

II.1 Introduction

On désigne habituellement par diélectrique, une substance dans laquelle un champ électrique peut pénétrer, cette propriété est à l'opposé de celle qui caractérise les conducteurs, c'est pourquoi on assimile généralement ce type de composés à la famille des mauvais conducteurs.

Dans ce chapitre on s'intéresse à la composante dissipative du phénomène de transport, ou le caractère diélectrique de ces solides est associé à l'apparition d'une polarisation induite par le champ électrique. Cette propriété a été étudiée depuis la fin du 19^{ème} siècle, dans tout le domaine des phénomènes de transport de charges [1,2]. Il nous a donc paru intéressant d'amorcer une étude par relaxation diélectrique d'un verre phosphate dopé par le cobalt.

Dans ce chapitre, nous allons revoir brièvement les notions fondamentales de la polarisation d'orientation qui apparaît dans les solides, où la conduction est attribuée à des déplacements d'ions, puis nous donnerons une illustration microscopique de ce type de phénomène.

II.2 Contributions du champ électrique

Lorsqu'un champ électromagnétique pénètre et se propage dans un matériau diélectrique, il donne lieu à un champ électrique interne qui induit dans le volume affecté des mouvements de rotation de dipôles et de translation des charges liées (électrons de valence, ions) et aussi, dans le cas d'un diélectrique non parfait, des mouvements des charges libres (électrons de conduction). La résistance à ces mouvements induits, due à des forces d'inertie, élastiques et de frottements, engendre des pertes et une atténuation du champ électrique. Ainsi, deux phénomènes sont à l'origine des pertes dans un diélectrique non parfait soumis à un champ électrique alternatif :

- la polarisation diélectrique provoquée par le déplacement simultané de charges liées positives et négatives.
- la conduction électrique due au déplacement de charges libres de même signe.

Ces pertes diélectriques conduisent au chauffage volumique du matériau par effet Joule.

N.B : La plupart des oxydes céramiques –exception faite des ferrites– ont des pertes magnétiques quasiment nulles dans le domaine des micro-ondes. L'absorption magnétique de ces matériaux ne contribue pas au chauffage par micro-ondes [3].

II.3 Phénomène de polarisation et relaxation diélectrique

Le rôle des matériaux diélectriques, du point de vu du génie électrique, est celui d'exercer une fonction isolante dans tout matériel soumis à une tension électrique, exception faite pour certains matériaux polaires (voir très polaires ou auto-dissociable comme l'eau). Ils existent sous forme solide, liquide et gazeuse. Ils sont capables de stocker l'énergie électrique, puisque ils

permettent au champ électrique de les pénétrer, cette aptitude de pénétration est caractérisée par leur permittivité diélectrique.

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisque ils ne contiennent pas des charges libres dans leurs structures, à moins qu'ils soient soumis à l'action des facteurs ionisants externes provoquant la perte de leurs propriétés diélectriques. Aussi, les charges de signes différents dans les atomes et les particules des diélectriques sont liées. Lorsque ces charges sont soumis aux forces induite par le champ électrique, certaines de ces liaisons ne se rompent pas mais seules de légers déplacements élastiques apparaissent. Toutes les charges positives se déplacent vers la direction conforme à celle du champ, et les charges négatives dans la direction opposée, ce qui crée une polarisation du diélectrique.

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences.

La polarisation et la conductivité (et dans le cas extrême des champs ionisants – également les décharges partielles), en un mot toute mobilité de porteurs de charge, induisent des pertes diélectriques. Tous les phénomènes dans les diélectriques soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et la structure du diélectrique.

II.3.1 Phénomène de polarisation

Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837.

On distingue plusieurs type de polarisation électronique (optique), ionique (atomique), dipolaire, interfaciale (ou du type *Maxwell-Wagner et Sillars*) (Figure II.1) ; celles-ci peuvent co-exister ou apparaître séparément. Aussi, tous ces types de polarisation peuvent être classé en deux groupes selon leurs caractères : la polarisation de résonance, et la polarisation de relaxation.

La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation [5,6].

II.3.1.1 La polarisation électronique

La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle résulte des déplacements des orbites électroniques externes par rapport au noyau de l'atome. La polarisation électronique s'établit en quelques 10^{-15} sec ; elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur mais stocké dans le champ

électrique. La polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé (figure.II.1).

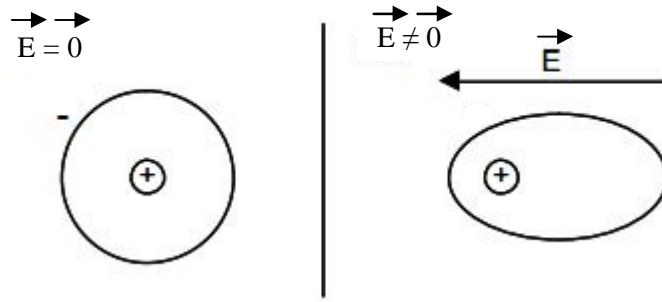


Figure II.1 : Polarisation électronique

II.3.1.2 La polarisation ionique

La polarisation ionique (ou atomique) résulte du déplacement des atomes liés par des liaisons ioniques. Dans le cas des liaisons ioniques, les électrons de valence parcourent les orbites partagées avec d'autres atomes. On rencontre les liaisons ioniques dans la plupart des diélectriques solides non organiques avec une structure cristalline (cristaux ioniques). Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit en environ 10^{-13} sec ($10^{-14} \leq \tau \leq 10^{-12}$), donc plus lentement que la polarisation électronique, est dépend de la charge de l'ion et des forces de liaisons ionique mutuelles. La polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, créent des dipôles induits ; elle ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ appliqué (figure II.2).

C'est donc une polarisation élastique ; elle existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge ; elle propre à la plupart des matériaux céramiques.

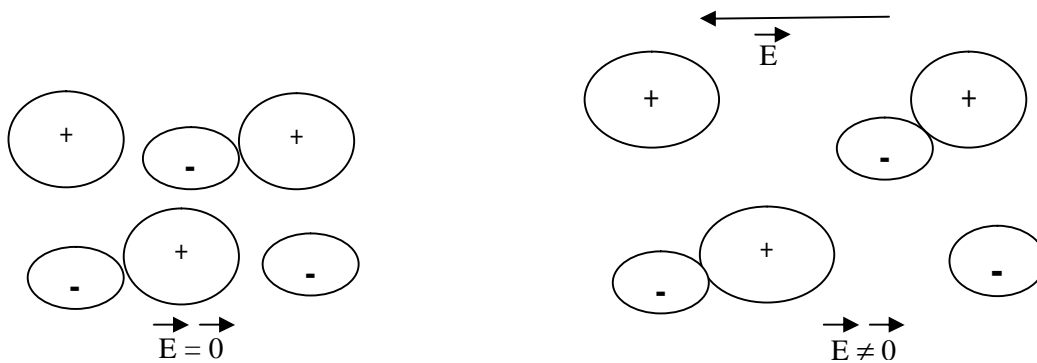


Figure II.2 : Polarisation atomique.

II.3.1.3 La polarisation de relaxation

La polarisation de relaxation concerne la polarisation dipolaire et la polarisation macroscopique. Elle englobe tous les mécanismes dans lesquels, sous l'action du champ électrique, s'effectue un déplacement de charges liées, conduisant à une désorganisation de la structure du milieu. Il s'y crée ainsi un état quasi-statique du nouvel arrangement, accompagné de la création d'un moment dipolaire. Ce moment dipolaire disparaît avec la suppression du champ, car le mouvement thermique conduit à nouveau à une répartition chaotique des charges. Dans le phénomène de relaxation, le changement d'orientation ne s'effectue pas immédiatement mais avec un certain retard (relaxation) par rapport aux changements du champ électrique externe ; le temps nécessaire pour atteindre un équilibre est appelé temps de relaxation τ . Il dépend de la température et de la viscosité du milieu. La polarisation de relaxation apparaît à des fréquences inférieures aux fréquences correspondantes aux micro-ondes ; elle augmente avec le moment dipolaire de la molécule polarisée, et décroît avec la température et le temps de relaxation ; la température influence le mouvement thermique chaotique des molécules s'opposant aux forces électriques. La polarisation de relaxation est toujours accompagnée par la polarisation électronique ou électronique et ionique.

La polarisation dipolaire (ou d'orientation) consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celle qui possèdent un moment dipolaire permanent ; la structure de ces molécules est asymétrique : le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ces charges positives, la molécule est un dipôle électrique.



Figure II.3 : Polarisation d'orientation

Donc, Un corps isolant possède des dipôles électriques dont le moment à pour expression :

$$\vec{\mu} = q \vec{d} \quad (\text{II.1})$$

Telle que ; q : charge ponctuelle, d : distance séparant les deux charges.

L'application d'un champ électrique tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ [4].

II.3.1.4 La polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale (ou de type de *Maxwell-Wagner*). Elle s'observe dans les matériaux qui présentent de nombreux porteurs de charges libres *intrinsèques*, que ce soient des ions ou des électrons. Elle intervient surtout lorsqu'il existe des *interfaces* entre deux solides de conductivité et de permittivité différentes.

Le déplacement de ces charges entraîne la création d'une barrière qui tente à s'opposer à la pénétration du champ électrique dans le solide. Les temps de vie de ce type de polarisation rentrent dans le même domaine d'existence que celui associé à la polarisation d'orientation. Il peut durer de la micro seconde à des durées bien plus importantes. Un cas particulier de ce type de polarisation est illustré par la polarisation interfaciale de *Maxwell- Wagner et Sillars*. Elle est caractérisée par des systèmes à structure hétérogène.

Elle peut correspondre à l'accumulation de charges au niveau de la séparation des différents constituants du diélectrique, comme aux joints de grains (figure II.4).

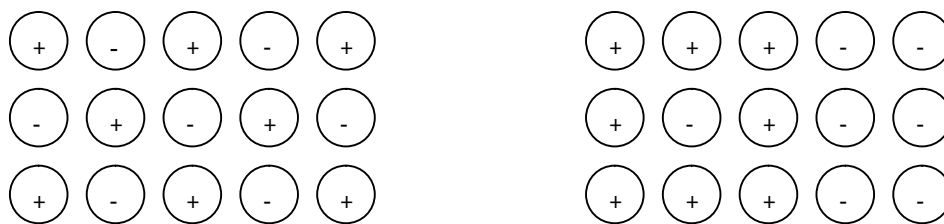


Figure II.4 : Polarisation de charge d'espace.

Nous pouvons alors constater que le type de polarisation qui fait l'objet de ce travail, est la polarisation d'orientation, apparaît dans les mêmes domaines en fréquences que le dernier processus cité.

II.3.2 Le phénomène de relaxation diélectrique

II.3.2.1 Rappels théoriques

Lorsqu'on soumet un échantillon à un champ électrique \vec{E} . Les porteurs de charges présents à l'intérieurs et à la surface de l'échantillon subissent des déplacements qui tendent à suivre les variations de \vec{E} . Ces déplacements se traduisent à l'échelle macroscopique par l'apparition de deux types de courants : un courant de diffusion et un courant de polarisation.

Pour rendre compte de ce phénomène Maxwell a supposé qu'il existait deux catégories de porteurs de charges : porteurs de charges libres et porteurs de charges liées.

Elles se comportent chacune de manière caractéristique sous l'effet du champ appliqué. Dans la réalité, ces porteurs de charges sont indiscernables, qu'ils soient libres ou liées. Seules les

conséquences des équations de Maxwell, nous incitent à séparer, pour nous représenter plus aisément leurs mouvements, les charges présentes dans les matériaux en deux catégories dont il est possible de distinguer les comportements.

L'équation de Maxwell-Faraday :

$$\text{Rot}(\vec{B}) = \mu_0 \left(\vec{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (\text{II.2})$$

Établit un lien entre phénomènes macroscopiques et porteurs de charges :

\vec{J} : est la densité de courant due aux porteurs de charges libres à l'origine des courant de diffusion.

$\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$: est la densité de courant de polarisation.

μ_0 : est la perméabilité du vide.

De ces études des phénomènes électrostatiques Gauss a tiré un théorème liant le champ \vec{E} et les densités de porteurs de charges libres et liées respectivement ρ_l et ρ_p :

$$\text{Div}(\vec{E}) = \frac{(\rho_l + \rho_p)}{\varepsilon_0} \quad (\text{II.3})$$

où ε_0 est la permittivité du vide.

Nous constatons que suivant le type de matériaux que l'on utilise, celui-ci contient plus au moins de charges libres ou liées. Le courant étant dû au déplacement des porteurs de charges, il y a prédominance du courant de polarisation ou de diffusion suivant le type de matériau étudié.

Il est alors indispensable de développer un modèle microscopique pour préciser le déplacement de ces porteurs de charges.

II.3.2.2 Représentation microscopique du déplacement des charges

a. Mouvement des charges libres

A une température donnée et en l'absence du champ électrique, les vitesses de déplacement des charges libres sont telles que leur résultante est nulle. On décrit généralement ce type de comportement par le mouvement *Brownien* d'un gaz d'électrons. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la résultante des vitesses n'est plus nulle et elle laisse apparaître macroscopiquement, une densité de courant \vec{j} communément appelée densité de courant de *diffusion*. Elle est due au déplacement sur une longue distance, à l'échelle atomique, des charges libres.

Ce processus est plus souvent connu sous le nom de conductivité déterminée en courant continu symbolisée par σ_{dc} .

Lorsque les charges libres sont accélérées par un champ électrique continu imposé il s'exerce sur chacune d'entre elles une force \vec{F}_e telle que :

$$\vec{F}_e = q \cdot \vec{E} \quad (\text{II.4})$$

Si rien ne venait contrarier ce déplacement sa vitesse ne cesserait de croître. L'expérience contredit cette hypothèse, il faut tenir compte du fait que les charges évoluent dans un milieu matériel qui limite par *frottement* les déplacements des charges. Alors on introduit la notion de "*libre parcourt moyen*" noté par λ , il est de l'ordre de 100 à 1000 Å [7]. Cela signifie que la charge se déplace sans obstacle pendant un temps caractéristique τ avant de rencontrer un obstacle, τ est en fonction de la pureté du matériau et est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} sec. Ce choc annule la vitesse (figure II.5), avant qu'elle ne reparte dans une autre direction. La charge parcourt donc une distance λ pendant un temps t alors que sa vitesse moyenne est \vec{V} : est appelée *vitesse de dérive* ou *vitesse d'enchaînement* ou *vitesse drift*.

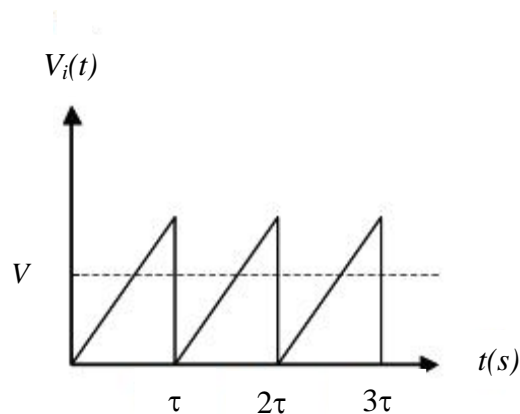


Figure II.5 : Mouvement d'une charge dans un solide [7].

Elle est donc soumise à une accélération $\frac{\vec{V}}{\tau}$ qui correspond à la force de frottement nécessaire pour arrêter cette charge de masse m ;

$$\vec{F}_f = -k\vec{V} \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{m}{\tau}\right) \quad (\text{II.5})$$

à l'instant de choc :

$$\vec{F}_f + \vec{F}_e = 0 \quad (\text{II.6})$$

C'est-à-dire :

$$\vec{V} = \frac{q\tau \cdot \vec{E}}{m} = \mu \cdot \vec{E} \quad (\text{II.7})$$

où μ : désigne la mobilité de la charge.

Si on désigne ρ_l la densité des charges libres, on aura par la densité de courant de diffusion

$$\vec{j} = \frac{\rho q^2 \tau}{m} \cdot \vec{E} = \sigma_{dc} \cdot \vec{E} \quad (\text{II.8})$$

avec

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho q^2 \tau}{m} \quad (\text{II.9})$$

Ce modèle très simple est cohérent avec celui proposé par *Nernst-Einstein*, pour rendre compte à partir des lois de diffusion le phénomène de conduction en courant continu.

$$\sigma_{dc} = \frac{\rho q^2 D}{K.T} \quad (\text{II.10})$$

D : coefficient de diffusion.

K : la constante de Boltzman.

T : la température.

En exprimant le coefficient de diffusion à partir de saut élémentaire [5], on aura finalement :

$$\sigma_{dc} = \frac{\alpha \lambda^2 q^2 v_0 N_0}{k.T} \cdot \exp\left[-(E_\mu + E_c)/KT\right] \quad (\text{II.11})$$

α : est un facteur de corrélation géométrique (dépend de la géométrie du réseau).

v_0 : la fréquence de vibration de la charge dans son site autour de sa position d'équilibre.

N_0 : la concentration maximum des porteurs de charges.

E_μ et E_c sont les énergies d'activation rapportées respectivement à la mobilité et à la création des porteurs de charges.

On remarque que le comportement de σ_{dc} suit approximativement en fonction de la température une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{dc}}{K.T}\right) \quad (\text{II.12})$$

dans laquelle ; $\sigma_0 = \frac{\alpha \lambda^2 q^2 v_0 N_0}{k.T}$ et $E_{dc} = E_\mu + E_c$;

Quand le champ appliqué est de la forme suivante :

$$E = E_0 \cdot e^{-j\omega t} \quad (\text{II.13})$$

Les deux forces qui s'appliquent aux porteurs de charges \vec{F}_e et \vec{F}_f restent les mêmes, mais il peut advenir que la fréquence du champ électrique soit suffisante pour écarter toute possibilité de voir s'établir un état stationnaire, alors il suffit d'écrire l'équation fondamentale de dynamique :

$$\vec{F}_f + \vec{F}_e = m \cdot \vec{\gamma} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$\begin{cases} \vec{F}_e = q \cdot \vec{E} \\ \vec{F}_f = -m \cdot \frac{\vec{v}}{\tau} \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

On trouve donc :

$$\frac{dV}{dt} + \frac{V}{\tau} = \frac{q}{m} \cdot E_0 \cdot e^{-j\omega t} \quad (\text{II.16})$$

C'est une équation différentielle dont les solutions sont bien connues et de la forme $V(t) = V_0 \cdot e^{j\omega t}$.

Soit, dans le cas présent :

$$V(t) = \frac{q \cdot E(t)}{m} \cdot \frac{\tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} (1 + j\omega\tau) \quad (\text{II.17})$$

La conductivité devient une grandeur complexe dont la partie réelle correspondant à la composante purement résistive ;

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (\text{II.18})$$

Cette relation impose que la conductivité en courant alternatif $\sigma'(\omega)$, diminue quand la pulsation ω du champ croît.

b. Mouvement des charges confinées (liées)

Par opposition au mouvement des charges libres, celui des charges *confinées* est caractérisé par une mobilité réduite des porteurs de charges.

Ce deuxième type de déplacement est décrit par des sauts occasionnels, des charges confinées, intervenant sur des distances restreintes [6,8]. Habituellement, les porteurs de charges impliqués, oscillent sous l'effet de l'agitation thermique, tout en restant localisés dans le site d'accueil.

Le système de charges confinées est représenté par une population de dipôles où chaque saut est analogue à la réorientation d'un dipôle.

En absence de champ électrique, ces dipôles sont orientés de façon aléatoire, de telle sorte que le moment dipolaire résultant est nul. Par opposée en présence d'un champ électrique, une partie de ces dipôles a tendance à s'orienter préférentiellement selon la direction du champ

appliqué, créant ainsi un moment dipolaire. Dans l'hypothèse d'un champ alternatif, le moment dipolaire tente à suivre l'évolution de ce champ, il apparaît alors une conductivité de polarisation, symbolisé par $\sigma'(\omega)$ qui dépend de la fréquence du champ. La polarisation qui apparaît alors, est connue sous le nom de polarisation d'*orientation* ou *dipolaire*. Il s'agit du phénomène de relaxation diélectrique, pour lequel la durée de saut caractéristique τ peut varier de 10^{-12} à des temps beaucoup longs.

II.4 Permittivité et facteur de dissipation diélectrique

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

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v} \quad (\text{II.19})$$

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 , ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) :

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (\text{II.20})$$

La permittivité absolue définit la possibilité d'être traversé par un courant électrique, sous l'action du champ électrique. Ceci résulte de diverses contributions de déplacements des charges ; déplacement des électrons, déplacements des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace. En effet, la densité de courant traversant ce diélectrique en présence d'un champ électrique sinusoïdal est [10,11] :

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (\text{II.21})$$

En passant par la transformé de fourrier, on aura :

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + j\omega D(\omega) \quad (\text{II.22})$$

$$J(\omega) = [\sigma_c + j\omega\epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega))] \cdot E(\omega) \quad (\text{II.23})$$

Ou encore

$$J(\omega) = [\sigma_c + \omega\epsilon'(\omega) + j\omega\epsilon''(\omega)] \cdot E(\omega) \quad (\text{II.24})$$

Où

$$\varepsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)) = \varepsilon'(\omega) + j\omega\varepsilon''(\omega) = \varepsilon^*(\omega) \quad (\text{II.25})$$

χ' et χ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique χ du milieu.

ε' et ε'' sont les composantes réelle et imaginaire de la permittivité électrique complexe ε du milieu.

Cette permittivité complexe tient compte de dissipation d'énergie, des pertes par absorption et par diffusion. On définit également une permittivité complexe relative :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r'' \quad (\text{II.26})$$

Où ε_r^* joue le rôle qu'avait ε_r dans le cas des isolants parfaits. La permittivité complexe absolue est de la même manière, égale au produit de la permittivité complexe par ε_0 . La composante en phase que présente J avec E est à l'origine des pertes diélectriques, elle représente la dissipation d'une puissance dans le diélectrique. Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique [12].

Le facteur de dissipation diélectrique est égale au quotient $\varepsilon_r''/\varepsilon_r'$, ce quotient est appelé aussi tangente de l'angle de perte ou $\tan \delta$, δ est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte ($\tan \delta = \varepsilon_r''/\varepsilon_r'$).

En pratique, il n'est pas possible de s'affranchir des pertes par conduction [10] ; dans ce cas :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)} + \frac{\sigma_c}{\varepsilon_r'(\omega)\omega\varepsilon_0} \quad (\text{II.27})$$

II.5 Influence de la fréquence

L'apparition des pertes diélectriques en général peut être expliquée comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne est trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique, aucune énergie n'est perdue dans le milieu [13].

Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Le facteur de pertes atteint une valeur maximale à une fréquence f_m , liée au temps de relaxation caractéristique par la relation :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (\text{II.28})$$

La permittivité et la polarisation de relaxation dépendent du temps ; on distingue deux états d'équilibre pour chacune de ces caractéristiques. Dans un champ statique ($\omega \rightarrow 0$), la permittivité diélectrique vaut ε_s , et dans les fréquences optiques ($\omega \rightarrow \omega_{\text{opt}}$), elle vaut ε_∞ . L'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique est l'équation de dispersion de Debye [14]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.29})$$

L'équation de Debye peut être écrite sous différentes formes selon la caractéristique expérimentale cherchée.

Plusieurs types de polarisation peuvent être décrits qualitativement de la même manière et c'est pourquoi, dans la plupart des cas, on peut appliquer l'équation de Debye. Il faut cependant rappeler que cette équation a été établie spécifiquement pour le cas de la relaxation dipolaire.

L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation et omet les interactions moléculaires alors que les diélectriques dipolaires réels correspondent rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation, comme c'est le cas par exemple des substances macromoléculaires, et des composites.

Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération.

Néanmoins, toutes ces tentatives de description des phénomènes de dispersion et de relaxation diélectrique n'expliquent pas la complexité des phénomènes et relations observés pour un grand nombre de corps solides, surtout dans le spectre de basse fréquence. Il semble que les processus résultant des interactions entre plusieurs molécules chargées et responsables de la polarisation du diélectrique, jouent un rôle fondamental. Par conséquent, la description des mécanismes physique (à l'échelle microscopique) impliqué dans les propriétés diélectrique des matériaux demeure toujours ouverte. Et la dépendance exponentielle du courant $i(t)$ ou de la polarisation du temps, ne sont pas les seules descriptions possibles de ce problème.

Déjà au début du siècle dernier, une loi exponentielle, comme sous le nom de loi de Curie-Von Schweidler, avait été proposée :

$$i(t) \sim t^{-n} \quad (\text{II.30})$$

Certains auteurs, en particulier R.M. Hill, A.K. Jonsher et L.A. Dissado, ont remarqué que cette loi possède un caractère universel. Ces auteurs ont présenté un modèle universel d'interactions

de plusieurs corps, en passant du domaine du temps au domaine de la fréquence, pour obtenir des équations légèrement différentes pour des intervalles de basses et hautes fréquences [15].

II.6 Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Comme nous l'avons défini dans ce chapitre, que la constante diélectrique est une fonction complexe (ε^*) de la permittivité réelle (ε') et des pertes diélectriques (ε''), ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$).

La (figure II.6) [9], présente les différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.

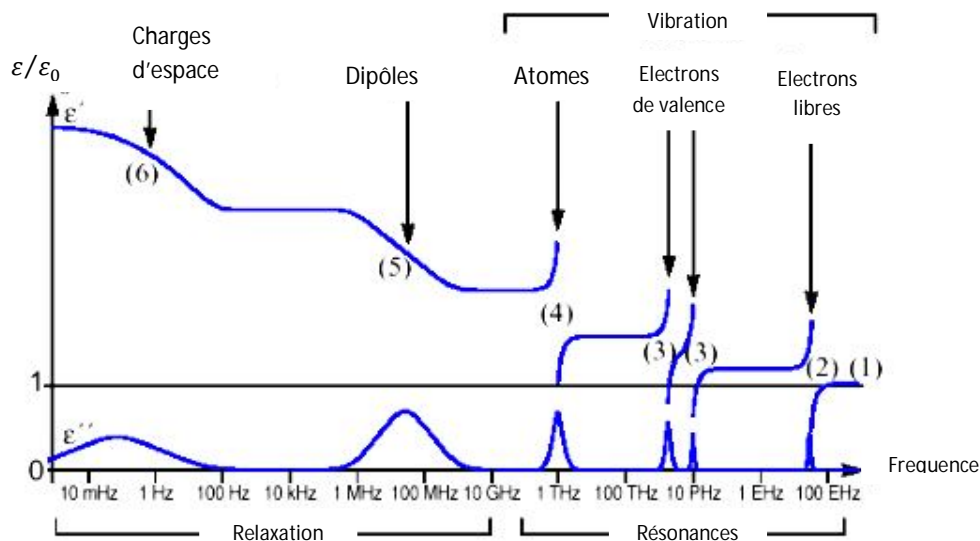


Figure II.6 : Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.

On peut remarquer sur cette figure qu'une variation de permittivité réelle induit un pic sur les pertes diélectriques.

On retrouve aussi le fait que la permittivité dans les fréquences supérieures aux fréquences optiques est égale à 1 (contribution du vide). Puis en suivant les fréquences décroissantes :

Les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes des résonances et les polarisations dipolaire et charge d'espace qui sont des phénomènes de relaxation. Ces polarisations ont déjà été décrites précédemment.

II.7 Modélisation de la polarisation d'orientation

II.7.1 Description du processus microscopique de saut dans le cas d'un système simple

La question qui se pose maintenant, comment un ion peut accomplir un saut au sein de l'échantillon ?

Expérimentalement, on constate que la polarisation d'orientation se manifeste par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives du solide étudié. Pour rendre compte de ce phénomène, on suppose habituellement qu'il est dû à un déplacement mettant en jeu les charges confinées, qui sont piégées dans leur site, schématisé par un simple puits de potentiel. Ces mouvements sont réduits à des petites oscillations au fond de ce puits. A l'opposé, on ne peut pas interpréter le comportement de la polarisation d'orientation en imaginant qu'elle provoque des mouvements confinés dans un puits de potentiel. On se réfère plutôt à une représentation qui met en jeu un double puits de potentiel [16-19].

Dans ce cas, comme nous l'avons déjà évoqué, nous supposons que la polarisation d'orientation résulte du déplacement des charges confinées, en l'occurrence des ions dans le cas de conducteurs ioniques, par l'intermédiaire de saut du fond de l'un des puits vers l'autre. Cela implique donc que ces particules doivent atteindre un état dit activer, pour franchir la barrière de potentiel, séparant chacun des deux sites, représentés sur la (figure II.7).

En l'absence de champ électrique, l'énergie à franchir, que la particule soit localisée dans le site A ou B de la (figure II.7), est la même. Statiquement, il existe autant de particules qui font le chemin de A vers B ou de B vers A. Macroscopiquement, le moment dipolaire résultant est nul. En présence d'un champ électrique, celui-ci abaisse la barrière de potentiel de la valeur Δe , selon une distribution privilégiée. A titre d'exemple, on suppose que la probabilité de passage de A vers B de la (figure II.7) devient supérieure à celle de B vers A. Il en résulte alors un *courant* de polarisation.

Toutefois, l'énergie Δe apportée par le champ électrique reste toujours faible devant celle à fournir pour franchir la barrière de potentiel $\Delta \varepsilon$. Elle n'est donc pas responsable du processus de *saut*. Pour décrire ce mécanisme élémentaire, dans le but d'obtenir une expression permettant d'évaluer cette barrière de potentiel caractéristique du milieu étudié.

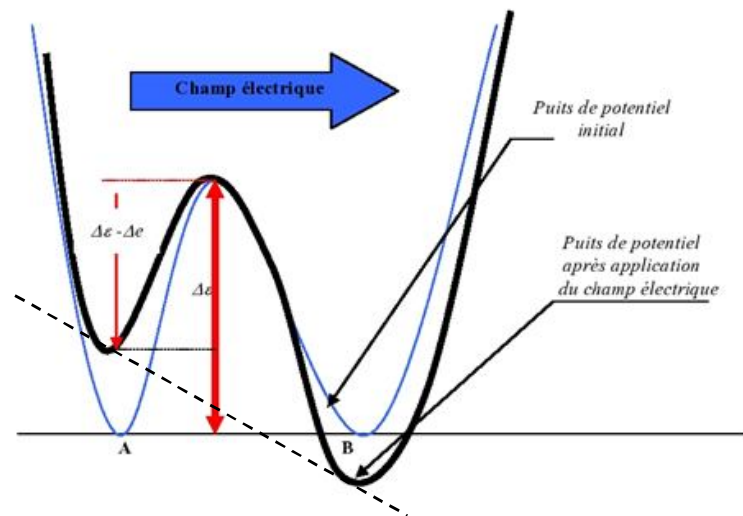


Figure II.7 : Représentation du modèle de double puits de potentiel entre les sites A et B, avant et après l'application d'un champ électrique.

Plusieurs auteurs ont proposé de relier les processus de transport dans certains solides imparfaitement organisés, à la présence d'espaces inoccupés qui ont été appelés '*volumes disponibles*' [12,13].

On peut imaginer qu'à des températures beaucoup plus faibles, il existe localement des volumes disponibles qui peuvent être considérés comme la conséquence des fluctuations thermiques qui agissent en permanence dans le solide [20,21].

Ce processus permet alors d'envisager des mouvements de courtes distances, favorisés par l'augmentation de la température du système.

La conductivité de polarisation est alors attribuée dans le cas des solides mal organisés, à la redistribution perpétuelle de ces volumes disponibles. Cela revient finalement à considérer que le bilan des forces qui maintenaient l'ion dans son site d'origine est modifié par les fluctuations structurales, qui font alors apparaître un volume critique.

Tant que la particule reste confinée dans son site, elle est piégée dans un puits de potentiel. Elle est animée, sous l'effet de l'agitation thermique de mouvement oscillant dont l'amplitude dépend d'une part de la quantité de chaleur qui lui est fournie, et d'autre part de la configuration de son *environnement*. Ces oscillations sont considérées comme harmoniques tant que le porteur de charges reste confiné dans son puits de potentiel. Lorsque les fluctuations thermiques sont suffisantes, elles peuvent permettre la création d'un volume suffisant puis l'accomplissement d'un

saut. Cela, signifie que le porteur de charges a atteint un état activé d'énergie ε_h , supérieur à celui qui caractérise son état d'équilibre ε_j et qui le maintenait dans son site (Figure II.8).

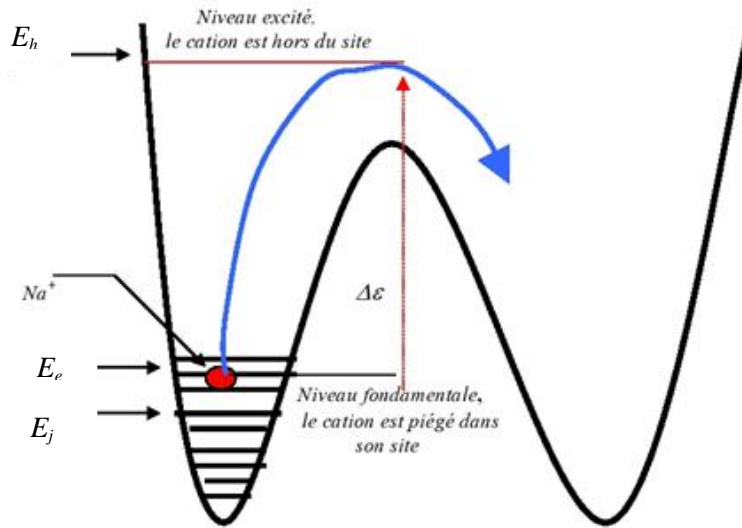


Figure II.8 : Schématisation du processus de saut réalisé entre deux puits de potentiel.

On peut théoriquement calculer les fonctions canoniques respectives ζ_j, ζ_h de l'état piégé et l'état activé, la fonction de partition totale ζ_T d'un système constitué de ces deux états ζ_j et ζ_h [22], est donnée par :

$$\zeta_T(T) = \zeta_j(T) \cdot \zeta_h(T) \tag{II.31}$$

Nous pouvons calculer le rapport des probabilités entre ces deux états après avoir désigné par p_j et p_h , les probabilités de chacun d'eux, en utilisant l'énergie libre qui s'écrit:

$$F = -K \cdot T \ln(\zeta) \tag{II.32}$$

Le rapport devient :

$$\frac{p_h}{p_j} = \frac{\zeta_h}{\zeta_j} = \exp - \frac{(F_h - F_j)}{K \cdot T} \tag{II.33}$$

Dans ce modèle du " volume disponible " que nous avons adapté, le système considéré n'évolue pas à volume constant mais à pression constante. On est ainsi amené à définir une enthalpie libre de saut, liée à un rapport des fréquences décrivant la probabilité d'existence du système dans chacun des deux états :

$$\nu_j = \nu_0 \exp \left[\frac{-\Delta G_{h,j}}{K.T} \right] \quad (\text{II.34})$$

ν_0 : est la fréquence de vibration du porteur de charge piégé dans son site.

ν_j : la fréquence de saut pour lequel la particule a atteint l'état activé d'énergie ε_h .

L'enthalpie libre de saut représente le travail nécessaire pour réaliser cet événement. On peut alors envisager les termes enthalpiques qui lui correspondent de la façon suivante :

$$\Delta G_{h,j} = \Delta H_{h,j} - T\Delta S_{h,j} \quad (\text{II.35})$$

Le temps de relaxation est inversement proportionnel à la fréquence de vibration ν_j . A partir des relations II.47 et II.48, le temps de relaxation a pour expression :

$$\tau_j = \tau_0^* \cdot \exp \left(\frac{-\Delta S_{h,j}}{K} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta H_{h,j}}{K.T} \right) \quad (\text{II.36})$$

Le calcul du temps de relaxation effectué à chaque saut, doit prendre en compte les modifications de l'entropie provoquée par le phénomène de polarisation. Nous avons admis que les variations de $\Delta S_{h,j}$ sont suffisamment petites, pour que cette grandeur soit supposée constante et nous évaluons finalement le temps de relaxation à partir de l'expression suivante [23,24]:

$$\tau_j = \tau_0 \cdot \exp \left(\frac{\Delta E_j}{K.T} \right) \quad (\text{II.37})$$

où ; K : constante de Boltzman ($8,6164 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

T : représente la température du système (en Kelvin).

ΔE_j : désigne l'énergie nécessaire à la réorientation d'un dipôle, elle est dans ce cas exprimée en eV.

Dans cette modélisation, elle est assimilée à la valeur énergétique de la barrière de potentiel $\Delta H_{h,j}$ à franchir par le porteur de charge pour effectuer un saut, d'après la (Figure II.8) elle est donnée par la différence $\Delta E_j = E_h - E_j$. Le facteur pré-exponentiel τ_0 est décrit par l'expression

$\tau_j = \tau_0^* \cdot \exp \left(\frac{-\Delta S_{h,j}}{K} \right)$ qui possède la dimension d'un temps et s'exprime en seconde.

Comme nous avons déjà vu précédemment, τ_0 est inversement proportionnel à la fréquence de vibration de l'ion dans son site d'origine. Si l'on se réfère à un calcul thermodynamique- statistique [1], on remarque que cette grandeur dépend de trois paramètres :

$$\tau_0 = \frac{1}{V.a.\rho} \quad (\text{II.38})$$

ρ : désigne la densité des particules par unité de volume.

a : Section efficace, que la particule est susceptible de traverser, pour pouvoir accéder au site voisin.

V : la vitesse de la particule.

Selon les théories habituelles [9] qui fournissent une estimation de ce dernier paramètre dans le cas d'un système supposé idéal, on admet qu'il dépend de la température et de la masse de l'espèce mise en jeu, par la relation suivante :

$$V = \left(\frac{3.K.T}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{II.39})$$

D'après les expressions II.36, II.37 on note que le temps de relaxation τ est une grandeur caractéristique de la particule d'une part et de l'environnement dans lequel évolue cette particule (valeur de a et de la barrière de potentiel ΔE_j) d'autre part.

II.7.2 Description du processus microscopique de saut dans le cas d'un système complexe

Comme nous verrons dans le chapitre III (S.I.C) la spectroscopie d'impédance complexe permet, grâce à l'observation du comportement de la polarisation en fonction de la fréquence et de la température d'autre part, de donner une estimation des temps de relaxation associé à chaque porteur de charge.

Dans le cas idéal les solides étudiés sont décrits par un système de debye [1], pour lequel tous les dipôles ont un seul temps de relaxation. Dans le cas réel, le système, est constitué par une population de dipôles, caractérisés par une distribution de temps de relaxation $G(\tau)$. Cette notion fut la première fois abordée par *Schweidler* au début de 20^{ème} siècle[25], et par la suite améliorée par différents auteurs [26,27].

Si l'on se réfère à l'équation II.37, on se rend compte que cette distribution peut avoir trois origines, elle peut être due à :

- Distribution du facteur pré-exponentiel $H(\tau_0)$.
- Distribution de l'énergie $G(\Delta E_j)$.
- Distribution mixte τ_0 et ΔE_j .

Il semble indéniable que la dernière éventualité est de loin la plus réaliste. Mais en considérant un double distribution, il devient difficile d'analyser les résultats.

En raison de l'agitation thermique, les porteurs de charges, piégés dans les sites d'accueil n'ont pas la même barrière de potentiel ΔE_j à franchir. D'après la théorie des fluctuations thermiques développée habituellement en mécanique statistique [9], les niveaux d'énergie se répartissent selon une distribution de type Gaussien [28,29].

$$G(\Delta \varepsilon_j) = \frac{A}{\gamma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp - \left[\frac{(E_j - E_e)^2}{\gamma^2} \right] \quad (\text{II.40})$$

d'ou ;

A : représente un coefficient de proportionnalité.

E_e : la valeur centrale de la gaussienne, elle caractérise le niveau d'énergie d'équilibre le plus probablement occupé par les porteurs de charges.

γ : correspond à la largeur de la gaussienne, ce paramètre peut être associé à l'écart type par rapport à la valeur centrale E_e .

II.8 Conclusion

Le rôle des matériaux diélectrique, du point de vue des génies électrique, est celui d'exercer une fonction isolante dans tout matériel soumis à une tension électrique, exception faite pour certains matériaux polaires. Ils sont capable de stoker l'énergie électrique, puisqu'ils permettent au champ électrique de les pénétrer, cette propriété est caractérisée par leur permittivité diélectrique.

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs des courants électriques puisqu'ils ne contiennent pas de charges libres dans leurs structures, à moins qu'ils soient soumis à l'action des facteurs ionisants externe provoquant la perte de leurs propriétés diélectrique. Aussi, les charges de signes différents dans les atomes et les particules des diélectriques sont liées. Lorsque ces charges sont soumises aux forces induites par le champ électrique, certains de ces liaisons ne se rompent pas mais seules de légers déplacement élastique apparaissent. Toutes les charges positives se déplacent vers la direction conforme à celle du champ, et les charges négatives dans la direction opposée, ce qui crée une polarisation du diélectrique.

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certains volumes de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences.

La polarisation et la conductivité, en un mot toute mobilité de porteurs de charge, induisent des pertes diélectriques. Tous les phénomènes dans les diélectriques soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du diélectrique [30].

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont vues comme des réponses du système au champ électrique appliqué aux niveaux macroscopiques et microscopiques.

Ce chapitre a permet de faire un état de l'art de phénomène de conduction électrique et de mécanisme de relaxation diélectrique dans le domaine fréquentiel qui apparaisse dans les isolants solides. L'étude des phénomènes de relaxation diélectrique est pour caractériser la non-linéarité des réponses de nos matériaux. Et que chaque site de notre matériau au niveaux microscopique est caractérisé par son temps de relaxation, et d'énergie de leur état activé, autrement dit, on a une distribution d'un temps de relaxation et une distribution de l'énergie d'activation pour chaque dipôle.

II.9 Références Bibliographiques

- [1] P. Debye, Polar Molecule, Chemical Catalog Company, New-York (1929).
- [2] H. Pellat, Journal de Physique, 9,(1900).
- [3] S. HARMOND, « Développement d'un four MICRO-ONDES Monomode Et Frittage de Poudre Céramique et Métalique », Institut Polytechnique de Grenoble, (2009).
- [4] C. Huber. « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences ».thèse, Université Bordeaux I, (2003)
- [5] Von Hippel, « Dielectrics and waves », (Artech House, Boston London 1995).
- [6] B. Hilczer, Elektry i piezopolimery, PWN, Warszawa, 1992.
- [7] H. Mathieu, H. Fanet « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques » Dunod, Paris, (2009).
- [8] A.K. Jonscher ,”Dielectric relaxation in solids”, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983
- [9] S. Devautour, F. Henn, J.C. Giuntini, J.V, Zanchetta , J. Vanderschueren Solid state.
- [10] R. Fournié, Diélectriques: bases théoriques, Technique de l'ingénieur (D2 I), D213.
- [11] Beroual, Matériaux pour le génie électrique, cours de DEA de génie électrique Centrale de Lyon, France, 1996.
- [12] J.C. Mage, Origine des pertes dans les matériaux, RGE, N°7 (Juin 1991), p.24.
- [13] Chelkowski, Fizyka dielektrykow, PWN, Warszawa 1993.
- [14] D.J.Fisher, ”Defects and Diffusion in Ceramic”. An Annual Retrospective I. Scitec Publicaions Ltd
- [15] S.ORLOWSKA « Conception et Prédiction des Caractéristiques Diélectriques des Matériaux Composites à deux et trois phases par la Modélisation et la Validation Expérimentale », L'école doctorale Electronique, Electronique, Electrotechnique, Automatique de LYON, janvier 2003.
- [16] H. Frölich, Theory of Dielectrics, Oxford University, London, (1949).
- [17] S.R. Elliot, Adv. Phys, 36, (1987) ;135.
- [18] G.E Pike, Phys. Rev .B6,(1972).

- [19] Dekker, Solid state Phycis, prentice-Hall Englewood Cliffs, N.j,(1963)
- [20] J.T Bartler, M.F Shlesinger, Macromolecules, 18, (1985).
- [21] D . Caprian, P, Jund, R Julien, physics. Rev. Lett.72 (1996).
- [22] R.H.Fowler. E,A. Guggenheim, Statical,Thermodynamics, Compridge university Press , London, (1965).
- [23] I.Prigogine, V.Mathod, J.Chem. Phys.20, (1952).
- [24] I.Prigogine, L.Saraga, J.Chem. Phys.49, (1952).
- [25] Von. Schweidler, Annalen der Physik 24, (1907).
- [26] A.R LONG , Adv., phys.31 (1982).
- [27] S.R. Elliot, Adv. Phys, 35, (1982).
- [28] K.W.WAGNER, Annalen der Physik ,40(1913).
- [29] L. LANDAU, E. Lifchitz, Physique statistique, Mir Ed ; Moscou, (1967).
- [30] D. BOUGUEDAD, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) », Université de Tizi-ouzou, (2010).