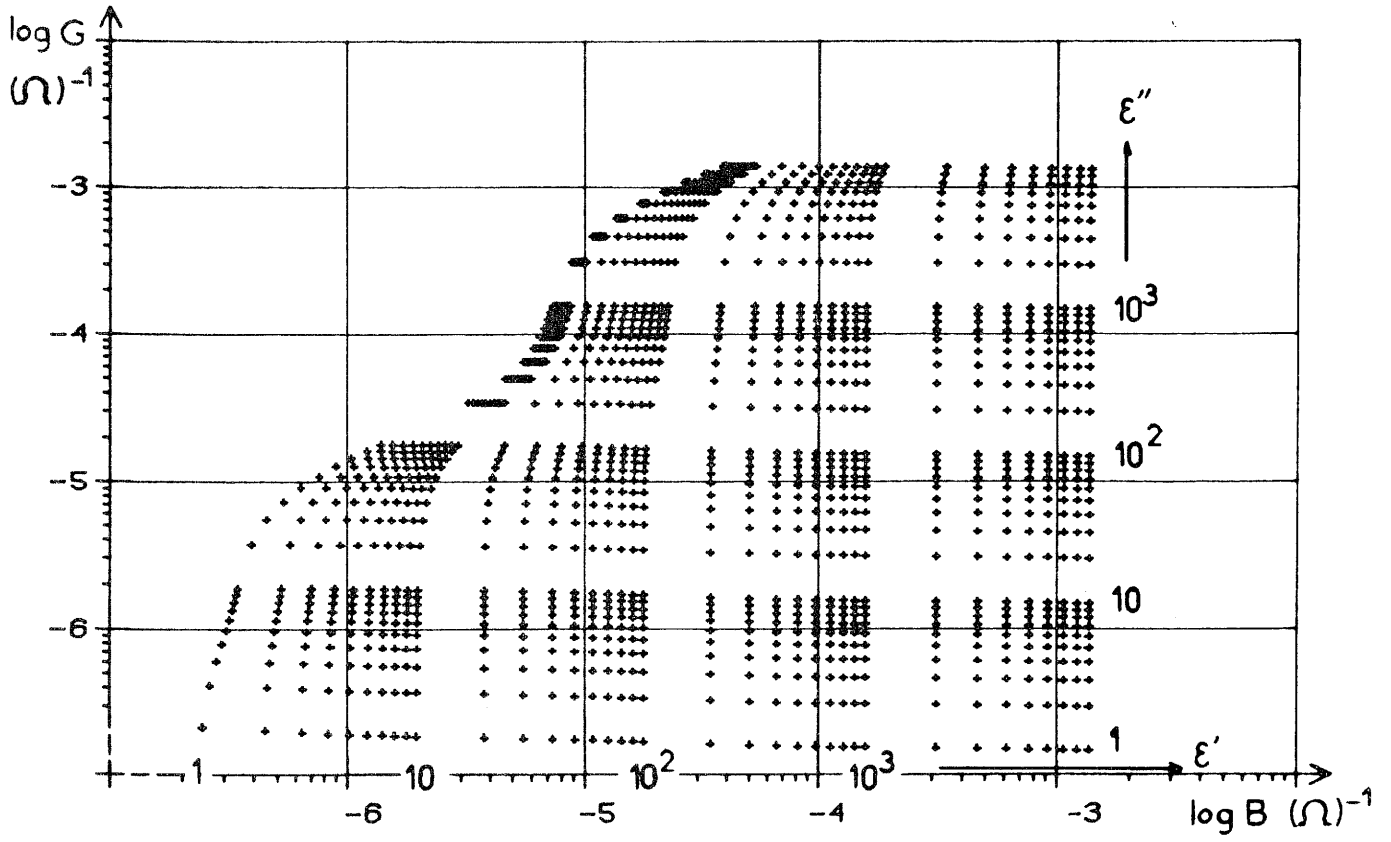


Fig. 89 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=300$ kHz, $e=1$ mm, $NM=10$.

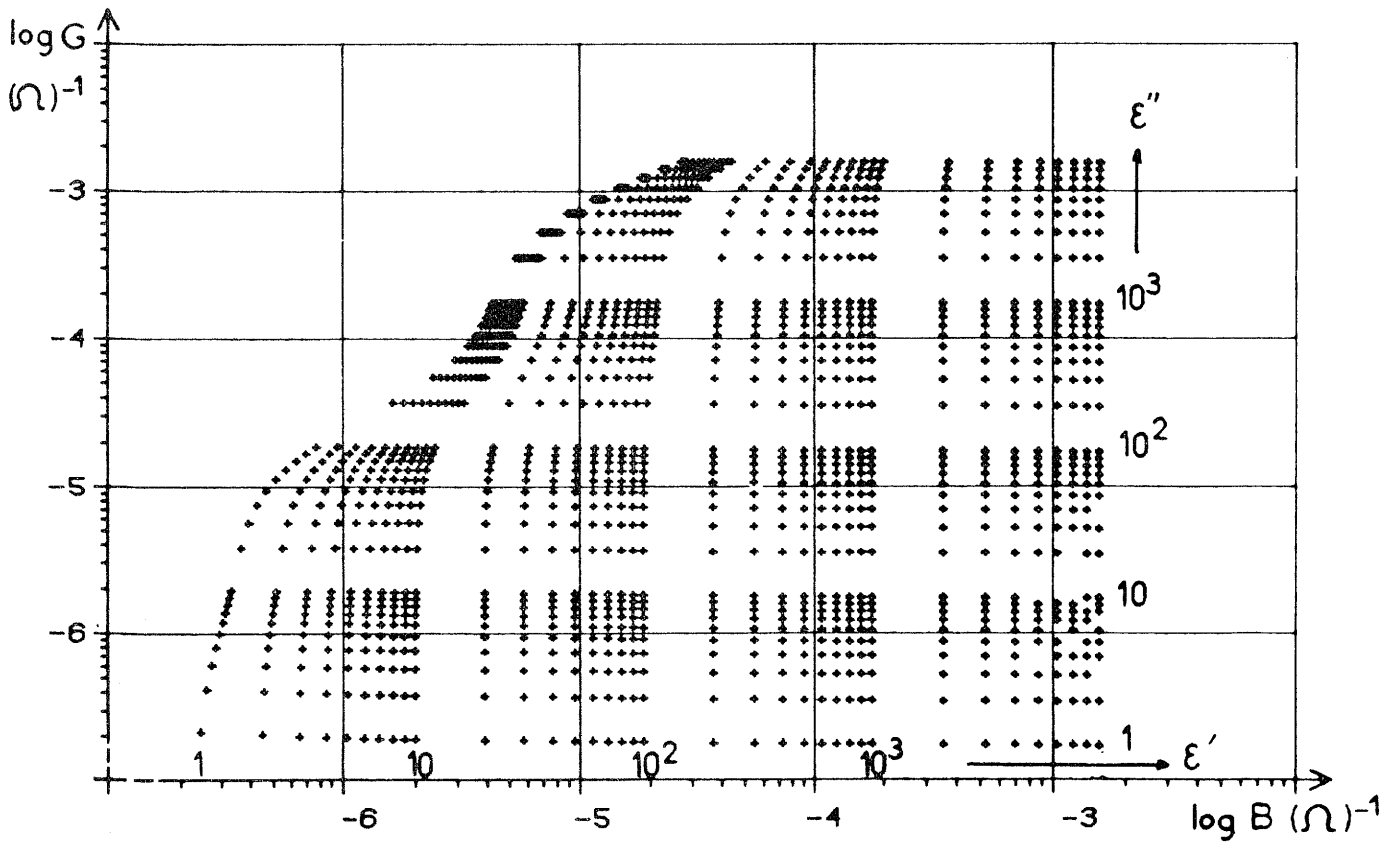


Fig. 90 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=300$ kHz, $e=1$ mm, $NM=20$.

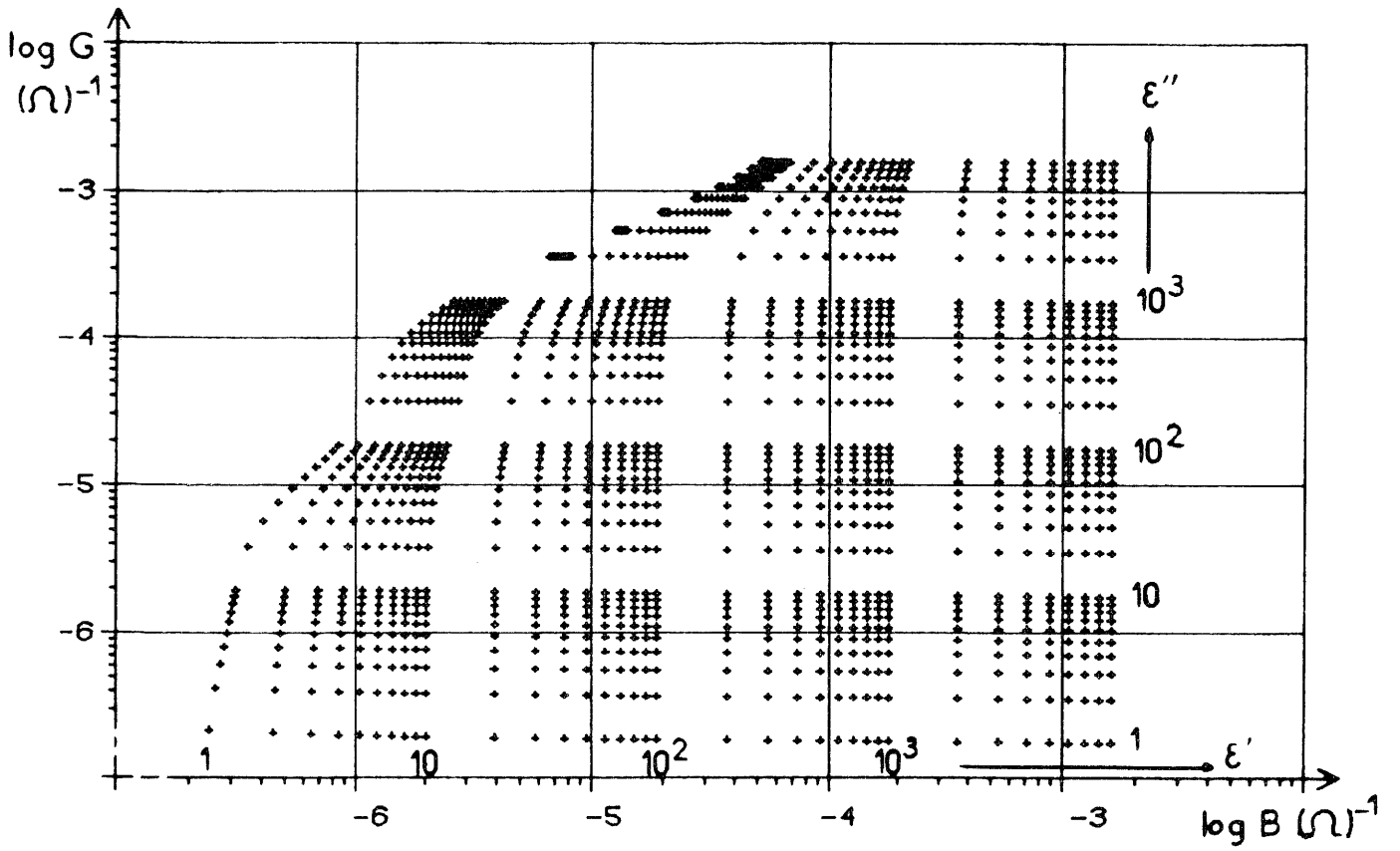


Fig. 91 - Abaque ε', ε''=f(G,B) pour f=300 kHz, e=1 mm, NM=24.

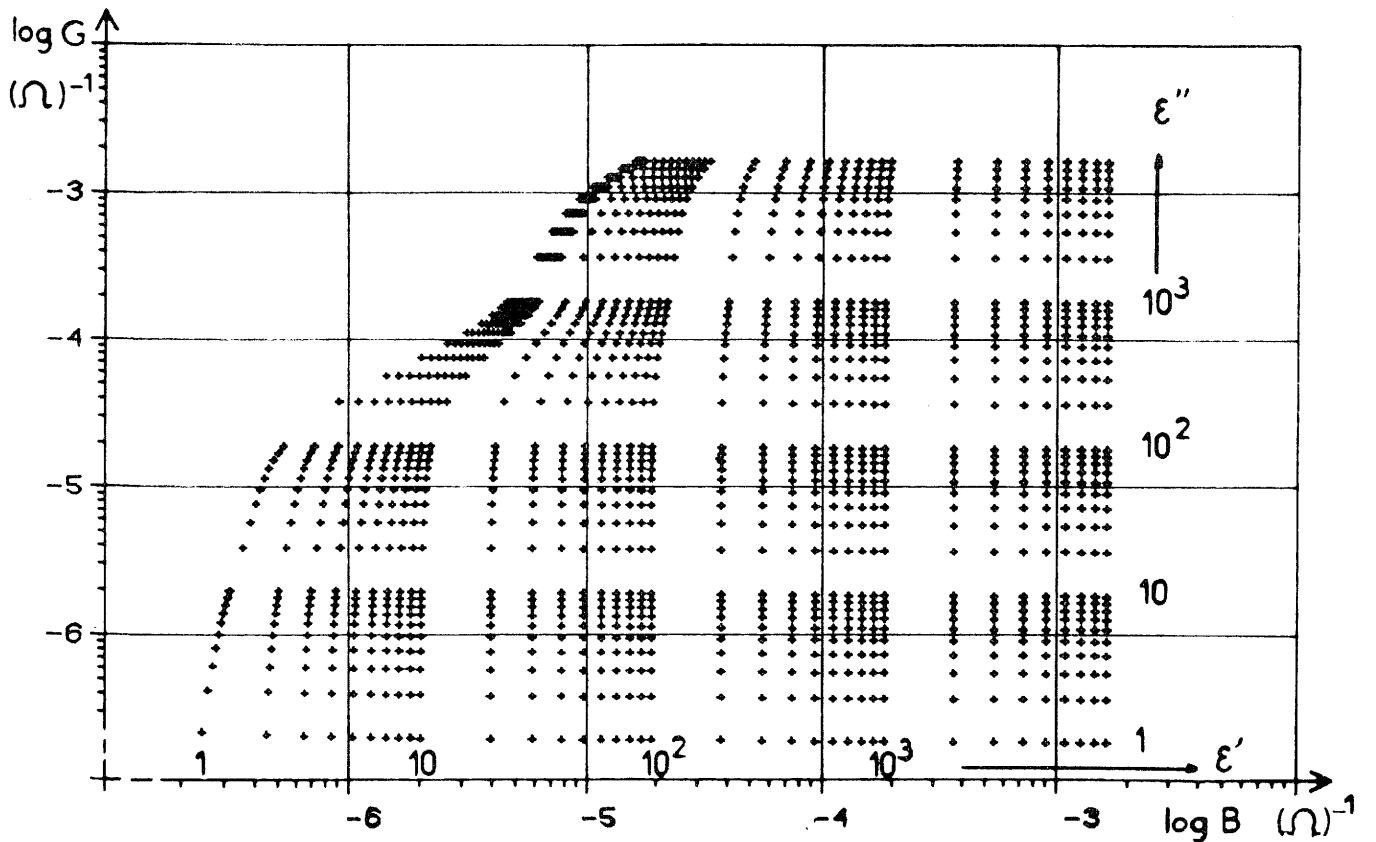


Fig. 92 - Abaque ε', ε''=f(G,B) pour f=300 kHz, e=1 mm, NM=30.

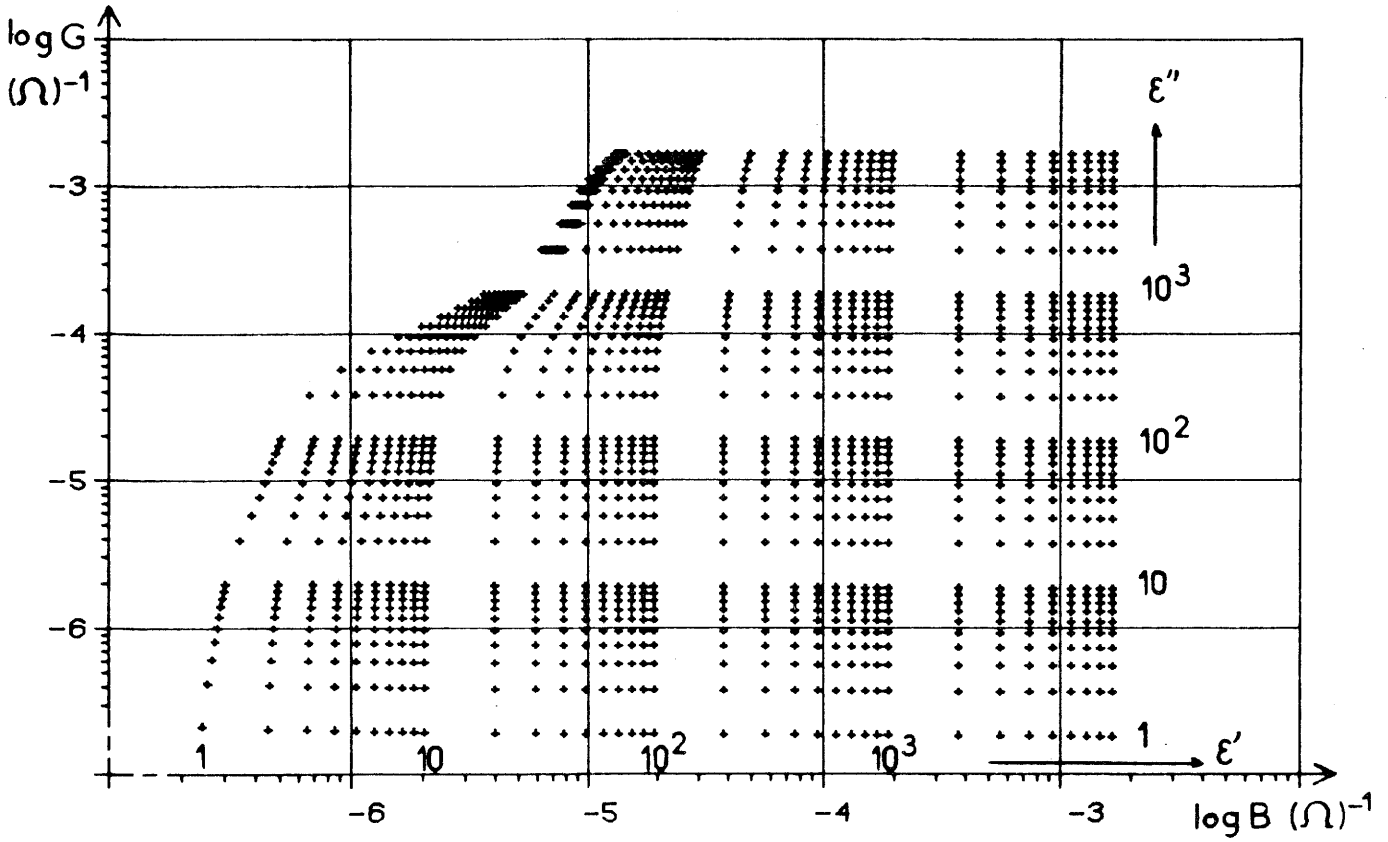


Fig.93 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=300$ kHz, $e=1$ mm, $NM=40$.

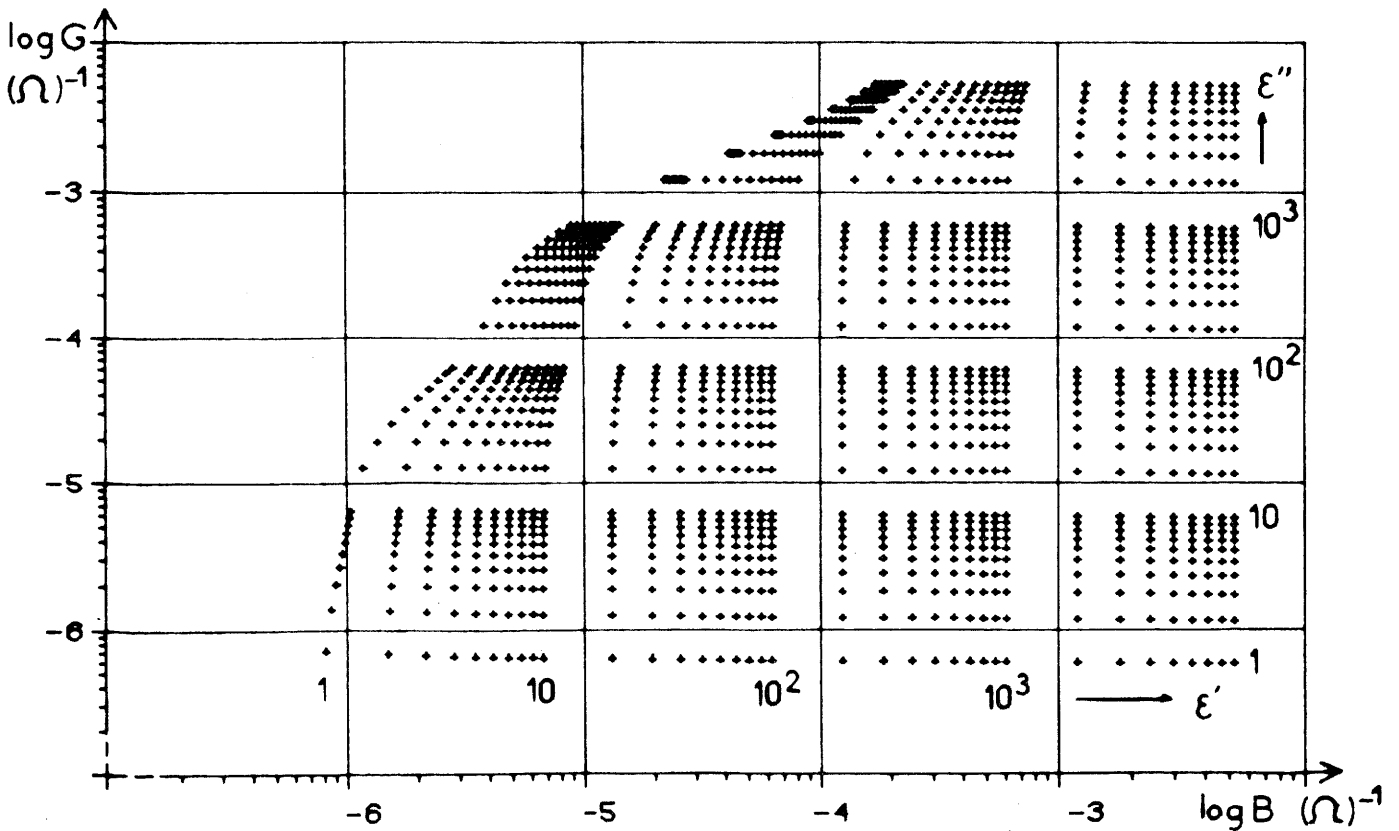


Fig.94 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=1$ MHz, $e=1$ mm, $NM=24$.

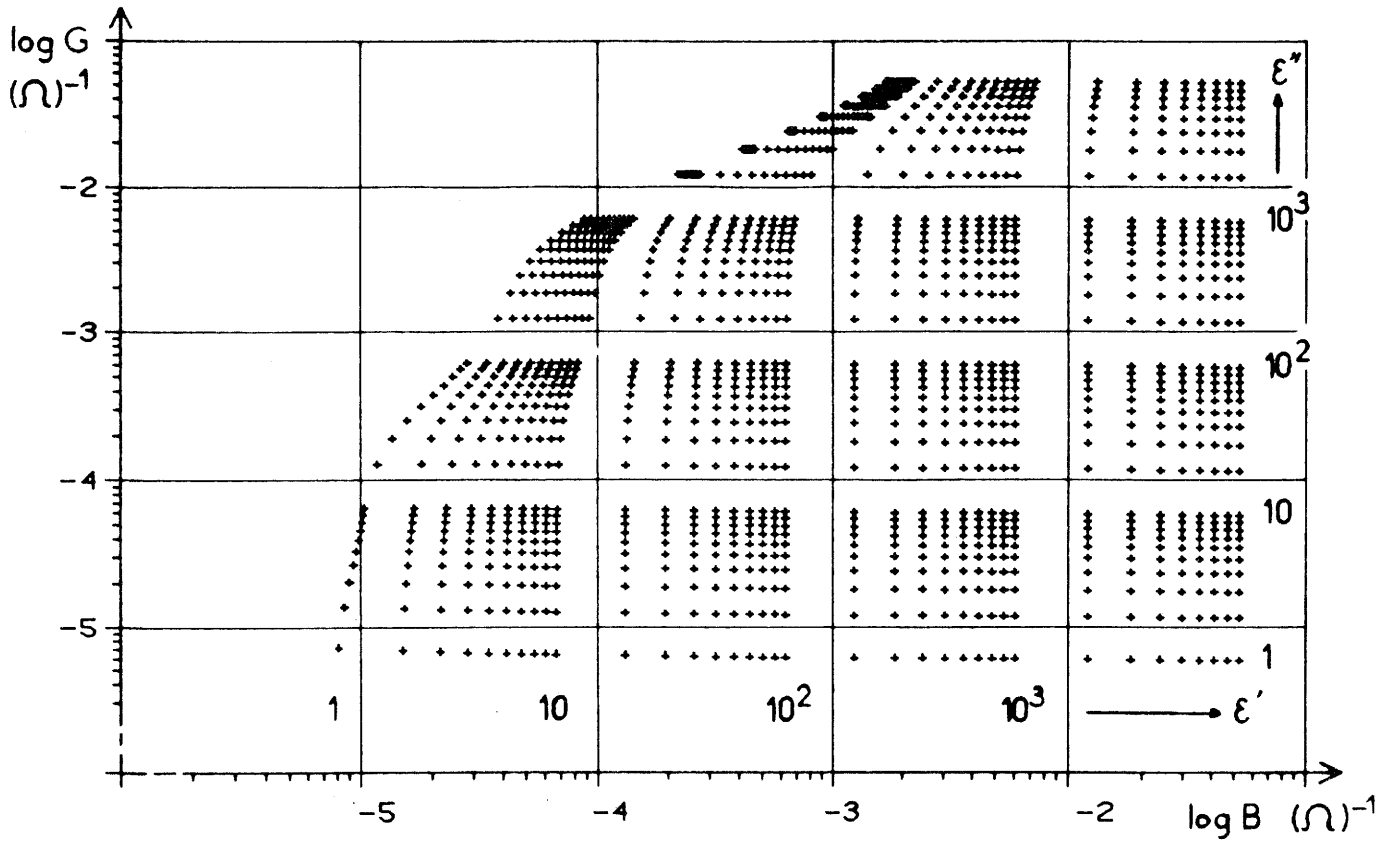


Fig. 95 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=10$ MHz, $e=1$ mm, $NM=24$.

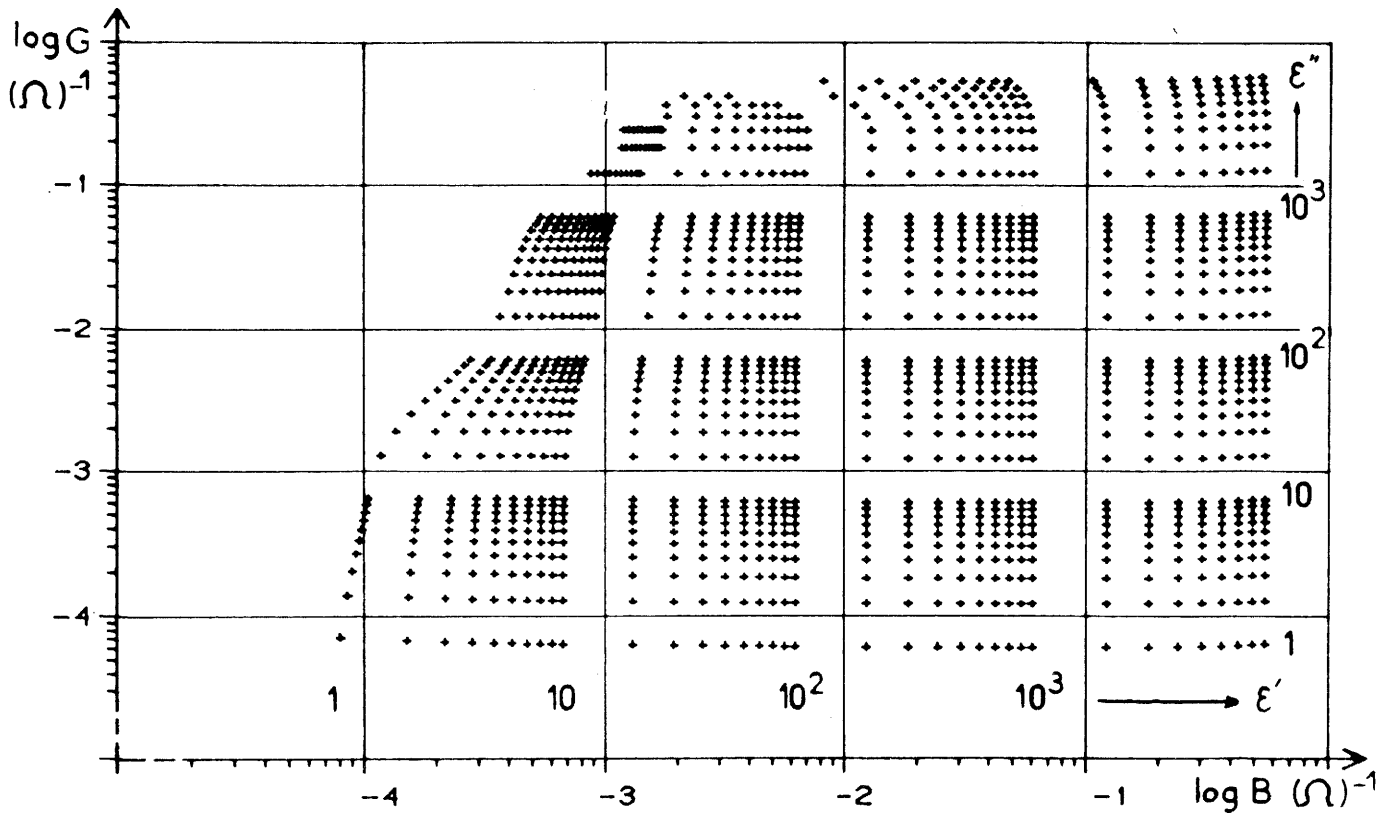


Fig. 96 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=100$ MHz, $e=1$ mm, $NM=24$.

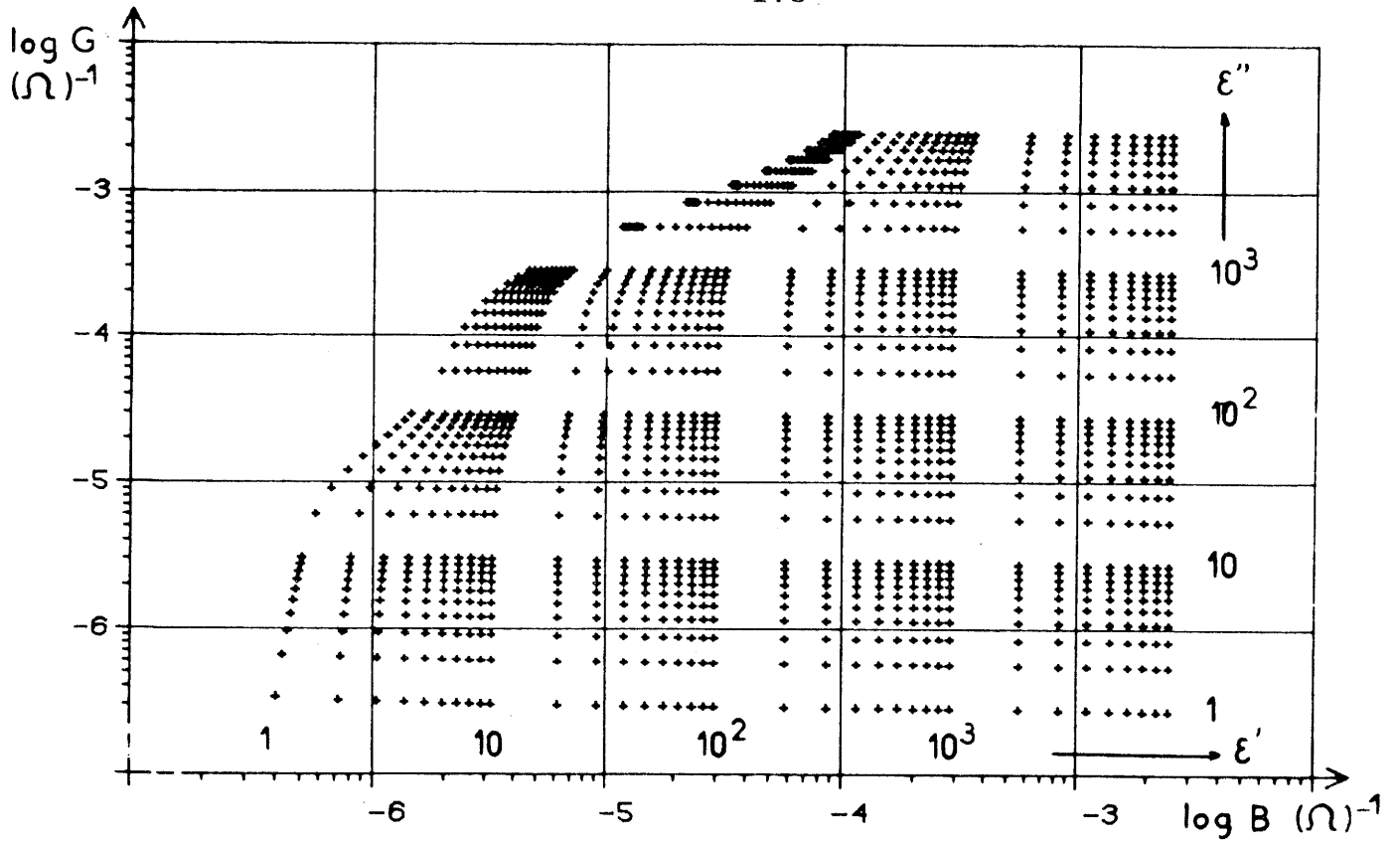


Fig. 97 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=300$ kHz, $e=0,5$ mm, $NM=24$.

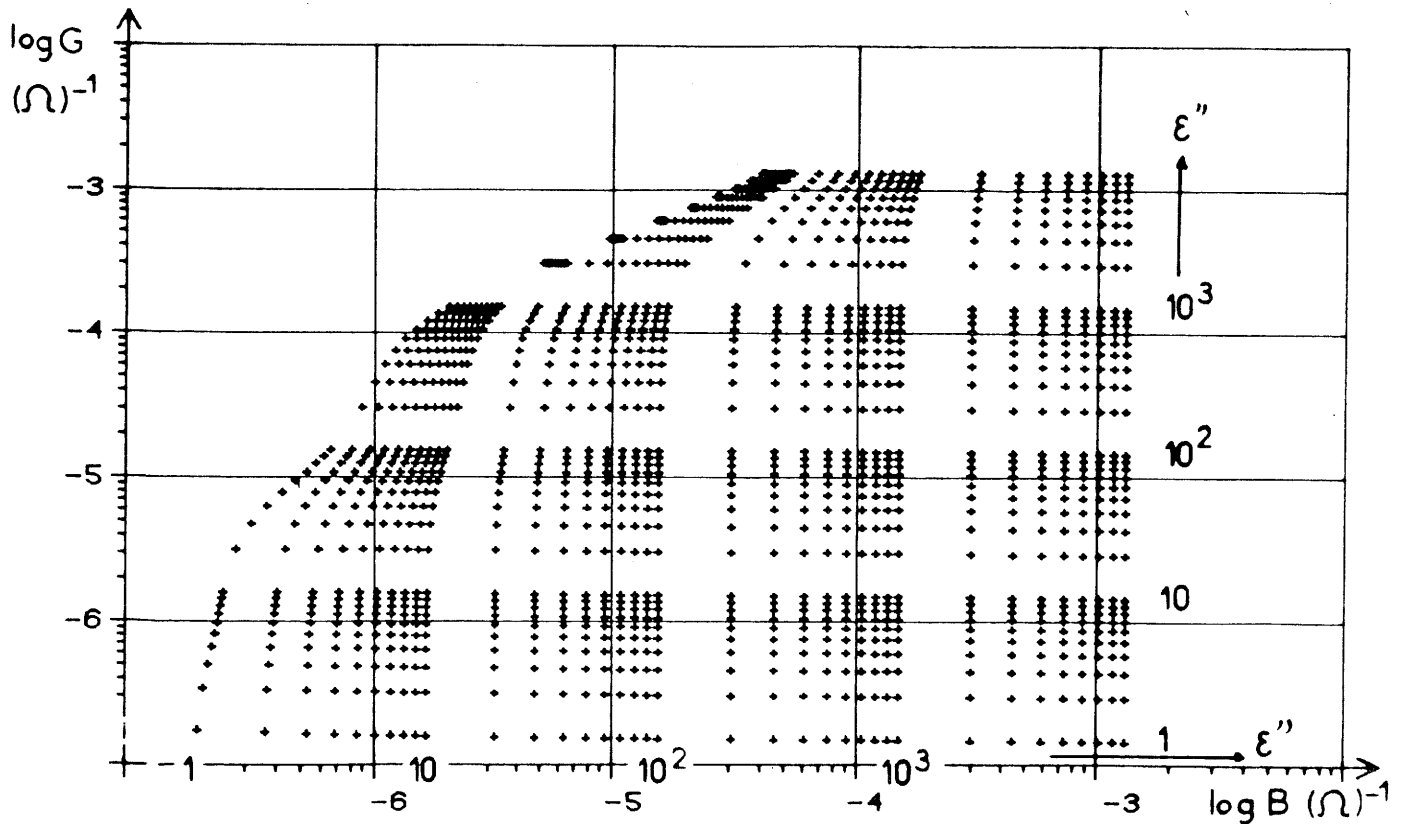


Fig. 98 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=300$ kHz, $e=1,5$ mm, $NM=24$.

donnent une valeur approximative de ces permittivités (Fig. 99). Puis, à partir d'un calcul des dérivées par rapport à ϵ' et ϵ'' de la formule (17), il est possible d'obtenir une nouvelle valeur d'admittance plus proche de celle mesurée. Un test de convergence est initialement défini, et le calcul se poursuit jusqu'à ce que ce test soit vérifié.

* méthode de gradient: la méthode précédente a l'avantage d'être rapide mais l'inconvénient de ne pas converger dans tous les cas, en particulier lorsque les permittivités sont élevées ou pour des fréquences supérieures à 500 MHz. Dans ce cas, le programme passe à la seconde méthode, par un test de non-convergence. Celle-ci consiste à donner un pas de variation suivant ϵ' puis à tester si l'admittance calculée se déplace vers la valeur mesurée. Lorsque la différence $|Y_{\text{calc.}}^* - Y_{\text{exp.}}^*|$ passe par un minimum, la valeur de ϵ' est fixée. Un pas de variation est donné suivant ϵ'' , puis un test est fait sur $|Y_{\text{calc.}}^* - Y_{\text{exp.}}^*|$. Le calcul se poursuit ainsi jusqu'à ce que $|Y_{\text{calc.}}^* - Y_{\text{exp.}}^*|/Y_{\text{exp.}}^*$ soit inférieur à 10^{-3} , ce qui correspond à la précision maximale obtenue sur $Y_{\text{exp.}}$ avec l'analyseur de réseau.

I-A-4 Limite d'utilisation en fréquence

La longueur de la ligne coaxiale doit être suffisamment grande pour que les modes d'ordres supérieurs créés par la source et la discontinuité disparaissent. Cette limite est définie par le fait que seul le mode TEM peut se propager dans la ligne coaxiale. Les modes TM excités sur le plan de la discontinuité devant tous être évanescents dans le guide coaxial, il faudra s'assurer que la fréquence de travail soit inférieure à la fréquence de coupure f_{c1} du mode TM dominant dans la ligne coaxiale. Pour notre cellule, $f_{c1} = 79$ GHz.

La connexion entre la cellule de mesure et l'analyseur peut générer aussi des ondes TE ou TM. Le premier mode qui risquerait de se

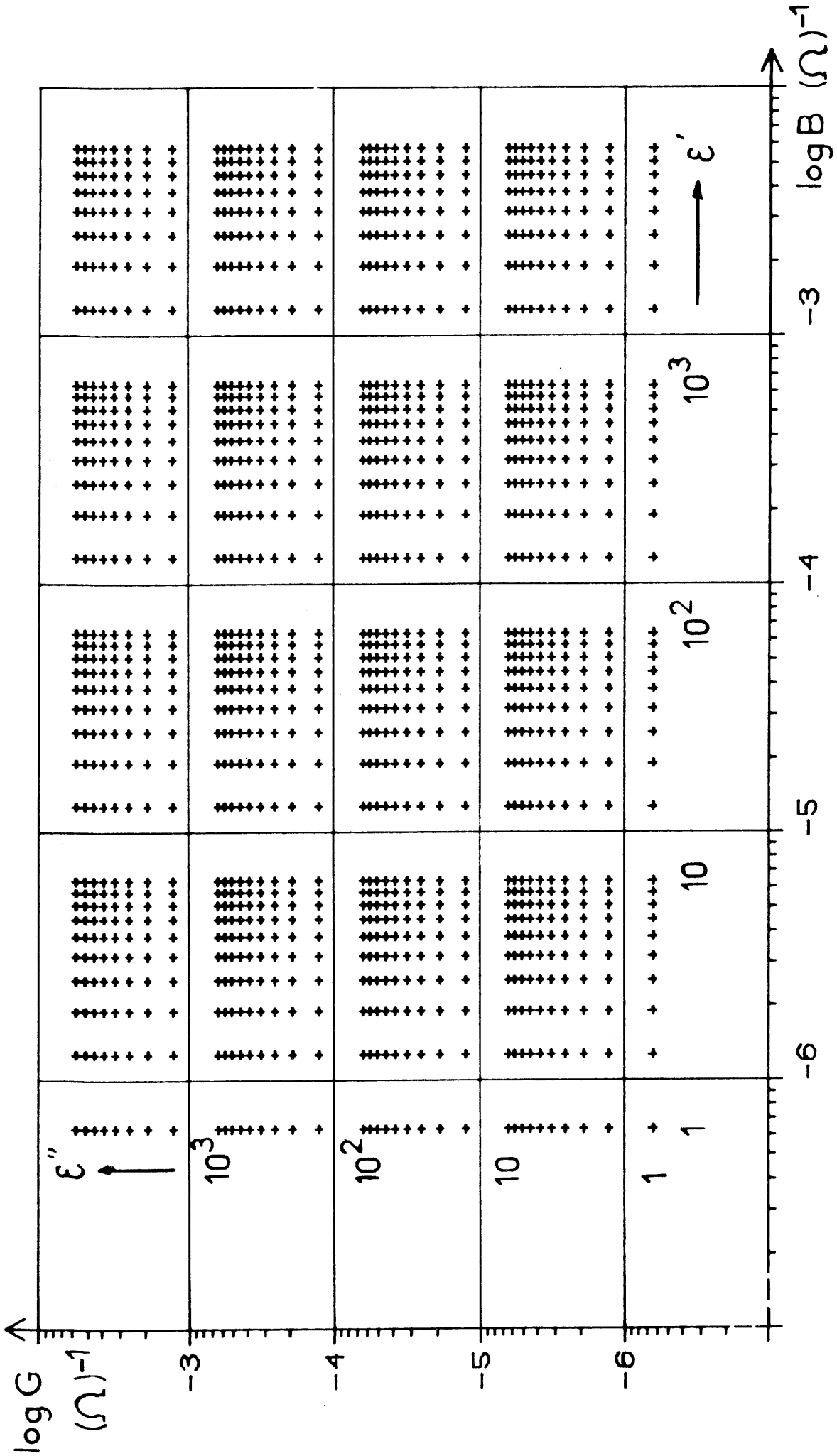


Fig. 99 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=1$ MHz, $e=1$ mm, calculée à l'aide de la relation de N. Marcuwitz.

propager en dehors du mode TEM serait le mode TE_{11} . La seconde condition sur la fréquence du travail, due, cette fois, à la méthode d'excitation de la ligne est que cette fréquence doit être inférieure à la fréquence de coupure du mode TE_{11} : $f_{c2} = 19$ GHz.

I-B Influence de divers paramètres

I-B-1 Nombre de modes

La permittivité est calculée à partir d'une mesure de l'admittance complexe en résolvant un système de NM équations à NM inconnues, NM correspondant au nombre de modes introduit dans le calcul. Le calcul sera d'autant plus exact qu'un plus grand nombre de modes sera utilisé. Dans la pratique si NM augmente les temps de calcul vont augmenter très rapidement. Un compromis s'impose donc entre précision et temps de calcul. Pour contrôler l'influence des divers facteurs expérimentaux, divers échantillons diélectriques de permittivité constante en fréquence ont été utilisés ($\epsilon' = 20, 50, 140$ ou 280). Une mesure est effectuée à 100 MHz sur ces quatre échantillons puis la permittivité est calculée en introduisant 2 à 100 modes dans le programme. Il apparaît qu'une valeur correcte calculée est obtenue à partir de 25 modes (Fig. 100 à 107).

I-B-2 Epaisseur de l'échantillon

L'admittance varie faiblement pour des épaisseurs supérieures à 0,5 mm, et par conséquent l'épaisseur n'a que peu d'influence sur la détermination de la permittivité pour des épaisseurs de 1 à 2 mm et des fréquences inférieures à 3 GHz. Ce fait s'explique parce que tous les modes introduits dans le calcul ont des fréquences de coupure supérieures à 3 GHz, ils sont donc très rapidement absorbés dans l'échantillon qui définit l'admittance.

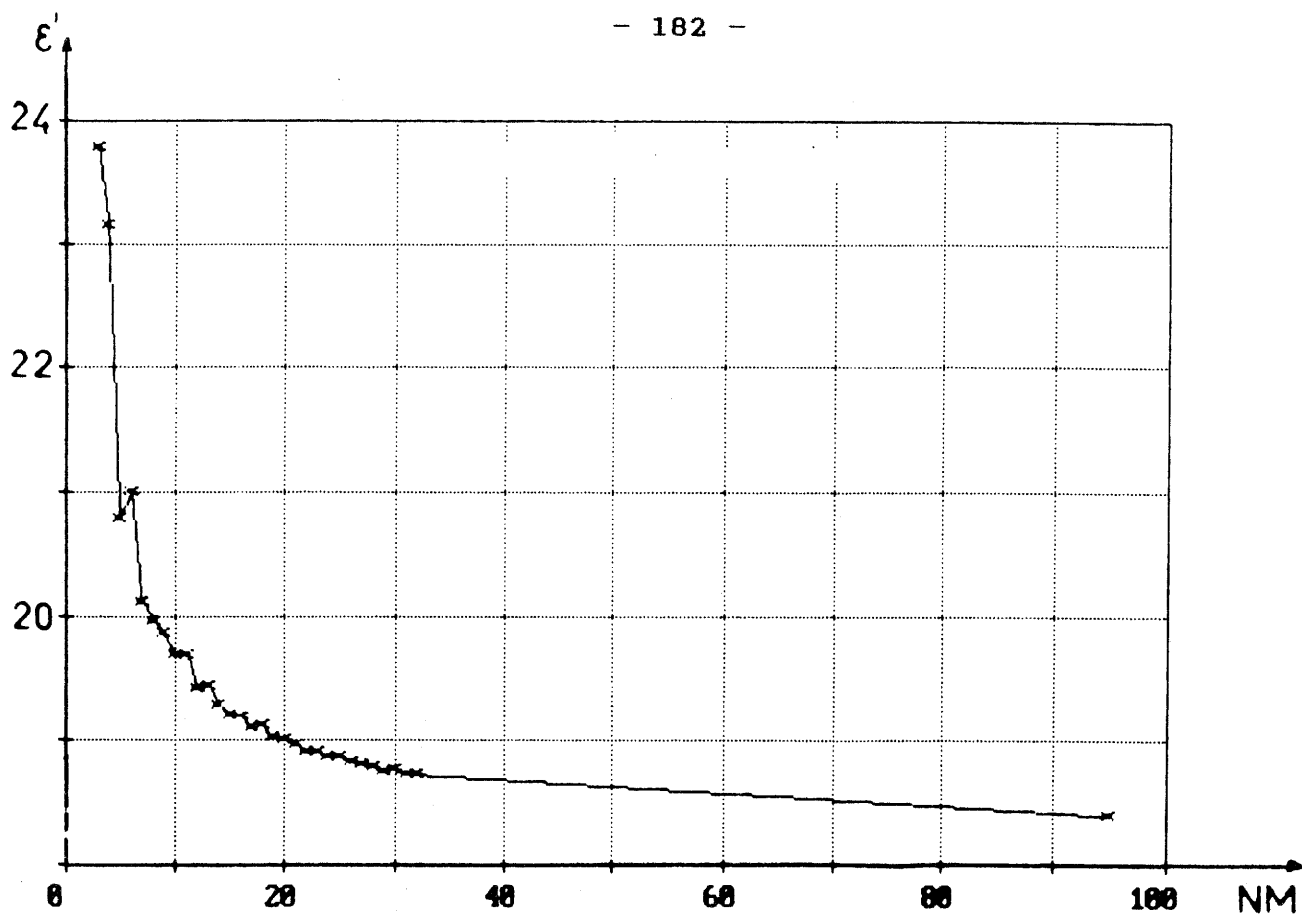


Fig.100 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 20$.

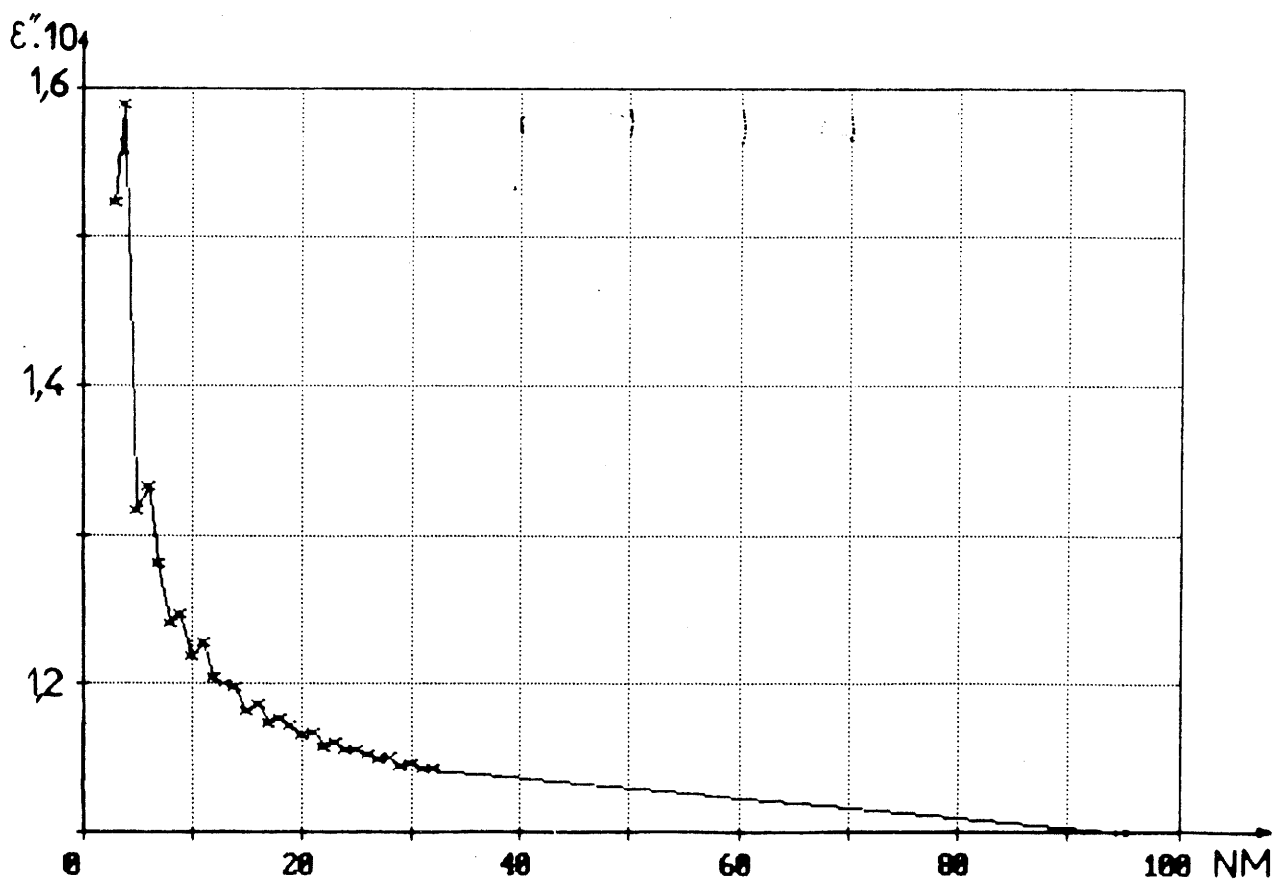


Fig.101 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 20$.

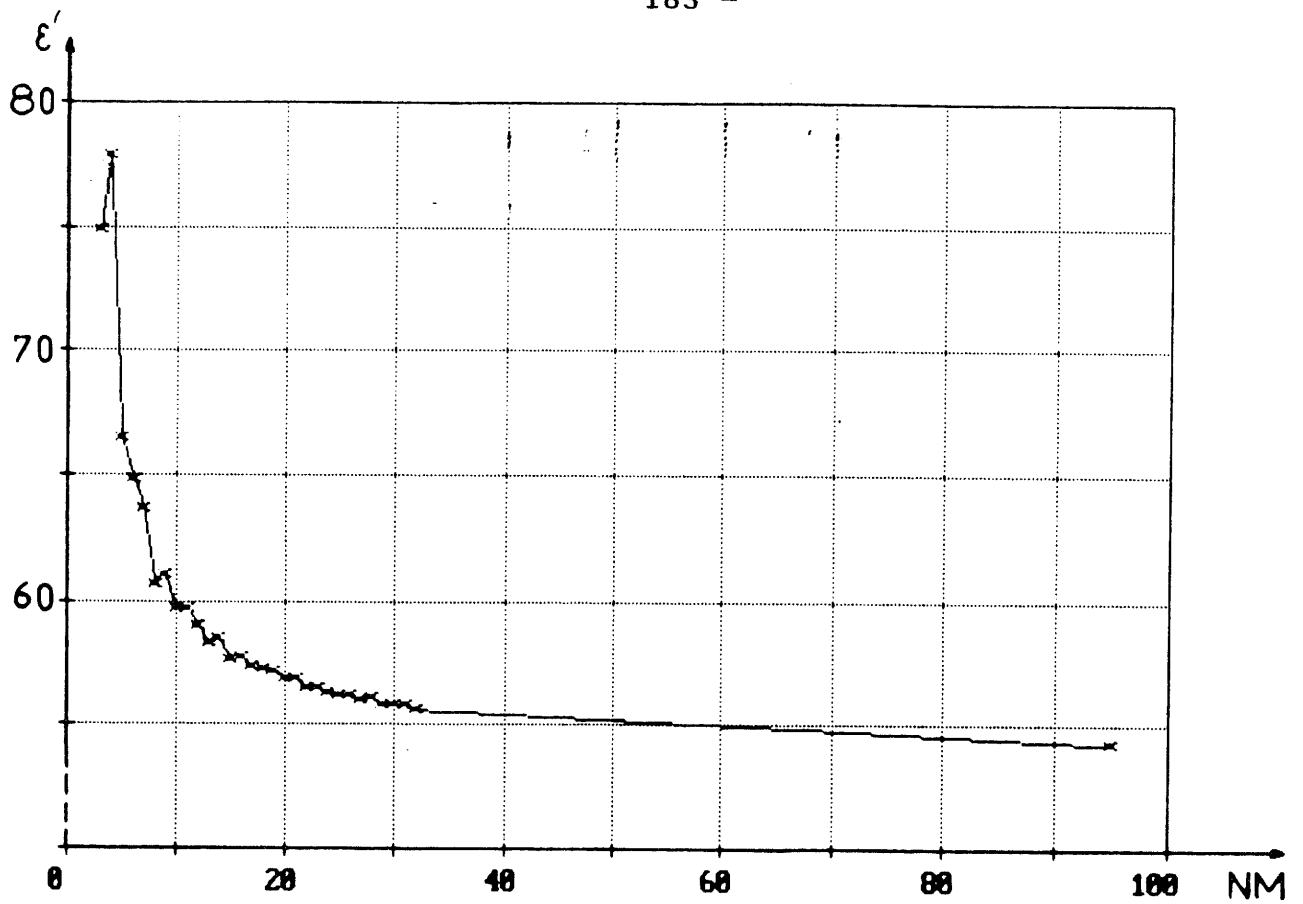


Fig.102 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 50$.

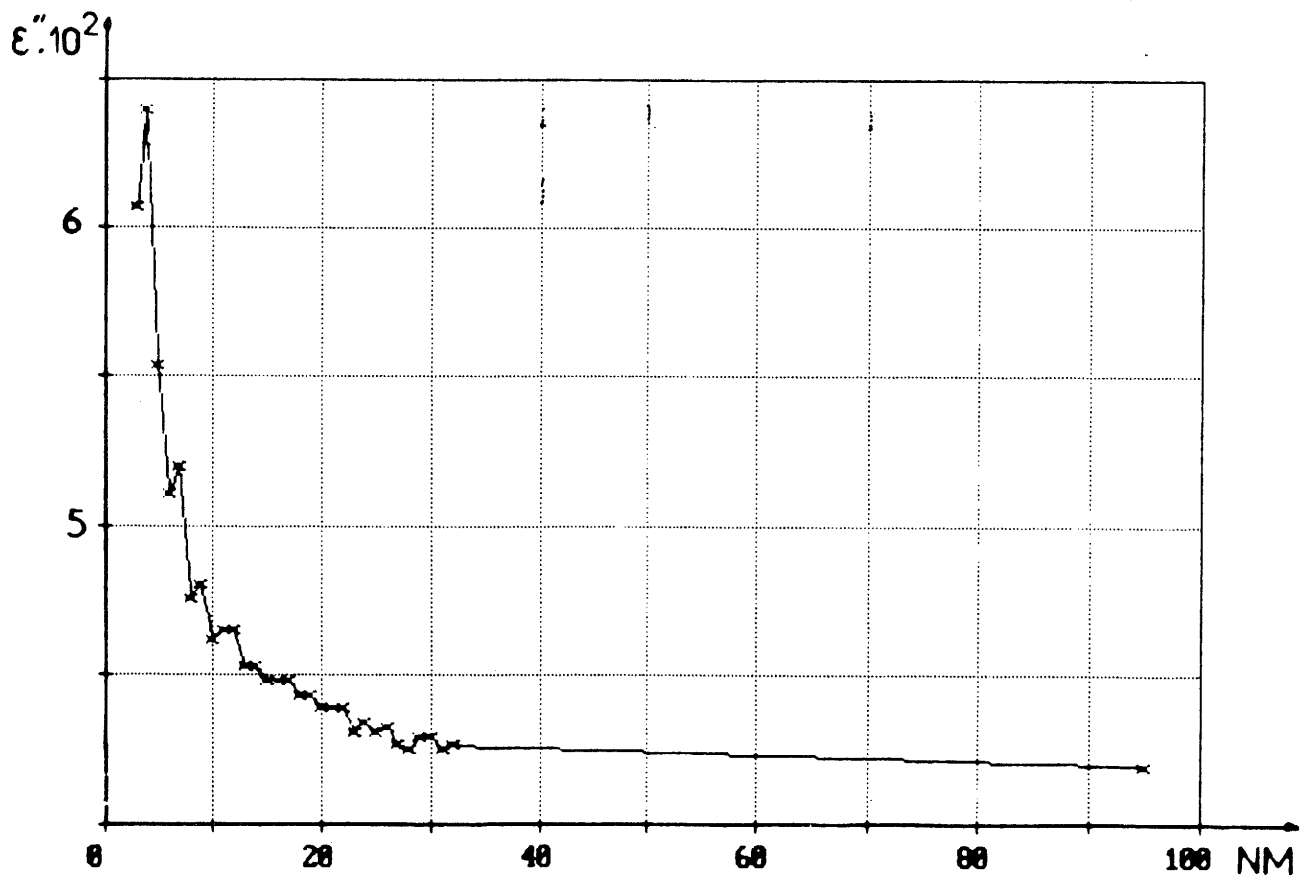


Fig.103 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 50$.

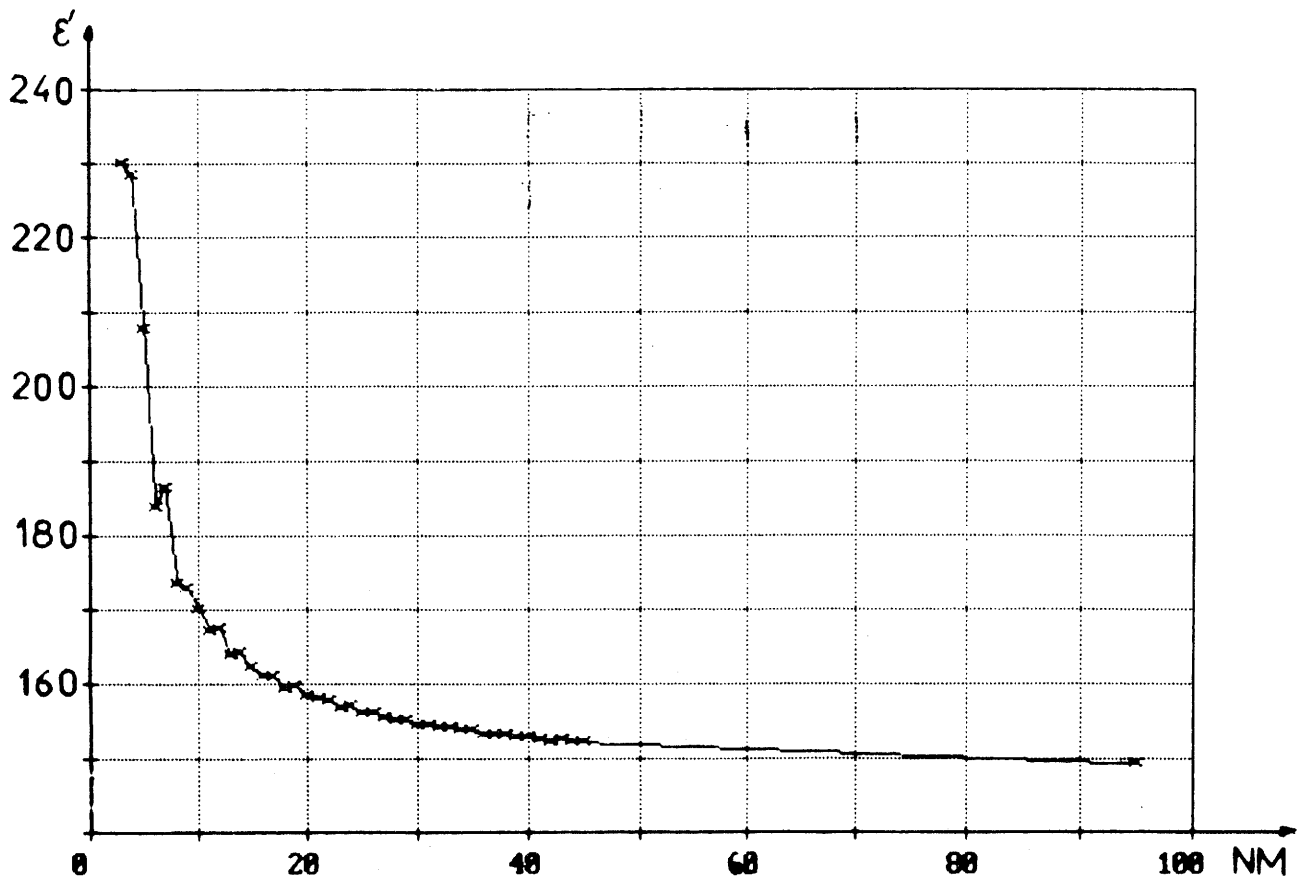


Fig.104 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 140$.

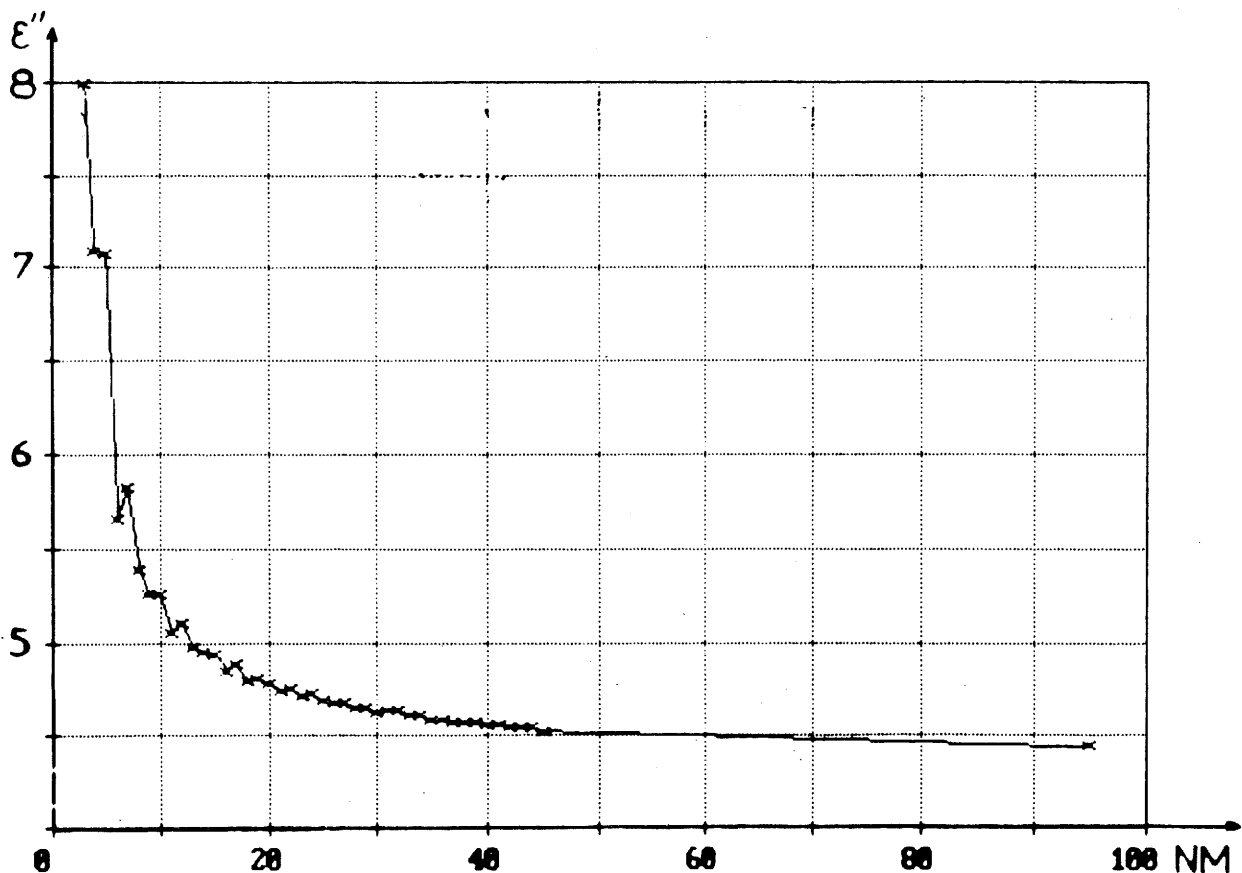


Fig.105 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 140$.

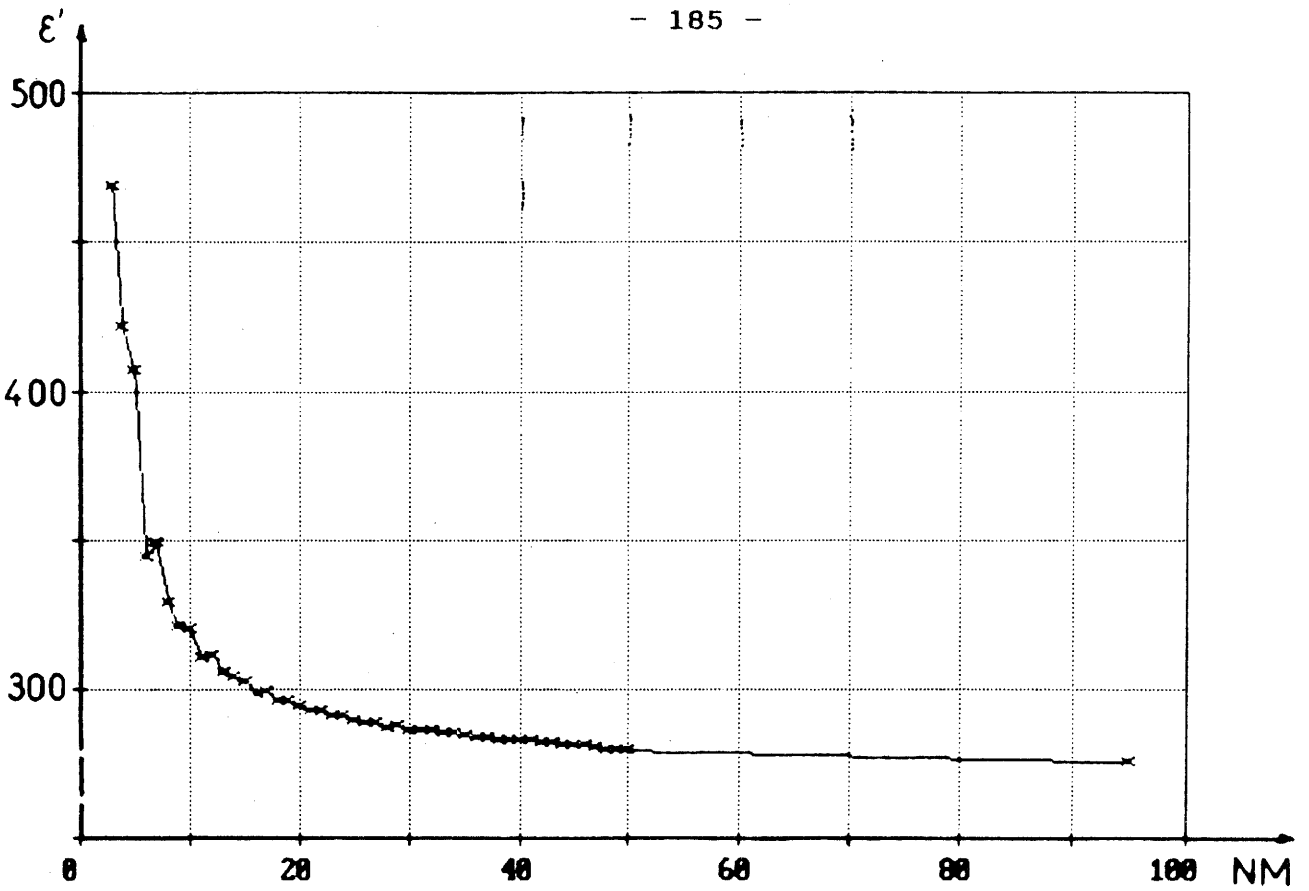


Fig.106 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 280$.

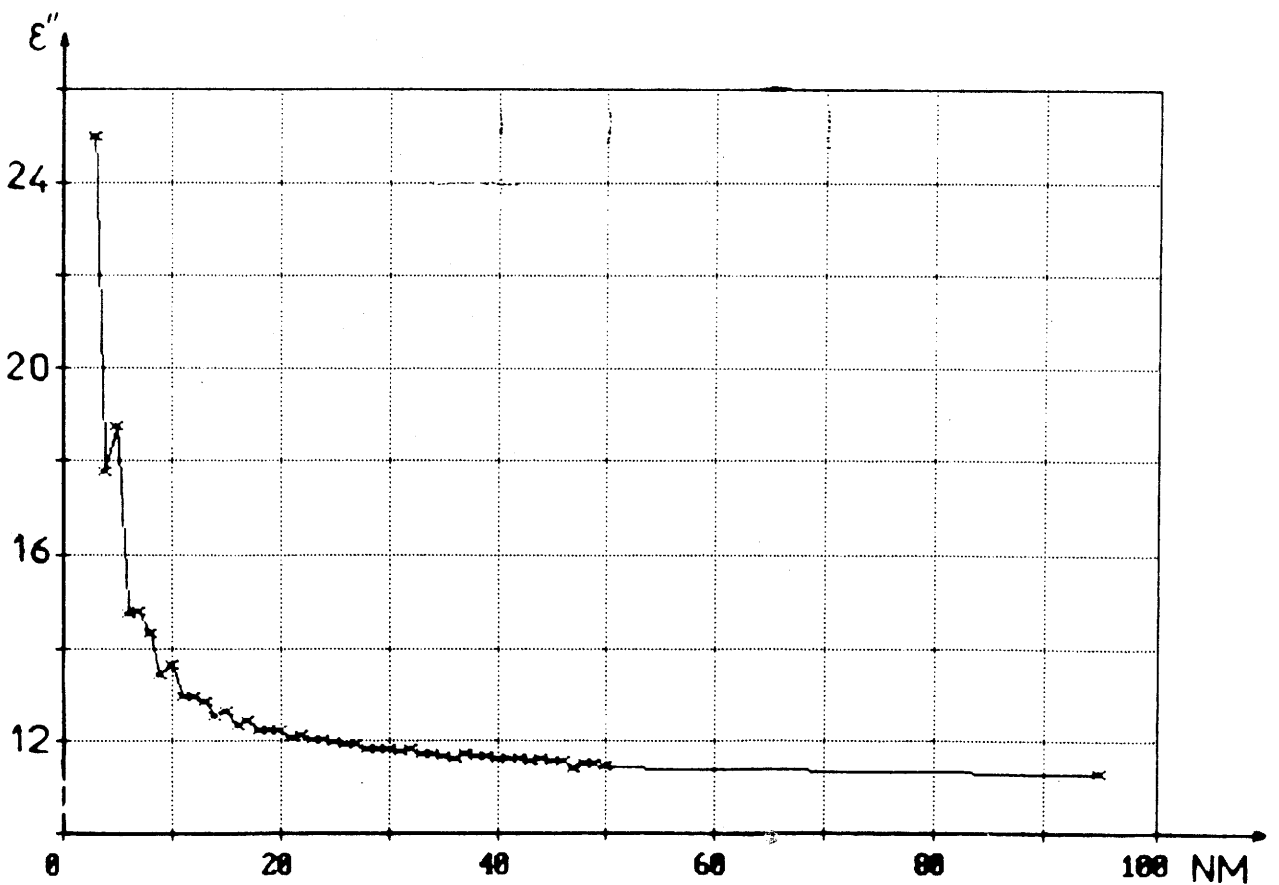


Fig.107 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 280$.

I-B-3 Contacts électriques

Pour assurer la continuité aux interfaces, des dépôts d'or sont réalisés sur les parties des faces qui seront en contact avec le conducteur central du coaxial et avec le court-circuit terminal. Le contact sur la face avant de l'échantillon est prépondérant. En effet pour l'échantillon de permittivité égale à 140, avec les dépôts d'or la mesure donne une permittivité de 145. Si le dépôt de la face avant est enlevé, la mesure donne une permittivité de 63. Nous avons observé des effets semblables avec des céramiques peu compactes : l'or du dépôt diffuse dans la céramique et la mesure est ainsi faussée. La qualité du dépôt peut être testée par une mesure de résistance.

I-B-4 Cas des échantillons magnétiques

Dans les exemples précédents, la perméabilité des échantillons était égale à 1. Si l'échantillon est magnétique, théoriquement il n'est plus possible de déterminer ses propriétés électriques à partir d'une mesure d'admittance. Cependant, dans les équations qui définissent l'admittance en fonction de la permittivité, la perméabilité des milieux n'intervient que dans les constantes de propagation des modes. Nous avons vu que dans la bande de fréquence où nous travaillons, ces modes ne se propagent pas : leurs fréquences de coupure sont plus grandes que 3 GHz (la plus basse est de l'ordre de 19 GHz). Les constantes de propagation s'expriment alors en première approximation en fonction du rapport des fréquences de coupure à la fréquence de travail. En pratique nous pourrions considérer que l'admittance de l'échantillon est indépendante de sa perméabilité, même si celle-ci est grande comme dans le cas de ferrites, à condition toutefois que la relaxation magnétique se situe en dessous de 500 MHz.

I-B-5 Relations approchées pour la mesure

Le calcul montre que l'admittance est proportionnelle à la fréquence et à la permittivité tant que celles-ci ne sont pas trop grandes. Il est alors possible de définir un schéma équivalent simple: la cellule de mesure est équivalente à une capacité C_0 (à vide) et pour une épaisseur de 1 mm, $C_0 = 0,108$ pF. Dans cette mesure, un dépôt métallique est réalisé sur l'échantillon de façon à assurer la continuité électrique dans la cellule : la face arrière et les bords de l'échantillon sont métallisés ainsi qu'un disque de 3 mm de diamètre centré sur la face avant (cellule coaxiale).

Si les faces avant et arrière de l'échantillon sont entièrement métallisées ($\phi = 6$ mm), et si l'échantillon est placé dans une cellule dont le conducteur central se termine par un plateau de diamètre 6 mm (cellule à électrodes planes), la mesure de la capacité permet de recalculer la permittivité de l'échantillon à partir de la relation classique :

$$Y^* = \frac{Y_m^* e}{\omega \epsilon_0 S}$$

jusqu'à une fréquence de 100 MHz (Fig. 108 et 109).

I-C Conclusion

L'étude systématique des résultats expérimentaux nous a conduit à sélectionner les paramètres essentiels et à améliorer la rapidité du calcul. Il est possible de mesurer la permittivité d'un échantillon indépendamment de sa perméabilité. Le nombre de modes choisis afin d'obtenir les résultats rapidement et avec précision est de 24. Le calcul pour un fichier de 40 valeurs de mesure prend :

- 15 minutes avec 10 modes
- 30 minutes avec 24 modes
- 2 heures avec 30 modes

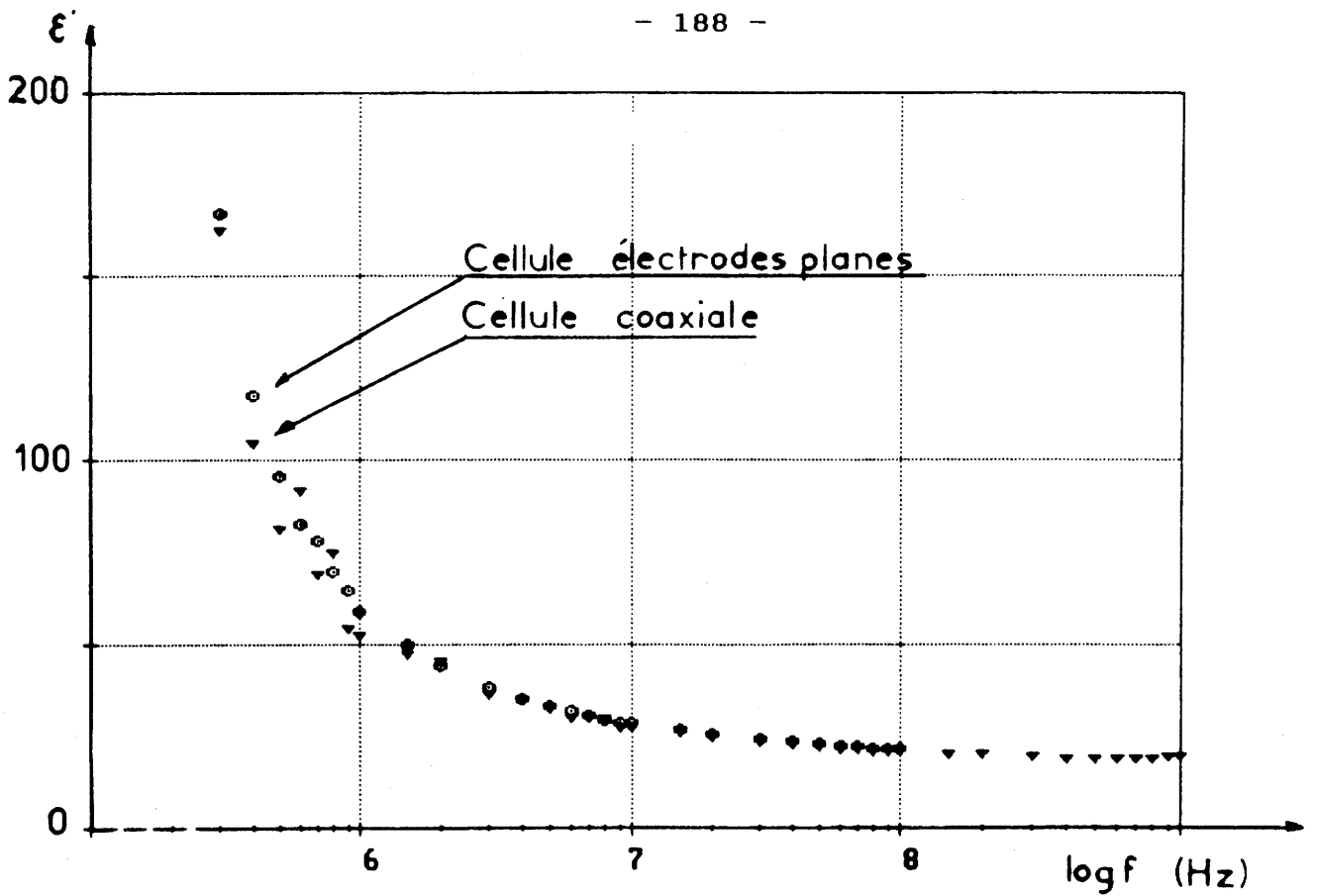


Fig. 108 - Comparaison sur ϵ' de mesures effectuées avec l'analyseur de réseau entre cellule coaxiale et cellule à électrodes planes.

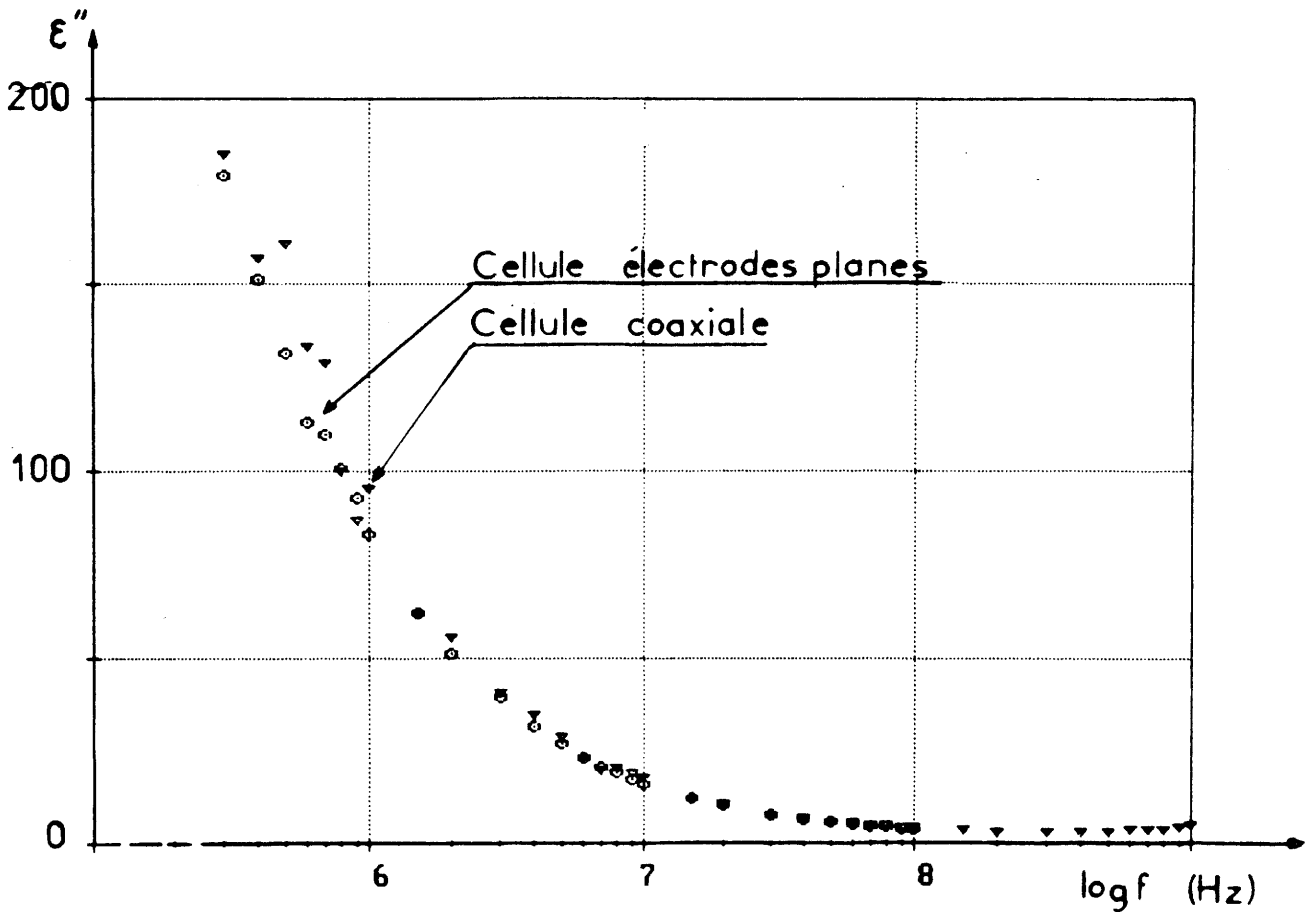


Fig. 109 - Comparaison sur ϵ'' de mesures effectuées avec l'analyseur de réseau entre cellule coaxiale et cellule à électrodes planes.

(sur un ordinateur Amstrad avec un micro-processeur 386 et une fréquence d'horloge de 20 MHz).

La précision sur une détermination de la permittivité dépend de celle de la mesure d'admittance. Celle-ci est de l'ordre de 10^{-3} sur le module et de quelques minutes d'angle sur la phase, ce qui conduit à une précision de l'ordre de 10^{-2} sur B et G tant que ceux-ci sont compris entre 10^{-5} et 10^{-1} Siemens. En dehors de ces limites, la précision chute très rapidement. Dans ces conditions ($\Delta B/B$ et $\Delta G/G < 1 \%$) la détermination de ϵ' et ϵ'' est réalisée à mieux que 5 %, compte tenu des incertitudes introduites par le calcul numérique.

II- MESURE LARGE BANDE DE LA PERMEABILITE

Deux méthodes sont utilisées :

- une mesure en cellule coaxiale à transmission dans le domaine 1 à 1000 MHz ;
- une mesure avec montage type "transformateur" dans le domaine 0,3 à 10 MHz.

II-A Principe des mesures

II-A-1 Mesure en cellule coaxiale (1 à 1000 MHz)

Dans cette bande la cellule de mesure, schématisée sur la figure 24 est du type coaxial rigide 50 Ω . L'échantillon est placé contre un court-circuit, donc dans une région de champ magnétique maximal. Au-dessus de 10 MHz environ, il faut tenir compte des phénomènes de propagation dans les lignes du circuit de mesure, le signal de référence est donc recueilli par une deuxième boucle identique placée contre l'échantillon, ce qui fournit une phase très voisine de celle du champ dans le tore.

Les boucles de référence et de l'échantillon sont amovibles ainsi que le conducteur central et le court-circuit, afin de faciliter la mise en place de l'échantillon. Les tensions induites aux bornes des deux spires sont mesurées à l'aide de l'analyseur de réseau HP 8753 A. La cellule est étalonnée sur la boucle de référence, puis la mesure s'effectue sur la spire de mesure. L'amplitude de l'onde électromagnétique transmise à l'analyseur est proportionnelle au flux induit dans les boucles (référence et mesure) :

$$A^*/R \propto j \omega \mu_0 S_A H \quad \text{et} \quad B^*/R \propto j \omega \mu_0 \mu^* S_B H$$

avec

A^*/R : signal de la boucle de référence

B^*/R : signal de la boucle de mesure

S_A : surface de la boucle de référence

S_B : surface de la boucle de mesure

H : champ magnétique de l'onde électromagnétique dans le coaxial court-circuité.

La perméabilité est obtenue à l'aide des équations précédentes :

$$\mu^* = K B^*/A^* = K |B|/|A| \exp(j(\varphi_B - \varphi_A))$$

où φ est la différence de phase.

K = représente un coefficient de normalisation : rapport des transmissions de la boucle de mesure à la boucle de référence. Il ne peut pas être calculé exactement ; sa détermination se fait à partir d'une mesure de μ^* à basse fréquence.

L'utilisation de ces relations suppose les deux approximations suivantes :

- la configuration modale du champ n'est pas modifiée par

l'introduction de l'échantillon ;

- le champ reste quasi uniforme sur toute la longueur du tore, ce qui signifie que cette longueur doit être petite par rapport à la longueur d'onde dans le matériau.

II-A-2 Mesure en cellule type "transformateur" (0,3 à 10 MHz)

Sur un échantillon toroïdal sont bobinés deux enroulements, l'un correspondant à l'enroulement primaire et l'autre à un enroulement secondaire. Pour des fréquences n'excédant pas la dizaine de MHz, les phénomènes de propagation produisent des variations de phase négligeables.

La cellule est étalonnée sur les spires de référence, puis la mesure s'effectue sur les spires de l'échantillon. Le calcul de la perméabilité se fait cette fois rigoureusement, le flux exact est mesuré dans une section droite de l'échantillon. La valeur de μ^* est calculée à l'aide de la tension induite par les variations de flux. Les perméabilités s'expriment par les relations suivantes:

$$\mu' = C \frac{B}{A} \cos(\varphi) \quad \text{et} \quad \mu'' = C \frac{B}{A} \sin(\varphi)$$

avec

$$C = 10^3 R / (4 \pi N_1 N_2 e f \log(\phi_e / \phi_i))$$

et

A : tension de référence prise aux bornes de la résistance de charge R

B : tension induite dans les spires de mesure

f : fréquence (en MHz)

R : résistance de charge (en Ω)

N_1 et N_2 : respectivement nombre de spires des enroulements d'aimantation et de lecture.

e = épaisseur du tore (en cm)

ϕ_e et ϕ_i = diamètres extérieur et intérieur du tore.

II-B VALIDITE DE LA MESURE

La relation définissant la perméabilité de l'échantillon fait intervenir une constante K caractéristique du montage : cette constante est déterminée par une mesure complémentaire en basse fréquence. L'erreur faite sur une mesure de perméabilité proviendra en grande partie de l'erreur faite sur la détermination de cette constante. Une autre cause d'erreur peut provenir d'une variation dans les réponses (en amplitude et en phase) des deux boucles : nous avons vérifié que les boucles du montage à vide donnent des réponses proportionnelles, sans dérive de l'une par rapport à l'autre (Fig. 110). La figure 111 montre que les tensions induites et les phases ne sont mesurables qu'à des fréquences supérieures à 3 MHz. En effet, en dessous de 3 MHz, le signal est noyé dans le bruit. Nous avons également vérifié sur des ferrites de référence que nous obtenions des valeurs correctes.

II-C CONCLUSION

cette méthode de mesure ne présente de difficultés que pour la mise en place de l'échantillon et pour la détermination de la constante K, seulement si le milieu étudié est dispersif entre 3 et 10 MHz. Si le milieu est dispersif à une fréquence supérieure à 10 MHz, la détermination est plus précise ; la précision est de l'ordre de 10^{-2} sur la valeur de la tension mesurée.

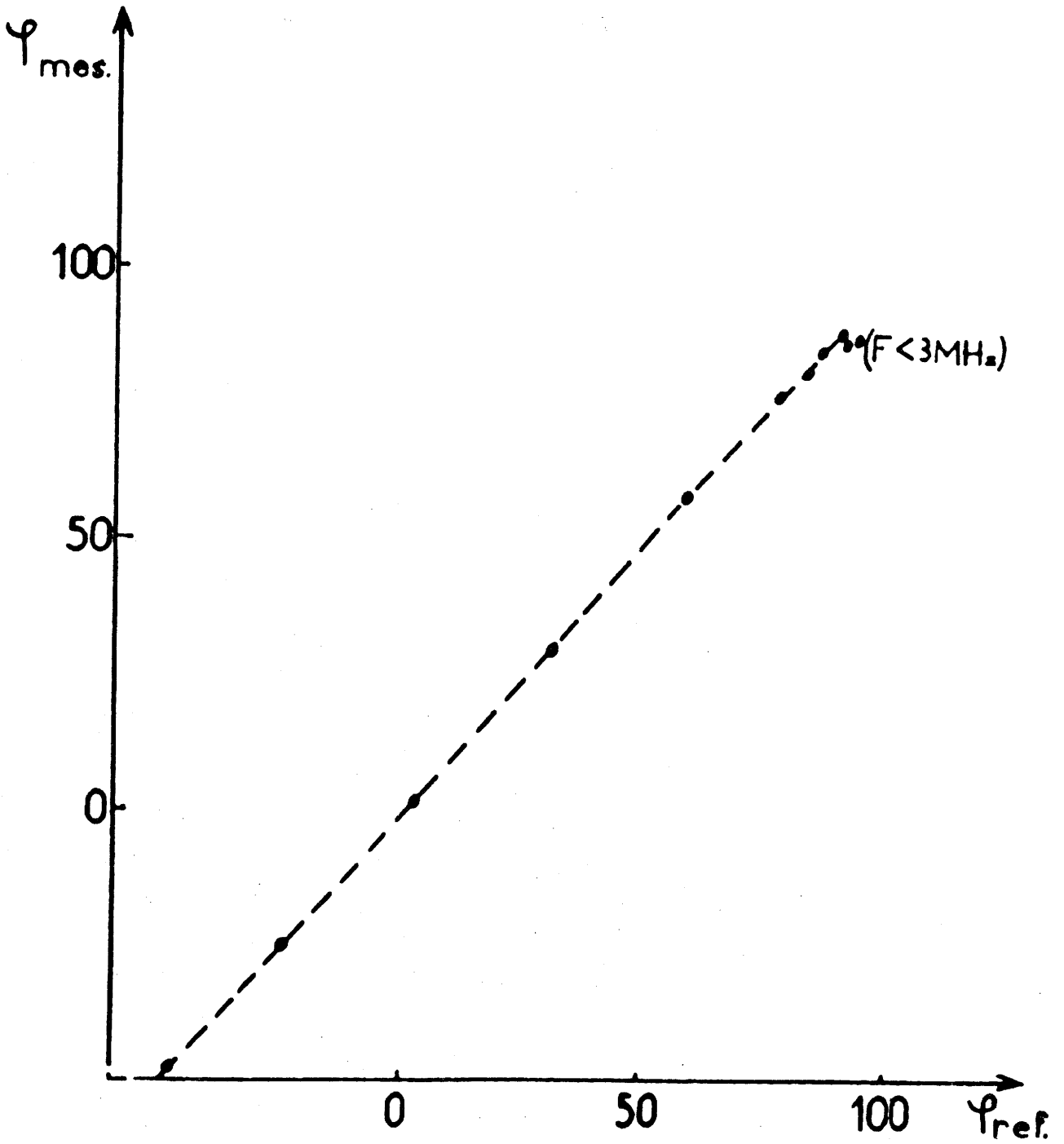


Fig.110 - Phase de la tension induite dans la boucle de mesure $\varphi_{mes.}$ en fonction de celle induite dans la boucle de référence $\varphi_{ref.}$.

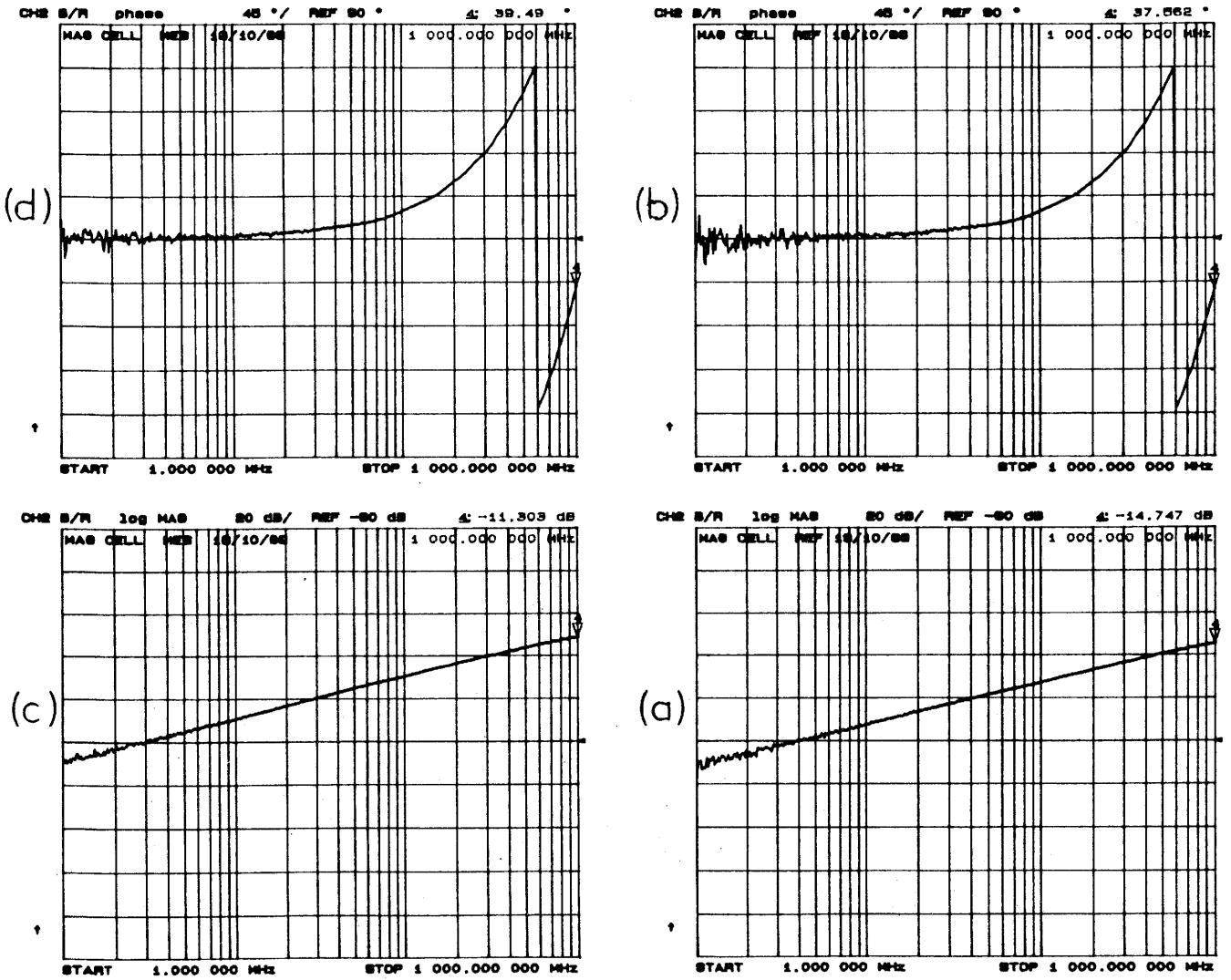


Fig. 111 - Variations du module et de la phase des tensions induites dans la boucle de référence (a) et (b), et dans la boucle de mesure (c) et (d) en fonction de la fréquence.

ANNEXE II

PROCEDURE D'ELIMINATION DE LA CONDUCTIVITE

Les diagrammes de Cole-Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$ de céramiques imprégnées ou non font apparaître une dispersion de la permittivité $\epsilon^*(\omega)$ en basse fréquence. Ces diagrammes ne permettent pas ainsi de définir immédiatement les paramètres caractéristiques de la relaxation diélectrique. Une procédure de décomposition a été mise au point à l'aide d'un ordinateur, pour séparer la relaxation diélectrique des effets de conductivité statique σ_s ou de moyenne fréquence $\sigma \propto \omega^n$. La procédure de décomposition est basée sur l'additivité des différentes contributions à la permittivité totale. Afin de comprendre cette procédure de décomposition des diagrammes de Cole-Cole, prenons comme exemple celui d'une céramique imprégnée, à température ambiante (Fig.112):

- la partie basses fréquences du diagramme de Cole-Cole est une droite D dont la pente est $p = \cotg(n \pi/2)$. $\epsilon'_{cond.}$ est la valeur de la permittivité où D coupe l'axe des ϵ' . Cette droite D correspond à un comportement de la forme:

$$\epsilon^*_{cond.} = \epsilon'_{cond.} + A (j\omega)^{n-1},$$

qui caractérise des effets dus à la conductivité statique σ_s si $n = 0$ ou à la conductivité alternative $\sigma \propto \omega^n$ si $n \neq 0$.

- à chaque fréquence, les valeurs de $\epsilon^*_{cond.}$ définies par la droite D sont soustraites à la permittivité totale (mesurée) ϵ^* . Une courbe corrigée C faisant apparaître complètement la relaxation est obtenue.

En conclusion, deux conditions sont nécessaires afin de pouvoir décomposer un diagramme:

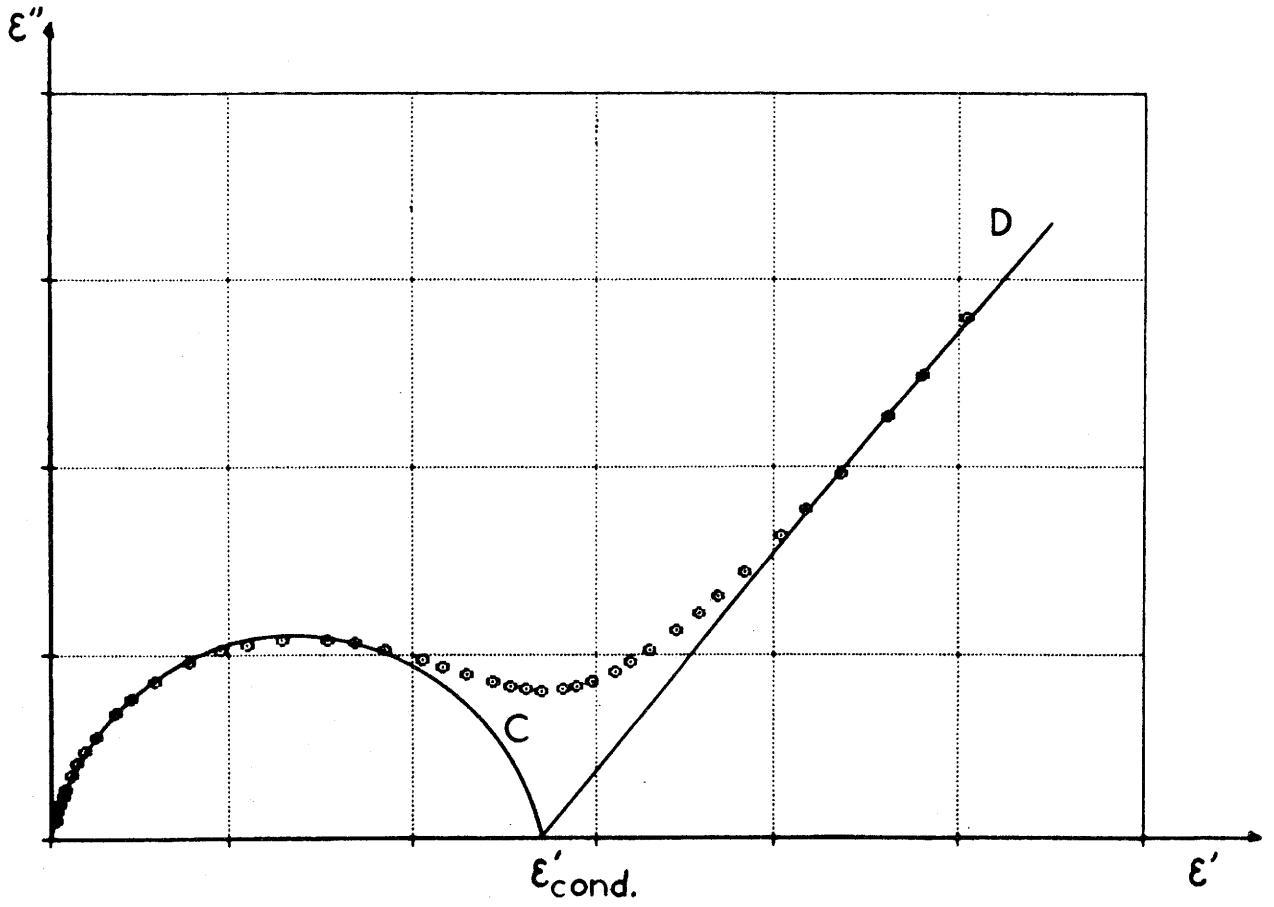


Fig.112 - Effet de la conductivité sur le diagramme $\epsilon''=f(\epsilon')$.

- avoir suffisamment de points expérimentaux correspondant à la partie asymptotique (droite D) dans le domaine des basses fréquences.

- travailler dans une large bande de fréquences pour mettre en évidence l'ensemble des mécanismes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W. H. Bragg, Nature 95, 561 (1915) et Phil. Mag. 30, 305, 1915
- 2 - S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 8, 199, 1915
- 3 - T. F. W. Barth et E. Posnjak, Z. Kristallographie 82, 325, 1932
- 4 - F. C Romeyn, Philips Res. Rep. 8, 304, 1953
- 5 - J. H. Van Santen et J. S. Van Wieringen, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 71, 420, 1952
- 6 - J. D. Dunitz et L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids 3, 20, 1957
- 7 - L. Néel, Ann. Phys. Paris 3, 137, 1948
- 8 - J. Smit et H. P. J. Wijn, Les ferrites, Dunod, Paris, 1961
- 9 - C. Guillaud, Proc. I.E.E. 104B, 165, 1957
- 10 - H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford, London, 1949
- 11 - A. R. Von Hippel, Les diélectriques et leurs applications, Dunod, Paris, 1961
- 12 - A. K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983
- 13 - A. Chelkowski, Dielectric Physics, Elsevier Sci. Pub. Comp., London, 1980
- 14 - V. V. Daniel, Dielectric Physics, Acad. Press, New-York, 1967
- 15 - P. Debye, Polar Molecules, Dover, New-York, 1945
- 16 - K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys. 9, 341, 1941
- 17 - D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19, 1484, 1951
- 18 - M. Evans, G. J. Evans, W. T. Coffey et P. Griogolini, Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy, John Wiley & Sons, New-York, 1982
- 19 - M. N. Afsar, J. R. Birch and R. N. Clarke, Proc. I.E.E.E. 74, 1, 1986

- 20 - U. Kaatze and K. Giese, J. Phys. E : Sci. Instru. 13,
133, 1980
- 21 - D. Hennings and P. Schabel, Philips, J. Res. 38, 295, 1983
- 22 - T. S. Laverghetta, Microwave Materials and Fabrication
Techniques Dedham, MA, Artech House, 1984
- 23 - J. A. Reynolds and J. M. Hough, Proc. Phys. Soc. London Sect.
B70, 769, 1957
- 24 - L. K. M. Van Beek, Prog. Dielectr. 7, 69, 1967
- 25 - J. Paletto, R. Goutte et L. Eyraud, J. Sol. Stat. Chem. 6, 58,
1973
- 26 - R. M. Glaister, British Patent 849938, sept. 1960
- 27 - R. M. Glaister, The Institution of Electrical Engineers,
Paper n° 3634, 1961
- 28 - J. Ravez, L'Actualité Chimique, sept., 3, 1986
- 29 - J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism, vol.1, Clarendon
Press, Oxford, 1882
- 30 - K. W. Wagner, Archiv. fur Electrotechnich 2, 371, 1914
- 31 - J. Volger, Progress in Semiconductors, Wiley N.Y., 4, 207, 1960
- 32 - S. Waku, Rev. of Elec. Communication Lab. 15, 689, 1967
- 33 - S. Waku, US patent n° 3569805, oct. 21, 1969
- 34 - R. Wernicke, Adv. in Ceram. 1, 272, 1980
- 35 - R. Wernicke, Adv. in Ceram. 1, 261, 1980
- 36 - A. France, C.E.A.-D.A.M., juil., 8 1989
- 37 - S. Roberts and A. R. Von Hippel, J. Appl. Phys. 17, 610, 1946
- 38 - N. E. Belhadj-Tahar and A. Fourier Lamer, I.E.E.E. Trans.
M.T.T., 34, 346 1986
- 39 - N. Marcuwitz, Wave-guide Handbook, 1st ed., New-York, Mc Graw
Hill, 4, 178, 1951
- 40 - F. Legros, Thèse de l'I.N.P. Toulouse, juil. 1984

- 41 - N. E. Belhadj-Tahar, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1986
- 42 - V. Cagan and M. Guyot, I.E.E.E. Trans. Magn. 20, 1732, 1984
- 43 - A. Largeteau and D. Aviles-Castro, Mat. Res. Bull. 25,..., 1990
- 44 - N. C. Tombs et J. Watkins, Proc. I.E.E., 104, Part B, Supp. n°5, 145, 1957
- 45 - J. P. Bonnet, C. Deleuze, C. Denage, A. Largeteau, J. L. Miane, J. Ravez et A. Simon, Brevatome 89, 05054, 1989
- 46 - A. Largeteau, J. P. Bonnet, C. Denage et J. Ravez, Silicates Industriels, (en cours de parution)
- 47 - A. Largeteau, J. Ravez et I. S. Jacobs, Mater. Sci. Eng., B6, 33, 1990
- 48 - J. C. Badot, Thèse de Doctorat, Université P. et M. Curie, Paris, 1988
- 49 - A. Largeteau, J. Ravez et I. S. Jacobs, Mater. Sci. Eng., (en cours de parution)
- 50 - J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solid., 30, 2657, 1969
- 51 - H. F. Cheng, J. Appl. Phys. 56, 1831, 1984
- 52 - A. Le Mehaute et G. Crepy, Solid. State. Ionics 9, 17, 1983 et 10, 30, 1983
- 53 - A. Largeteau, J. Authesserre, J. Ravez and J. L. Miane, J. Non-Crys. Sol., (en cours de parution)
- 54 - S. W. Martin, Mater. Chem. Phys., 23, 225, 1989
- 55 - J. T. S. Irvine, A. Huanosto, R. Valenzuela and A. R. West, J. Am. Cer. Soc. 73, 729, 1990
- 56 - A. Largeteau, J. M. Reau et J. Ravez, Phys. Stat. Sol. (a), (en cours de parution)
- 57 - S. M. Zse, Physics of Semiconductor Devices, Wiley -

- Interscience, New-York, 492, 1969
- 58 - P. Dordor, E Marquestaut et G. Villeneuve, Rev. Phys Appl. 15,
1607, 1980
- 59 - C. V. Santilli, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1987
- 60 - G. D. Mahan, L. M. Levinson, H. R. Philipp, J. Appl. Phys.
50, 2799, 1979
- 61 - N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A62, 416, 1949
- 62 - D. Benjelloun, J. P. Bonnet, J. P. Doumerc, J. C. Launay, M.
Onillon and P. Hagenmuller, Mat. Chem. Phys. 10, 503, 1984
- 63 - R. Parker and M. S. Smith, J. Elect. and Cont. 5, 354, 1958
- 64 - J. Volger, Progress in Semiconductors, Wiley N.Y. 4, 207,
1960
- 65 - C. G. Koops, Phys. Rev. 83, 121, 1951
- 66 - J. C. Anderson, Diélectriques, Dunod, Paris, 1966
- 67 - V. P. Miroshkin, Y. I. Panova and V. V. Passynkov, Phys. Stat.
Solid. (a) 66, 779, 1981
- 68 - R. B. Hilborn, J. Appl. Phys. 36, 1553, 1965
- 69 - J. R. Mac Donald, Phys. Rev. 92, 4, 1953
- 70 - R. Coehlo, Physics of Dielectrics, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam,
Oxford, N.Y., 1979
- 71 - R. Coehlo, J. Non-Crys. Sol., (en cours de parution)

LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LEGENDES DES FIGURES

- Fig.1 - Les huit cubes élémentaires de la maille spinelle.
- Fig.2 - Les deux octants de la maille spinelle.
- Fig.3 - Variations en fonction de la fréquence de μ' et μ'' pour des ferrites de compositions $Ni_u Zn_{1-u} Fe_2 O_4$.
- Fig.4 - Schéma électrique équivalent.
- Fig.5 - Diagramme d'impédance complexe.
- Fig.6 - Evolution de la polarisation soumise à un échelon de champ ($E = E_0, \theta > 0$).
- Fig.7 - Evolution de la polarisation soumise à un champ alternatif.
- Fig.8 - Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation.
- Fig.9 - Contribution des différents mécanismes de polarisation à ϵ'_r et ϵ''_r .
- Fig.10a - Evolution de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence, loi de Debye.
- Fig.10b - Evolution de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r , loi de Debye.
- Fig.11 - Evolution de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r , loi de Cole-Cole.
- Fig.12 - Evolution de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r , loi de Davidson-Cole.
- Fig.13 - Effet de la conductivité statique σ_s sur le diagramme $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$.
- Fig.14 - Effet de la conductivité $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ sur le diagramme $\epsilon''_r = f(\epsilon'_r)$.
- Fig.15 - Schéma équivalent et diagramme d'impédance complexe d'une céramique.
- Fig.16 - Représentation de circuits électriques et diagrammes d'impédance correspondants.

- Fig.17 - Structure d'une céramique à couches d'arrêt.
- Fig.18 - Utilisation d'une couche adaptatrice.
- Fig.19 - Appareillage pour les mesures diélectriques en basse fréquence.
- Fig.20 - Appareillage pour les mesures diélectrique et magnétique en haute fréquence.
- Fig.21 - Cellules de mesures diélectrique et magnétique.
- Fig.22 - Cellule de mesure en présence de l'échantillon et son circuit équivalent.
- Fig.23 - Représentation de l'impédance complexe mesurée avec le pont d'impédance et l'analyseur de réseau vectoriel.
- Fig.24 - Schéma de principe de la cellule coaxiale en transmission
- Fig.25 - Variations des perméabilités μ' et μ'' pour le ferrite étalon.
- Fig.26 - Caractéristique du ferrite étalon.
- Fig.27 - Courbe granulométrique du mélange de départ.
- Fig.28 - Courbe dilatométrique relative au composé $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
- Fig.29 - Variations de la compacité et du retrait avec la température de frittage relative au composé $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
- Fig.30 - Variation de la résistivité en courant continu avec la température de frittage relative au composé $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
- Fig.31 - Microstructure des céramiques avant imprégnation.
- Fig.32 - Microstructure d'une céramique partiellement imprégnée.
- Fig.33 - Variations de ρ , ϵ' et ϵ'' avec la température d'imprégnation.
- Fig.34 - Variations de ρ , ϵ' et ϵ'' avec la quantité d'imprégnateur.
- Fig.35 - Spectre obtenu à la microsonde Auger (e = épaisseur abrasée).
- Fig.36 - Microstructure d'une céramique imprégnée totalement.

Fig. 37 - Photographies d'un joint de grain en S.T.E.M.

Fig. 38 - Variation de la température de Curie avec la composition

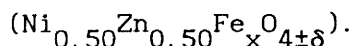


Fig. 39 - Variation de l'aimantation à saturation avec la composition

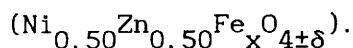


Fig. 40 - Variation des perméabilités avec la fréquence.

Fig. 41 - Variation des permittivités avec la fréquence pour une

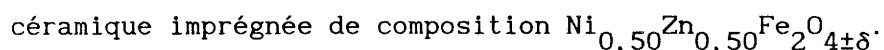


Fig. 42 - Variation des permittivités avec la fréquence pour une

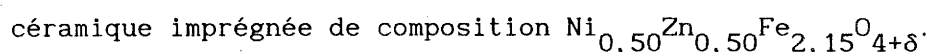


Fig. 43 - Variations de ϵ'' avec la fréquence après abrasions

successives ($I_a = 14\%$, $T_{\text{impr.}} = 1250^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

Fig. 44 - Variations de ϵ'' avec la fréquence après abrasions

successives ($I_a = 14\%$, $T_{\text{impr.}} = 1100^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

Fig. 45 - Variations de ϵ' en fréquence avec la quantité

d'imprégnateur I_a (%), ($T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

Fig. 46 - Variations de ϵ'' en fréquence avec la quantité

d'imprégnateur I_a (%), ($T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

Fig. 47 - Variations de ϵ' en fréquence avec la température

d'imprégnation $T_{\text{impr.}}$ ($^\circ\text{C}$), ($I_a = 15\%$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

Fig. 48 - Variations de ϵ'' en fréquence avec la température

d'imprégnation $T_{\text{impr.}}$ ($^\circ\text{C}$), ($I_a = 15\%$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

Fig. 49 - Variations de ϵ' en fréquence avec le temps

d'imprégnation $\theta_{\text{impr.}}$ (h), ($I_a = 15\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$).

Fig. 50 - Variations de ϵ'' en fréquence avec le temps

d'imprégnation $\theta_{\text{impr.}}$ (h), ($I_a = 15\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$).

Fig. 51 - Variations de ρ en fréquence après abrasions successives

($I_a = 12\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).

- Fig. 52a et b - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon non imprégné et diagramme d'Argand correspondant (sans correction).
- Fig. 53a et b - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon non imprégné et diagramme d'Argand correspondant (après correction).
- Fig. 54 - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon imprégné (sans correction), ($I_a = 8\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).
- Fig. 55 - Variations de ϵ' et ϵ'' en fréquence pour un échantillon imprégné (après correction), ($I_a = 8\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).
- Fig. 56 - Variations de ϵ'' en fonction de ϵ' pour un échantillon imprégné (sans correction), ($I_a = 8\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).
- Fig. 57 - Variations de ϵ'' en fonction de ϵ' pour un échantillon imprégné (après correction), ($I_a = 8\%$, $T_{\text{impr.}} = 1150^\circ\text{C}$, $\theta_{\text{impr.}} = 2\text{h}$).
- Fig. 58 - Variation de ϵ'_s avec la résistivité ρ mesurée sur un grand nombre d'échantillons.
- Fig. 59 - Schéma électrique équivalent d'une céramique idéalisée.
- Fig. 60 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ pour une céramique idéalisée.
- Fig. 61 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ pour une céramique réelle.
- Fig. 62 - Schéma électrique équivalent d'une céramique réelle.
- Fig. 63 - Diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$ pour divers comportements.
- Fig. 64 - Diagramme d'impédance complexe pour la céramique avant et après oxydation (mesuré à 293 K).

- Fig.65 - Diagramme d'impédance complexe pour la céramique imprégnée (mesuré à 423 K).
- Fig.66 - Schéma électrique équivalent et diagramme $Z'' = f(Z')$ pour une céramique imprégnée ou non.
- Fig.67 - Variations de Z' et de Z'' en fonction de la fréquence à 423 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).
- Fig.68 - Variations de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence à 293 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).
- Fig.69 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ à 293 K pour l'échantillon non imprégné ($x = 2,15$).
- Fig.70 - Représentation de $Z'' = f(Z')$ à 423 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).
- Fig.71 - Représentation de $\epsilon'' = f(\epsilon')$ à 293 K pour l'échantillon imprégné ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).
- Fig.72 - Variations de $\text{Log}(\sigma_s)$, $\text{Log}(R_{JG}^{-1})$, $\text{Log}(R_G^{-1})$, $\text{Log}(f_r)_Z$, et $\text{Log}(f_r)_\epsilon$ pour une céramique non imprégnée ($x = 2,15$).
- Fig.73 - Variations de $\text{Log}(\sigma_s)$, $\text{Log}(f_r)_Z$, et $\text{Log}(f_r)_\epsilon$ pour une céramique imprégnée ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).
- Fig.74 - Variations de $\text{Log}(\sigma)$ avec $1/T$ à diverses fréquences pour la céramique imprégnée ($x = 2,15$, $\theta_{\text{impr.}} = 2h$).
- Fig.75 - Variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ pour diverses températures.
- Fig.76 - Représentation d'une barrière de Schottky.
- Fig.77 - Variations de $\log J$ en fonction de l'inverse de la température pour diverses tensions appliquées.
- Fig.78 - Variation de la pente p_v en fonction de \sqrt{E} .
- Fig.79 - Variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ pour diverses températures (modèle de Poole-Frenkel).

Fig. 80 - Variations de $\log J$ en fonction de \sqrt{E} pour diverses températures.

Fig. 81 - Variations de $\log J$ en fonction de $\log E$ pour diverses températures (modèle thermoélectronique).

Fig. 82a - Microstructure d'une céramique frittée 1h à 1400°C puis imprégnée.

Fig. 82b - Microstructure d'une céramique frittée 0,1h à 1400°C puis imprégnée.

Fig. 83 - Variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour le matériau fritté 0,1h à 1400°C puis imprégné.

Fig. 84 - Représentation de la microstructure d'une céramique.

Fig. 85 - Représentation d'une céramique à couches d'arrêt d'après le modèle de Maxwell-Wagner.

Fig. 86 - Courbes calculées de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence ($\phi_G = 30 \mu\text{m}$, $\rho_G = 50 \Omega \cdot \text{cm}$, $\epsilon'_G = 16$, $e_{JG} = 0,1 \mu\text{m}$, $\rho_{JG} = 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ et $\epsilon'_{JG} = 18$).

Fig. 87 - Schéma expliquant le principe de l'imprégnation.

Fig. 88 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=1 \text{ MHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 89 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=10$.

Fig. 90 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=20$.

Fig. 91 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 92 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=30$.

Fig. 93 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=40$.

Fig. 94 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=1 \text{ MHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 95 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=10 \text{ MHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 96 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=100 \text{ MHz}$, $e=1 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 97 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=0,5 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 98 - Abaque ϵ' , $\epsilon'' = f(G, B)$ pour $f=300 \text{ kHz}$, $e=1,5 \text{ mm}$, $NM=24$.

Fig. 99 - Abaque ϵ' , $\epsilon''=f(G,B)$ pour $f=1$ MHz , $e=1$ mm, calculée à l'aide de la relation de N. Marcuwitz.

Fig. 100 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 20$.

Fig. 101 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 20$.

Fig. 102 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 50$.

Fig. 103 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 50$.

Fig. 104 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 140$.

Fig. 105 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 140$.

Fig. 106 - Calcul de ϵ' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 280$.

Fig. 107 - Calcul de ϵ'' en fonction du nombre de modes NM pour l'échantillon étalon de permittivité $\epsilon' = 280$.

Fig. 108 - Comparaison sur ϵ' de mesures effectuées avec l'analyseur de réseau entre cellule coaxiale et cellule à électrodes planes.

Fig. 109 - Comparaison sur ϵ'' de mesures effectuées avec l'analyseur de réseau entre cellule coaxiale et cellule à électrodes planes.

Fig. 110 - Phase de la tension induite dans la boucle de mesure $\varphi_{mes.}$ en fonction de celle induite dans la boucle de référence $\varphi_{ref.}$

Fig. 111 - Variations du module et de la phase des tensions induites dans la boucle de référence (a) et (b), et dans la boucle de mesure (c) et (d) en fonction de la fréquence.

Fig. 112 - Effet de la conductivité sur le diagramme $\epsilon'' = f(\epsilon')$.

LEGENDES DES TABLEAUX

TABLEAU I : Différentes lois de mélanges.

TABLEAU I (suite) : Différentes lois de mélanges.

TABLEAU II : Produits de départ.

TABLEAU III : Valeurs mesurées sur les échantillons étalons.

TABLEAU IV : Influence du procédé de frittage sur la
microstructure relative au composé $\text{Ni}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

TABLEAU V : Variations de ρ , ϵ' et ϵ'' avec le type d'oxyde M_xO_y
utilisé.

TABLEAU VI : Variations de ρ et ϵ' avec $\theta_{\text{impr.}}$ mesurés à 1 kHz.

TABLEAU VII : Variation de ϵ'_s en fonction des divers paramètres
d'imprégnation.

TABLEAU VIII : Variations de ϵ'_s et α avec la température pour une
céramique $x = 2,15$ imprégnée 2h à 1150°C.

TABLEAU IX : Valeurs des énergies d'activation liées à la
conductivité σ_s et à la fréquence de relaxation
diélectrique $(f_r)_\epsilon$ en fonction de la composition et
du temps d'imprégnation.

TABLEAU X : Variation de C (modèle de Poole-Frenkel) en fonction
de la tension appliquée V (échantillon d'épaisseur
 $e = 0,085$ cm).

TABLEAU XI : Variation de γ en fonction de la température
(modèle d'émission thermoélectronique).

TABLEAU XII : Variations de la taille des grains (ϕ_G = diamètre
moyen) et de la fréquence de relaxation diélectrique
 f_r avec le temps de frittage $\theta_{\text{fritt.}}$.

S O M M A I R E

=====

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>Chapitre I - GENERALITES</u>	4
I-A DESCRIPTION DE LA MAILLE SPINELLE	5
1 Géométrie de la structure spinelle	5
2 Distribution des ions dans les sites cationiques	5
I-B PROPRIETES MAGNETIQUES	7
1 Généralités	8
2 La température de Curie ou température de transition	8
3 Structure en domaines	9
4 Perméabilité initiale statique	10
5 Perméabilité en fonction de la fréquence	10
I-C PROPRIETES ELECTRIQUES	12
1 Permittivité complexe	13
2 Impédance complexe	14
I-D PHENOMENE DE POLARISATION	16
1 Généralités	16
2 Origine de la polarisation	17
3 Variations de la permittivité ϵ^* (ω)	20
a Loi de Debye	20
b Ecart à la loi de Debye	24
4 Influence de la conductivité électrique	25
5 Effet de la température	25

I-E SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE	26
1 Généralités	27
2 Effets observés dans les matériaux hétérogènes	28
3 Détermination du circuit électrique représentatif de la structure granulaire d'une céramique	30
I-F PERMITTIVITE DE MELANGES	30
I-G DIELECTRIQUES A COUCHES D'ARRET	32
1 Céramiques	32
2 Céramiques à couches d'arrêt	35
I-H MATERIAUX ABSORBANTS LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES	36
1 Rappels sur les phénomènes physiques	38
a Adaptation de l'impédance	38
1 Rôles de la perméabilité et de la permittivité .	38
2 Utilisation d'une couche adaptatrice	39
3 Utilisation de la forme du bloc d'absorbants ...	41
b Les pertes diélectriques et magnétiques	41
2 Conception des absorbants	42
Chapitre II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	44
II-A SYNTHÈSE DES MATERIAUX	45
1 Produits de départ	45
2 Préparation des poudres	45
3 Préparation des céramiques	45
4 Imprégnation des céramiques	46
II-B METHODES D'ANALYSE	46
1 Analyse radiocristallographique	46
a Analyse sur céramiques à température ambiante	46
b Analyse sur poudres en hautes températures	46

2 Analyse par microscopie électronique à balayage	47
3 Analyse par microscopie électronique à transmission	48
4 Analyse par microsonde de Castaing	48
5 Analyse par microsonde Auger	49
6 Analyse thermogravimétrique (A.T.G)	49
7 Analyse thermique différentielle (A.T.D)	49
8 Dilatométrie	50
9 Granulométrie	50
II-C DENSITE APPARENTE, RETRAIT ET COMPACITE	51
II-D MESURES DIELECTRIQUES A L'AIDE DE PONTS D'IMPEDANCE	51
1 Pose des électrodes sur les échantillons	51
2 Appareils de mesure	51
3 Cellule de mesure	51
II-E MESURES MAGNETIQUES STATIQUES	53
1 Détermination de la température de Curie	53
2 Détermination de l'aimantation à saturation	54
Chapitre III - MESURE LARGE BANDE DE SUSCEPTIBILITES DIELECTRIQUE	
 ET MAGNETIQUE COMPLEXES DE MATERIAUX DANS LE	
 DOMAINE MICRO-ONDE	55
III-A MESURE DE LA PERMITTIVITE EN LARGE BANDE	56
1 Cellule	58
2 Calcul de la permittivité	58
3 Validité de la mesure	58
III-B MESURE DE LA PERMEABILITE EN LARGE BANDE	60
1 Cellules	62
a Cellule coaxiale à transmission	62
b Cellule "transformateur"	62

2 Validité de la mesure	62
III-C CONCLUSION	65

Chapitre IV - ELABORATION ET CARACTERISATION DES CERAMIQUES A

COUCHES D'ARRET DE TYPE FERRITE SPINELLE	66
IV-A SYNTHESE DU FERRITE	67
IV-B FRITTAGE	67
1 Frittage de type I	69
2 Frittage de type II	69
3 Frittage de type III	69
IV-C IMPREGNATION DES CERAMIQUES	72
IV-D ETUDE MAGNETIQUE	85
IV-E ETUDE DIELECTRIQUE	88
IV-F CONCLUSION	88

Chapitre V - ETUDE DIELECTRIQUE DE CERAMIQUES A COUCHES D'ARRET

DE TYPE SPINELLE NON STOECHIOMETRIQUE	91
V-A ETUDE DIELECTRIQUE	92
1 Contrôle de l'homogénéité de l'échantillon	92
2 Etude diélectrique en fréquence	93
V-B ETUDE DE LE RELAXATION	99
1 Mise en évidence de la relaxation	99
2 Modélisation de la relaxation	103
V-C CONCLUSION	109

Chapitre VI - ETUDE ELECTRIQUE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

COMPLEXE	110
VI-A SCHEMA EQUIVALENT	111
1 Représentation idéalisée de la structure grain - joint de grain	111
2 Représentation réelle de la céramique	113
VI-B RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	117
VI-C CONCLUSION	119

Chapitre VII - DISPERSIONS DIELECTRIQUE ET D'IMPEDANCE ET ENERGIES

D'ACTIVATION DE CERAMIQUES A COUCHES D'ARRET DE TYPE SPINELLE NON STOECHIOMETRIQUE	121
VII-A ETUDE DIELECTRIQUE	122
VII-B DISCUSSION	131
1 Matériau non imprégné	131
2 Matériau imprégné	131
VII-C CONCLUSION	133

Chapitre VIII - PROPRIETES ELECTRIQUES DES JOINTS DE GRAIN

D'UNE CERAMIQUE FERRITE Ni-Zn A COUCHES D'ARRET	134
VIII-A PROPRIETES ELECTRIQUES NON LINEAIRES	135
VIII-B MECANISME DE TRANSPORT AUX JOINTS DE GRAIN	136
VIII-C DISCUSSION	139
VIII-D CONCLUSION	145

Chapitre IX - MODELISATION D'UNE RELAXATION DIELECTRIQUE DE	
TYPE CHARGES D'ESPACE DANS DES FERRITES Ni-Zn	
A COUCHES D'ARRET	146
IX-A MODELISATION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES	147
1 Comportement en champ statique	148
2 Comportement en fréquence	152
a Relaxation de Maxwell-Wagner	152
b Modèle de charges d'espace	155
IX-B DISCUSSION	159
IX-C CONCLUSION	161
CONCLUSION	163
ANNEXES	166
BIBLIOGRAPHIE	199
LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	204

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de

l'Université de Bordeaux I.