



**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE**

**THESE**

Présentée par : **KHOUNI Habib**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**  
Spécialité : Electronique

Thème :

**Modélisation et Simulation Numérique de Mélanges de  
Matériaux Diélectriques binaire et ternaire**

**Soutenue le 02/10/2017 devant le jury composé de :**

HOCINI Abdesselam  
BOUAMAR Mohamed  
BOUZIT Nacerdine  
BOUROUBA Nacerdine  
AIDEL Salih  
KHEDROUCHE Djamel

Professeur - Université Mohamed Boudiaf de M'Sila  
Professeur - Université Mohamed Boudiaf de M'Sila  
Professeur - Université Ferhat Abbas Sétif 1  
Professeur - Université Ferhat Abbas Sétif 1  
MCA - Université M<sup>ed</sup> El Bachir El Ibrahimi de BBA  
MCA - Université Mohamed Boudiaf de M'Sila

Président  
Encadreur  
Co-Encadreur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

**Année Universitaire : 2016/2017**

## REMERCIEMENTS

J'accentuerai ma gratitude envers **Mr. BOUAMAR Mohamed**, Professeur à l'Université de M'Sila, pour ses soutiens, ses aides et ses efforts consentis à diriger cette thèse. Je tiens à le remercier pour sa patience, son aide et pour tous ses efforts présentés pour la réussite de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance. Je tiens également à remercier chaleureusement mon Co-encadreur **Mr. BOUZIT Nacerdine**, Professeur à l'Université de Sétif 1 pour les réponses à mes diverses questions.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Juan Pablo Jimenez MARTINEZ**, Professeur et Directeur du laboratoire de caractérisation électromagnétique à l'université de Saragosse en Espagne, pour son hospitalité lors de mon séjour à Saragosse, merci pour sa générosité et sa précieuse aide et conseils, ainsi que sa confiance totale en ma personne en m'ouvrant les portes de son laboratoire à plein temps et sans aucune restriction pendant les 27 jours de mon stage. Ce stage m'était d'une grande importance dans mon sujet de thèse, puisque j'ai pu -pour la première fois- découvrir de près le banc de caractérisation par réflectométrie temporelle et de faire toutes les caractérisations et mesures nécessaires sur plusieurs séries d'échantillons. Qu'il trouve ici l'expression de mon grand respect et toute ma reconnaissance.

Je tiens ensuite à remercier **Mr. HOCINI Abdesselam**, Professeur à l'Université de M'Sila, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également au **Dr. AIDEL Salih**, Maître de Conférences (A) à l'Université Mohamed El Bachir EL Ibrahimi de BBA et au **Dr. KHEDROUCHE Djamel**, Maître de Conférences (A) à l'Université de M'Sila, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et d'être membres du jury.

Je tiens à remercier en particulier **Mr. BOUROUBA Nacerdine**, Professeur à l'université de Sétif 1, pour ses conseils avisés concernant les différentes techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux, et son encouragement tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance pour l'aide qui m'a accordée pour l'accomplissement de mon travail.

Mes remerciements s'adressent également au **Pr. CHIKOUCHE Djamel**, président du comité scientifique du département d'Electronique de l'Université de M'Sila, et **Dr. LADJAL Mohamed**, chef du département, pour leur aide inestimable.

Sans oublier à remercier mon cher regretté et défunt **BOUFAKIA SAMIR**, agent du département d'électronique de Sétif, pour son aide et sa patience qu'il m'a accordé pour la réussite à préparer les échantillons à temps, que Dieu lui accorde Sa grâce et Sa miséricorde (Amen).

Merci à tous les collègues que j'ai côtoyés pendant tout au long de ce travail.

Finalement à ma famille qui pendant toute ma vie a été à mes cotés pour m'encourager à atteindre mes objectifs académiques et personnels. Ma reconnaissance va aussi à mes amis.

## **Dédicaces**

A mes parents

A mon épouse Wahida :

A mon fils Yaakoub

A ma fillette Lamis

A mon petit fils Mohamed Taha

A tous ceux qui me sont chers

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicaces</b>	
<b>Table des Matières</b>	<b>i</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>v</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>viii</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>

## *CHAPITRE 01*

### *Polarisation des Matériaux Diélectriques*

1.1 Introduction	6
1.2 Matériaux diélectriques	6
1.3 Phénomène de polarisation dans la matière	7
1.3.1 Polarisation électronique	8
1.3.2 Polarisation ionique	8
1.3.3 Polarisation dipolaire	9
1.3.4 Polarisation inter-faciale	10
1.4 Théorie du champ électrique local	10
1.5 Les équations de Maxwell	12
1.6 Permittivité diélectrique	14
1.7 Conductivité électrique	15
1.8 Bandes de fréquences du rayonnement électromagnétique	15
1.9 Dispersion	16
1.10 Pertes diélectriques	18
1.11 Matériaux utilisés	18
1.11.1 Les composites	18
1.11.2 Matériaux ferroélectriques	19
1.11.3 Les Titanates	19
1.11.4 Structure pérovskite	20
1.11.5 Le titanate de strontium	22

1.11.6 Le titanate de baryum	23
1.11.6.1 Propriétés ferroélectriques du titanate de baryum	24
1.11.7 La résine époxyde	28
1.11.8 Le Noir de carbone	28
1.11.8.1 Conductivité du noir de carbone	31
1.11.8.2 Structure interne du noir de carbone	32
1.11.8.3 Le facteur de forme	32
1.12 Conclusion	33

## **CHAPITRE 02**

### ***Modèles et Lois de Mélange pour les Composés binaires et ternaires***

2.1 Introduction	34
2.2 Homogénéisation : du microscopique au macroscopique	35
2.3 Théorie moléculaire des milieux hétérogènes : Clausius-Mossotti	37
2.4 Théories du milieu effectif	38
2.5 Les Lois de Mélange	39
2.5.1 Loi de mélange de Maxwell Garnett	40
2.5.2 Loi de mélange de Bruggeman	42
2.5.3 Loi de mélange de Böttcher	43
2.5.4 Les lois de mélange exponentielles	44
2.5.5 Loi de mélange de Birchak	44
2.5.6 Loi de mélange de Looyenga	44
2.5.7 Loi de mélange de Wiener	44
2.5.8 Loi de mélange de Lichtenecker-Rother	45
2.5.9 Loi de Kim	47
2.5.10 Loi de Bottreau	47
2.6 Les limites de la permittivité effective	48
2.6.1 Les limites supérieure et inférieure de Wiener	48
2.6.2 Les limites de Hashin-Shtrikman	49
2.7 Modélisation de la variation en fréquence de la permittivité	51
2.7.1 Modèle de Debye	51

2.7.2	Modèle de Cole-Cole	53
2.8	Etude des erreurs théoriques introduites par les lois de mélange	53
2.9	Application de la méthode d'optimisation aux composites binaires	56
2.10	Application de la méthode d'optimisation aux composites binaires à base de titanate	60
2.11	Application de la méthode d'optimisation aux composites binaires à base de céramique	63
2.12	Conclusion	65

## **CHAPITRE 03**

### ***Mesures et Caractérisation***

3.1	Introduction	67
3.2	Mesures et préparation	67
3.2.1	Le banc de mesure	67
3.2.2	La cellule de mesure	69
3.3	Détermination des fractions volumiques	69
3.4	Procédé de préparation	70
3.5	Caractérisation des matériaux diélectriques par RDT	71
3.6	Résultats expérimentaux obtenus par RDT	72
3.7	Méthode des réflexions multiples	76
3.7.1	La méthode de la ligne court-circuitée	78
3.7.2	La méthode de la ligne ouverte	80
3.7.3	La méthode de la ligne adaptée	81
3.8	Conclusion	83

## **CHAPITRE 04**

### ***Résultats Expérimentaux et Modélisation***

4.1	Introduction	84
4.2	Démarche expérimentale	84
4.3	Résultats expérimentaux	85
4.3.1	Composite binaire RE-NC	86
4.3.2	Composite ternaire RE-TMg-NC	87

4.3.3 Composite ternaire RE-TBa-NC	89
4.3.4 Composite ternaire RE-TCa-NC	90
4.3.5 Composite ternaire RE-TSr-NC	92
4.3.6 Interprétation et discussion	94
4.4 Modélisation du facteur de forme	96
4.5 Modélisation par la loi de Lichtenecker modifiée	99
4.6 Comportement diélectrique en fonction de la fréquence	102
4.6.1 Mélange Résine, BaTiO <sub>3</sub> et NC	103
4.6.2 La résine époxyde pure	105
4.6.3 Mélange Résine, SrTiO <sub>3</sub> et NC	106
4.6.4 Série d'échantillons : Epoxyde, Titanates de Calcium et Noir de carbone	107
4.6.5 Série d'échantillons : Epoxyde, Titanates de Magnésium et Noir de carbone	108
4.6.6 Série d'échantillons : Epoxyde et noir de carbone	108
4.7 Conclusion	109
<b>Conclusion générale</b>	<b>111</b>
<b>Références</b>	<b>114</b>
<b>Publication et communications</b>	<b>124</b>
<b>Annexe</b>	<b>125</b>

# Liste des figures

## Chapitre 01

<b>Figure 1.1</b> – Contribution des différentes polarisations dans un matériau diélectrique.	7
<b>Figure 1.2</b> – Représentation schématique de la polarisation électronique.	8
<b>Figure 1.3</b> – Représentation schématique de la polarisation ionique.	9
<b>Figure 1.4</b> – Représentation schématique de la polarisation dipolaire.	9
<b>Figure 1.5</b> – Représentation schématique de la polarisation inter-faciale.	10
<b>Figure 1.6</b> – Cavité macroscopique située dans le champ électrique externe $\vec{E}$ .	11
<b>Figure 1.7</b> – Spectre de fréquences des OEM et applications.	16
<b>Figure 1.8</b> – Variation en fréquence de la permittivité relative d'un matériau diélectrique.	17
<b>Figure 1.9</b> – Maille prototype de la pérovskite $ABO_3$ .	20
<b>Figure 1.10</b> – Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la maille pérovskite cubique.	21
<b>Figure 1.11</b> – Structure Cristalline de type ilménite du titanate de magnésium ( $MgTiO_3$ ).	22
<b>Figure 1.12</b> – Représentation schématique d'une distorsion.	23
<b>Figure 1.13</b> – Structure cristalline du titanate de baryum $BaTiO_3$ .	24
<b>Figure 1.14</b> – Transition de la structure cristalline du $BaTiO_3$ en fonction de la température	25
<b>Figure 1.15</b> – Dimensions de la maille principale du $BaTiO_3$ .	26
<b>Figure 1.16</b> – Les différentes phases du $BaTiO_3$ .	27
<b>Figure 1.17</b> – Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un cristal de $BaTiO_3$ .	27
<b>Figure 1.18</b> – Vue en coupe d'une particule de noir de carbone.	30
<b>Figure 1.19</b> – Noir de carbone.	30
<b>Figure 1.20</b> – Différentes structures du noir de carbone.	31
<b>Figure 1.21</b> – Schéma de la structure du graphite hexagonal.	32
<b>Figure 1.22</b> – Représentation des diamètres maximal et minimal d'une charge conductrice.	33

## Chapitre 02

<b>Figure 2.1</b> – Représentation d'un milieu hétérogène et de son équivalent homogène.	36
<b>Figure 2.2</b> – Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett.	40
<b>Figure 2.3</b> – Cellule unité de la théorie de Bruggeman.	43
<b>Figure 2.4</b> – Valeurs des permittivités effectives d'un milieu composite constitué de deux matériaux (inclusions ( $\epsilon_i = 10$ ) et matrice $\epsilon_m = 2$ ).	45
<b>Figure 2.5</b> – Schématisation des limites de Wiener max et min de la permittivité effective	49
<b>Figure 2.6</b> – Les bornes de Wiener et de Hashin-Shtrikman pour la permittivité relative d'un mélange binaire ( $\epsilon_m = 2$ et $\epsilon_i = 10$ ).	50
<b>Figure 2.7</b> – Modèle de Debye : variations en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.	52
<b>Figure 2.8</b> – Représentation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique selon le diagramme de Cole-Cole.	52
<b>Figure 2.9</b> – Erreur d'estimation de la permittivité $\Delta\epsilon_2/\epsilon_2$ en fonction de $Vd$ ( $\Delta\epsilon_{eff}/\epsilon_{eff}=10\%$ , $\epsilon_2=30$ ).	55
<b>Figure 2.10</b> – Erreur d'estimation de la permittivité ( $Vd=20\%$ ; ( $\Delta\epsilon_{eff}/\epsilon_{eff}=0,1$ ).	56

<b>Figure 2.11</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb.	57
<b>Figure 2.12</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Flint.	57
<b>Figure 2.13</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/BaTiO <sub>3</sub> .	58
<b>Figure 2.14</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/BaTiO <sub>3</sub> .	60
<b>Figure 2.15</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/ SrTiO <sub>3</sub> .	61
<b>Figure 2.16</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/ CaTiO <sub>3</sub> .	61
<b>Figure 2.17</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/ MgTiO <sub>3</sub> .	62
<b>Figure 2.18</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Céramique1 ( $\epsilon_2=10$ )	63
<b>Figure 2.19</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Céramique2 ( $\epsilon_2=20$ ).	64
<b>Figure 2.20</b> – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Céramique3 ( $\epsilon_2=36$ ).	64

### Chapitre 03

<b>Figure 3.1</b> – Banc de mesure.	68
<b>Figure 3.2</b> – Dimensions géométriques de la cellule de mesure en réflexion/transmission.	69
<b>Figure 3.3</b> – Représentation des Inclusions (Charges) dans la Matrice Hôte (Résine).	71
<b>Figure 3.4</b> – Réponse par TDR de la résine époxyde pure (100%), avec fenêtre d'observation T=320ps.	73
<b>Figure 3.5</b> – Réponse par TDR du composite binaire (RE-TBa) à (70, 30%), avec une fenêtre d'observation T=500ps.	73
<b>Figure 3.6</b> – Réponse par TDR du composite ternaire (RE-TBa-NC) à (70,15,15%), avec une fenêtre d'observation T=400ps.	74
<b>Figure 3.7</b> – Réponse par TDR du composite binaire (RE-NC) à (80, 20%), avec une fenêtre d'observation T=430ps.	74
<b>Figure 3.8</b> – Réponse par TDR du composite ternaire (RE-TCa-NC) à (70, 25, 5%), avec une fenêtre d'observation T=400ps.	75
<b>Figure 3.9</b> – Réponse par TDR du composite ternaire (RE-TSr-NC) à (70, 10, 20%), avec une fenêtre d'observation T=510ps.	75
<b>Figure 3.10</b> – Réponse par TDR du composite ternaire (RE-TMg-NC) à (70, 25, 5%), avec une fenêtre d'observation T=360ps.	76
<b>Figure 3.11</b> – Réflexions multiples dans un échantillon.	77
<b>Figure 3.12</b> – Dispositif expérimental en ligne court-circuitée.	78
<b>Figure 3.13</b> – Les impédances dans la ligne de mesure court-circuitée.	78
<b>Figure 3.14</b> – Dispositif expérimental en ligne ouverte.	80
<b>Figure 3.15</b> – les impédances dans la ligne de mesure ouverte.	81
<b>Figure 3.16</b> – Dispositif expérimental en ligne adaptée.	81

## Chapitre 04

- Figure 4.1** –Variation expérimentale de la permittivité  $\epsilon_s$  du composite binaire résine/noir de carbone (RE-NC) en fonction des fractions volumiques NC. 86
- Figure 4.2** –Variation de la conductivité  $\sigma_s$  en fonction de la concentration NC pour le mélange binaire (RE-NC). 87
- Figure 4.3** –Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TMg-NC en fonction des fractions volumiques NC. 88
- Figure 4.4** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TMg-NC en fonction des fractions volumiques NC. 88
- Figure 4.5** – Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TBa-NC en fonction des fractions volumiques NC. 89
- Figure 4.6** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TBa-NC en fonction des fractions volumiques NC. 108
- Figure 4.7** –Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TCa-NC en fonction des fractions volumiques NC. 91
- Figure 4.8** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TCa-NC en fonction des fractions volumiques NC. 92
- Figure 4.9** –Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TSr-NC en fonction des fractions volumiques NC. 93
- Figure 4.10** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TSr-NC en fonction des fractions volumiques NC. 94
- Figure 4.11** –Variation expérimentale de la permittivité  $\epsilon_s$  des composites ternaires RE-TBa-NC et RE-TMg-NC en fonction des fractions volumiques NC. 95
- Figure 4.12** –Variation expérimentale de la permittivité  $\epsilon_s$  des composites ternaires RE-TCa-NC et RE-TSr-NC en fonction des fractions volumiques NC. 95
- Figure 4.13** – Variation de la permittivité du mélange par substitution du titanate ( $\epsilon_{TX}$ ) par le noir de carbone ( $\epsilon_{NC}$ ) dans le même volume de la matrice ( $\epsilon_{RE}$ ) à base de RE. 96
- Figure 4.14** – Variation des facteurs de forme  $B_L$  et  $M_L$  en fonction de la concentration NC. 97
- Figure 4.15** – Variation des facteurs de forme  $C_L$  et  $S_L$  en fonction de la concentration NC. 98
- Figure 4.16** – Modélisation de la permittivité des composites ternaires RE-TBa-NC et RE-TMg-NC par la loi de Lichtenecker modifiée. 99
- Figure 4.17** – Modélisation de la permittivité des composites ternaires RE-TCa-NC et RE-TSr-NC par la loi de Lichtenecker modifiée. 100
- Figure 4.18** – Erreurs relatives de modélisation par la loi de Lichtenecker modifiée pour les différents composés ternaires. 101
- Figure 4.19** – Variation de la permittivité ( $\epsilon_s$ )<sub>exp</sub> en fonction de la fraction volumique NC 102
- Figure 4.20** –Variation de la conductivité  $\sigma_s$  en fonction des fractions volumiques NC. 102
- Figure 4.21** – Comportement diélectrique de l'Époxyde-TBa-NC (70-25-5%) pour différentes fenêtres d'observation. 103
- Figure 4.22** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TBa-NC. 104
- Figure 4.23** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TBa-NC. 105
- Figure 4.24** – Permittivité complexe de la résine époxyde (RE) en fonction de la fréquence 105

<b>Figure 4.25</b> – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TSr-NC.	106
<b>Figure 4.26</b> – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TCa-NC.	107
<b>Figure 4.27</b> – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TMg-NC.	108
<b>Figure 4.28</b> – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-NC.	109

# Liste des tableaux

## Chapitre 02

<b>Tableau 2.1</b> – Permittivité estimée du composite RE/(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb.	59
<b>Tableau 2.2</b> – Permittivité estimée du composite RE/Flint.	59
<b>Tableau 2.3</b> – Permittivité estimée du composite RE/BaTiO <sub>3</sub> .	59
<b>Tableau 2.4</b> – Permittivité estimée pour la loi de Bottreau avec optimisation pondérée.	60
<b>Tableau 2.5</b> – Permittivité estimée $\epsilon_2$ des trois composites RE/Céramique.	62
<b>Tableau 2.6</b> – Permittivité estimée du composite RE/Céramique1.	65
<b>Tableau 2.7</b> – Permittivité estimée du composite RE/Céramique2.	65
<b>Tableau 2.8</b> – Permittivité estimée du composite RE/Céramique3.	65

## Nomenclature

OEM : Ondes électromagnétiques

NC : Noir de Carbone.

RE : Résine Epoxy.

TBa : Titanate de baryum.

TCa : Titanate de calcium.

TSr : Titanate de strontium.

TMg : Titanate de magnésium.

CRIM : Complex Refraction Index Method (Méthode de l'indice de réfraction complexe)

EMT : Effective Medium Theory (modèle du milieu effectif)

MGT : Maxwell Garnett Theory (théorie de Maxwell Garnett)

EMA : Effective Medium Approximation (modèle de l'approximation du milieu effectif)

RDT : Réflectométrie en Domaine Temporel

TDR : Time Domain Reflectometry.

SDT : Spectroscopie en Domaine Temporel

M.E.T : Microscope Electronique à Transmission.

CPC : Composite Polymère Conducteur.

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

fcc : face centered cubic (cubique à face centrée)

## Introduction Générale

Il y a plus d'un siècle que l'étude des matériaux composites a commencé, depuis, des efforts en vue de concevoir de nouveaux produits n'ont cessé d'être soutenus. Un intérêt très particulier a été porté aux matériaux utilisés dans les domaines multiples et variés de l'électronique hyperfréquence, particulièrement dans les années soixante dix du siècle dernier. Parmi les matériaux composites étudiés, un intérêt particulier a été porté aux mélanges diélectriques pour des applications en micro-ondes, compte tenu de leurs performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes [1].

Les matériaux composites, constitués d'une dispersion de particules conductrices comme les noirs de carbone dans une matrice polymère, ont suscité un intérêt croissant pendant plusieurs décennies. Leur succès provient de la possibilité d'obtenir une synergie des propriétés des deux phases constituantes (électriques, électromagnétiques, mécaniques,...) tout en gardant les propriétés des matériaux polymères : légèreté, facilité de mise en forme, faible coût, etc. Ils trouvent leur place dans de nombreuses applications potentielles dans l'industrie telles que : matériaux antistatiques, protection des câbles électriques souterrains sous haute tension, blindages électromagnétiques, matériaux absorbants radar, renforcement mécanique, et dans des domaines très variés comme l'aéronautique, l'industrie de l'automobile, la construction civile, le sport et les loisirs, etc.

Les matériaux ferroélectriques à base de titanates présentent une caractéristique remarquable qui les destine à des applications de composants hyperfréquences pour la microélectronique et les télécommunications (condensateurs et résonateurs accordables, déphaseurs, etc.). Les performances requises telle que : pertes diélectriques faibles, permittivité élevée et stabilité thermique jusqu'aux hyperfréquences, imposent d'améliorer les propriétés diélectriques des composés à base de titanate de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{MgTiO}_3$ ) [2]. Ces composites, ayant une conductivité électrique plus importante que la plupart des polymères, sont largement répandus dans les applications de type écran électromagnétique pour les dispositifs électriques ou l'élimination de la charge électrostatique dans les composants électroniques en vue de leur protection [3]. Grâce à leur capacité d'absorption des ondes radio, ces matériaux sont aussi utilisés pour les couvertures radar [4]. Un grand intérêt est apporté aux polymères chargés à la

céramique piézoélectrique comme le titanate de baryum [5] ; de tels composites sont utilisés dans l'industrie des capteurs. En dehors des polymères chargés, une grande attention est consacrée aux céramiques poreuses et leur frittage par les microondes [6]. Comme exemple, on peut citer l'oxyde de zinc (ZnO), largement répandu dans la fabrication des varistances et qui requiert un intérêt commercial considérable. Les propriétés particulières de ces macromolécules cylindriques, liées essentiellement à leur forte anisométrie associée à une conductivité électrique dont les valeurs peuvent varier entre celles des semi-conducteurs et celles des métaux, pourraient les rendre potentiellement utiles pour l'amélioration de certaines propriétés de matériaux composites comme la conductivité électrique, ou donneraient naissance à de nouvelles applications.

La permittivité effective des hétérostructures, représentant la réponse du matériau diélectrique à une excitation du champ électrique, et décrivant ainsi les relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques des composites, a été décrite par de nombreuses formules analytiques et théories, appelées « lois de mélange ». Les premières ont été proposées il y a déjà plus de 150 ans ; il s'agit des célèbres formules de Clausius-Mossotti, de Maxwell Garnett et de Bruggeman en 1934. Cependant, les travaux sur les lois de mélange se poursuivent encore, ce dont témoigne l'abondance de la bibliographie consacrée à ce sujet et la multitude de modèles proposés dans la littérature, notamment ceux basés sur la théorie des milieux effectifs EMT, à titre d'exemple on peut citer les travaux de Birchak (1974), de Wakino (1994), de Bottreau (1998), de Stölzle (1999), de Kim (2006) et récemment ceux de He (2014) qui a utilisé une version modifiée de la loi de Lichtenecker. La raison de cette évolution est que les lois de mélange ne peuvent prédire que les propriétés électriques de certains milieux composites particuliers, et seulement dans certains cas spécifiques. Les problèmes principaux qui se posent encore, concernent les grandes concentrations de la charge dans la matrice, les interactions multipolaires qui ne sont pas prises en considération, les rapports importants des valeurs de permittivités des phases constituantes, la forme des inclusions et la répartition des particules dans la matrice.

Dans l'hypothèse quasi-statique, le matériau peut être assimilé à un milieu uniforme caractérisé par une permittivité effective, cependant, les détails mésostructuraux du matériau ne sont pas pris en compte et les diffusions multiples de l'onde électrique par les hétérogénéités sont négligées. Les modèles décrivant le matériau sont dans ce cas incapables

de décrire convenablement la transition de conduction. En effet les propriétés d'un matériau composite ne dépendent pas seulement des propriétés physiques de ses constituants, mais elles sont également déterminées par la mésostructure d'un tel matériau. Il s'agit principalement des formes d'inclusions, de leur répartition dans la matrice, de leur orientation par rapport aux contraintes externes (forces électriques, forces mécaniques, etc.), et de leur fraction volumique. Ainsi, une propriété macroscopique (conductivité électrique, permittivité complexe,...) du matériau est une fonction très complexe de tous ces facteurs qui est difficile à décrire.

A souligner toutefois la problématique de la modélisation de la réponse diélectrique à partir des approches analytiques proposées dans la littérature. La plupart de ces approches sont limitées à des cas spécifiques. Pour contourner ce problème, nous avons adapté ces approches moyennant d'un certain nombre de paramètres ajustables. Ainsi, les lois de Kim et de Bottreau semblent mieux représentatives des résultats expérimentaux pour la série titanate/résine époxyde. Dans le cas des composites à base de noir de carbone (NC), la loi de Lichtenecker est modifiée, dans son domaine de validité, reproduit les variations de la permittivité d'une manière assez satisfaisante. Il est donc nécessaire, d'avoir recours à d'autres méthodes qui permettent de traiter les matériaux comportant des inclusions de forme géométriques plus complexes, dont les concentrations sont importantes, et de décrire mieux les mécanismes impliqués. Aussi, le problème de l'arrangement spatial des inclusions dans la matrice doit être considéré. Une alternative pour traiter de tels problèmes, de manière systématique est l'utilisation des méthodes numériques qui connaissent actuellement un grand essor.

Grâce aux progrès considérables réalisés dans la modélisation et les calculs électromagnétiques, les efforts et tentatives utilisant les méthodes numériques pour le calcul de la permittivité diélectrique effective des composites ont permis d'obtenir des valeurs plus proches des valeurs exactes que celles données par les lois de mélange analytiques. Les méthodes numériques constituent une section des mathématiques appliquées traitant de l'élaboration et de l'étude des méthodes de résolution approximative des problèmes de calculs dans les modèles mathématiques. La modélisation des matériaux composites permet leur analyse d'une manière universelle et une économie de temps et de coût, ce qui est d'une immense importance des points de vue scientifique et industriel. Mais ceci permet avant tout une étude plus complète de leurs propriétés, comme par exemple la prédiction de leur

permittivité effective en fonction des paramètres constituant les points faibles des lois de mélanges qui limitent leurs applications. De nombreuses méthodes numériques, rapides et efficaces, ont été élaborées. Les travaux portant sur ces méthodes sont centrés sur la création de nouvelles techniques de calculs et englobent l'analyse des erreurs et du coût de ces méthodes. Il en est de même de la modélisation des structures hétérogènes et des calculs de leurs permittivités effectives.

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse, porte sur l'étude des propriétés électriques qui sont la conductivité électrique et la permittivité diélectrique, de quatre séries de composites ternaires et à leur modélisation dans le cadre de la théorie de l'optimisation numérique non linéaire et des lois de mélange. Ces composites sont constitués de quatre types de titanate (titanate de magnésium, titanate de calcium, titanate de strontium et titanate de baryum) dispersés dans une matrice thermodurcissable de résine époxyde; associée au noir de carbone. Un algorithme d'optimisation numérique non linéaire pour la prédiction et la modélisation des caractéristiques diélectriques de matériaux composites à deux et trois phases, particulièrement la permittivité effective complexe, est dans ce cadre utilisé.

La thèse est structurée autour de quatre chapitres :

**Le premier chapitre**, est consacré à la présentation des matériaux diélectriques et à la description des phénomènes de polarisation par l'interaction du champ électrique avec la matière, afin de montrer clairement les différents mécanismes qui régissent le comportement diélectrique des matériaux et déterminent les grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques à savoir leur permittivité complexe et leur conductivité. Les matériaux utilisés pour la préparation des échantillons sont décrits à la fin de ce chapitre.

**Le deuxième chapitre** porte sur la description des lois de mélange les plus utilisées dans la littérature, pour décrire la variation de la permittivité d'un mélange et estimer par la suite sa valeur en fonction des fractions volumiques des constituants. Nous utilisons à cet effet la méthode du simplexe de Nelder-Mead pour la modélisation et la prédiction de la permittivité effective des mélanges à travers quelques applications sur des composites binaires de céramiques et quelques composés chimiques dans une matrice de résine d'époxy.

La préparation des échantillons de composites ainsi que les techniques expérimentales sont décrites dans le **troisième chapitre**. Nous présentons à cet effet la procédure expérimentale employée en commençant par le mode de préparation des échantillons, en passant par la méthode de caractérisation par le banc de réflectométrie en domaine temporel et arrivant jusqu'à l'exposé des résultats bruts obtenus. Nous présentons aussi les différentes méthodes de la technique de réflectométrie, à savoir la méthode de la première réflexion, celle du court circuit, celle de la ligne ouverte et en terminant par celle de la ligne adaptée que nous avons adoptée comme technique de caractérisation pour les échantillons préparés, vu qu'elle répond parfaitement aux contraintes imposées par la forme des échantillons et par les propriétés recherchées.

**Le quatrième chapitre** est dédié à l'étude des composites ternaires. Une analyse et une discussion des différents résultats font l'objet de ce chapitre où nous traitons cas par cas les différentes séries d'échantillons préparées lors de cette étude, en donnant les propriétés en fonction de la fraction volumique du noir de carbone et en mettant en évidence l'effet de l'ajout de ce dernier sur la conductivité électrique et la permittivité complexe. Nous présentons la loi de mélange de Lichtenecker modifiée dans le cas des milieux matériels hétérogènes à distribution aléatoire.

Enfin, une **conclusion générale** dresse un bilan des différents résultats tirés de cette étude et donne quelques perspectives susceptibles d'être entreprises pour de futures études.

# ***CHAPITRE 01***

## ***Polarisation des Matériaux Diélectriques***

### **1.1 Introduction**

La permittivité effective (ou constante diélectrique macroscopique) des milieux hétérogènes a été étudiée depuis le début du XIXe siècle pour déterminer le comportement diélectrique de poudre, mélange de substances et d'air.

Dans ce chapitre, nous expliquons d'abord l'origine physique de la permittivité diélectrique des matériaux diélectriques puis nous présentons certaines équations électromagnétiques qui régissent à l'intérieur d'un solide. Nous terminons ensuite par une description des matériaux utilisés dans l'expérimentation.

### **1.2 Matériaux diélectriques**

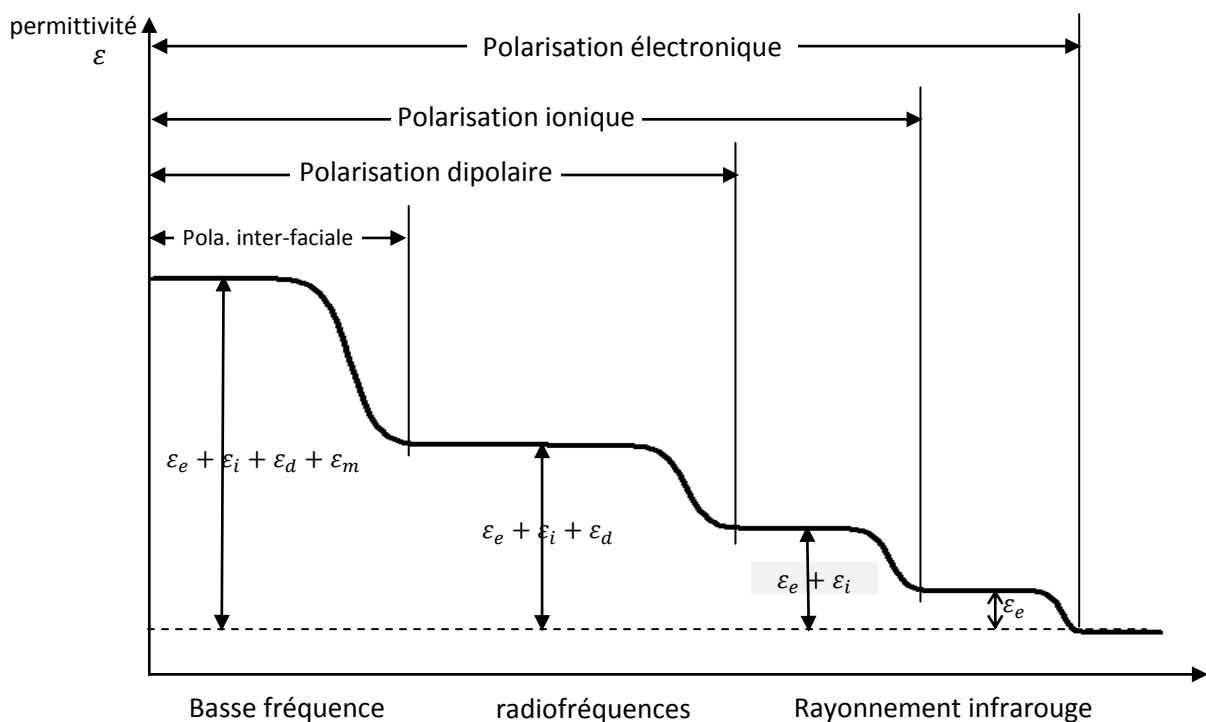
Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisque ils ne contiennent pas de charges libres dans leur structure. Contrairement aux matériaux conducteurs tels que les métaux, les fortes liaisons ioniques et covalentes qui maintiennent les atomes ensemble ne laissent pas les électrons libres de se déplacer à travers le matériau sous l'influence d'un champ électrique. Les charges de signes différents dans les atomes et les particules des diélectriques sont liées. Lorsque ces charges sont soumises aux forces induites par un champ électrique, certaines de ces liaisons ne se rompent pas mais seules de légers déplacements élastiques apparaissent. Le matériau devient polarisé électriquement, ses charges internes positives et négatives se séparent quelque peu et s'alignent parallèlement à l'axe du champ électrique. 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. Lorsque celui-ci est utilisé dans un condensateur, cette polarisation agit pour réduire la résistance du champ électrique maintenu entre les électrodes, ce qui augmente à son tour la quantité de charges qui peut être stockée [7].

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. 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.

### 1.3 Phénomène de polarisation dans la matière

L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. Il existe différents mécanismes de polarisation qui sont plus ou moins importants en fonction de la fréquence du champ polarisant. On distingue cinq principaux types de mécanismes de polarisation diélectrique : électronique, ionique, dipolaire, inter-faciale (ou du type Maxwell-Wagner), (Figure 1.1). Ces polarisations peuvent coexister ou apparaître séparément. Aussi, elles peuvent être classées en deux groupes selon leurs caractères: la polarisation élastique (ou de résonance) et la polarisation de relaxation. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation [8].

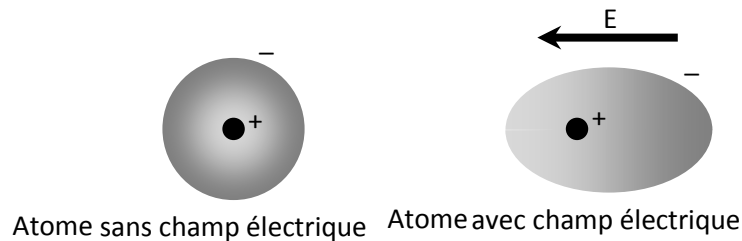


**Figure 1.1** – Contribution des différentes polarisations dans un matériau diélectrique.

#### 1.3.1 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  $10^{-15}$  s; elle est donc indépendante

de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. La polarisation électronique est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome : le centre de gravité des électrons de chacun des atomes dans le matériau se déplace et ne coïncide plus avec celui des protons (Figure 1.2). Cet effet est relativement peu intense et a un temps d'établissement très court ( $10^{-15}$  s). Il se produit dans la gamme des fréquences des ultra-violets (entre  $10^{14}$  et  $10^{16}$  Hz).

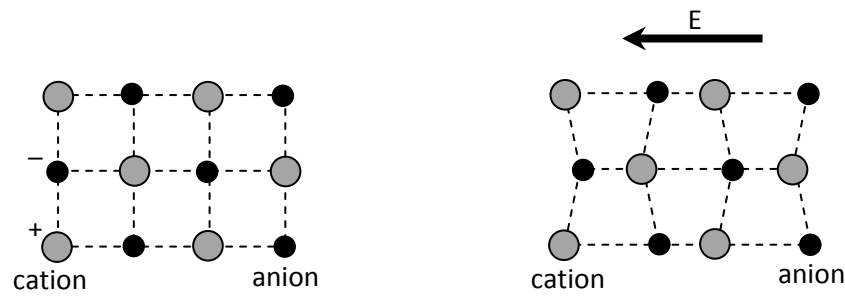


**Figure 1.2** – Représentation schématique de la polarisation électronique.

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 [9].

### 1.3.2 Polarisation ionique

La polarisation ionique (ou atomique) résulte du déplacement des atomes liés au sein des molécules par des liaisons ioniques. Dans le cas des liaisons ioniques, les électrons de valence parcourent les orbites partagées avec d'autres atomes. Ce processus est identique au précédent (concernant les électrons et les protons), mais il se produit avec les anions et les cations. Il se produit dans la gamme des fréquences des infrarouges ( $10^{12}$  -  $10^{16}$  Hz). On rencontre les liaisons ioniques dans la plupart des diélectriques solides non-organiques avec une structure cristalline (cristaux ioniques). Vue l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit à environ  $10^{-13}$  s, donc plus lentement que la polarisation électronique et dépend de la charge de l'ion ainsi que des forces de liaisons ioniques mutuelles (Figure 1.3).



**Figure 1.3** – Représentation schématique de la polarisation ionique.

La polarisation ionique, comme la polarisation électronique, crée des dipôles induits, ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ appliqué. C'est donc une polarisation élastique qui existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge; elle est propre à la plupart des matériaux céramiques.

### 1.3.3 Polarisation dipolaire

La polarisation dipolaire (ou d'orientation) consiste en l'orientation de molécules dipolaires sous l'action d'un champ électrique, c'est à dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent. En l'absence de champ extérieur, les moments dipolaires des différentes molécules sont orientés aléatoirement ; la résultante est nulle. En présence d'une excitation, il y a une orientation privilégiée et la résultante n'est pas nulle. La polarisation dipolaire dépend de la température et apparaît dans les gaz, liquides et corps amorphes très visqueux. Elle se produit dans la gamme des hautes fréquences, entre  $10^8$  et  $10^{11}$  Hz (Figure 1.4).

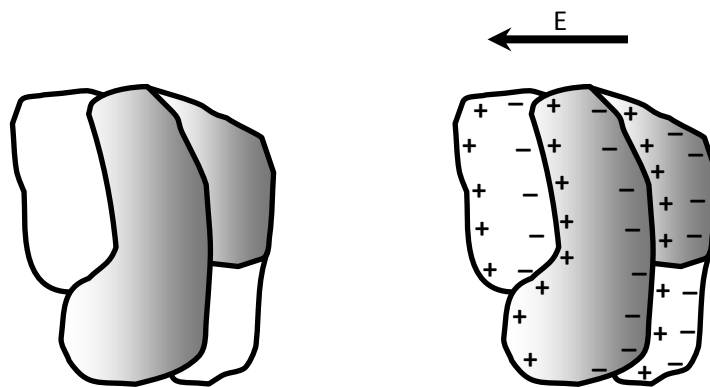


**Figure 1.4** – Représentation schématique de la polarisation dipolaire.

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 ses charges positives – la molécule est un dipôle électrique. Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés chimiques ayant des liaisons ioniques, mais également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique (par exemple H<sub>2</sub>O).

### 1.3.4 Polarisation inter-faciale

La polarisation inter-faciale (ou effet de Maxwell-Wagner-Sillars) [10], apparaît dans les diélectriques non-homogènes. Ce phénomène prend part dans les matériaux hétérogènes et résulte de l'accumulation de charges à l'interface de deux matériaux, c'est-à-dire à la frontière des deux milieux présentant une conductivité et/ou une permittivité diélectrique différentes (Figure 1.5).



**Figure 1.5** – Représentation schématique de la polarisation inter-faciale.

Ce type de polarisation possède aussi un caractère de relaxation; le temps de relaxation augmente quand la conductivité décroît. Généralement, la polarisation inter-faciale s'affaiblit au voisinage des fréquences supérieures aux fréquences acoustiques dans les basses et moyennes fréquences, en dessous de  $10^8$  Hz, [11].

### 1.4 Théorie du champ électrique local

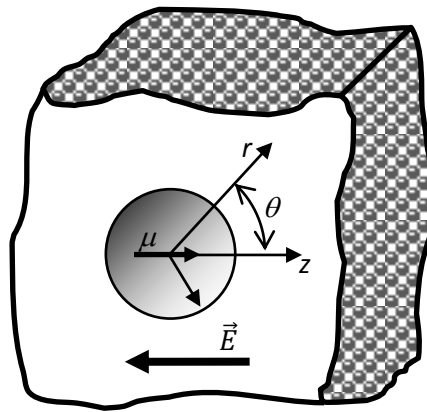
L'approche théorique du calcul de la permittivité diélectrique des mélanges diélectriques nécessite le calcul du champ local  $\vec{E}_{\text{local}}$  défini par le champ régnant à

l'emplacement d'un dipôle  $i$  donné. C'est la résultante du champ macroscopique appliqué  $E$  et des champs créés par tous les autres dipôles  $\vec{E}_j$  [12]:

$$(\vec{E}_{\text{local}})_i = \vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j \quad (1.1)$$

$\vec{E}_{\text{local}}$  est le champ "réellement vu" par l'inclusion, et est différent du champ appliqué  $\vec{E}$ . Une bonne définition a été donnée par Guillot [13] : le champ local est le champ "qui existerait à l'endroit où se trouve l'inclusion si on la retirait, avant que son entourage n'ait eu le temps de se rendre compte de sa disparition".

Considérons un matériau diélectrique se trouvant dans un champ électrique  $\vec{E}$  et les particules du diélectrique se trouvant dans une cavité macroscopique sphérique (Figure 1.6).



**Figure 1.6** – Cavité macroscopique située dans un champ électrique externe  $\vec{E}$ .

Le champ régnant à l'intérieur de la cavité sera la résultante du champ macroscopique extérieur  $\vec{E}$ , du champ macroscopique  $\vec{E}_1$  provenant des charges induites sur la surface de la cavité, donc du milieu continu uniformément polarisé par le vecteur polarisation  $\vec{P}$ , représentant le nombre de dipôles par unité de volume, et du champ  $\vec{E}_2$  représentant la somme des champs individuels créés par les  $n$  dipôles (particules) situés à l'intérieur de la cavité. Le champ électrique local de ce diélectrique sera alors:

$$\vec{E}_{\text{local}} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (1.2)$$

Lorentz est parti du principe que les champs électriques créés par les particules remplissant la cavité sphérique du diélectrique, s'annulent à l'intérieur de cette cavité ( $\vec{E}_2 = 0$ ) :

$$\vec{E}_{\text{local}} = \vec{E} + \vec{E}_1 \quad (1.3)$$

Si la cavité est sphérique, ce champ est déterminé par un calcul électrostatique élémentaire :  $\vec{E}_1 = \vec{P}/3\varepsilon_0$ , le facteur  $1/3\varepsilon_0$  étant le coefficient de dépolariation d'une sphère ( $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide) :

$$\vec{E}_{\text{local}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon' + 2}{3} \vec{E} \quad (1.4)$$

Le modèle du champ local de Lorentz n'est donc applicable que dans le cas des diélectriques non dipolaires avec des particules sphériques.

### 1.5 Les équations de Maxwell

La notion de permittivité d'un milieu matériel est liée à des phénomènes de polarisation ; il s'agit de la réaction de la matière face à une sollicitation électromagnétique. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler rapidement les notions de base sur les phénomènes de polarisation des milieux diélectriques. Cela permet de mieux comprendre les phénomènes physiques qui régissent le comportement électromagnétique des composites.

Les équations qui décrivent la propagation des ondes électromagnétiques (OEM) et leurs interactions avec la matière sont connues sous le nom des équations de Maxwell. Elles sont décrites dans un grand nombre d'ouvrages [14] et [15]. On rappellera quelques résultats utiles à la compréhension de ce travail.

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

$$\text{div } \vec{D} = \rho \quad (1.5)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (1.6)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (1.8)$$

avec :  $\vec{E}$  le champs électrique,  $\vec{B}$  le champs magnétique,  $\vec{H}$  vecteur induction magnétique,  $\vec{D}$  vecteur induction (excitation) électrique et  $\vec{J}$  vecteur densité du courant.

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

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

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

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.11)$$

où  $\varepsilon$ ,  $\mu$  et  $\sigma$  sont respectivement la permittivité diélectrique, la perméabilité magnétique et la conductivité électrique.

Dans le vide, ces dernières relations s'écrivent :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.12)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.13)$$

avec, respectivement,  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  permittivité et perméabilité du vide dont les valeurs sont :

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0} \approx 8.854 \times 10^{-12} [F \cdot m^{-1}]$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [H \cdot m^{-1}]$$

Dans la matière, le vecteur de déplacement est beaucoup plus grand que celui du vide, et devient :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.14)$$

où  $\vec{P}$  est la densité du moment dipolaire qui représente la polarisation moyenne.

Pour un matériau diélectrique linéaire et isotropique, la polarisation est proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1.15)$$

$\chi_e$  est la susceptibilité électrique.

La permittivité  $\varepsilon$ , ou la constante diélectrique, relie le vecteur densité du flux (déplacement) et le vecteur champ électrique par :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.16)$$

Elle est liée à la susceptibilité électrique  $\chi_e$  par la relation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \quad (1.17)$$

avec  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du milieu.

Les matériaux de l'électronique et plus particulièrement les matériaux hyperfréquences, sont des matériaux amagnétiques, et leur perméabilité magnétique est égale à celle du vide ( $\mu = \mu_0 = 4 \times 10^{-7} [Hm^{-1}]$ ). Par contre,  $\varepsilon$  et  $\sigma$  dépendent du milieu et varient en fonction de la fréquence. Par la suite, nous allons expliquer le sens physique traduit par ces deux paramètres.

## 1.6 Permittivité diélectrique

Dans les matériaux purement diélectriques, un champ électrique extérieur polarise les porteurs de charges liées qui subissent un léger déplacement par rapport à leur position d'équilibre : 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. La conduction électrique est donc négligeable, mais la densité des dipôles qui s'alignent sur le champ électrique extérieur peut être significative.

La permittivité diélectrique  $\varepsilon$ , est une grandeur tensorielle où chaque terme du tenseur est un paramètre complexe ( $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ ). La partie réelle désigne la capacité du diélectrique à emmagasiner l'énergie électrique alors que la partie imaginaire matérialise les pertes diélectriques. Dans le cas d'un matériau homogène isotrope, la permittivité diélectrique se réduit à un scalaire. Le vecteur d'induction  $\vec{D}$  peut s'écrire comme indiqué dans l'équation (1.14). Généralement, la polarisation électrique est proportionnelle au champ électrique que les charges subissent. Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{\text{local}} \quad (1.18)$$

où  $N$  est la concentration des dipôles et  $\alpha$  est la polarisabilité des atomes ou des molécules. Le champ  $\vec{E}_{\text{local}}$  que subissent les dipôles n'est pas forcément identique au champ électrique  $\vec{E}$  qui règne à l'intérieur du diélectrique mais dépend de la structure interne du matériau.

En utilisant les relations (1.14) et (1.18), on obtient :

$$\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r = \varepsilon_0 \left( 1 + \frac{N\alpha E_{\text{local}}}{E} \right) \quad (1.19)$$

Cette équation montre que la permittivité dépend du nombre et de la polarisabilité des éléments de la microstructure (atomes ou molécules), du champ que les dipôles subissent et du champ moyen qui règne dans le diélectrique. Le champ local est influencé par la présence des dipôles voisins quand le milieu est dense. Par contre, on pourra faire l'hypothèse que le champ extérieur est le même que celui qui est ressenti par chaque dipôle, lorsque la concentration des dipôles est faible.

La polarisabilité  $\alpha$ , grandeur microscopique, dépend de différents mécanismes de polarisation. Elle dépend du milieu concerné et varie en fonction de la fréquence.

La permittivité effective, ou la permittivité macroscopique,  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , est définie comme le rapport entre le déplacement et le champ électrique :

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_{\text{eff}}\vec{E} \quad (1.20)$$

La polarisation  $\vec{P}$  est la somme de tous les moments multipolaires induits et est liée à la polarisabilité  $\alpha$  par la relation suivante :

$$\vec{P} = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E})_k \quad (1.21)$$

$N_k$  est le nombre de dipôles  $k$  par unité de volume et  $\vec{E}$  est le champ inducteur qui polarise le dipôle. Cette équation permet de relier les caractéristiques microscopiques et macroscopiques du milieu. En substituant (1.22) dans (1.23), il vient que :

$$(\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_0) \vec{E} = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_{\text{local}})_k \quad (1.22)$$

### 1.7 Conductivité électrique

La conductivité électrique  $\sigma$  est la grandeur caractérisant l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique, c'est-à-dire à permettre aux charges électriques, charges libres, de se déplacer dans un sens donné au sein de ce dernier lors de l'application d'un champ électrique. Dans le cas des bons conducteurs, la vitesse de dérive des porteurs de charges en présence d'un champ électrique est proportionnelle à l'amplitude de ce champ et la direction de déplacement est la même que celle de celui-ci. Ceci est traduit par la relation de l'équation (1.11) qui lie le vecteur densité de courant  $\vec{J}$ , le champ électrique  $\vec{E}$  et la conductivité du milieu  $\sigma$ .

Si on reprend l'équation de Maxwell (1.8), en supposant que le champ électrique est sinusoïdal ( $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = j\omega \epsilon \vec{E}$ ) on obtient :

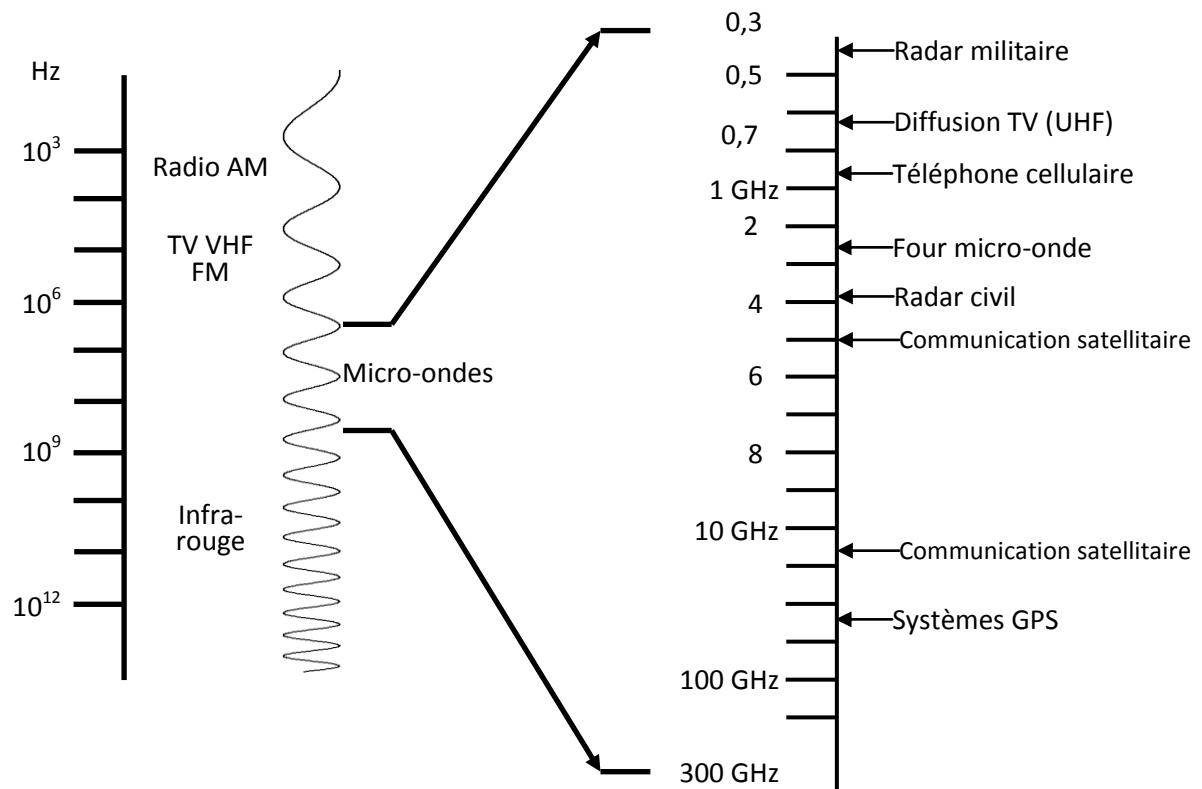
$$\text{rot } \vec{H} = \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \sigma \vec{E} + j\omega \epsilon \vec{E} = j\omega \left( \epsilon + \frac{j\sigma}{\omega} \right) \vec{E} \quad (1.23)$$

La conductivité est maintenant combinée avec la permittivité et contribue par un terme imaginaire. En général,  $\sigma$  est un tenseur d'ordre 2 qui se réduit à un scalaire si le milieu est isotrope. Le courant de conduction est en phase avec le champ électrique, ce qui se traduit par une perte d'énergie du champ.

### 1.8 Bandes de fréquences du rayonnement électromagnétique

Le spectre des fréquences des ondes électromagnétiques (OEM) s'étend de quelques kHz jusqu'à quelques centaines de GHz, et peut se décomposer en plusieurs domaines

spectraux spécifiques, à titre d'exemple, le spectre des radiofréquences qui couvre la bande 300kHz-300MHz. Les ondes radio sont utilisées pour transporter des informations dans les diffusions AM et FM, et chaînes TV à très hautes fréquences. Les micro-ondes peuvent aussi être utilisées pour transporter des informations, elles couvrent la gamme 300MHz-100GHz. Elles sont parfois plus intéressantes que les ondes radio pour le transport d'informations grâce à leurs fréquences plus élevées et donc leurs plus courtes longueurs d'onde. En effet, plus la fréquence est élevée, plus la largeur de la bande passante est grande, ce qui permet le transport d'une plus grande quantité d'informations. La courte longueur d'onde permet à l'énergie d'être concentrée dans un petit espace. Il existe beaucoup d'appareils utilisant les micro-ondes, incluant les GSM portables, et internet sans fil. Le spectre micro-ondes et les diverses applications sont illustrés dans la figure 1.7 [16].



**Figure 1.7** – Spectre de fréquences des OEM et applications.

### 1.9 Dispersion

Le mécanisme de polarisation de la matière dépend fortement de la variation temporelle de l'excitation, c'est pourquoi la permittivité dépend aussi de la fréquence du

champ électrique : c'est la dispersion. La figure 1.8 montre la courbe de dispersion typique d'un matériau pour différents types de polarisation.

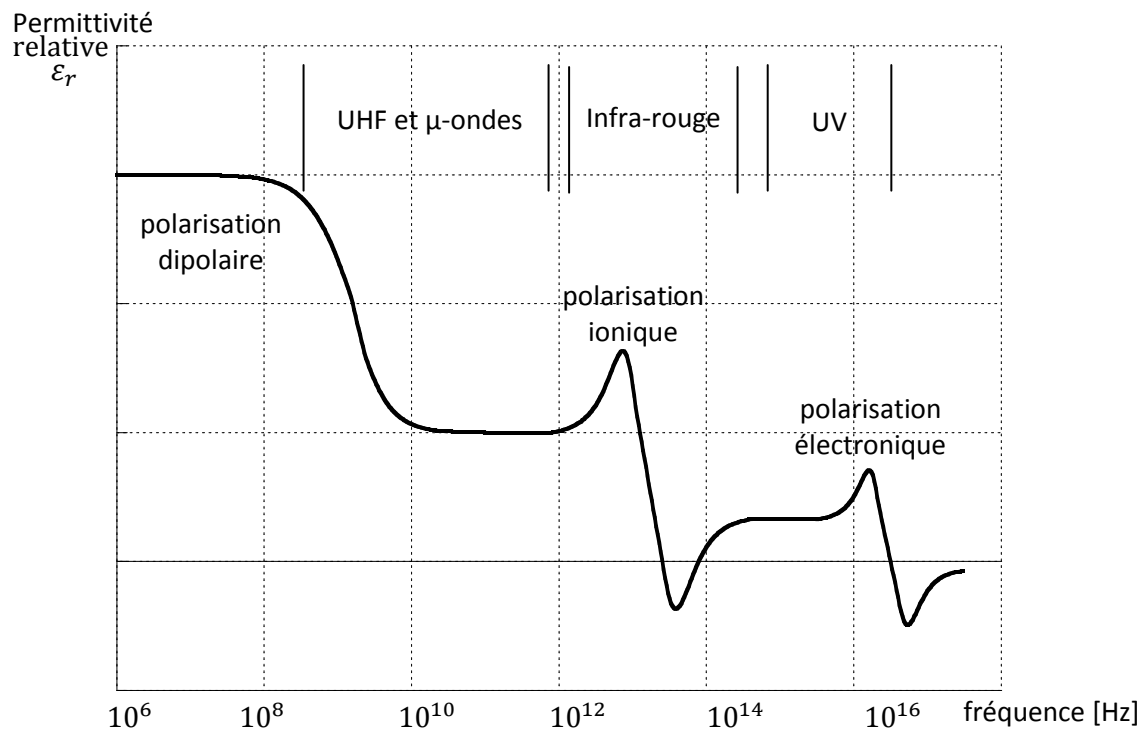
La permittivité diélectrique d'un matériau réel est maximale sous tension continue, elle est également fonction de la fréquence d'oscillation du champ appliqué. Elle décroît par palier avec la fréquence, car chaque entité qui se polarise a sa propre constante de temps. Ainsi, avec l'accroissement de la fréquence, seules les entités de plus en plus légères peuvent suivre, faisant décroître la polarisation. De plus, la polarisation du matériau ne répond pas instantanément au champ électrique ce qui induit une différence de phase. La permittivité diélectrique est donc en générale traitée comme une fonction complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (1.24)$$

avec :

$\varepsilon'(\omega)$  : la partie réelle de la permittivité, qui est reliée à l'énergie stockée dans le milieu.

$\varepsilon''(\omega)$  : la partie imaginaire de la permittivité, qui est reliée à la perte d'énergie dans le milieu.



**Figure 1.8** – Variation de la permittivité relative d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence.

## 1.10 Pertes diélectriques

Les pertes diélectriques sont généralement exprimées en fonction de la tangente de perte diélectrique définie comme le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité complexe  $\varepsilon^*$  :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.25)$$

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

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (1.26)$$

## 1.11 Matériaux utilisés

### 1.11.1 Les composites

Un composite est un matériau hétérogène constitué d'au moins de deux composants. Il présente en général des propriétés intermédiaires entre celles de ses constituants, en matière de conductivité et de constante diélectrique. Les matériaux composites sont constitués principalement :

- d'une matrice à laquelle sont ajoutés, des charges et adjuvants,
- d'un renfort constituant les inclusions [17].

De nombreux composites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des inclusions (par exemple : noir de carbone, nanotubes de carbone, silice, BaTiO<sub>3</sub>, etc.). L'incorporation de nanoparticules au sein de matériaux polymères permet de modifier considérablement leurs propriétés telles que mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques, et aussi d'élargir leur domaine d'application.

Les matériaux, qui font l'objet de notre étude, appartiennent à la famille des matériaux composites : ils sont constitués d'un liant homogène formant la phase continue, la résine, et d'une charge formant la phase discontinue. La charge assure les propriétés électriques et magnétiques du matériau, tandis que le liant assure la transmission des contraintes mécaniques entre les charges et contribue à donner au matériau d'autres propriétés requises, diélectriques, thermiques, etc. [18]

### 1.11.2 Matériaux ferroélectriques

La polarisation spontanée apparaît dans les matériaux caractérisés par la présence de régions, appelées domaines, comportant des particules polarisées de manière identique. Les domaines, désordonnés au début, s'orientent quand le champ est appliqué et conformément à ce champ apparaît la polarisation spontanée ; elle provoque une augmentation importante de la permittivité. Les matériaux caractérisés par la polarisation spontanée sont appelés matériaux ferroélectriques comme les titanates (exemple : Titanate de Baryum,  $\text{BaTiO}_3$ ).

### 1.11.3 Les Titanates

Le mot titanate est un terme de chimie qui désigne un sel produit par la combinaison de l'acide titanique avec une base. Les titanates peuvent présenter différentes formes cristallines. La structure cristalline de base est la « pérovskite ». La pérovskite désigne à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$  (Titanate de Calcium). Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural (en Russie), identifié et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe Lew Alexejewitsch Perowski (1792–1856). La pérovskite est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom est étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$  présentant la même structure. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (Titanate de Strontium,  $\text{SrTiO}_3$ ), ferroélectricité (Titanate de Baryum,  $\text{BaTiO}_3$ ), antiferroélectricité (Zirconate de Plomb,  $\text{PbZrO}_3$ ), ferromagnétisme (Titanate d'Yttrium,  $\text{YTiO}_3$ ), antiferromagnétisme (Titanate de Lanthane,  $\text{LaTiO}_3$ ) et autres [19].

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec :

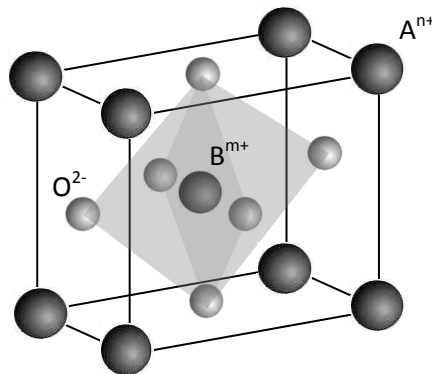
- **A**, un cation de grand rayon ionique (exemple : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, etc.) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 12).
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (exemple : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, etc.), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 6).
- **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

### 1.11.4 Structure pérovskite

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$  où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes,
- les atomes B occupent les centres des cubes,
- les atomes d'oxygène O occupent les facettes des cubes.

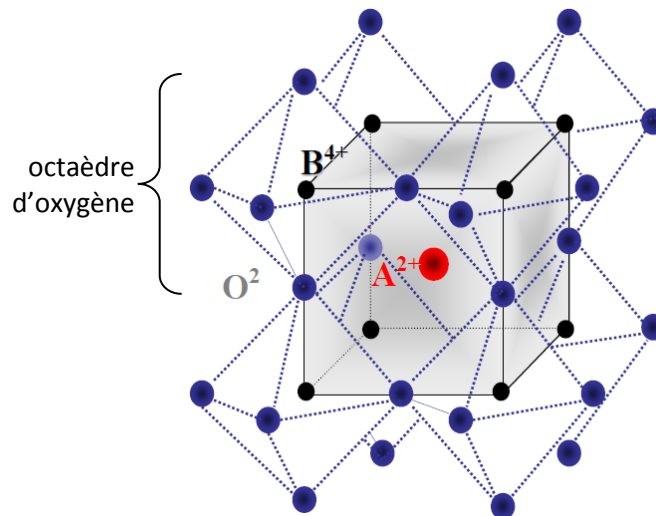
Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite forment donc une famille de composés de formule  $ABO_3$  dont la structure est apparentée à celle du Titanate de Calcium  $CaTiO_3$ . La phase prototype peut être décrite comme une simple maille cubique centrosymétrique avec un groupe spatial  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h$ ). La structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets. Le cation  $A^{n+}$  de grand rayon ionique, généralement mono ou bivalent, se place au sommet du cube tandis que le cation  $B^{m+}$ , de faible rayon ionique et qui est généralement tétra ou pentavalent, est localisé au centre. L'atome d'oxygène occupe le milieu des facettes du cube (Figure 1.9) [20].



**Figure 1.9** – Maille prototype de la pérovskite  $ABO_3$ .

La pérovskite présente un aspect métallique et une couleur noire ou brun-rouge. Elle peut parfois être légèrement transparente. Elle a une densité de  $4,0 \text{ g/cm}^3$ . Sa maille cristalline est de symétrie orthorhombique. La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie Cubique. C'est par exemple la structure du titanate de baryum  $BaTiO_3$  à hautes températures. La structure pérovskite est cubique, c'est-à-dire que tous les côtés de la cellule unitaire sont les mêmes. Les anions ( $O^{2-}$ ) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation, dans cet exemple  $Ti^{4+}$ . Ce cation, de coordinence 6, est sur un site à environnement octaédrique

d'oxygène. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des ions A est 12 : ils sont sur un site à environnement cubique d'oxygène, Figure 1.10.

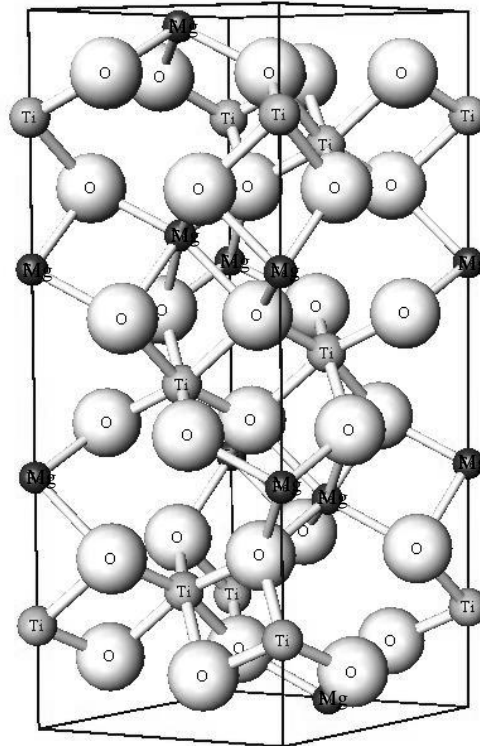


**Figure 1.10** – Arrangement des octaèdres d'oxygène dans la maille pérovskite cubique  $ABO_3$ .

Les grandes constantes diélectriques réalisables avec des matériaux pérovskites sont à la base de nombreux dispositifs de condensateurs en céramique.

Le  $BaTiO_3$  et le  $CaTiO_3$  ont tous les deux une structure pérovskite. Par ailleurs, le  $MgTiO_3$  présente une structure dite ilménite. Ce mot est celui d'un oxyde minéral de fer et de titane de formule chimique  $FeTiO_3$  (l'ilménite ou Titanate de Fer) qui appartient au système cristallin trigonal. Son réseau est rhomboédrique et son groupe d'espace est  $R\bar{3}$  [21]. Elle se trouve dans les roches métamorphiques et plutoniques basiques. On trouve également des matériaux de structure ilménite tels que  $LiNbO_3$  et  $LiTaO_3$  (Figure 1.11).

La structure de l'ilménite est essentiellement la même que celle de l'hématite, ce qui permet une solution solide complète à haute température ; la distribution des cations fer et titane dans l'hématite est ordonnée. Les atomes d'oxygène forment un empilement de type AB, les cations occupent deux tiers des cavités octaédriques ainsi formées. Puisque dans l'hématite, chaque troisième site octaédrique est vide : la séquence est -Fe-Ti-L-Ti-Fe-L-Fe-Ti- où L représente une lacune (site octaédrique vide). Les cations proches du site vacant sont toujours soit deux Fe, soit deux Ti.



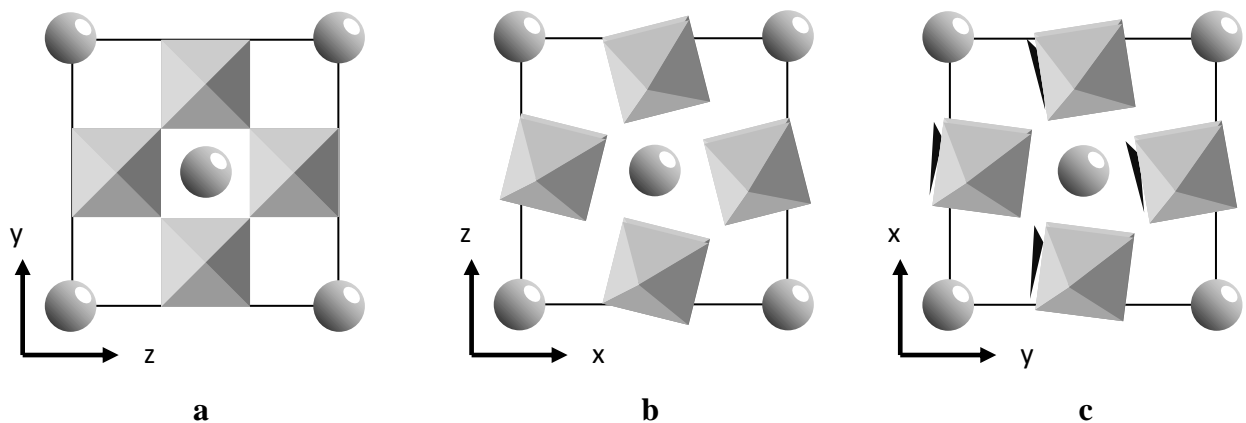
**Figure 1.11** – Structure Cristalline de type ilménite du titanate de magnésium ( $\text{MgTiO}_3$ ).

L'ilménite forme deux séries isomorphes avec la pyrophanite  $\text{MnTiO}_3$  et la geikielite  $\text{MgTiO}_3$ . On trouve la même structure dans  $\text{MgSiO}_3$  à haute pression. À température ambiante, l'ilménite est paramagnétique, mais elle devient antiferromagnétique à environ  $-218^\circ\text{C}$  ( $55\text{ K}$ ).

### 1.11.5 Le titanate de strontium

Le groupe d'espace du titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) dans la phase quadratique basse-température a été correctement déterminé pour la première fois en 1967 grâce à une étude par la résonance paramagnétique électronique (RPE) menée par H. Unoki et T. Sakudo ; il s'agit du groupe  $I4/mcm$  (ou  $D_{4h}^{18}$ ) avec  $Z=2$  [22]. Cette dégénérescence, se traduisant par la rotation en opposition de phase des octaèdres  $\text{TiO}_6$  contenus dans les différents plans adjacents de type (100), peut se traduire sous la forme  $a^0 a^0 c^-$ . Etablie par A. M. Glazer en 1972, la notation du type  $y^x y^x y^x$  ( $y=a,b,c$  et  $x=0,+,-$ ) permet de rendre qualitativement compte de l'état de distorsion d'un système d'octaèdres d'oxygène composant le motif d'une pérovskite [23]. Chacune des trois lettres « y » renseigne de l'un des trois axes d'ordre quatre

des octaèdres autour duquel est envisagé la distorsion, la lettre en elle-même renseignant de l'amplitude de la distorsion. Les indices « x » indiquent l'ordre de la distorsion: l'indice 0 signale l'absence de distorsion tandis que les indices + et - indiquent une distorsion en phase (les octaèdres voisins des couches successives subiront une distorsion dans la même direction) et en opposition de phase (les octaèdres voisins des couches successives subiront une distorsion de direction opposée), respectivement. Chaque cas est illustré sur la Figure 1.12 ci-dessous.

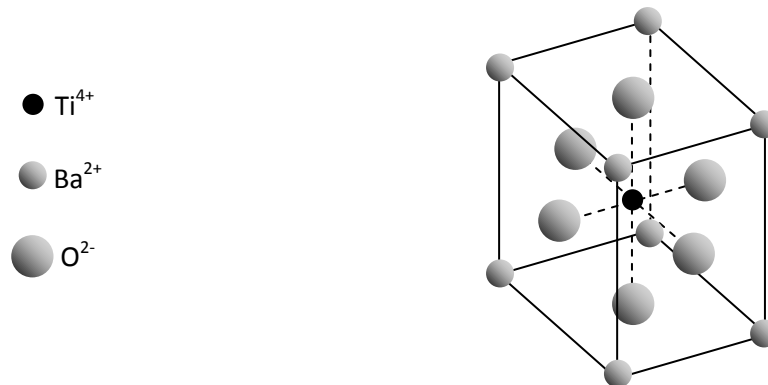


**Figure 1.12** – Représentation schématique d'une distorsion de type  $y_0$  (a),  $y_+$  (b) et  $y_-$  (c) avec  $y = a, b$  ou  $c$ , les atomes de titanate occupent le centre des octaèdres formés par les atomes d'oxygènes (les atomes de strontium sont en gris).

### 1.11.6 Le titanate de baryum

Le titanate de baryum est une poudre céramique polaire ferroélectrique produite par une réaction d'état solide du carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) avec du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), ou par précipitation à partir d'un intermédiaire, comme l'oxalate de baryum ( $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ) [24] [25] [26]. Le  $\text{BaTiO}_3$  existe en cinq variétés, selon la température utilisée dans sa technologie de fabrication. Il trouve des applications très diverses dans l'industrie électronique grâce à sa permittivité très élevée, aux propriétés piézoélectriques et ferroélectriques (Figure 1.13). Sa constante diélectrique est tout de même très dépendante du potentiel appliqué et de la température ; elle peut varier de 1.200 à 25°C jusqu'à 10.000 à 130°C pour une fréquence de 1kHz. C'est pour cette raison que le  $\text{BaTiO}_3$  est généralement modifié par une combinaison avec d'autres matériaux. Ainsi, ses caractéristiques peuvent être manipulées et une large variation de ses propriétés peut être obtenue. Parmi les produits céramiques à base du  $\text{BaTiO}_3$ ,

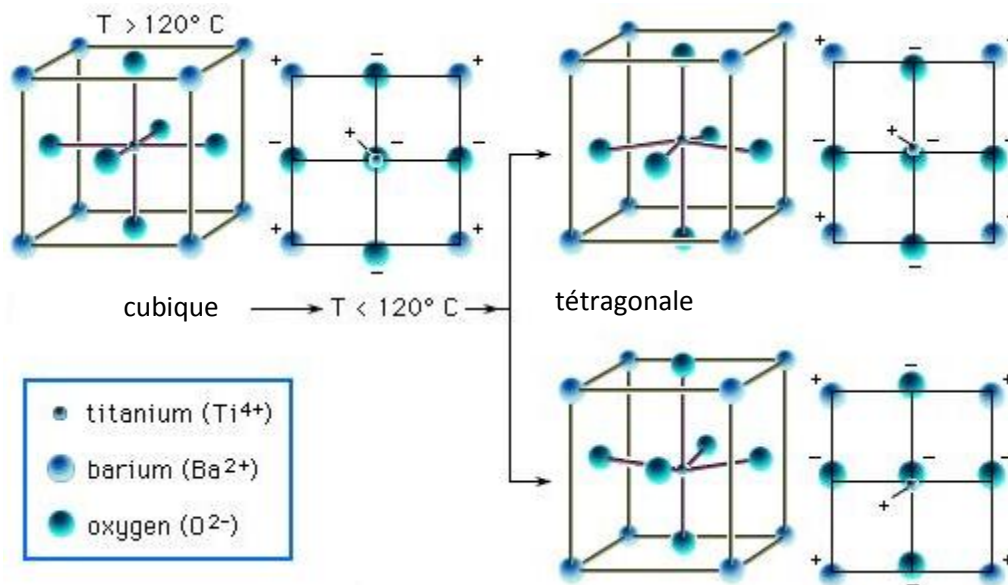
on peut citer les capteurs, les condensateurs hyperfréquence, les résonateurs, les instruments de mesure, etc. [27].



**Figure 1.13** – Structure cristalline du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ , de type cubique à face centrée.

#### 1.11.6.1 Propriétés ferroélectriques du titanate de baryum

La plupart des diélectriques de condensateurs en céramique sont faits de titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) et de composés de pérovskite apparentés. Les céramiques de pérovskite ont une structure cristalline cubique centrée sur la face. Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , à des températures élevées (au-dessus de  $120^\circ\text{C}$ ), la structure cristalline est constituée d'un ion titane tétravalent ( $\text{Ti}^{4+}$ ) occupant le centre d'un cube avec les ions oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) sur les faces et les ions baryum bivalents ( $\text{Ba}^{2+}$ ) aux angles. Au-dessous de  $120^\circ\text{C}$ , cependant, une transition se produit. Comme le montre la figure 1.14, les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  se déplacent de leurs positions cubiques et l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  s'éloigne du centre du cube. Il en résulte un dipôle permanent et la symétrie de la structure atomique n'est plus cubique (tous les axes identiques) mais plutôt tétragonale (axe vertical différent des deux axes horizontaux). Il y a une concentration permanente de charges positives et négatives vers des pôles opposés de l'axe vertical. Cette polarisation spontanée est connue sous le nom de ferroélectricité. La température sous laquelle la polarité se manifeste est appelée le point de Curie. La ferroélectricité est la clé de l'utilité de  $\text{BaTiO}_3$  comme matériau diélectrique [28].

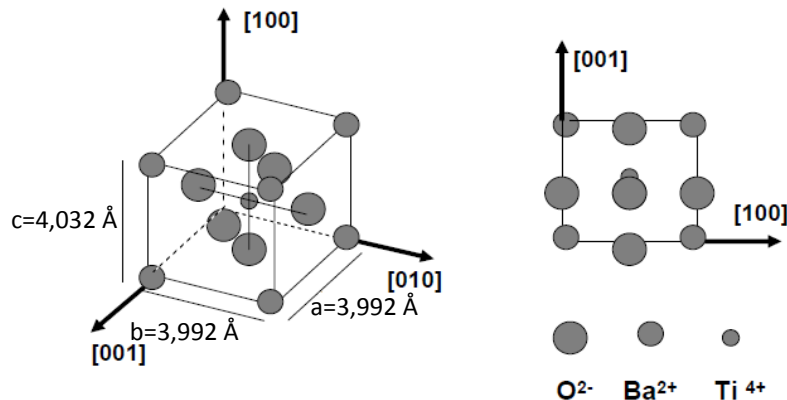


**Figure 1.14** – Transition de la structure cristalline du  $\text{BaTiO}_3$  en fonction de la température.

Le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [29]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques. Ses différentes caractéristiques ont fait de lui « l'équivalent du Fer » des matériaux ferroélectriques, d'ailleurs le nombre de travaux effectués de par le monde quant à l'influence de différents paramètres sur les propriétés du titanate de baryum, est impressionnant. Faisant partie de la famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$ , le  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de Curie, voisine de  $130^\circ\text{C}$  dans les cristaux purs, mais dépend fortement de la qualité cristalline.

Le point de curie d'un polycristal du  $\text{BaTiO}_3$  est d'environ  $120^\circ\text{C}$  [30]. Au-dessus de cette température, le  $\text{BaTiO}_3$  devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique ( $a = 4,009 \text{ \AA}$ , Figure 1.15) de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  centro-symétrique, non polaire et non-piézoélectrique. En dessous du point de Curie, le  $\text{BaTiO}_3$  est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale ( $a = 3,992 \text{ \AA}$  et  $c = 4,032 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $\text{P}4\text{mm}$ , stable jusqu'aux environs de  $5^\circ\text{C}$  (Figure 1.15). L'axe 4 de rotation est donc la direction polaire, assimilé à l'axe quadratique  $c$  de la maille cristalline. La direction de polarisation est donc parallèle à la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube de départ. Comme il existe six axes  $\langle 100 \rangle$  équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à

n'importe quelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe  $c$ , les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage du cation  $Ti^{4+}$  par rapport au centre de l'octaèdre constitué par les six anions d'oxygènes qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique.



**Figure 1.15** – Dimensions de la maille principale du  $BaTiO_3$ .

En dessous de  $5^\circ C$ , une nouvelle phase apparaît, présentant une symétrie orthorhombique de groupe d'espace  $Pmm$ . Cette phase résulte de la distorsion du cube de départ qui consiste en une élongation d'une des diagonales de face du cube devenant la direction orthorhombique polaire 'a' et en une compression d'une autre diagonale de face devenant la direction orthorhombique 'b'. Cette phase est également ferroélectrique mais la direction de la polarisation spontanée est dans ce cas parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  du cube d'origine. Là encore, comme il y a douze directions  $\langle 110 \rangle$  équivalentes dans la phase cubique, il y a douze directions de polarisation spontanée possibles dans la phase orthorhombique.

Enfin à  $-90^\circ C$ , une troisième transition de phase a lieu et le  $BaTiO_3$  présente une phase de structure rhomboédrique de groupe d'espace  $P3m$  en dessous de  $-90^\circ C$ . L'axe polaire est alors situé le long de l'axe  $\langle 111 \rangle$  du cube de départ. Cette distorsion rhomboédrique consiste en une élongation du cube le long d'une diagonale principale. La maille cubique présentant quatre axes  $\langle 111 \rangle$  équivalents, il existe autant de directions de polarisation possibles dans la phase rhomboédrique. La Figure 1.16 présente les quatre phases du  $BaTiO_3$  ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.

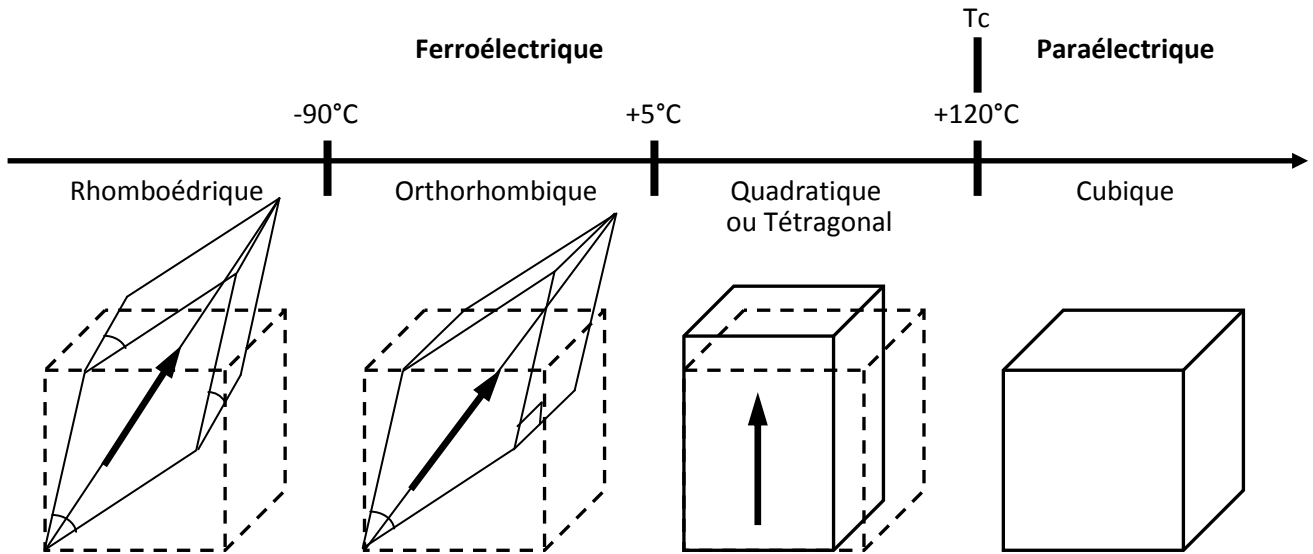


Figure 1.16 – Les différentes phases du BaTiO<sub>3</sub> [31].

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Figure 1.17).

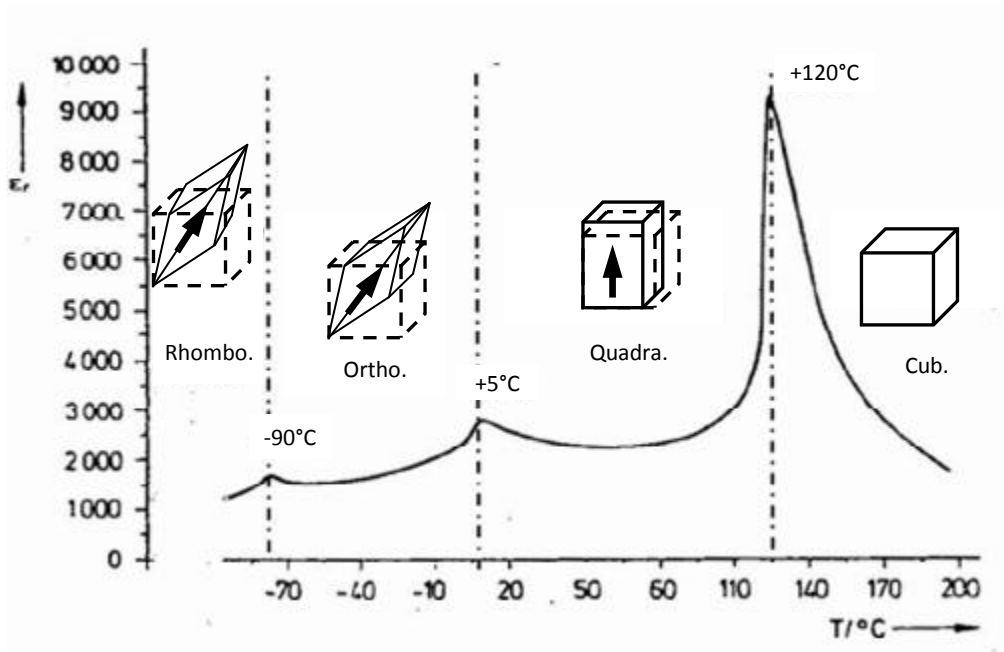


Figure 1.17 – Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BaTiO<sub>3</sub> [32].

Les substitutions chimiques dans la structure à base du  $\text{BaTiO}_3$  peuvent altérer un certain nombre de propriétés ferroélectriques. Par exemple, le  $\text{BaTiO}_3$  présente un grand pic dans sa constante diélectrique près du point Curie (Figure 1.17) ; une propriété qui n'est pas souhaitable pour des applications de condensateurs stables. Ce problème peut être résolu par la substitution du  $\text{Ba}^{2+}$  par le plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ), ce qui augmente le point de Curie; et par la substitution du strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ), qui abaisse le point de Curie. Comme on peut substituer les ions  $\text{Ba}^{2+}$  par le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ce qui élargit la plage de température à laquelle le pic se produit.

### 1.11.7 La résine époxyde

Les époxydes sont des matières plastiques thermodurcissables composées d'une résine et d'un durcisseur visqueux. Les fonctions époxydes sont les groupements réactifs de la résine. Les durcisseurs contiennent des terminaisons capables de s'additionner sur les cycles époxydes de la résine ou des fonctions qui déclenchent la copolymérisation des résines: ce sont des amines (primaires ou secondaires) ou des acides ou bases de Lewis. La réticulation peut faire intervenir différents sites à l'intérieur de la résine.

### 1.11.8 Le Noir de carbone

Le noir de carbone (NC) est le produit d'une combustion incomplète ou de la décomposition thermique de composés organiques à l'état solide (goudron de houille), liquide (résidus pétroliers lourds) ou gazeux (gaz naturel ou acétylène). Les particules sont essentiellement constituées d'atomes de carbone et d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, etc.) pouvant être présents en quantité très faible. Actuellement la quasi-totalité du noir de carbone est fabriqué par le procédé au four : un composé fortement aromatique est brûlé partiellement dans une flamme chaude composée de gaz naturel et d'air préchauffé. Ce procédé permet un contrôle efficace des propriétés physiques et chimiques du produit final [33]. Il se présente sous forme de particules souvent sphériques, de diamètres variables mais toujours inférieurs au micromètre.

Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone, en fonction des matières premières utilisées ainsi que des conditions de combustion et de décomposition thermique [34] :

- **Le noir de fourneau**, obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95 %).

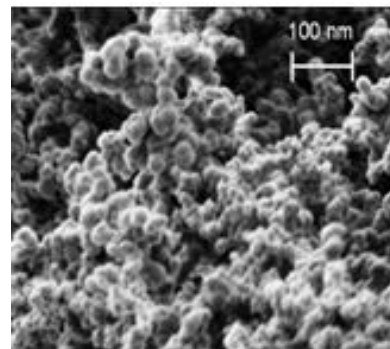
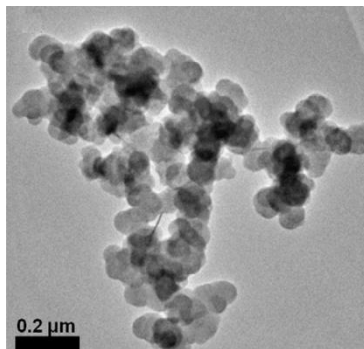
- **Le noir d'acétylène**, obtenu par craquage de l'acétylène à des températures de plus de 2000 °C, est un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation.
- **Le noir de fumée**, obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc.
- **Le noir thermique**, obtenu par chauffage d'une chambre réfractaire suivi d'une injection de gaz naturel qui génère la formation de carbone et d'hydrogène. Il présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m<sup>2</sup>/g).
- **Le noir tunnel**, produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20<sup>ème</sup> pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne). Ses particularités : granulométrie très fine (inférieur à 30nm), faible degré d'agrégation et taux élevé de substances volatiles (environ 5 %).

Soulignons toutefois que les noirs de carbone se différencient par la taille de leurs particules élémentaires et par l'aptitude de ces particules à former des agrégats dits « primaires ». La microscopie électronique à transmission (M.E.T) a permis de montrer que les particules de NC sont souvent sensiblement sphériques. Dans certains cas particuliers, elles apparaissent comme poreuses et ressemblent à des coquilles creuses [35]. La taille de ces particules est comprise entre 15 et 500 nm et dépend du mode de fabrication et des conditions de préparation et pour un même noir, toutes les particules n'ont pas les mêmes tailles. Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules (Figure 1.18).



**Figure 1.18** – Vue en coupe d’une particule de noir de carbone.

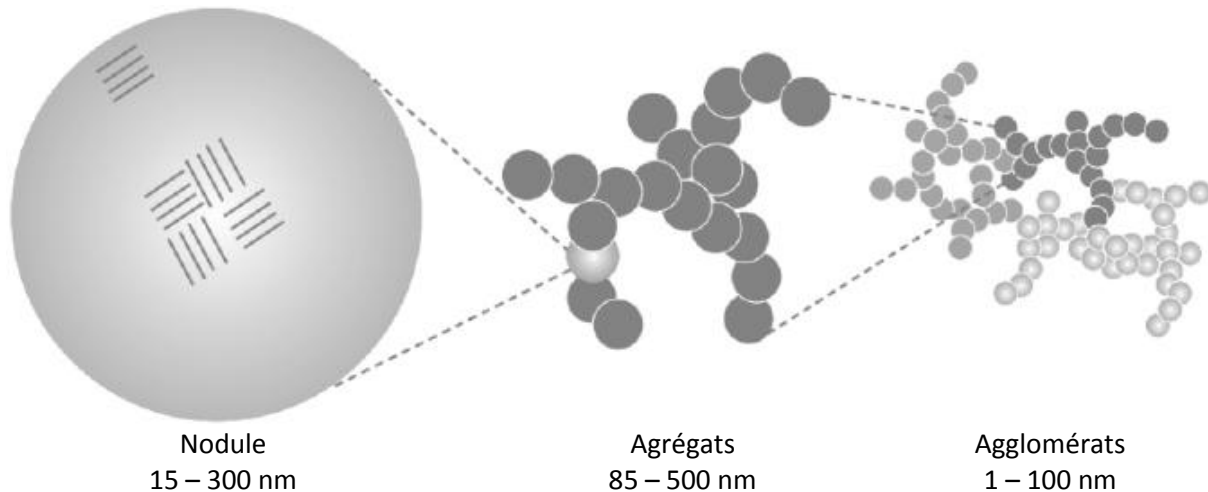
Le noir de carbone utilisé dans notre travail se présente sous la forme d’une poudre poreuse de particules sphériques, de diamètre moyen de 45 nm assemblées en agrégats, dont l’extension peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres et dépasser le micromètre (Figure 1.19). Ces agrégats sont assemblés en amas ou agglomérats, il s’agit de la structure secondaire de cette poudre. À grande échelle, ces agglomérats sont regroupés en granulés qui peuvent atteindre quelques millimètres [36].



**a) Agglomérats de noir de carbone,      b) Morphologie de la poudre. [37]**

**Figure 1.19** – Noir de carbone.

Ces particules élémentaires ont des tailles de quelques dizaines de nanomètres. Elles sont liées entre elles par des liaisons covalentes et s’organisent en clusters pour former des entités tridimensionnelles complexes d’une centaine de nanomètres appelés agrégats. A leur tour, ces agrégats s’assemblent en amas par l’action de forces attractives du type Van der Waals pour former des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns (Figure 1.20).



**Figure 1.20** – Différentes structures du noir de carbone [38].

#### 1.11.8.1 Conductivité du noir de carbone

Actuellement, le noir de carbone est la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites polymères conducteurs (CPC), en raison de son prix de revient relativement faible, et de sa faible densité. Les noirs de carbone se présentent sous forme de poudres assez peu compactes de densité apparente comprise entre 0,1 et 0,6. Il n'est donc pas possible de connaître leur conductivité électrique avec précision. Les seules mesures possibles sont réalisées sur les poudres comprimées. Les résultats dépendent bien entendu de la pression appliquée. Aux pressions faibles ne produisant pas de déformation des particules, on a pu mettre en évidence une relation de puissance entre la conductivité mesurée et la densité de la poudre comprimée. La conductivité est donc largement dominée par les contacts entre les particules [39].

La conductivité électrique d'une poudre est généralement inférieure à celle des particules individuelles, car l'interface entre les particules offre une résistance supplémentaire au transport des charges. L'application de la pression augmente la conductivité en agrandissant la surface de contact entre les particules [40]

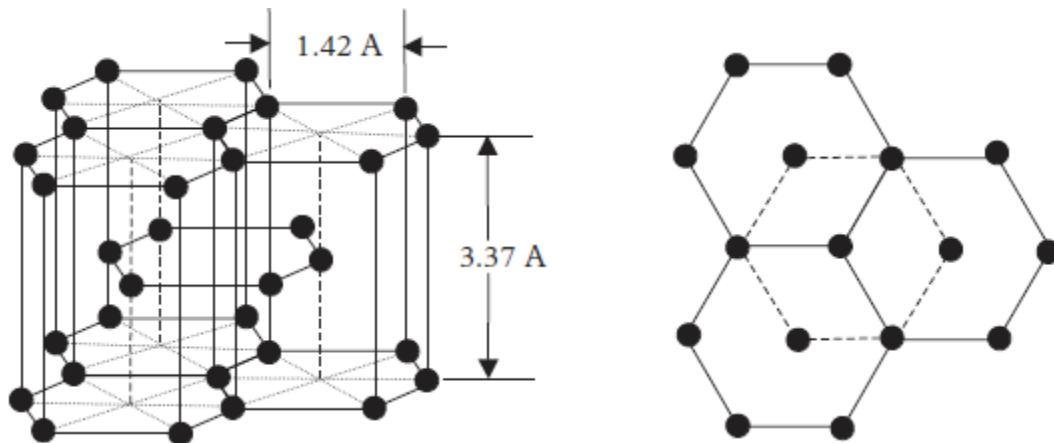
Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de MPa), les conductivités sont comprises entre  $10^{-4}$  et 10 S/cm. Elles augmentent généralement avec la température ce qui met en évidence leur caractère semi-conducteur.

Il a été rapporté dans la littérature que la conductivité électrique intrinsèque de la poudre de noir de carbone dépend fortement de sa surface spécifique, sa structure et sa

composition chimique [41]. Elle est très difficile à mesurer, car sa structure pulvérulente la rend dépendante de la pression.

### 1.11.8.2 Structure interne du noir de carbone

La structure interne des particules de noir de carbone est à présent bien connue grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X [42] et de la microscopie à effet tunnel [43]. Les noirs de carbone sont des solides mal cristallisés. Leur structure est donc caractérisée par l'absence d'ordre à longue distance. Cependant, ils présentent un ordre à courte distance qui leur confère un caractère que l'on peut qualifier de microcristallin. Cet ordre est comparable à celui qui existe dans le graphite hexagonal, dont la structure est schématisée dans la figure 1.21: les atomes sont situés aux sommets d'hexagones réguliers de 1,42 Å de côté, qui sont eux-mêmes situés dans des plans parallèles distants de 3,37 Å.

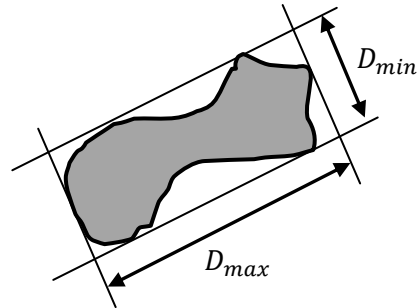


**Figure 1.21** – Schéma de la structure du graphite hexagonal.

### 1.11.8.3 Le facteur de forme

Les charges conductrices sont classées en fonction de leur facteur de forme. Ce paramètre géométrique est important pour l'élaboration de composites conducteurs et la détermination de la quantité minimale de charges à introduire pour atteindre le seuil de percolation.

Le facteur de forme ou le rapport d'aspect permet de caractériser l'anisotropie de forme de la charge, c'est à dire son allongement. Il est défini comme le rapport des diamètres maximal au minimal ( $D_{max}$  et  $D_{min}$ ) comme illustré dans la figure 1.22.



**Figure 1.22** – Représentation des diamètres maximal et minimal d'une charge conductrice.

C'est pourquoi, il convient de classer les charges conductrices en deux catégories : les particules de faible facteur de forme et les particules de haut facteur de forme. Cette catégorie comporte les charges conductrices dont la largeur est équivalente à celle de la longueur. Il s'agit de particules dont la géométrie est proche de la sphère. Dans cette catégorie, on distingue le noir de carbone et les poudres métalliques.

### 1.12 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté de présenter les différents mécanismes intervenant dans le phénomène de polarisation dans les diélectriques. Les différents modèles et théories de calcul du champ électrique local, sont établis dans le cadre de l'hypothèse du champ électrique de Lorentz quasi-statique, ainsi que la théorie du champ d'excitation. Nous avons exposé aussi la définition de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique ainsi que la dispersion qui montre la dépendance des paramètres diélectriques de la fréquence des ondes électromagnétiques. Une description assez complète des matériaux utilisés dans notre travail est donnée à la fin de ce chapitre.

Dans ce qui va suivre, nous exposerons les différents modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de l'approximation quasi-statique. Nous présentons aussi les différentes lois de mélange rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites, ainsi que les limites de la permittivité effective. Une modélisation par quelques lois de mélange, appliquée à des composites binaires, est présentée en fin de chapitre.

## ***CHAPITRE 02***

### ***Modèles et Lois de Mélange pour les Composés binaires et ternaires***

#### **2.1 Introduction**

Le concept de la permittivité effective est pratiquement indispensable pour modéliser les composites à toutes les gammes de fréquences (DC-10GHz), tant que la taille des inclusions dans le mélange reste beaucoup plus faible que la variation spatiale du champ électromagnétique de mesure, donc de sa longueur d'onde. [44].

La permittivité effective d'un composite est une fonction très complexe qui dépend des permittivités de ses constituants, de leurs fractions volumiques, et de la forme des inclusions. Pour un mélange à structure unique et périodique, la permittivité effective peut être évaluée analytiquement (formes sphériques, ellipsoïdes,...) par des lois dites de mélange. Par contre pour des milieux dont la structure est aléatoire, il n'existe pas de solutions rigoureuses, ni de méthodes systématiques pour son calcul. La multitude de lois de mélange rencontrées dans la littérature reflète ces difficultés. Les travaux présentés dans [45], ont montré que, pour des milieux où les concentrations d'inclusions sont importantes, le recours aux méthodes numériques s'avère indispensable.

Le but des lois de mélange est l'estimation du comportement diélectrique de la totalité d'un matériau composite, connaissant les propriétés des différentes phases le constituant. Ce problème est commun à toutes les propriétés physiques des milieux hétérogènes (conductivité électrique, conductivité thermique, etc.). Il existe une multitude d'articles sur le sujet, parmi les références rencontrées, on peut citer celle de Van Beek [45], J. Paletto, [46], Hale, [47] Landauer, [48], Grosse et Greffe, [49] et Grolier, [50].

Les lois de mélange les plus anciennes sont basées sur l'approximation quasi-statique. Celle-ci consiste à négliger le phénomène de propagation des ondes, en supposant que les hétérogénéités au sein du matériau sont soumises à des champs uniformes. Cette approximation utilise les équations du régime statique pour résoudre un problème dynamique

et elle reste valable tant que les hétérogénéités sont petites devant la longueur d'onde du champ excitateur [50].

Dans la première partie de ce chapitre, après l'introduction de la notion d'homogénéisation, nous allons rappeler brièvement la théorie moléculaire de Clausius-Mossotti qui tente d'expliquer le comportement diélectrique macroscopique à partir des considérations moléculaires, ensuite nous exposons la théorie du milieu effective qui se base sur l'étude du champ électrique local. Dans la seconde partie, nous allons décrire les lois de mélange et le phénomène de la variation fréquentielle de la permittivité. Enfin, dans la dernière partie du chapitre, nous allons appliquer la méthode d'optimisation numérique de Nelder-Mead (décrite en annexe), pour identifier et déterminer les différents paramètres des lois de mélange. Appliquée aux mesures faites sur des composites binaires, cette méthode nous permet d'apporter des informations pertinentes sur les permittivités des éléments purs dans les mélanges.

## 2.2 Homogénéisation : du microscopique au macroscopique

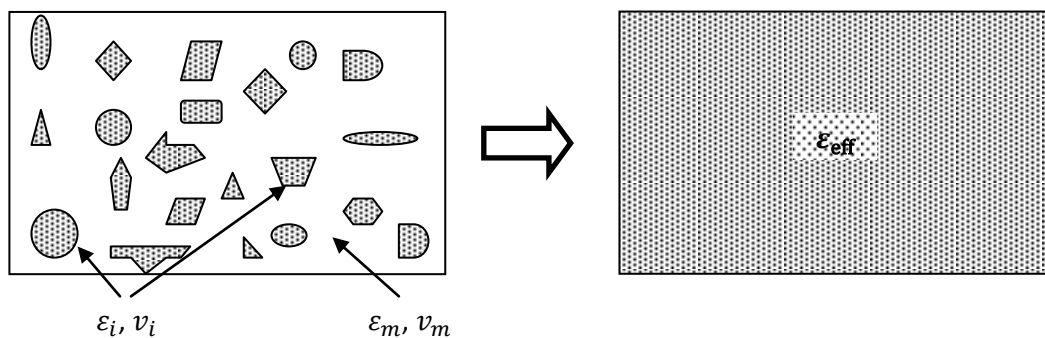
Les matériaux cristallins sont composés d'atomes régulièrement espacés et formant une maille particulière. Dans la plupart des cristaux, la distance entre les plus proches voisins  $a$  est de l'ordre de l'angström ou de la dizaine d'angströms. Pour se faire une idée de la gamme spectrale sur laquelle les équations de Maxwell macroscopiques décrivent correctement le comportement électromagnétique d'un cristal, on peut évaluer le nombre d'atomes du cristal par longueur d'onde. Prenons l'exemple d'un cristal commun, le sel (ou chlorure de sodium) : la distance entre les plus proches voisins est de  $a = 5,6 \text{ \AA}$ . Le nombre d'atomes par longueur d'onde, pour une illumination dans le bleu-vert ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ), est :

$$\frac{\lambda}{a} \approx \frac{500 \cdot 10^{-9}}{5 \cdot 10^{-10}} = 1000 \quad (2.1)$$

Ainsi, chaque longueur d'onde incidente excite la réponse d'environ 1000 atomes. Une telle réponse va donc être une réponse collective et justifie l'utilisation des équations de Maxwell macroscopiques. La limite supérieure généralement acceptée pour considérer un milieu homogène moyen en lui appliquant les équations de Maxwell macroscopiques est  $d < \frac{\lambda}{10}$  (avec  $d$  la taille des particules ou la distance interparticule). Pour les cristaux usuels, cela correspond à des longueurs d'onde minimales d'environ 10nm (rayons X). En-deçà de

cette limite, les détails microscopiques (comme la structure du champ électromagnétique entre les atomes) et les phénomènes de diffraction doivent être pris en compte (l'étude de la structure des cristaux par diffraction X en est un exemple connu) [48].

La caractérisation d'un milieu hétérogène par ces fonctions diélectriques n'est pas si évidente, puisque l'on doit connaître l'arrangement géométrique exact des constituants du matériau. Cependant, si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est beaucoup plus grande que la dimension de la particule, les théories classiques des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme une substance homogène avec une fonction diélectrique effective (Figure 2.1). Le problème qui se pose alors est de relier la permittivité moyenne, dite effective, à celles des différents constituants. Cette quantité dépend des propriétés des constituants, aussi bien que de leurs fractions de volume, de leurs formes et de leurs tailles. L'homogénéisation consiste à remplacer le milieu hétérogène par un milieu effectif qui a les mêmes propriétés diélectriques.



**Figure 2.1** – Représentation d'un milieu hétérogène et de son équivalent homogène.

L'accès à la permittivité effective dépend du degré de complexité de la structure du composite. Si le mélange a une structure périodique, la permittivité effective peut être évaluée analytiquement sous certaines conditions (formes des dispersions, orientation du champ électrique, etc.) par des lois dites de mélange. Par contre, pour des milieux dont la structure est désordonnée, il n'existe pas de solutions rigoureuses, ni de méthodes systématiques au calcul de la permittivité effective. La multitude des lois de mélange rencontrées dans la littérature reflète ces difficultés [51].

Les lois de mélange les plus célèbres et couramment appliquées dans le domaine des hyperfréquences dérivent du modèle de la méthode de l'indice de réfraction complexe (Complex Refraction Index Method ou CRIM), du modèle du milieu effectif (Effective Medium Theory ou EMT), connue aussi sous le nom de théorie de Maxwell Garnett (Maxwell Garnett Theory ou MGT) et du modèle de l'approximation du milieu effectif (Effective Medium Approximation ou EMA), connue aussi sous le nom de théorie de Bruggeman.

### 2.3 Théorie moléculaire des milieux hétérogènes : Clausius-Mossotti

La permittivité effective des milieux hétérogènes a été étudiée depuis le début du XIX<sup>e</sup> siècle pour déterminer le comportement de poudre, mélange de substances et d'air. La première version du modèle diélectrique d'un mélange hétérogène à deux phases a été proposée par Mossotti et Clausius. En 1850, l'astronome Mossotti [52] a constaté que le comportement de la poussière constituée de particules identiques peut être décrit par la quantité  $N_k \alpha_k / 3\epsilon_0$  proportionnelle à la densité de la poussière ( $N_k$  est le nombre de particules par unité de volume et  $\alpha_k$  est la polarisabilité de chaque particule). En 1879, Clausius [53] le thermodynamicien a montré que le rapport  $(\epsilon - \epsilon_0) / (\epsilon + 2\epsilon_0)$  était proportionnel à la densité,  $\epsilon$  étant la permittivité macroscopique. Finalement les deux descriptions, microscopique (Mossotti) et macroscopique (Clausius), ont été réunies en une seule, appelée aujourd'hui relation de Clausius-Mossotti [54]:

$$\frac{\sum_k N_k \alpha_k}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad (2.2)$$

Dans l'analyse ci-dessus (équation 2.2), la polarisabilité  $\alpha$  est la somme de toutes les polarisabilités: électronique, ionique, dipolaire et inter faciale.

Cette théorie développée à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, permet d'établir une relation entre les paramètres macroscopiques  $\epsilon$  du matériau et la polarisabilité individuelle électrique  $\alpha_k$  des atomes ou molécules le constituant [55].

A partir de cette relation unique de Clausius-Mossotti, on peut retrouver toutes les grandes théories classiques de la fonction diélectrique du milieu effectif. Il suffit, pour chacune d'elles, de définir le milieu dans lequel baignent les inclusions [56].

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter quelques unes des lois de mélange déjà établies ou actuellement en cours de développement. Le but n'est pas d'en

donner ici une liste exhaustive mais de présenter les résultats les plus significatifs en précisant chaque fois la démarche optée pour les calculs et hypothèses réalisés pour établir la fonction caractéristique de la permittivité. Chronologiquement, les premières lois portant sur les matériaux composites ont été établies pour des milieux dilués dans le cadre du milieu effectif où le matériau hétérogène est identifié à un milieu homogène possédant les mêmes propriétés. Maxwell Garnett fut le précurseur dans ce domaine suivi de Bruggeman qui, en 1935, proposait la première théorie de champ moyen et élargissait le champ d'application du concept de milieu effectif aux plus fortes concentrations. Cependant ce type de modèles, qui ne tient pas compte des paramètres morphologiques, ont un certain nombre de limites et ne permettent pas de modéliser la permittivité notamment près du seuil de percolation. Depuis une dizaine d'années, un perfectionnement des lois a été apporté à travers des modèles structurés tels que ceux définis par Sihvola ou Grosse et Greffe. D'autre part, le développement de nouveaux concepts issus de la physique, tels que la fractalité des milieux désordonnés et la théorie de la percolation ont permis de développer de nouvelles lois de mélange qui rendent compte du phénomène de percolation [57, 58].

#### **2.4 Théories du milieu effectif**

Les théories du milieu effectif sont des théories d'homogénéisation, permettant de déduire le comportement macroscopique moyen d'un matériau à partir d'une connaissance de sa réponse microscopique. Il existe plusieurs théories du milieu effectif, parmi lesquelles celle de Clausius-Mossotti que nous avons décrite au paragraphe précédent. Pour des structures composites présentant des hétérogénéités à une échelle plus grande que l'atome ou la molécule, les modèles souvent utilisés sont ceux de Bruggeman [59] et de Maxwell Garnett [60]. La théorie de Bruggeman est une théorie du milieu effectif essentiellement utilisée pour décrire le comportement de milieux composites biphasiques, en traitant de manière symétrique les deux phases. La théorie de Maxwell Garnett quant à elle est utilisée pour décrire les milieux composites formés d'inclusions discrètes dans un milieu hôte ; ce modèle introduit par nature une asymétrie entre inclusions et milieu-hôte. L'hypothèse de milieu effectif signifie que chaque particule est en interaction avec toutes les autres (même avec les plus éloignées), et l'ensemble des interactions est représenté par un calcul de champ moyen.

Les milieux composites que nous allons étudier dans la suite sont exclusivement composés de sphères dispersées dans une matrice-hôte, et, par conséquent, nous n'allons nous intéresser uniquement qu'à la théorie de Maxwell Garnett dans ce qui suit.

## 2.5 Les Lois de Mélange

Dans un milieu homogène, la permittivité ne dépend pas des variables d'espace mais elle conserve la même valeur en tout point du milieu. Ce n'est plus le cas pour un milieu hétérogène. Pour une taille des hétérogénéités petite devant la longueur d'onde du signal, le milieu peut être représenté par une permittivité moyenne. On dit alors que le milieu est homogénéisable.

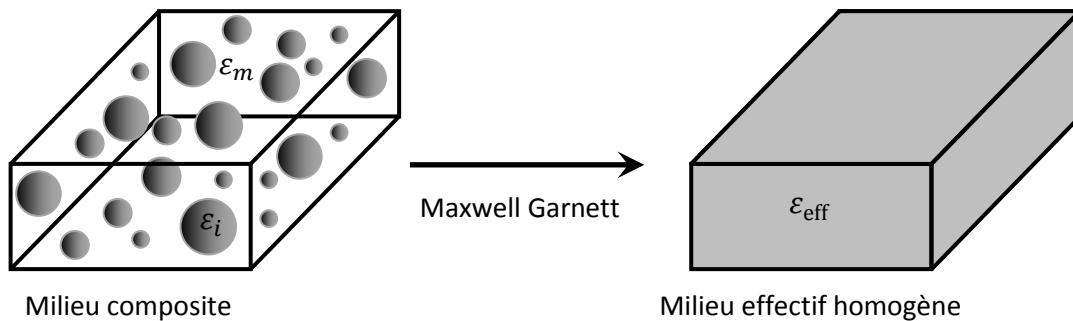
Les équations de Maxwell dans les milieux telles que nous les avons décrites au chapitre 1, sont des versions macroscopiques dans lesquelles on ne considère que la réponse moyenne du matériau à une excitation électromagnétique. Elles sont obtenues en moyennant les équations de Maxwell microscopiques qui prennent en compte les densités de courants et de charges microscopiques. Le jeu de paramètres macroscopiques du matériau homogène  $\epsilon$  et  $\mu$  correspond donc à une moyenne spatiale de la réponse individuelle des constituants élémentaires du matériau. Cette approche, basée sur une homogénéisation du matériau, n'est possible que lorsqu'il existe une séparation d'échelle entre, d'une part, la longueur d'onde du rayonnement et d'autre part, la taille des constituants élémentaires du matériau ainsi que la distance typique entre eux. Heureusement, pour les plupart des matériaux usuels, ces dimensions sont de plusieurs ordres de grandeurs plus petites que la longueur d'onde et on peut donc utiliser les équations de Maxwell macroscopiques pour décrire leur comportement électromagnétique sur une grande partie du spectre [50].

L'objectif des physiciens qui étudient les matériaux composites chargés est d'établir, à partir des équations générales de l'électromagnétisme décrivant les interactions onde-matière, la fonction qui représente au mieux le comportement réel de la permittivité globale du matériau. Ce problème a fait l'objet de nombreuses recherches depuis le début du siècle et le terme de lois de mélange a été adopté par la communauté scientifique pour désigner l'ensemble des lois qui modélisent la permittivité de matériaux hétérogènes dans le cadre de l'approximation quasi-statique pour laquelle on fait l'hypothèse que les phénomènes de diffusion de l'onde par les inclusions sont négligeables.

### 2.5.1 Loi de mélange de Maxwell Garnett

La théorie de Maxwell Garnett cherche en fait à exprimer les paramètres effectifs  $\epsilon_{\text{eff}}$  et  $\mu_{\text{eff}}$  décrivant le comportement macroscopique de milieux composites d'inclusions discrètes [60]. Sur la Figure 2.2, on montre un milieu composé de sphères matérielles insérées dans un milieu-hôte pouvant être décrit par cette théorie.

En étudiant la coloration des verres, Maxwell Garnett utilise une cellule unité représentative du milieu, où toutes les inclusions métalliques faiblement dispersées (modélisées par des sphères) dans une matrice continue, sont ramenées à un milieu unique.



**Figure 2.2** – Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett.

La permittivité effective  $\epsilon_{\text{eff}}$ , se définit par rapport aux valeurs moyennes des champs par :

$$\langle \vec{D} \rangle = \epsilon_{\text{eff}} \langle \vec{E} \rangle \quad (2.3)$$

On peut évaluer le champ électrique moyen comme la moyenne des champs individuels pondérés par leurs fractions volumiques respectives  $f$  et  $(1 - f)$ :

$$\langle \vec{E} \rangle = f \vec{E}_i + (1 - f) \vec{E}_m \quad (2.4)$$

De même que le vecteur de déplacement électrique :

$$\langle \vec{D} \rangle = f \epsilon_i \vec{E}_i + (1 - f) \epsilon_m \vec{E}_m \quad (2.5)$$

On déduit la permittivité effective :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{f \epsilon_i A + \epsilon_m (1 - f)}{f A + (1 - f)} \quad (2.6)$$

En supposant  $A$  comme facteur de proportionnalité entre le champ interne et externe, s'exprimant par la relation suivante :

$$\vec{E}_i = A \cdot \vec{E}_m = 3\varepsilon_m / (\varepsilon_i + 2\varepsilon_m) \cdot \vec{E}_m \quad (2.7)$$

alors on obtient finalement :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2.8)$$

La théorie de Maxwell Garnett peut être dérivée aussi de la relation de Clausius-Mossotti (équation 2.2). C'est une généralisation des formules de Clausius-Mossotti et basée sur la polarisation induite par un champ uniforme externe sur des inclusions sphériques isolées, placées dans le matériau hôte :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \frac{3 + 2N\alpha_p}{3 - N\alpha_p} \quad (2.9)$$

où  $\varepsilon_m$  est le paramètre électromagnétique du milieu-hôte (matrice) et où, au lieu de considérer des polarisabilités atomiques ou moléculaires, on tient compte des polarisabilités dipolaires électriques  $\alpha_p$  des particules dans la matrice.

En éliminant le terme de polarisabilité  $\alpha_p$ , et la densité du réseau  $N$  (densité des sphères), avec  $f = N \cdot V$  où le constituant décrit par  $\varepsilon_m$  constitue une matrice continue dans laquelle sont immergées les inclusions,  $\varepsilon_{\text{eff}}$  étant la permittivité effective du milieu.

Cette homogénéisation de la réponse électromagnétique n'est strictement valide que pour des longueurs d'onde très supérieures au rayon des particules et pour des réseaux à symétrie cubique. Pour les autres réseaux, le champ  $\vec{E}_2$  de l'équation (1.2) est de manière générale différent de 0, et on doit alors le calculer numériquement pour obtenir l'expression du champ local. Dans le cas particulier d'une structure amorphe (désordonnée),  $\vec{E}_2 = 0$  en moyenne (hypothèse de Lorentz), mais les fluctuations peuvent jouer un rôle important. Selon l'expression qui sera prise pour  $\alpha_p$ , on a affaire à la théorie classique ou étendue de Maxwell Garnett [61].

Dans cette version du modèle, on considère des sphères de rayons très petits devant la longueur d'onde dans le milieu-hôte  $\lambda_h \gg r$ , et on se place dans l'approximation quasi-statique (champ uniforme à l'échelle des inclusions) [62, 63]. On utilise par conséquent la polarisabilité sous champ quasi-statique de particules sphériques de rayon  $r$ , donnée par [64] :

$$\alpha_{p \text{ quasi-statique}} = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (2.10)$$

où  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_m$  sont respectivement les permittivités des particules et de la matrice-hôte. En remplaçant cette expression dans l'équation 2.9, on obtient après réarrangement, l'équation de Maxwell Garnett :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2.11)$$

où  $f = 4/3 \pi N r^3$  est la fraction volumique en particules.

Le modèle de Maxwell Garnett a initialement été élaboré pour décrire la permittivité effective d'un milieu composite. Il donne de bons résultats dans la description, par exemple, d'inclusions métalliques de petites tailles dispersées dans un milieu-hôte. Les inclusions sont sans interactions et de faible concentration avec de grandes distances inter particules. Le modèle de Maxwell Garnett est donc incertain pour les concentrations d'inclusions supérieures à 50% [65].

Le domaine d'application de cette théorie est clairement défini à la fois par les hypothèses de base et par sa formulation, à savoir que l'ensemble des inclusions est équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles. Les inclusions sont donc sans interactions : il s'agit simultanément de faible volume d'inclusions et de grandes distances inter particules.

En pratique, il peut être difficile de décider lequel des composants devra être considéré comme le matériau hôte (le cas de la céramique poreuse) [66].

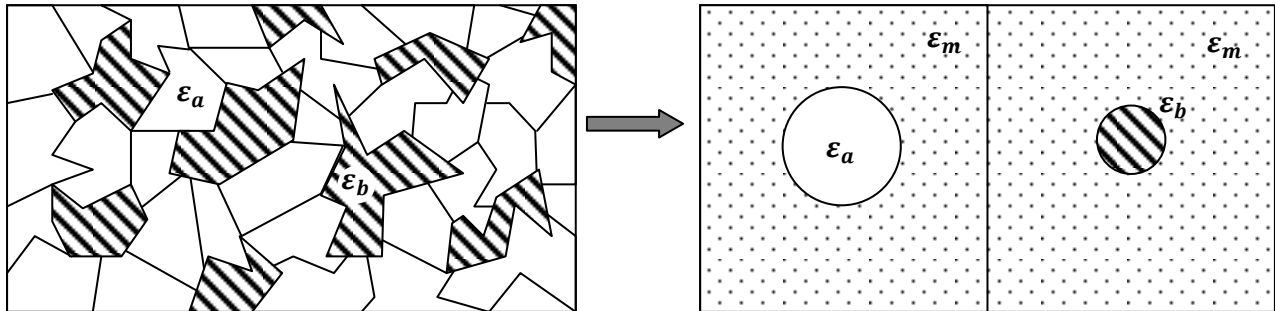
### 2.5.2 Loi de mélange de Bruggeman

Pour traiter le problème des fortes concentrations volumiques, une autre théorie a été proposée par Bruggeman en 1935 [59]. Dans le modèle de Bruggeman (ou EMA), l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée. Au lieu de cela, les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées encastrées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange  $\varepsilon_{\text{eff}}$  que l'on essaye de trouver (figure 2.3). Ainsi  $\varepsilon_{\text{eff}}$  doit être déterminée à partir de la relation [67] :

$$(1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (2.12)$$

En supposant des inclusions sphériques ( $\varepsilon_i$ ) avec la fraction volumique  $f$ , baignant dans un environnement homogène ( $\varepsilon_m$ ).

L'interprétation de l'équation 2.12 est que la formule équilibre les deux composants du mélange par rapport au milieu effectif inconnu, en utilisant la fraction volumique de chaque composant comme poids ( $f$  pour les inclusions et  $(1 - f)$  pour l'environnement). C'est une équation symétrique qui fait une distinction radicale avec la loi de Maxwell Garnett, qui est intrinsèquement non symétrique. Sur la figure 2.3, les deux inclusions types baignent dans le même milieu moyen : elles sont donc en interaction.



**Figure 2.3** – Cellule unité du modèle de Bruggeman.

Pour les faibles fractions volumiques, les deux théories MGT et EMA donnent des résultats très proches pour les constantes diélectriques effectives. Cependant, le modèle EMA assure la validité aux fractions volumiques plus élevées puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique. La deuxième hypothèse dans la théorie EMA porte sur la géométrie de la particule, puisque il est nécessaire de relier entre eux les champs interne et externe associés à la particule. Habituellement on suppose que les particules sont sphériques [67].

### 2.5.3 Loi de mélange de Böttcher

Böttcher [68] a proposé une formule permettant de retrouver la permittivité effective des milieux où la concentration des particules est si élevée que chaque particule est entourée par le mélange plutôt que par un composant. Cette relation a pour expression:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{\text{eff}}} = 3f \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_i)}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{\text{eff}}} \quad (2.13)$$

où  $\varepsilon_m$  est propre à la matrice,  $\varepsilon_i$  propre aux inclusions et  $f$  la fraction volumique du composant dispersé.

### 2.5.4 Les lois de mélange exponentielles

Une famille de lois dites exponentielles peuvent être regroupées en une seule loi dont la forme est :

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{\beta} = f \varepsilon_i^{\beta} + (1 - f) \varepsilon_m^{\beta} \quad (2.14)$$

Elles sont liées par le seul principe : la moyenne d'une certaine puissance de la permittivité pondérée par les fractions volumiques.

### 2.5.5 Loi de mélange de Birchak

C'est l'équation intéressante développée par Birchak [69], appelée aussi le modèle réfractif ( $\beta$  est pris égal à  $\frac{1}{2}$ ).

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

### 2.5.6 Loi de mélange de Looyenga

Une autre équation intéressante a été développée par Looyenga [70] qui a supposé qu'en mélangeant deux constituants pour des phases peu contrastées de permittivités telles que  $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{eff}} - \Delta\varepsilon_{\text{eff}}$  et  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{eff}} + \Delta\varepsilon_{\text{eff}}$  et vice versa ; l'équation différentielle obtenue mène après intégration à la permittivité effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  du mélange et peut être écrite sous la forme suivante ( $\beta$  est pris dans ce cas égal à  $\frac{1}{2}$ ).

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

### 2.5.7 Loi de mélange de Wiener

Deux cas limites pour la loi exponentielle définissent les lois de Wiener parallèle et série ( $\beta = 1$  et  $\beta = -1$ ).

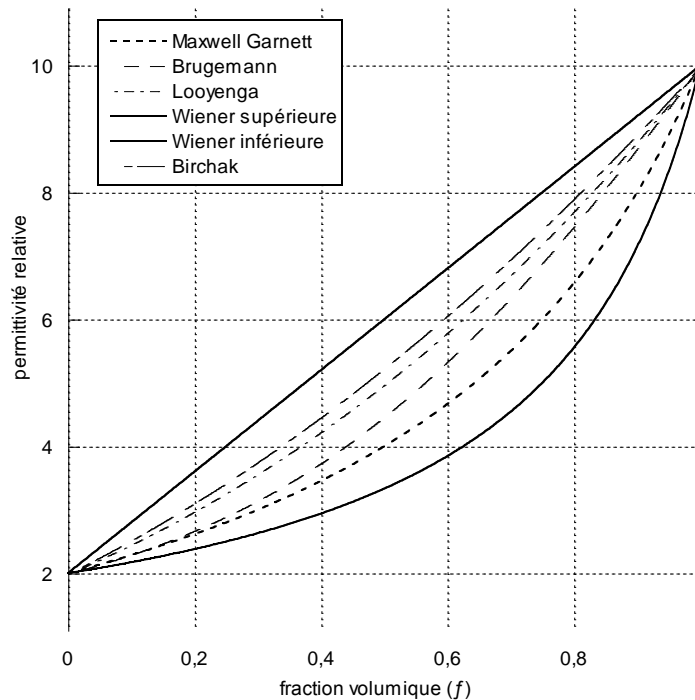
$$\varepsilon_{W\parallel} = f \varepsilon_i + (1 - f) \varepsilon_m \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_{W\perp}} = \frac{f}{\varepsilon_i} + \frac{(1 - f)}{\varepsilon_m} \quad (2.18)$$

Les valeurs des permittivités effectives d'un milieu composite constitué de deux matériaux sont montrées dans la Figure 2.4 pour les différentes lois de mélange : Maxwell Garnett, Brugemann, Looyenga, Wiener et Birchak.

Ces formules et beaucoup d'autres ont été proposées au XXème siècle pour le calcul de la permittivité effective. Toutefois, les résultats obtenus par les différentes formules, pour

le même milieu modèle, ne sont pas toujours en parfait accord. Ils diffèrent selon les équations utilisées. Néanmoins, toutes les prédictions obtenues à partir des différentes approches, peuvent être englobées par une région sous forme de lentille. Celle-ci a été proposée par Bergman et Stroud [71] et Milton [72].



**Figure 2.4** – Valeurs des permittivités effectives d'un milieu composite constitué de deux matériaux (inclusions :  $\varepsilon_i = 10$  et matrice :  $\varepsilon_m = 2$ ).

### 2.5.8 Loi de mélange de Lichtenecker-Rother

Les descriptions analytiques des caractéristiques diélectriques d'un mélange formé par une dispersion volumique aléatoire d'inclusions, dans un mélange continu, sont en général compliquées à cause de la nature statistique des localisations spatiales aléatoires et des orientations de la phase dispersée. Cela veut dire que si un tel mélange est soumis au champ électrique, la conduction électrique et la polarisation dépendraient de la dispersion spatiale aléatoire et de l'orientation relative des inclusions formées dans le mélange. Les caractéristiques du milieu et plus particulièrement la permittivité diélectrique, seraient donc de nature statistique, puisqu'elles sont déterminées par la dispersion aléatoire des particules. Une telle attribution stochastique aux mélanges diélectriques a été développée en premier par Lichtenecker [73] et Lichtenecker & Rother [74]. D'après ces auteurs, la fonction qui décrit la

permissivité effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  d'un mélange à deux constituants de permittivités diélectriques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  et la fraction volumique  $f$ , serait déterminée par l'induction du champ électrique dans le mélange et par des considérations statistiques dues à la dispersion volumique aléatoire (et orientation relative) des inclusions. Cette loi est en fait basée sur des considérations statiques de mélanges diélectriques. Les études expérimentales utilisent la formule de Lichtenecker même dans le cas des milieux anisotropes. Cette loi est particulièrement mieux adaptée pour la description du comportement diélectrique (statique ou dynamique) des mélanges statistiques pour toutes les fractions volumiques. Dans la loi logarithmique, la géométrie des inclusions ne joue pas un rôle important dans la détermination du comportement diélectrique macroscopique du mélange.

Ainsi, du point de vue le plus général, la valeur de la permittivité effective d'un mélange statistique binaire hétérogène peut être décrite par une certaine fonction  $F_1$  comme suit :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = F_1(\varepsilon_m, \varepsilon_i, f, q) \quad (2.19)$$

faisant intervenir les valeurs des permittivités des deux constituants,  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i$ , et  $q$  c'est le facteur de forme, qui contient toute l'information sur la géométrie des inclusions du système et sur les interactions ayant lieu dans le matériau.

Les recherches effectuées sur cet aspect avant Lichtenecker et Rother, ont conduit à une relation fonctionnelle générale du type :

$$F_2(\varepsilon_{\text{eff}}) = f \cdot F_2(\varepsilon_m) + (1 - f) \cdot F_2(\varepsilon_i) \quad (2.20)$$

avec  $\varepsilon_1 = F_1(\varepsilon_2, \varepsilon_2, f)$ .

L'équation (2.20) détermine la loi de mélange.

Les différents travaux menés pour évaluer analytiquement la fonction  $F_2$  (ou la fonction  $F_1$ ) pour divers types de mélanges diélectriques ont abouti à plusieurs lois de mélange qui ont été présentées dans une revue complète publiée par van Beek [45] et Brown [75].

Les travaux de Lichtenecker et Rother rentrent dans une catégorie de formulations basées sur des considérations statistiques des mélanges diélectriques. En tenant compte de l'aspect aléatoire des inclusions, ces derniers ont déduit une loi logarithmique de mélange à partir des principes généraux de la statistique. Pour un mélange à deux constituants, cette loi est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = f\varepsilon_m^k + (1 - f)\varepsilon_i^k \quad (-1 \leq k \leq 1) \quad (2.21)$$

Pour  $k$  égal à 1 ou à  $-1$ , on obtient deux matériaux qui décrivent les frontières de Wiener [76], et quand  $k$  tend vers zéro, on obtient une formule décrivant un matériau désordonné :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m^f \cdot \varepsilon_i^{(1-f)} \quad (2.22)$$

ou encore sous forme logarithmique :

$$\ln \varepsilon_{\text{eff}} = f \ln \varepsilon_m + (1 - f) \ln \varepsilon_i \quad (2.23)$$

### 2.5.9 Loi de Kim

Wakino [77] et Kim [78,] ont proposé une loi exponentielle où le terme de l'exposant varie linéairement avec la fraction volumique  $f$ , exprimée par une loi de la forme [79] :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = f \varepsilon_m^{1,65f+0,265} + (1 - f) \varepsilon_m^{1,65f+0,265} \quad (2.24)$$

### 2.5.10 Loi de Bottreau

C'est à partir de très nombreuses mesures effectuées sur des matériaux composites (polymère/carbone) [80, 81, 82], qui ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker-Rother classique, que Bottreau, a eu l'idée de faire une représentation graphique du logarithme de la permittivité en fonction non pas de la fraction volumique de la charge, mais, en fonction de son logarithme d'une part et de celui de la matrice d'autre part. En définissant par  $V_i$  la fraction volumique de la charge  $V_2$  au point d'inflexion de ces représentations, il a d'abord proposé de prendre  $\ln(V_i)$  pour origine, les courbes obtenues s'apparentent à des tangentes hyperboliques à la condition d'utiliser d'une part, dans le premier cas  $\ln(V_2/V_i)$  et d'autre part, dans le second cas  $-\ln[V_1/(1 - V_i)]$ , alors on obtient la relation définitive de la modélisation de Bottreau qui s'exprime par :

$$\ln \varepsilon_{\text{eff}} = p_i \cdot \ln \varepsilon_i + p_m \cdot \ln \varepsilon_m \quad (2.25)$$

avec :

$$p_i = \frac{\left(\frac{V_1}{1 - V_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{V_2}{V_i}\right)^\alpha + \left(\frac{V_1}{1 - V_i}\right)^\alpha} \quad (2.26)$$

et

$$p_m = \frac{\left(\frac{V_2}{V_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{V_2}{V_i}\right)^\alpha + \left(\frac{V_1}{1 - V_i}\right)^\alpha} \quad (2.27)$$

On remarque ici que pour  $V_i = 1/2$  et  $\alpha = 1$ , nous retrouvons la loi logarithmique de Lichtenecker, puisqu'alors,  $p_1 = V_1$  et  $p_2 = V_2$ . Par ailleurs, au point d'inflexion, nous avons  $V_2 = V_i$ , il s'ensuit que  $p_1 = p_2 = 1/2$ , (probabilités des deux constituants identiques) qui conduit à :

$$\varepsilon_i \cdot \varepsilon_m = \varepsilon_{\text{eff}}^2 \quad (2.28)$$

relation qui avait été suggérée déjà par Lichtenecker, lorsque les contributions des deux constituants du mélange étaient identiques.

## 2.6 Les limites de la permittivité effective

Si la détermination de la permittivité effective par le calcul théorique paraît, dans la majorité des cas réels, plus difficile, toutefois, on peut se poser la question suivante : peut-on déterminer les bornes de cette permittivité ?

Soit un mélange à deux phases, dont les permittivités sont  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i$ . La permittivité effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  se situe entre deux limites :

$$\min\{\varepsilon_m, \varepsilon_i\} \leq \varepsilon_{\text{eff}} \leq \max\{\varepsilon_m, \varepsilon_i\} \quad (2.29)$$

### 2.6.1 Les limites supérieure et inférieure de Wiener

Il existe plusieurs bornes de la permittivité d'un mélange où les permittivités de ses deux constituants sont connues. Les bornes les plus simples correspondent à l'association en série ou en parallèle de couches des phases  $i$  et  $m$ .

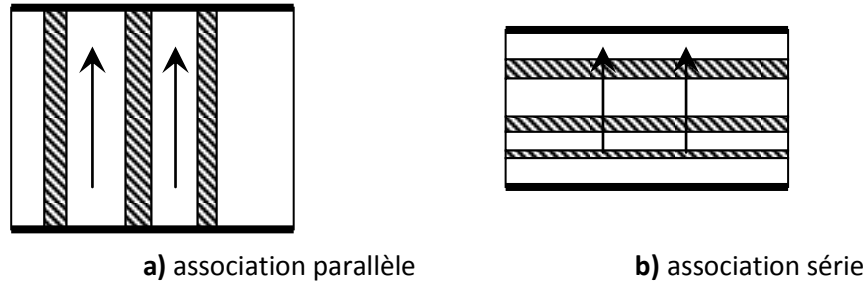
Les permittivités effectives pour ces deux cas sont :

$$\varepsilon_{\text{eff,max}} = f \varepsilon_i + (1 - f) \varepsilon_m \quad (2.30)$$

et

$$\varepsilon_{\text{eff,min}} = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_m}{f \varepsilon_m + (1 - f) \varepsilon_i} \quad (2.31)$$

Ces deux cas correspondent à des condensateurs qui sont connectés en parallèle (Figure 2.5.a) ou en série (Figure 2.5.b) dans un circuit. Elles correspondent en fait si l'on fait une analogie avec les circuits, à des montages parallèles et séries. Elles représentent les limites entre lesquelles on estime généralement trouver le comportement diélectrique d'un matériau. On obtient alors la moyenne arithmétique ou la moyenne harmonique des permittivités des deux phases.



**Figure 2.5** – Schématisation des limites de Wiener maximale et minimale de la permittivité effective.

Ces deux lois de mélange correspondent à des matériaux géométriquement ordonnés, et ne seront pas utilisées pour la modélisation des matériaux composites où la dispersion des deux phases est aléatoire (matériaux désordonnés).

On note que les bornes conservent le caractère minimum et maximum indépendamment du type du mélange, autrement dit (2.30) est le maximum pour les deux cas, i.e.  $\varepsilon_i > \varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i < \varepsilon_m$ , et (2.31) est aussi le minimum pour les deux cas.

Ces deux «limites absolues» sont appelées limites de Wiener supérieure et inférieure [55, 83].

### 2.6.2 Les limites de Hashin-Shtrikman

Parmi les nombreux travaux qui ont étudié le problème des bornes, d'autres limites ont été obtenues par Hashin-Shtrikman [84]. Elles sont plus répandues dans la littérature et elles sont plus resserrées que celles de Wiener. L'analyse menée par ces derniers repose sur l'utilisation des théorèmes variationnels pour dériver des limites pour la permittivité effective d'un mélange, en écrivant que l'une des phases est enrobée par l'autre, quelle que soit la fraction volumique  $f$ . Cette approche conduit aux limites de Hashin-Shtrikman pour la permittivité effective d'un mélange de deux composantes  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i$ , avec  $f$  étant la fraction volumique de la phase  $\varepsilon_i$  et en supposant que  $\varepsilon_i > \varepsilon_m$  :

$$\varepsilon_{\text{eff,min}} = \varepsilon_m + \frac{f}{\frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} + \frac{1-f}{3\varepsilon_m}} \quad (2.32)$$

et

$$\varepsilon_{\text{eff,max}} = \varepsilon_i + \frac{1-f}{\frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_i} + \frac{f}{3\varepsilon_i}} \quad (2.33)$$

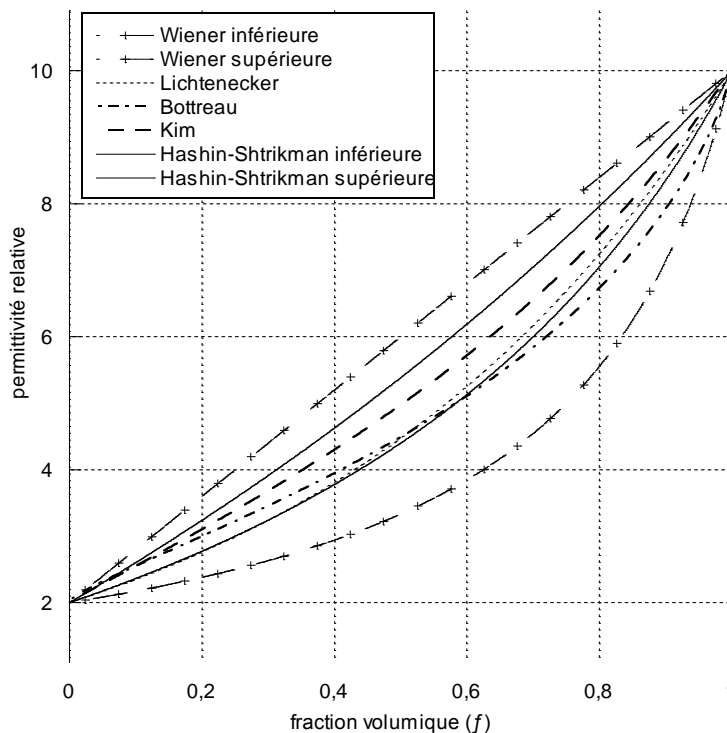
Réécrivons les limites de Hashin-Shtrikman sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{\text{eff,min}} = \varepsilon_m + 3f \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2.34)$$

et

$$\varepsilon_{\text{eff,max}} = \varepsilon_i + 3(1-f)\varepsilon_i \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_i - (1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_i)} \quad (2.35)$$

La limite inférieure  $\varepsilon_{\text{eff,min}}$  correspond à la loi de Maxwell Garnett pour le cas des inclusions sphériques  $\varepsilon_i$  dans le milieu  $\varepsilon_m$ , et la limite supérieure  $\varepsilon_{\text{eff,max}}$  correspond au cas des inclusions sphériques  $\varepsilon_m$  dans le milieu  $\varepsilon_i$ . La Figure 2.6 montre les bornes de Wiener et de Hashin-Shtrikman pour la permittivité relative d'un mélange binaire.



**Figure 2.6** – Les bornes de Wiener et de Hashin-Shtrikman pour la permittivité relative d'un mélange binaire ( $\varepsilon_m = 2$  et  $\varepsilon_i = 10$ ).

## 2.7 Modélisation de la variation en fréquence de la permittivité

La description des variations de la permittivité en fonction de la fréquence est un aspect primordial. A titre d'exemple prenons le cas d'un signal radar, compte tenu du fait qu'il est à large bande et que son évolution dans les milieux géologiques dépend de la permittivité diélectrique effective, la prise en compte des variations en fréquence de ce dernier paramètre est fondamentale. Il est donc important de disposer d'un formalisme mathématique pour décrire ce comportement. Comme autre exemple, les matériaux composites contiennent des éléments dont le comportement joue un rôle très important sur la permittivité du mélange.

Pour décrire sa permittivité et ses variations en fonction de la fréquence, il est nécessaire de disposer de résultats sur la permittivité de ces constituants à l'état pur.

### 2.7.1 Modèle de Debye

Debye [85] a montré que la permittivité complexe en fonction de la fréquence, peut être représentée dans un certain nombre de cas par la formulation suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.36)$$

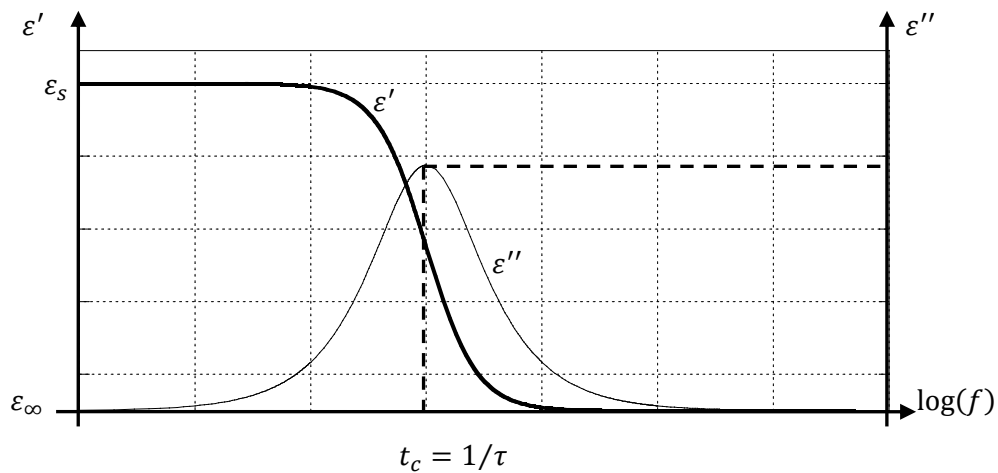
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.37)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.38)$$

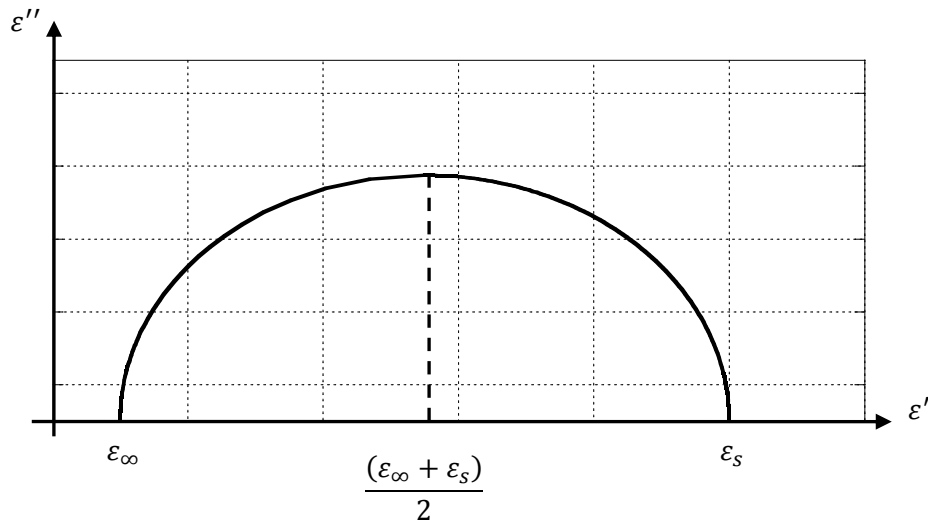
où  $\omega$  est la pulsation angulaire,  $\tau$  est le temps de relaxation,  $\varepsilon_s$  est la permittivité de champ statique qui correspond à la valeur de la permittivité lorsque le moment dipolaire global atteint une limite de saturation, c'est-à-dire quand toutes les molécules dipolaires sont orientées alors que  $\varepsilon_\infty$  est la permittivité optique, qui correspond à la valeur de la permittivité lorsque le milieu se tétanise. Elle est appelée ainsi, car sa valeur est égale au carré de l'indice optique du milieu.

La Figure 2.7 donne la variation en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité calculée à partir du modèle de Debye. On remarque en dérivant l'expression de  $\varepsilon''$  que les pertes diélectriques passent par un maximum lorsque  $\omega = 1/\tau = \omega_r = 2\pi f_r$  ; où  $\omega_r$  (resp.  $f_r$ ) est la pulsation (resp. la fréquence) de relaxation pour laquelle la dissipation d'énergie est maximale.

Cole et Cole [86] ont proposé une représentation dans le plan complexe de la permittivité diélectrique ; on parle de diagramme de Cole-Cole ou diagramme d'Argand (Figure 2.8). Dans cette représentation, la fréquence est un paramètre libre. La permittivité prédite par le modèle de Debye correspond à un demi-cercle centré sur l'axe réel dont le centre est au milieu de  $\varepsilon_\infty$  et  $\varepsilon_s$ .



**Figure 2.7** – Modèle de Debye : variations en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.



**Figure 2.8** – Représentation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique selon le diagramme de Cole-Cole.

Le modèle de Debye a fait l’objet de quelques compléments. En effet, la formule initiale ne prend pas en compte la conductivité statique du milieu. Les solutions électrolytiques contenant des ions dissous présentent des pertes par conduction électrique qui viennent s’ajouter aux pertes diélectriques de la rotation de la molécule d’eau. Ces dernières peuvent donc être ajoutées au modèle précédent qui devient :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_s}{\omega\epsilon_0} \tag{2.39}$$

où  $\sigma_s$  est la conductivité électrique en régime statique.

Les constantes de l’équation ci-dessus peuvent être calculées a priori à partir des propriétés de la molécule d’eau. Toutefois, il est difficile d’estimer le champ local que subit la

molécule, la mobilité des molécules et la viscosité totale du fluide. En pratique, ces constantes sont plutôt déterminées à partir des résultats expérimentaux.

### 2.7.2 Modèle de Cole-Cole

Dans le modèle de Cole-Cole, la permittivité complexe est donnée par la relation :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} - j \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.40)$$

Le paramètre  $\alpha$ , dit facteur d'amortissement, permet d'ajuster la largeur de la dispersion.

A partir de plusieurs études sur les phénomènes de relaxation diélectrique, Havriliak et Negami [87] ont proposé une relation plus générale pour mieux décrire le comportement fréquentiel de la permittivité complexe des liquides :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} - j \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0}; \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \text{ et } \beta \leq 0 \quad (2.41)$$

Les expressions de Cole-Cole et de Davidson-Cole [88] sont retrouvées lorsque respectivement  $\beta = 1$  et  $\alpha = 1$ . Robert [89] a trouvé à partir des résultats expérimentaux que le modèle de Cole-Cole permet une meilleure description de la variation en fréquence de la permittivité effective des matériaux composites.

## 2.8 Etude des erreurs théoriques introduites par les lois de mélange

La principale application des lois de mélange est de calculer la permittivité d'un matériau composite à partir des mesures sur ses constituants (en forme de poudre) et ce en fonction de la fraction volumique de la charge. La majorité des études sont généralement axées sur la recherche de la loi adéquate qui permet de donner le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et les courbes théoriques des diverses lois de mélange. De ce fait, le calcul exact de la constante diélectrique des échantillons composites est totalement déterminé à partir de la règle de mélange choisie. Or, pour obtenir la permittivité d'un mélange il faut déterminer les permittivités de ses composantes pures à partir des mesures sur des échantillons composites. La question est de savoir si une loi de mélange ayant le meilleur accord de sa courbe avec les valeurs expérimentales peut garantir la plus grande précision sur l'estimation des permittivités individuelles ou non. Une étude sur les erreurs théoriques caractérisant une loi de mélange donnée doit être faite pour évaluer son degré de confiance pour l'estimation des paramètres qui entrent en jeu.

Une analyse des erreurs théoriques introduites par les lois de mélange, nous permet d'estimer les intervalles de confiance les plus adéquates pour mieux modéliser ce type de composites et identifier par la suite les paramètres de la loi dont la permittivité de la charge pure est la plus pertinente.

Pour comprendre la pertinence de l'estimation de la permittivité  $\varepsilon_2$  du composé pur à partir des constantes diélectriques  $\varepsilon_{\text{eff}}$  mesurées pour chaque loi de mélange, nous allons calculer les erreurs théoriques introduites  $\Delta\varepsilon_2$  en fonction des incertitudes sur les constantes diélectriques du mélange  $\Delta\varepsilon_{\text{eff}}$ .

De l'équation (2.23), décrivant la loi de Lichtenecker, on a :

$$\frac{\Delta\varepsilon_m}{\varepsilon_m} = \frac{1}{f} \cdot \frac{\Delta\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}}} \quad (2.42)$$

La loi de Bottreau (2.25) introduit une erreur de :

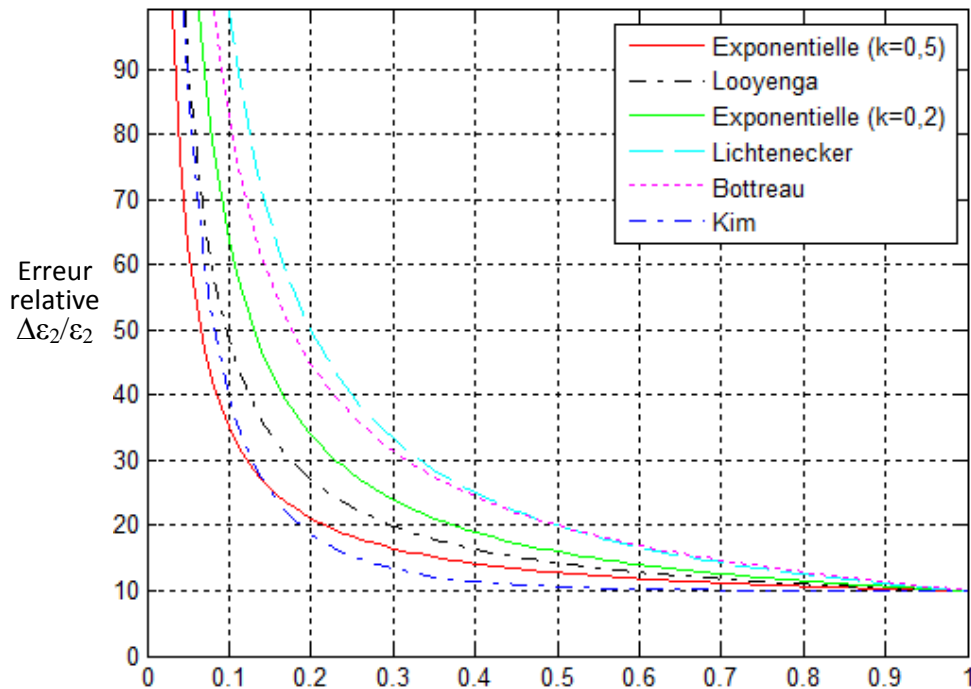
$$\frac{\Delta\varepsilon_2}{\varepsilon_2} = \frac{1 + (V_N)^\alpha}{(V_N)^\alpha} \cdot \frac{\Delta\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}}} \quad (2.43)$$

Les lois exponentielles (2.14) ont une erreur égale à :

$$\frac{\Delta\varepsilon_2}{\varepsilon_2} = \frac{1}{V_d} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2}\right)^\beta \cdot \frac{\Delta\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}}} \quad (2.44)$$

Ces dernières égalités montrent que l'erreur varie en fonction de la fraction volumique des inclusions  $V_d$  et les permittivités de la matrice et la charge. La figure 2.9 montre les variations de l'erreur  $\Delta\varepsilon_2/\varepsilon_2$  par rapport à la variation de  $V_d$ , en choisissant une erreur de 10 % pour  $\Delta\varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_{\text{eff}}$  avec  $\varepsilon_2=30$ .

L'erreur relative est alors inversement proportionnelle à la fraction volumique  $f$  des inclusions ce qui veut dire que l'erreur sur la permittivité  $\varepsilon_2$  diminue avec l'augmentation des concentrations des inclusions. La figure 2.9 montre les variations de l'erreur  $\Delta\varepsilon_2/\varepsilon_2$  par rapport à la variation de  $y$ , en choisissant une erreur de 10 % pour  $\Delta\varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_{\text{eff}}$  avec  $\varepsilon_2=30$ .

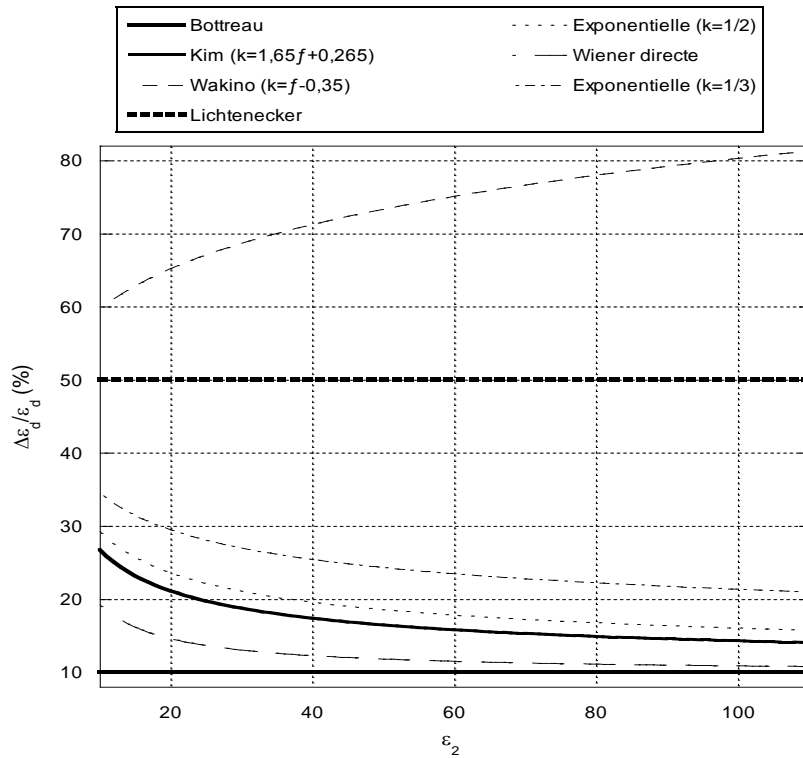


**Figure 2.9** – Erreur d'estimation de la permittivité  $\Delta\varepsilon_2/\varepsilon_2$  en fonction de la fraction volumique ( $\Delta\varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_{\text{eff}}=10\%$ ,  $\varepsilon_2=30$ ).

On voit clairement que l'erreur faite sur l'estimation de la permittivité de la charge  $\Delta\varepsilon_2/\varepsilon_2$  est grande aux faibles concentrations de la matière dispersée. Donc, pour avoir une estimation plus précise, on doit choisir une fraction volumique  $V_d$  la plus élevée.

De toute évidence, l'erreur théorique présentée par la loi de Lichtenecker est plus élevée que celle des autres lois. Par conséquent, elle ne peut pas offrir un bon choix pour le calcul des constantes diélectriques de composants purs, sauf si la règle est très précise ( $\Delta\varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_{\text{eff}}$  très petit). D'autre part, la loi exponentielle proposée par Kim (2.24) présente des valeurs de l'erreur les plus faibles, donc elle semble présenter une meilleure estimation de la permittivité de la charge pure.

La figure 2.10 montre les changements de  $\Delta\varepsilon_2/\varepsilon_2$  en fonction de  $\varepsilon_2$ , en gardant la fraction volumique  $V_d$  constante ( $V_d=0,2$ ) et en supposant aussi que  $\Delta\varepsilon_{\text{mix}}/\varepsilon_{\text{mix}} = 10\%$ . Encore une fois, on constate que la loi de mélange de Kim présente une erreur la plus faible suivie par la loi de Bottreau et la loi exponentielle, puis par la loi de Lichtenecker qui présente la plus grande erreur.

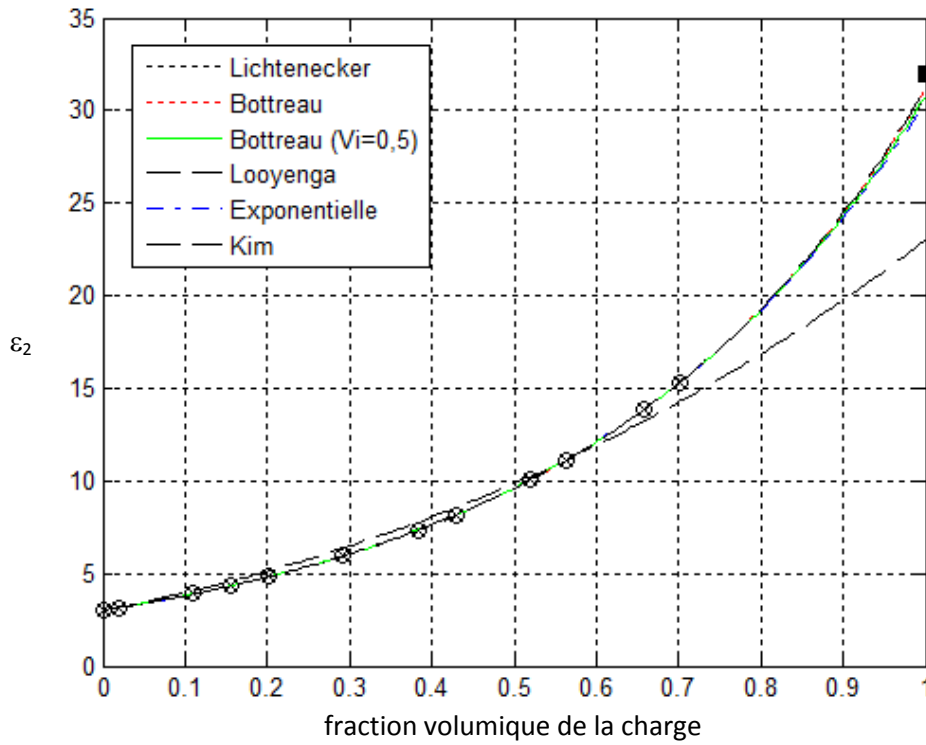


**Figure 2.10** – Erreurs d'estimation de la permittivité ( $V_d=20\%$  ;  $\Delta\epsilon_{\text{eff}}/\epsilon_{\text{eff}}=0,1$ ).

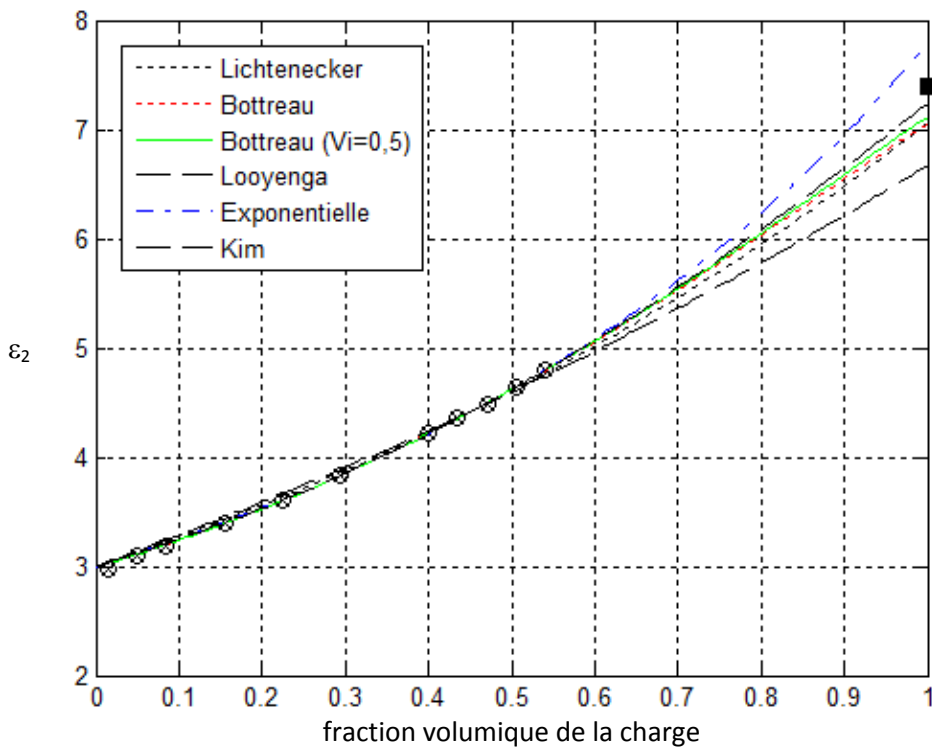
## 2.9 Application de la méthode d'optimisation aux composites binaires

Pour l'estimation des différents paramètres des lois de mélange, on a choisi une méthode de recherche basée sur l'algorithme du simplex proposée par Nelder-Mead (annexe).

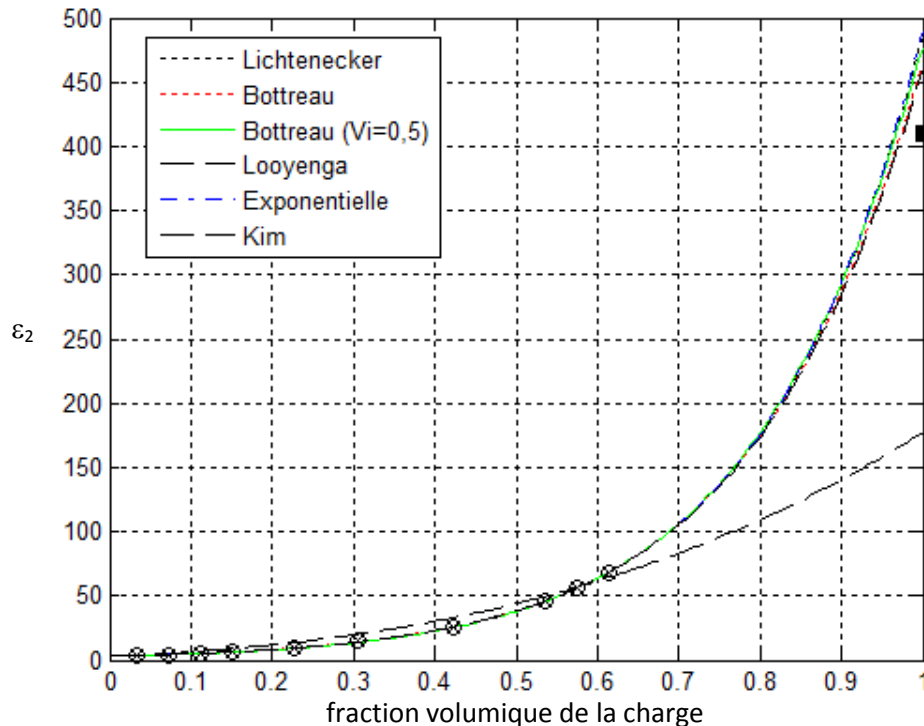
Les données expérimentales sont des mesures faites sur trois mélanges binaires de céramique-résine époxy ( $\text{RE}/(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ , Flint  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) [90]. Dans les figures 2.11 à 2.20 sont présentées les six lois de mélange dont les paramètres sont identifiés par cette méthode d'optimisation. La permittivité de la céramique pure  $\epsilon_2$  est un paramètre à identifier dans toutes les lois. A cet effet, la permittivité relative  $\epsilon_1$  de la matrice à base de résine époxy est prise égale à 3.0 pour tous les composites.



**Figure 2.11** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb [90].



**Figure 2.12** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Flint [90].



**Figure 2.13** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/BaTiO<sub>3</sub> [90].

Nous voyons dans les figures 2.11 à 2.13, que les lois de mélange sont en bon accord avec les données expérimentales, ceci est bien garanti par le principe même de l'algorithme d'optimisation qui cherche la loi la plus proche par rapport à ces valeurs. À part les différents paramètres qui sont propres à chaque loi de mélange, la valeur de la permittivité de la charge  $\epsilon_2$  est la seule qui nous intéresse. Dans les tableaux 2.1 à 2.4 on résume les résultats trouvés. La loi proposée par Kim présente dans ce cadre des erreurs relatives sur l'estimation de la permittivité  $\epsilon_2$  les plus faibles, la loi de Bottreau vient en deuxième rang, puisque c'est une loi empirique qui peut généraliser plusieurs lois qui sont décrites dans [80].

Pour prendre en compte les erreurs théoriques des différentes lois de mélange, on introduit ces erreurs comme pondération dans l'algorithme d'optimisation. Les données du Tableau 2.4 présentent les résultats obtenus avec la loi de mélange de Bottreau seulement.

**Tableau 2.1** – Permittivité estimée du composite RE/(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb.

<b>composite RE/(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb (<math>\epsilon_2=32</math>)</b>		
<i>Loi de Mélange</i>	$\epsilon_2$ <i>estimé</i>	<i>Erreur relative sur <math>\epsilon_2</math></i>
Lichtenecker-Rother	30.7	4.1 %
Bottreau	31.2	2.0 %
Bottreau (avec $V_i=0,5$ )	30.8	3.8 %
Looyenga (exponentielle : $k=1/3$ )	23.0	28.1 %
Exponentielle	30.4	5.0 %
Kim (exponentielle : $k=A.V_d+B$ )	31.2	<b><u>2.0 %</u></b>

**Tableau 2.2** – Permittivité estimée du composite RE/Flint.

<b>composite RE/Flint (<math>\epsilon_2=7.4</math>)</b>		
<i>Loi de Mélange</i>	$\epsilon_2$ <i>estimé</i>	<i>Erreur relative sur <math>\epsilon_2</math></i>
Lichtenecker-Rother	7.06	4.6 %
Bottreau	7.04	4.9 %
Bottreau (avec $V_i=0,5$ )	7.11	4.0 %
Looyenga (exponentielle : $k=1/3$ )	6.67	10.0 %
Exponentielle	7.80	5.4 %
Kim (exponentielle : $k=A.V_d+B$ )	7.24	<b><u>2.2 %</u></b>

**Tableau 2.3** – Permittivité estimée du composite RE/BaTiO<sub>3</sub>.

<b>composite RE/BaTiO<sub>3</sub> (<math>\epsilon_2=410</math>)</b>		
<i>Loi de Mélange</i>	$\epsilon_2$ <i>estimé</i>	<i>Erreur relative sur <math>\epsilon_2</math></i>
Lichtenecker-Rother	487	18.8 %
Bottreau	465	13.4 %
Bottreau (avec $V_i=0,5$ )	478	16.6 %
Looyenga (exponentielle : $k=1/3$ )	177	57.0 %
Exponentielle	491	19.8 %
Kim (exponentielle : $k=A.V_d+B$ )	461	<b><u>12.4 %</u></b>

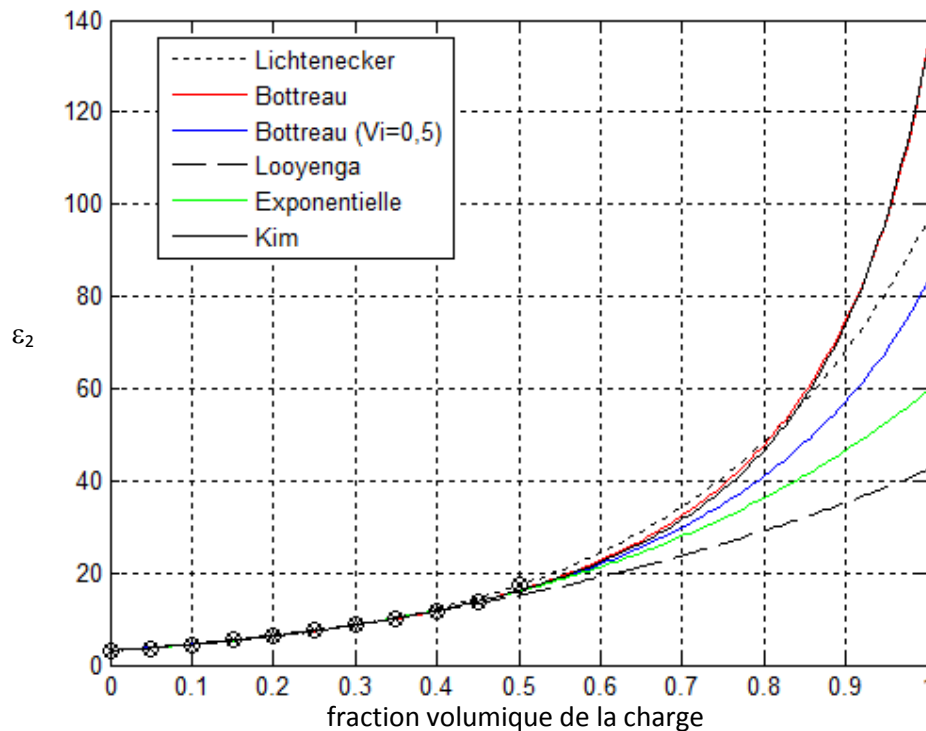
**Tableau 2.4** – Permittivité estimée pour la loi de Bottreau avec optimisation pondérée.

	$\epsilon_2$ estimé	erreur relative sur $\epsilon_2$
composite RE/(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb ( $\epsilon_2 = 32$ )	<b>32.4</b>	<u>1.25</u> %
composite RE/Flint ( $\epsilon_2 = 7.4$ )	<b>7.52</b>	<u>1.6</u> %
composite RE/BaTiO <sub>3</sub> ( $\epsilon_2 = 410$ )	<b>432</b>	<u>5.4</u> %

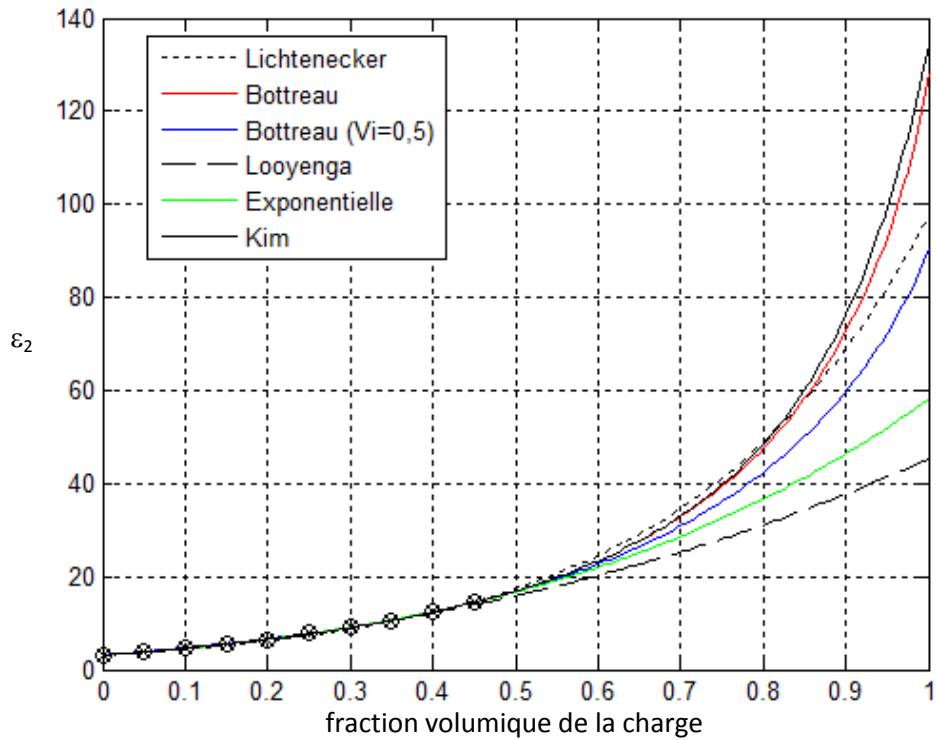
Les valeurs estimées de la permittivité  $\epsilon_2$  sont très proches des valeurs réelles, ceci est dû à la pondération de la loi de mélange proportionnellement aux erreurs théoriques à chaque valeur de la fraction volumique  $V_d$ .

## 2.10 Application de la méthode d'optimisation aux composites binaires à base de titanate

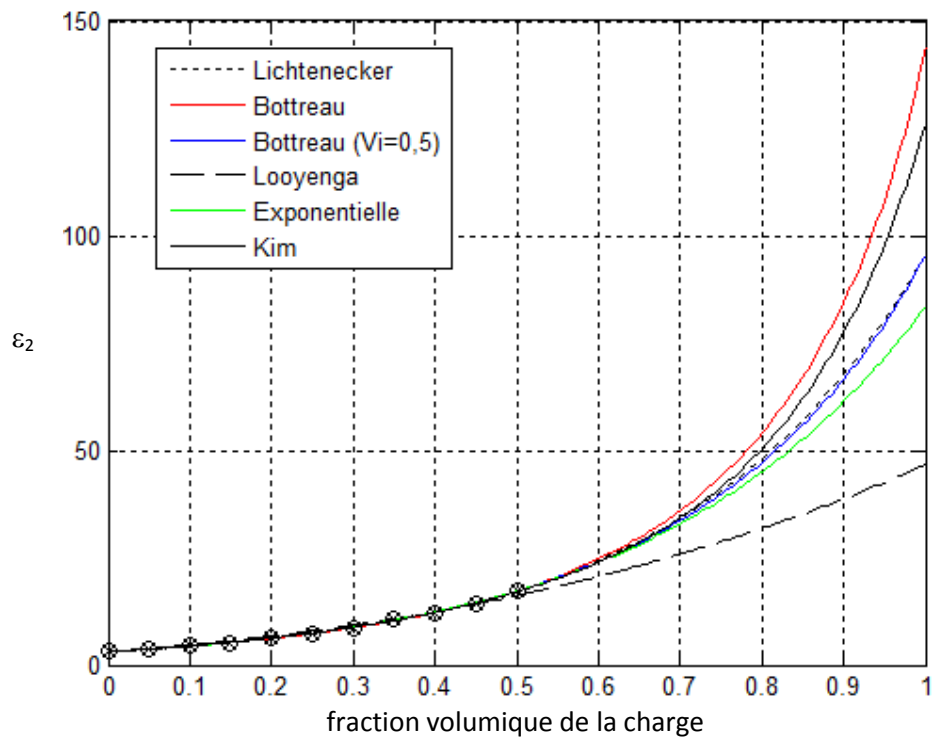
Les données expérimentales sont des mesures faites sur quatre mélanges binaires de résine-titanates : RE/BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>; de type pérovskite et RE/MgTiO<sub>3</sub> de type ilménite [91]. Dans les figures 2.14 à 2.17, sont présentées les six lois de mélange dont les paramètres sont identifiés par la méthode d'optimisation. La permittivité du titanate pur  $\epsilon_2$ , est un paramètre à identifier pour toutes les lois. De même, la permittivité relative  $\epsilon_1$  de la matrice à base de résine époxy est prise égale à 3.0 pour tous les composites.



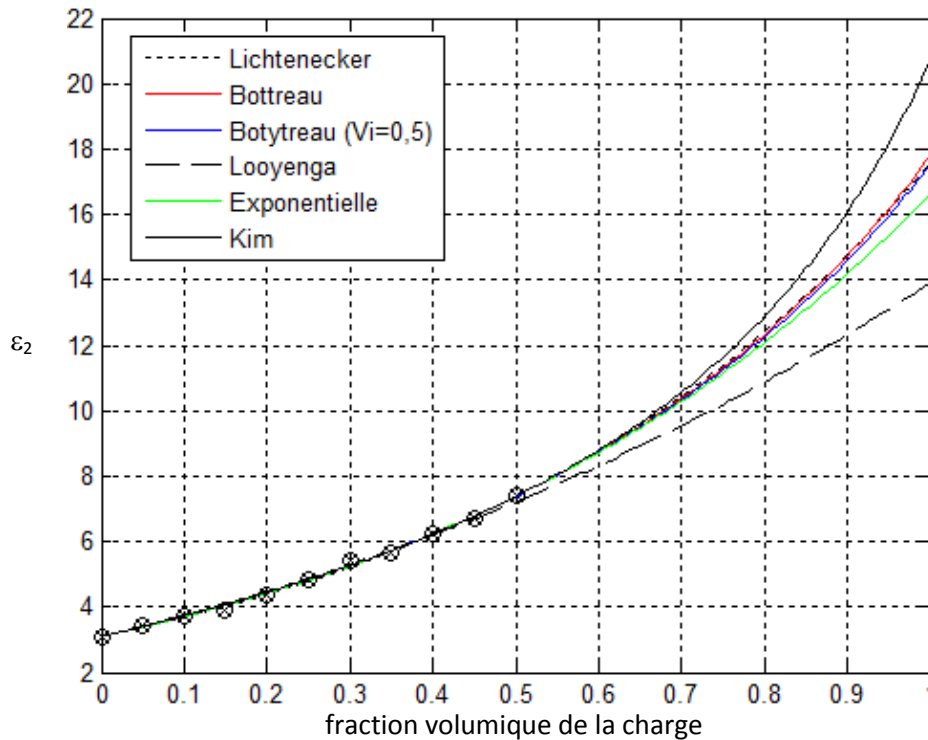
**Figure 2.14** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/BaTiO<sub>3</sub> [91].



**Figure 2.15** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/SrTiO<sub>3</sub> [91].



**Figure 2.16** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/CaTiO<sub>3</sub> [91].



**Figure 2.17** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec des données expérimentales pour RE/MgTiO<sub>3</sub> [91].

On remarque à partir des Figures 2.14 à 2.17 que les lois de mélange sont en bon accord avec les données expérimentales encore une fois. Ceci est bien garanti par le principe même de cet algorithme d'optimisation qui cherche la loi la plus proche des valeurs expérimentales. A part les différents paramètres qui sont propres à chaque loi de mélange, la valeur de la permittivité de la charge  $\epsilon_2$  est la seule qui nous intéresse. Dans le tableau 2.5 on résume les résultats trouvés.

**Tableau 2.5** – Permittivité estimée  $\epsilon_2$  des trois composites RE/Céramique.

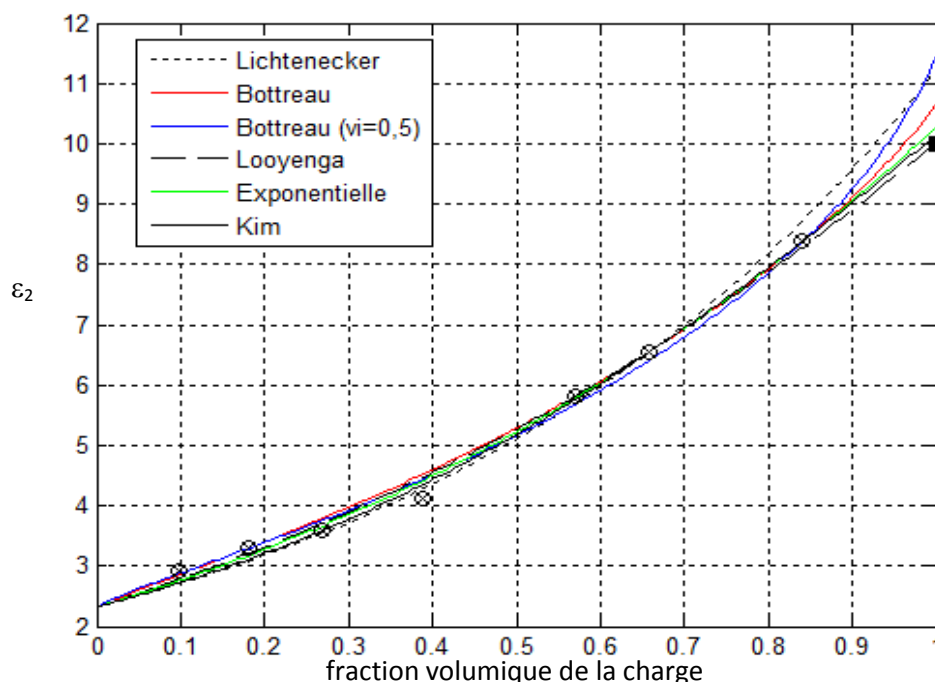
Loi de mélange	$\epsilon_2$ RE/BaTiO <sub>3</sub>	$\epsilon_2$ RE/SrTiO <sub>3</sub>	$\epsilon_2$ RE/CaTiO <sub>3</sub>	$\epsilon_2$ RE/MgTiO <sub>3</sub>
Lichtenecker-Rother	96.2	97.3	95.4	17.6
Bottreau	<b><u>135</u></b>	<b><u>128</u></b>	<b><u>144</u></b>	<b><u>17.8</u></b>
Bottreau (avec $V_i = 0,5$ )	83.4	90.6	95.4	17.5
Looyenga (exponentielle: $k = 1/3$ )	42.2	45.3	46.5	13.9
Exponentielle	59.4	58.0	83.4	16.6
<b>Kim (exponentielle: <math>k = A.V_d + B</math>)</b>	<b><u>133</u></b>	<b><u>134</u></b>	<b><u>126</u></b>	<b><u>20.7</u></b>

Les deux lois de mélange, celle de Bottreau et celle de Kim, donnent des résultats très proches. Ceci est expliqué par leurs faibles erreurs théoriques comme le montre la figure 2.9.

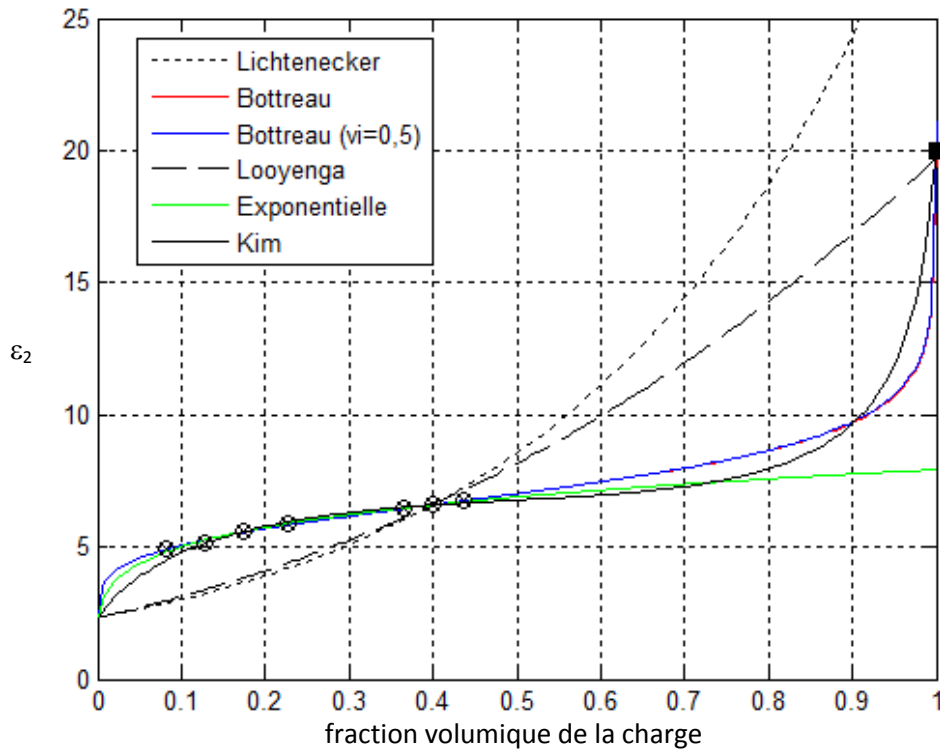
La loi de Bottreau pour la fraction volumique  $V_i=0,5$  est prise à part entière à cause, d'une part, la réduction des paramètres à identifier ( $\alpha$  et  $\varepsilon_2$ ) et d'autre part, la valeur de  $V_i$  qui est toujours proche de 0,5 ; puisque par définition elle représente le point d'inflexion de la courbe sigmoïde [80]. Néanmoins, cette réduction prouve sa limite pour atteindre des niveaux plus élevés des valeurs de la permittivité  $\varepsilon_2$ , et se trouve proche de la loi de Lichtenecker-Rother. Bien que les données soient limitées aux fractions volumiques inférieures ou égales à 0,5, on voit que l'algorithme permet de fournir des solutions acceptables ; ce qui prouve l'avantage qu'il présente à prévoir des valeurs aux fortes concentrations de charge [92].

### 2.11 Application de la méthode d'optimisation aux composites à base de céramique

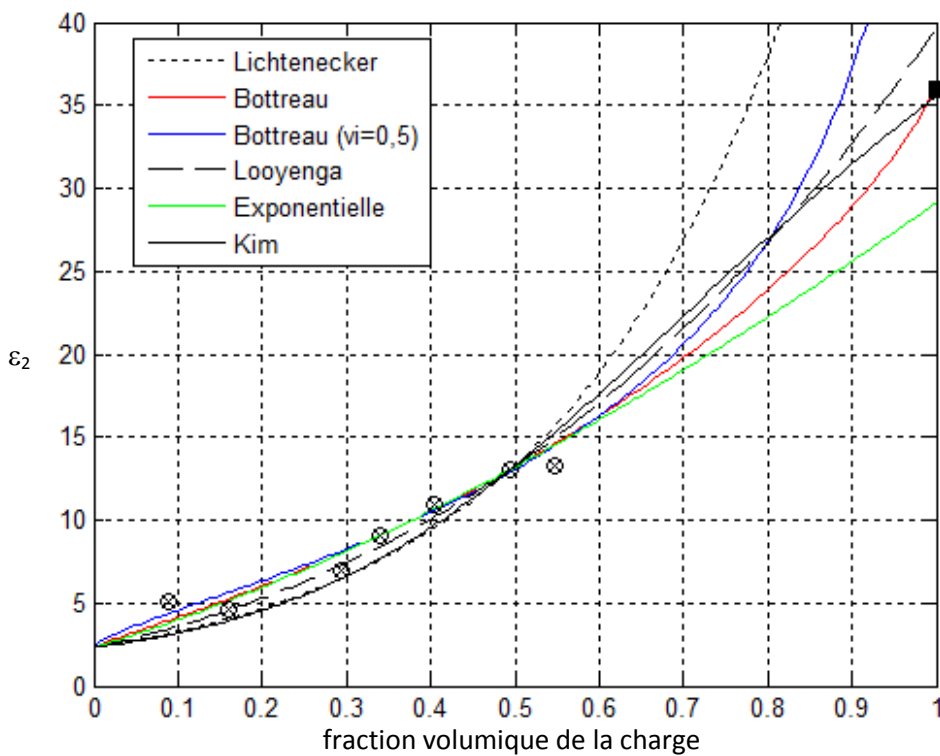
Les données expérimentales obtenues dans ce cadre sont des mesures faites sur trois mélanges binaires de Céramique-Résine Epoxy (RE/Céramique) [93]. Dans les figures 2.18 à 2.20 sont présentées les six lois de mélange dont les paramètres sont identifiés par la méthode d'optimisation utilisé. La permittivité de la céramique pure  $\varepsilon_2$  est un paramètre à identifier dans toutes les lois. La permittivité relative  $\varepsilon_1$  de la matrice à base de Résine Epoxy est prise égale à 2.32 pour tous les composites.



**Figure 2.18** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Céramique1 ( $\varepsilon_2=10$ ) [93].



**Figure 2.19** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Céramique2 ( $\epsilon_2=20$ ) [93].



**Figure 2.20** – Comparaison des lois de mélange identifiées avec les données expérimentales pour RE/Céramique3 ( $\epsilon_2=36$ ) [93].

On remarque aussi bien à partir des figures 2.18 à 2.20, que les lois de mélange sont encore une fois en bon accord avec les données expérimentales. A part les différents paramètres qui sont propres à chaque loi de mélange, la valeur de la permittivité de la charge  $\epsilon_2$  est la seule qui nous intéresse. Dans les tableaux 2.6 à 2.8 on résume les résultats trouvés.

**Tableau 2.6** – Permittivité estimée du composite RE/Céramique1.

<b>Composite RE/Céramique1 (<math>\epsilon_2=10</math>)</b>		
<i>Loi de Mélange</i>	$\epsilon_2$ <i>estimé</i>	<i>Erreur sur <math>\epsilon_2</math></i>
Lichtenecker-Rother	11.2	12.0 %
Bottreau	10.6	6.0 %
Bottreau (avec $V_i=0,5$ )	11.5	15.0 %
Looyenga (exponentielle : $k=1/3$ )	10.1	<b><u>1.0</u></b> %
Exponentielle	10.3	3.0 %
Kim (exponentielle : $k=A.V_d+B$ )	10.1	<b><u>1.0</u></b> %

**Tableau 2.7** – Permittivité estimée du composite RE/Céramique2.

<b>Composite RE/Céramique2 (<math>\epsilon_2=20</math>)</b>		
<i>Loi de Mélange</i>	$\epsilon_2$ <i>estimé</i>	<i>Erreur sur <math>\epsilon_2</math></i>
Lichtenecker-Rother	31.5	57.5 %
Bottreau	20.4	<b><u>2.0</u></b> %
Bottreau (avec $V_i=0,5$ )	21.2	6.0 %
Looyenga (exponentielle : $k=1/3$ )	19.7	1.5 %
Exponentielle	8.0	60.0 %
Kim (exponentielle : $k=A.V_d+B$ )	20.2	<b><u>1.0</u></b> %

**Tableau 2.8** – Permittivité estimée du composite RE/Céramique3.

<b>Composite RE/Céramique3 (<math>\epsilon_2=36</math>)</b>		
<i>Loi de Mélange</i>	$\epsilon_2$ <i>estimé</i>	<i>Erreur sur <math>\epsilon_2</math></i>
Lichtenecker-Rother	76.4	111.1 %
Bottreau	36.2	<b><u>0.5</u></b> %
Bottreau (avec $V_i=0,5$ )	73.2	103.3 %
Looyenga (exponentielle : $k=1/3$ )	39.6	10.0 %
Exponentielle	29.1	19.2 %
Kim (exponentielle : $k=A.V_d+B$ )	35.5	<b><u>1.4</u></b> %

La loi proposée par Kim présente des erreurs relatives sur l'estimation de la permittivité  $\epsilon_2$  les plus faibles, ce qui confirme bien la conclusion faite dans l'analyse des erreurs, la loi de Bottreau vient en deuxième rang, puisque c'est une loi empirique qui peut généraliser plusieurs lois [80].

La loi de Lichtenecker-Rother, la plus défavorable des lois pour l'estimation de la permittivité  $\epsilon_2$  du composé pur, fournit des résultats conformes à cette propriété, i.e. lorsque les données expérimentales ne s'étendent qu'aux fractions volumiques faibles, l'estimation est médiocre (cas de RE/céramique2 et RE/céramique3), elle fournit plutôt une bonne estimation dans le cas RE/céramique1.

## 2.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté différentes lois de mélange. La modélisation et la prédiction de la permittivité effective des matériaux hétérogènes sont effectuées. Les résultats de simulation correspondant aux différentes lois de mélange sont testés sur différents types de mélanges d'inclusions disposés aléatoirement dans la matrice de la résine époxyde. Appliquée aux différents types de composés binaires, la méthode d'optimisation de Nelder-Mead s'est avérée très puissante pour la détermination des permittivités des composites purs.

Le bon accord des courbes aux données expérimentales et la faible erreur théorique que présente une loi de mélange, sont tous les deux aussi importants pour un bon choix de la loi qui calcule et prédit la constante diélectrique du matériau pur. Pour une estimation plus précise de cette dernière, une concentration en charge élevée est requise. Finalement la loi de Bottreau choisie est très prometteuse pour la modélisation diélectrique des composites binaires. Dans le chapitre suivant, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour les mesures expérimentales, où différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux diélectriques, notamment les techniques de la réflectométrie temporelle (RDT), sont décrites.

# ***CHAPITRE 03***

## ***Mesures et Caractérisation***

### **3.1 Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre, le dispositif expérimental utilisé pour toutes nos mesures expérimentales. Nous décrivons la technique de caractérisation par réflectométrie temporelle et nous faisons par la suite une étude comparative de différentes méthodes d'extraction de la permittivité effective des mélanges afin d'identifier laquelle est la mieux adaptée à la mesure de la permittivité effective des mélanges dans toutes la gamme de fréquences DC-10GHz.

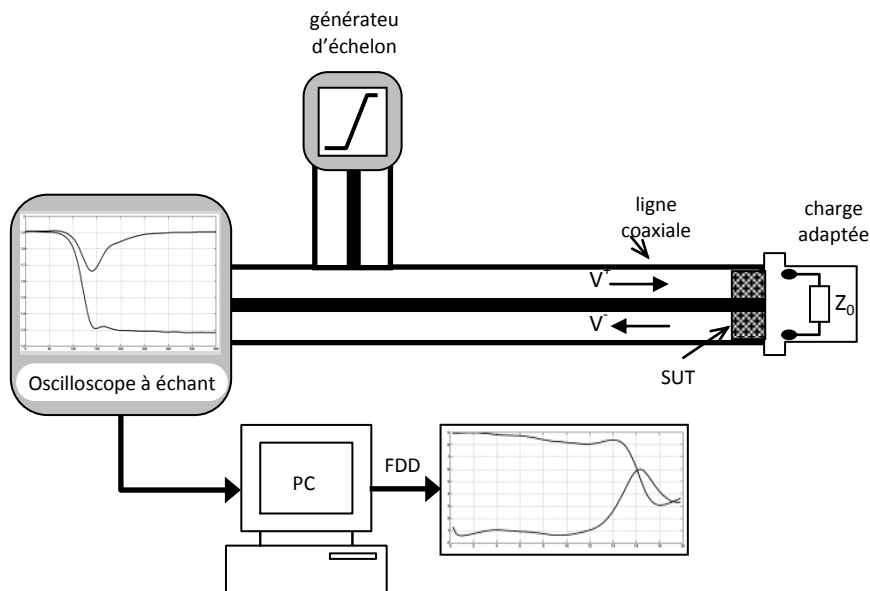
### **3.2 Mesures et préparation**

#### **3.2.1 Le banc de mesure**

La technique de caractérisation adoptée dans notre étude est la réflectométrie en domaine temporel (RDT). C'est une méthode de mesure hyperfréquence large bande, simple et rapide, reposant sur l'étude de la réflexion engendrée par l'interaction d'une onde électromagnétique avec l'échantillon à caractériser qui est placé dans une ligne coaxiale. L'échantillon se présente sous forme tubulaire solide ayant 7mm de diamètre externe et 3mm de diamètre interne, ce qui correspond à une impédance caractéristique de la ligne de  $50\Omega$ , l'épaisseur peut varier de quelques millimètres. Les propriétés diélectriques micro-ondes sont mesurées selon la méthode de la ligne adaptée, en utilisant un réflectomètre en domaine temporel constituée d'un générateur d'échelon, de guides d'ondes coaxiaux, de cellules de mesure et d'un oscilloscope numérique. Le banc de réflectométrie temporelle utilisé dans notre travail est composé d'un oscilloscope à échantillonnage (HP54120B Digitizing Oscilloscope Mainframe) [94] associé au générateur d'échelon (HP 54121A Four Channel Test Set) [95].

Pour notre application, on a besoin tout d'abord d'un système de mesure par RDT, composé essentiellement d'un générateur d'échelon, d'une ligne coaxiale, et d'un oscilloscope numérique. Cet équipement nécessite en plus un système numérique

d'acquisition, de stockage et de traitement des données temporelles mesurées. Un simple micro-ordinateur avec les logiciels appropriés [90] peut assurer ces différentes tâches. Un tel système de mesure est schématisé dans la figure 3.1.

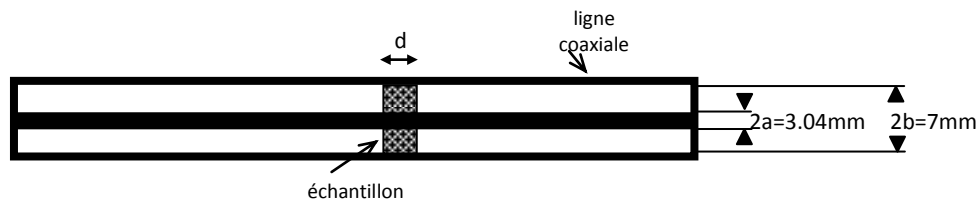


**Figure 3.1** – Banc de mesure.

La mesure par réflectométrie temporelle s'obtient selon le mode expérimental suivant: on introduit un échelon de tension à temps de montée très bref de l'ordre de 20 à 30ps dans une ligne coaxiale supposée sans pertes, et on étudie la réponse d'un échantillon placé au bout de cette ligne. Un changement d'impédance dans le milieu de propagation sera à l'origine de toute réflexion dans la ligne. L'analyse du coefficient de réflexion permettra par la suite de déterminer les paramètres électromagnétiques désirés, selon la nature du matériau à caractériser. Dans notre cas, on travaille avec des matériaux diélectriques où notre intérêt est porté sur l'étude du comportement diélectrique (permittivité complexe,  $\epsilon^*$ ) dans une large bande de fréquence.

### 3.2.2 La cellule de mesure

La cellule de mesure acquise auprès de Maury Microwave [96, 97, 98], est réalisée en cuivre doré. Les dimensions géométriques (figure 3.2) sont calculées pour avoir une impédance caractéristique  $Z_0$  de 50  $\Omega$  et les transitions sont assurées par des connecteurs du type standard APC7 mm.



**Figure 3.2** – Dimensions géométriques de la cellule de mesure en réflexion/transmission.

Dans les tronçons de ligne, avant et après l'échantillon, l'impédance  $Z_0$  n'est fonction que des dimensions géométriques de la cellule :

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

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

### 3.3 Détermination des fractions volumiques

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

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

- On fixe d'abord le volume total  $V_{tot}$  d'un échantillon (selon les dimensions du moule).
- Ensuite, on fixe la fraction volumique  $F_{matrice}$  de la matrice (résine époxyde).
- On déduit le volume de la matrice nécessaire :  $V_{matrice} = V_{tot} \cdot F_{matrice}$
- On fixe la fraction volumique  $V_{charge}$  d'une charge donnée (exemple :  $BaTiO_3$ ).
- On calcule le volume  $V_{charge}$  correspondant à cette fraction volumique :

$$V_{charge} = V_{tot} \cdot F_{charge}$$

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

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

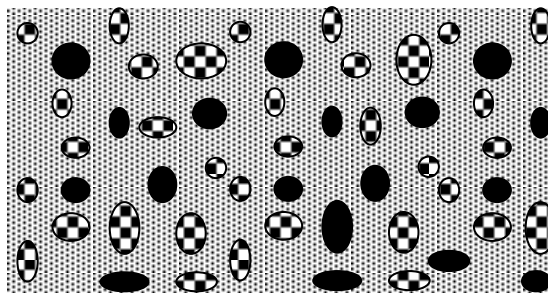
### 3.4 Procédé de préparation

Les procédés d'élaboration d'un matériau composite chargé comportent toujours les trois étapes suivantes : le mélange, la polymérisation et la mise en forme.

- On verse dans un récipient la résine qui est constituée d'un volume de résine époxyde pure et d'un même volume de durcisseur.
- On mélange les deux produits jusqu'à ce qu'ils forment un seul liquide visqueux. On remarque à cet effet l'apparition de bulles d'air qui sont évacuées par la résine.
- Ensuite, on verse les charges voulues et on commence à bien mélanger le tout, jusqu'à ce qu'il ne reste aucun grain isolé dans le mélange.
- On continue à mélanger encore afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible. La résine doit enrober toute la poudre. Il faut signaler que la phase de mélange détermine la qualité de l'homogénéité du produit final.
- Après cela, on commence à faire couler doucement le mélange dans un moule de forme parallélépipédique, après avoir essuyé ses parois intérieures par de la cire, afin de faciliter le démoulage ultérieur.

Chaque échantillon est composé donc de 70% de résine Époxyde et de 30% de charge. Cette charge est un mélange de Titanates et d'oxyde selon des fractions volumiques bien définies (0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, 15%, 17.5%, 20%, 22.5% 25%, 27.5% et 30%).

Les grains des poudres de charges sont liés après la polymérisation de la résine Époxyde, qui doit enrober l'ensemble de ces grains. L'utilisation de la résine, qui remplace le volume d'air qui se trouve entre les grains, permet de contrôler le volume exact de cette troisième phase du composite ternaire (Figure 3.3).



**Figure 3.3** – Représentation des Inclusions (Charges) dans la Matrice Hôte (Résine).

A cause de la grande viscosité que présente le mélange, surtout pour les grandes fractions volumiques des charges, on fait couler le mélange en essayant d'avoir une distribution spatiale uniforme dans le moule. Une fois le mélange coulé, on le laisse pendant plus de seize heures jusqu'à polymérisation complète de la résine. Dans ce temps, on peut observer le phénomène de dégazage des bulles d'air. L'utilisation d'un vibreur aurait aidé à éliminer ces bulles de l'intérieur du mélange. Une fois que la résine est complètement polymérisée et le mélange devenu ferme, on commence à le démouler soigneusement. On obtient ainsi, un matériau composite relativement dur, de couleur qui varie du crème au blanc jaune, selon la concentration des charges.

Plus on augmente la fraction volumique de la charge et plus on trouve une difficulté pour maintenir les grains par la résine, et elle devient saturée. La viscosité du mélange augmente, et on rencontre alors une autre difficulté dans l'écoulement du mélange dans le moule. C'est essentiellement à cause de cette contrainte qui détermine la fraction maximale des charges qu'on ne peut pas dépasser.

### **3.5 Caractérisation des matériaux diélectriques par RDT**

Les techniques qui associent une analyse temporelle des signaux avec un traitement fréquentiel adéquat (analyse de Fourier) sont souvent employées grâce à leur simplicité de mise au point et les avantages qu'offrent à l'utilisateur en ajoutant ceux de la réflectométrie temporelle à ceux donnés par les traitements fréquentiels. Elles sont regroupées sous la dénomination : «Spectroscopie en Domaine Temporel» ou SDT [99, 100, 101].

Un déroulement en deux étapes est effectué :

- Mesure (temporelle) : la première étape est assurée par la méthode de réflectométrie en domaine temporelle (RDT) ou Time Domain Reflectometry (TDR) [102].
- En seconde étape (analyse fréquentielle) : les données issues de l'étape précédente - qui sont de nature temporelle - sont traitées par des outils mathématiques adéquats afin de les transformer vers le domaine fréquentiel puis d'en tirer les paramètres recherchés [103].

La spectroscopie en domaine temporel a été rendue possible grâce à la mise sur le marché de "Diodes Tunnel" à temps de montée très bref (28 ps) utilisées dans ce cadre comme générateurs d'échelons sous forme de signaux carrés (créneau). Ceux-ci d'une

amplitude voisine de 250 mV se propagent dans une ligne coaxiale à air (pertes négligeables), le conducteur extérieur étant à la masse. La vitesse de propagation dans la ligne est égale à celle de la lumière. L'impédance caractéristique est  $Z_0 = 138 \log_{10} b/a = 50\Omega$ ; où  $a$  représente le diamètre du conducteur intérieur et  $b$  celui du conducteur extérieur mis à la masse. Si l'impédance de la ligne coaxiale reste constante, et si elle est elle-même terminée par une charge de  $50\Omega$ , aucune réflexion ne viendra perturber le signal et nous obtiendrons un palier; par contre les variations d'impédance induiront des réflexions qui seront visualisées par l'appareillage [104, 105].

La méthode RDT, en tant que moyen de mesure de la permittivité des matériaux, est due à Nicolson et Ross en 1970 [106]. Les premières tentatives d'utilisation de cette méthode pour la mesure de la teneur en eau des sols datent de 1975 avec Davis et Chudobiak. En se fondant sur des comparaisons avec des mesures obtenues par humidimétrie neutronique, ils concluent de la possibilité d'estimer la teneur en eau d'un sol par RDT [107, 108].

Tout comme le radar, la RDT utilise l'effet écho, mais, au lieu d'opérer en régime sinusoïdal entretenu, elle utilise des échelons unités ou des impulsions [106]. Cette technique est traditionnellement utilisée pour détecter la présence de discontinuités dans une ligne de transmission, les localiser et déterminer leur nature. Les guides d'ondes correspondants sont formés de deux conducteurs, et permettent la propagation sur une large bande de fréquence. Un échelon unité est émis sur la ligne et on observe la tension retour [109].

### **3.6 Résultats expérimentaux obtenus par RDT**

La caractérisation utilisant par le banc de mesure RDT nous donne deux courbes temporelles : une de court-circuit et une de l'échantillon à caractériser. On donne dans les figures suivantes (Figure 3.4 à 3.10) quelques résultats bruts de mesures effectuées à l'aide de cette technique.

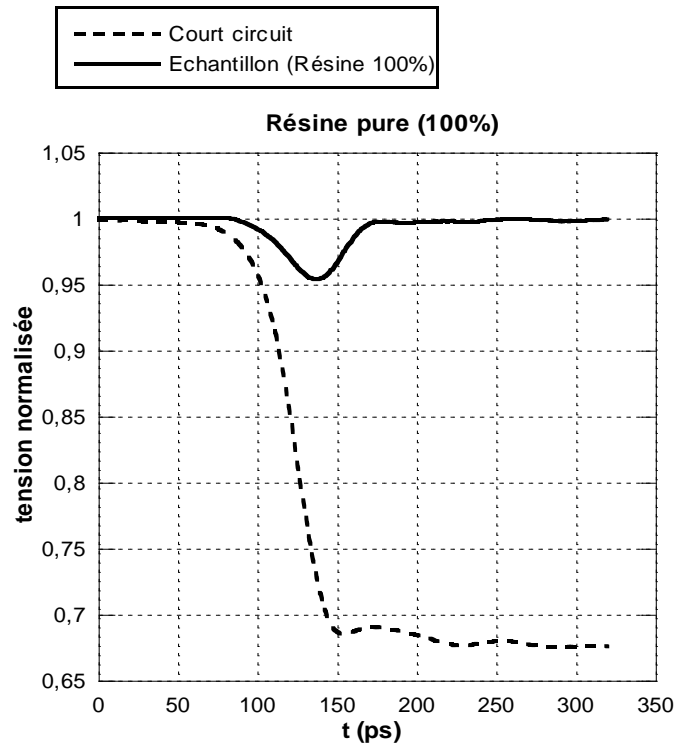


Figure 3.4 – Réponse par RDT de la résine époxyde pure (100%), avec une fenêtre d'observation T=320ps.

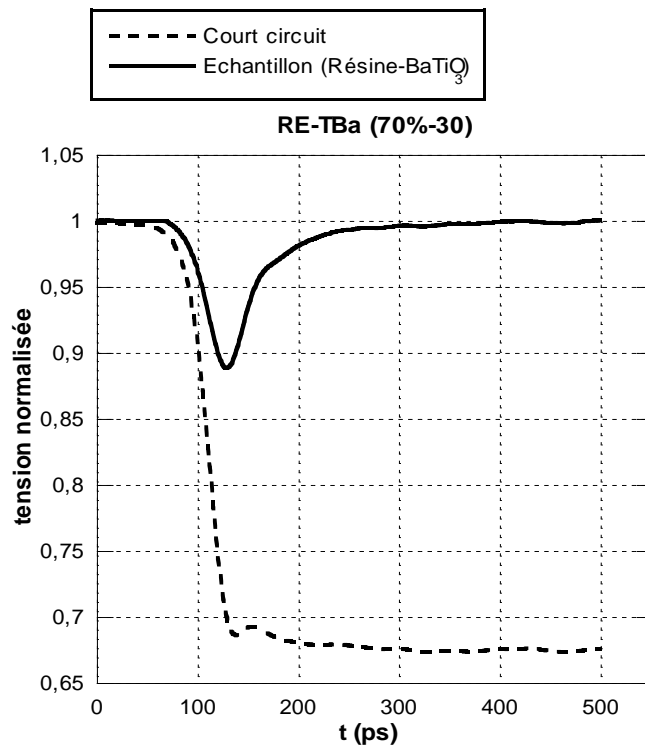
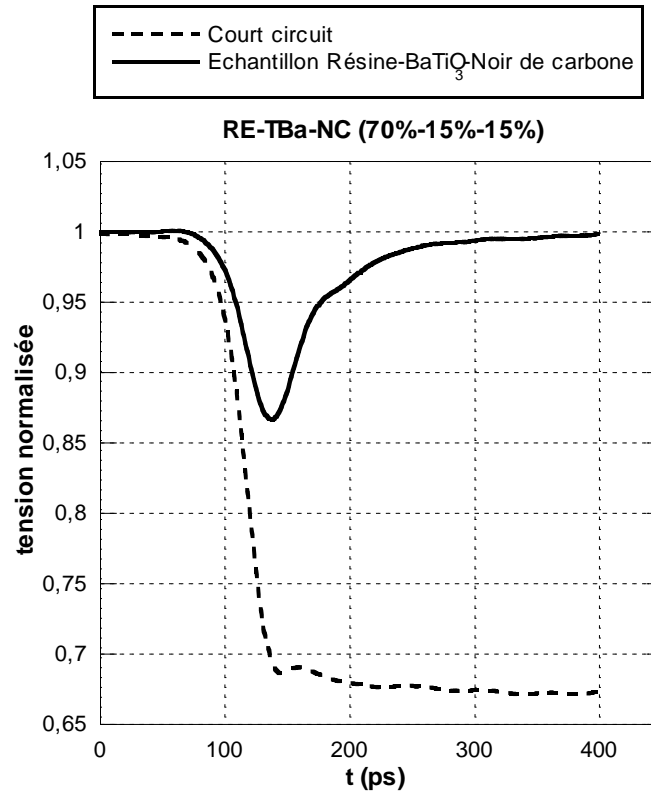
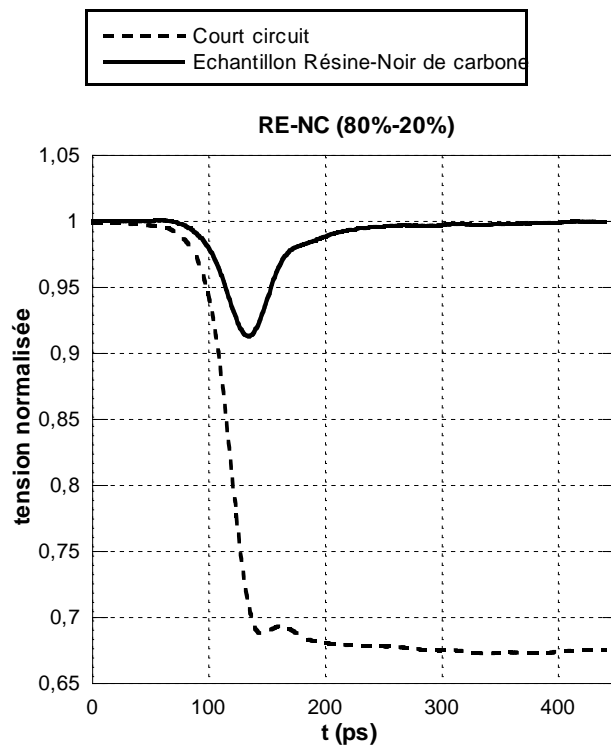


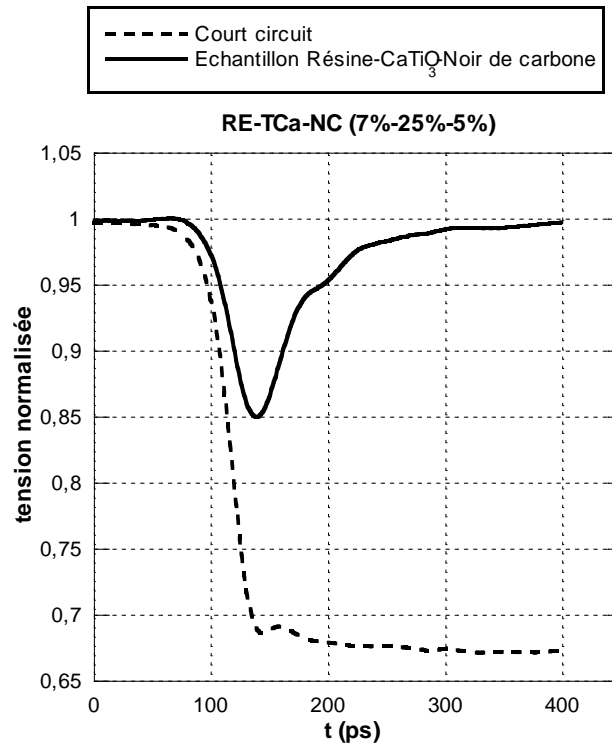
Figure 3.5 – Réponse par RDT du composite binaire (RE-TBa) à (70%, 30%), avec une fenêtre d'observation T=500ps.



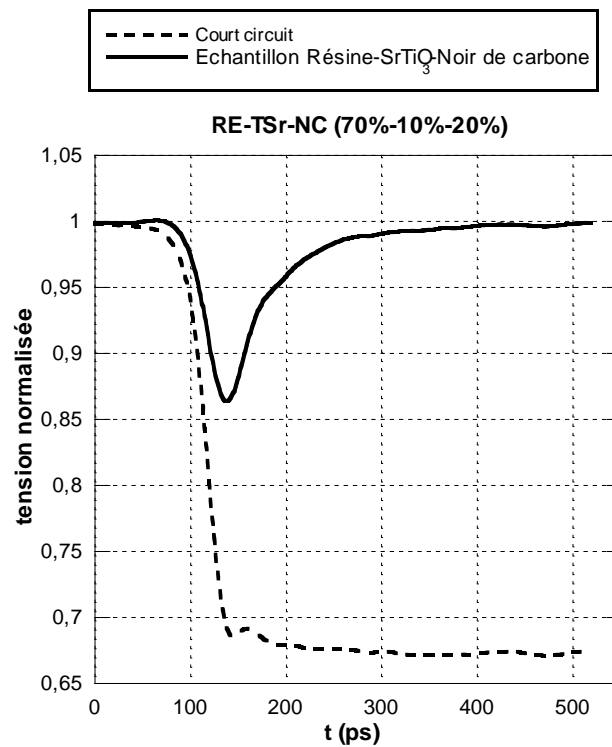
**Figure 3.6** – Réponse par RDT du composite ternaire (RE-TBa-NC) à (70%, 15%, 15%), avec une fenêtre d'observation  $T=400$ ps.



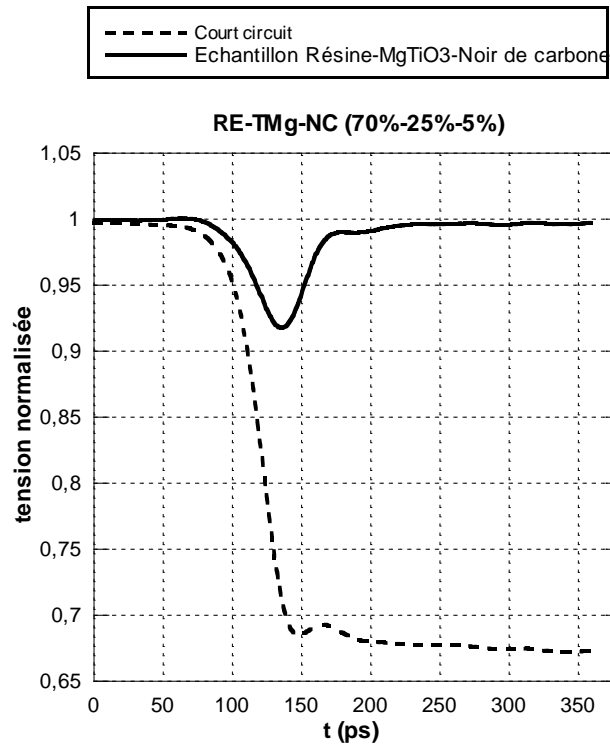
**Figure 3.7** – Réponse par RDT du composite binaire (RE-NC) à (80%, 20%), avec une fenêtre d'observation  $T=430$ ps.



**Figure 3.8** – Réponse par RDT du composite ternaire (RE-TCa-NC) à (70%, 25%, 5%), avec une fenêtre d'observation  $T=400$ ps.



**Figure 3.9** – Réponse par RDT du composite ternaire (RE-TSr-NC) à (70%, 10%, 20%), avec une fenêtre d'observation  $T=510$ ps.

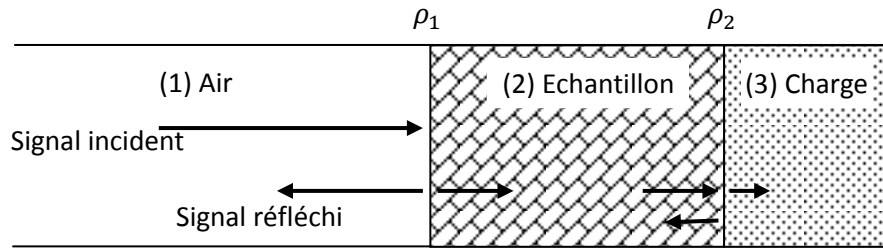


**Figure 3.10** – Réponse par RDT du composite ternaire (RE-TMg-NC) à (70%, 25%, 5%), avec une fenêtre d'observation  $T=360\text{ps}$ .

En observant les figures 3.4 jusqu'à 3.10, nous pouvons déduire directement la nature des échantillons qui sont des diélectriques, puisque la réponse RDT ainsi enregistrée est caractéristique d'un milieu matériel diélectrique. Nous remarquons que le minimum de la courbe RDT de l'échantillon change de valeur selon les concentrations des différentes phases du mélange. La courbe en trait discontinu correspondant à la réponse RDT à un court-circuit, porte quelques légères ondulations qui sont dues généralement soit à des charges statiques sur le court-circuit placé au bout de la cellule de mesure, soit à un mauvais contact entre les différents enregistrements.

### 3.7 Méthodes des réflexions multiples

Ces méthodes et contrairement à la première présentée ci-dessus, prennent en considération les réflexions générées entre les deux dioptrés (air-échantillon et échantillon-charge terminale). Le coefficient de réflexion totale dans le milieu (1) va donc porter la contribution de toutes ces réflexions (Figure 3.11).



**Figure 3.11** – Réflexions multiples dans un échantillon.

D'après la figure 3.11, on voit bien que lorsqu'une onde en incidence normale arrive au niveau du premier dioptré, une partie de cette onde va pénétrer à l'intérieur de l'échantillon tandis que l'autre partie va être réfléchi. La partie transmise va se propager avec une constante de propagation  $\gamma_2 = j \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r}$  tout au long de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle rencontre le deuxième dioptré. A ce niveau elle va subir le même sort que celui de l'onde incidente fondamentale.

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

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

Le coefficient de réflexion total sera :

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

où  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont respectivement les coefficients de réflexion du premier et second dioptré, qui sont d'ailleurs définis par les relations suivantes :

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

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

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

Ces trois méthodes sont :

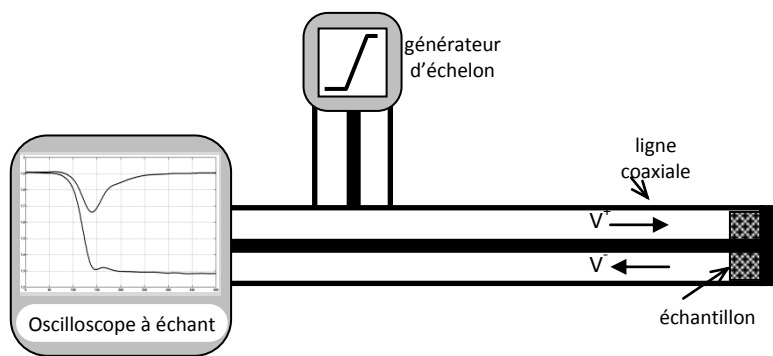
- la méthode de la ligne court-circuitée ;
- la méthode de la ligne ouverte ;
- la méthode de la ligne adaptée [110].

### 3.7.1 Méthode de la ligne court-circuitée

Dans cette méthode, la charge terminale est un court-circuit entre le conducteur central et le conducteur externe dans le cas d'une ligne coaxiale (figure 3.12). Dans ce cas :  $Z_t = 0$ .

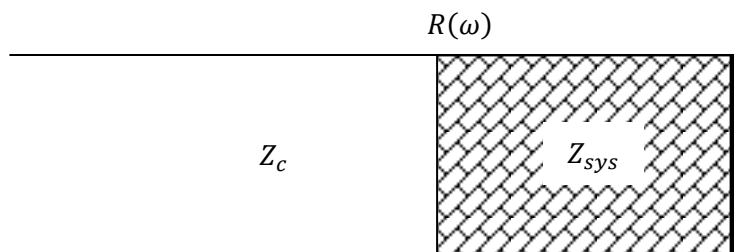
$$\rho_2(\omega) = \frac{-Z_{cd}}{Z_{cd}} = -1 \tag{3.6}$$

$$R(\omega) = \frac{\rho_1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 - \rho_1 e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.7}$$



**Figure 3.12** – Dispositif expérimental en ligne court-circuitée.

Le système (ligne-échantillon-charge terminale) peut être représenté par celui de la figure 3.13.



**Figure 3.13** – Les impédances dans la ligne de mesure court-circuitée.

Avec :

$$R(\omega) = \frac{Z_{sys} - Z_c}{Z_{sys} + Z_c} \quad (3.8)$$

En utilisant la notion de l'impédance normalisée (ou réduite) qu'on définit par :

$$z(\omega) = \frac{Z_{sys}}{Z_c} \quad (3.9)$$

On peut écrire :

$$R(\omega) = \frac{z(\omega) - 1}{z(\omega) + 1} \quad (3.10)$$

et

$$z(\omega) = \frac{1 + R(\omega)}{1 - R(\omega)} \quad (3.11)$$

Donc pour déterminer  $z(\omega)$  il suffit d'avoir  $R(\omega)$ . On rappelle que ces deux grandeurs sont complexes. Lorsqu'on remplace  $R(\omega)$  par son expression, on trouve :

$$z(\omega) = \frac{1 + \rho_1 + (1 + \rho_1)e^{-2\gamma_2 d}}{1 - \rho_1 + (1 - \rho_1)e^{-2\gamma_2 d}} = \frac{(1 + \rho_1)(1 - e^{-2\gamma_2 d})}{(1 - \rho_1)(1 + e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.12)$$

Sachant que :

$$\rho_1 = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_r/\mu_r}}{1 + \sqrt{\varepsilon_r/\mu_r}} \quad (3.13)$$

d'où :

$$\sqrt{\varepsilon_r/\mu_r} = \frac{1 + \rho_1}{1 - \rho_1} \quad (3.14)$$

et comme :

$$\tanh(\gamma_2 d) = \frac{1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 + e^{-2\gamma_2 d}} \quad (3.15)$$

on obtient à partir des équations (3.12), (3.14) et (3.15) :

$$z(\omega) = \sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} \cdot \tanh(\gamma_2 d) = \sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} \cdot \tanh\left(j\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}d\right) \quad (3.16)$$

Il suffit de résoudre l'équation (4.16) pour trouver les paramètres  $\varepsilon_r$  et  $\mu_r$ .

Pour le cas des matériaux purement diélectriques où  $\mu_r = 1$ , l'équation 3.16 :

$$z(\omega) = \sqrt{1/\varepsilon_r} \cdot \tanh\left(j\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_r}d\right) \quad (3.17)$$

Cette équation peut être numériquement résolue par les méthodes itératives classiques (exemple : méthode de Newton).

### - Calcul aux basses fréquences

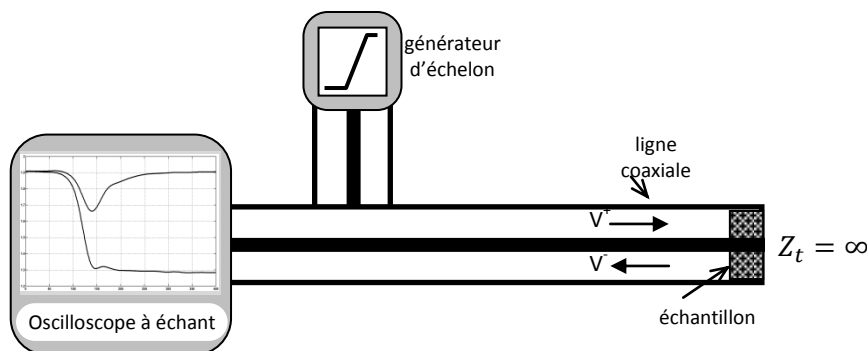
Dans le cas où  $\gamma_2 d \ll 1$ , ce qui est le cas aux basses fréquences, on peut faire une approximation de la tangente hyperbolique par son développement limité au voisinage de zéro. Puisque,  $x \ll 1 \Rightarrow \tanh x \cong x$ , dans ce cas alors, on aura :

$$\begin{aligned} \tanh(\gamma_2 d) &= \gamma_2 d \\ z(\omega) &= \sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} \cdot \left( j \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} d \right) = j \frac{\omega}{c} \mu_r \cdot d \end{aligned} \quad (3.18)$$

On voit bien que cette démarche fait disparaître le paramètre  $\varepsilon_r$ . Donc on peut conclure que lorsque  $\gamma_2 d$  est assez petit, c'est à dire dans le cas des basses fréquences ou celui où l'échantillon est assez mince ( $d$  est assez petit), la méthode de la ligne court-circuitée ne permet pas de calculer la permittivité diélectrique de l'échantillon. Pourtant, elle présente une simplicité remarquable pour la détermination de la perméabilité magnétique pour les matériaux magnétiques.

### 3.7.2 Méthode de la ligne ouverte

Dans cette méthode, on ne place que l'échantillon au bout de la ligne. La configuration du montage est la suivante (Figure 3.14).



**Figure 3.14** – Dispositif expérimental en ligne ouverte.

Le système peut être approché à celui de la figure 3.15.

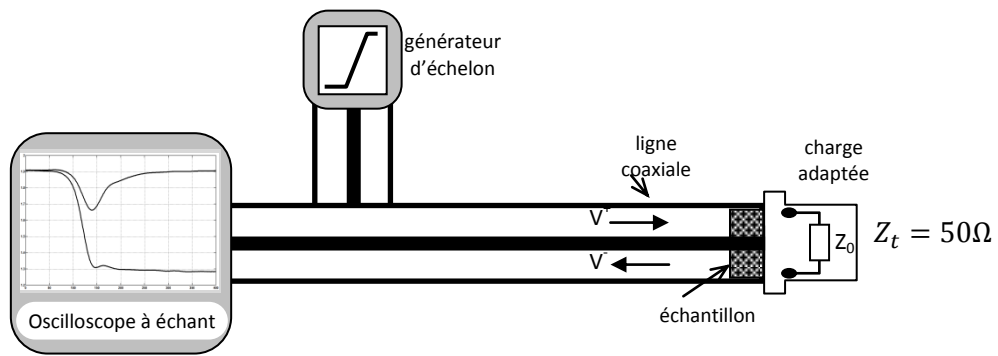


Figure 3.15 – Dispositif expérimental en ligne adaptée.

Il en résulte :

$$\rho_2(\omega) = \frac{Z_\infty - Z_{cd}}{Z_\infty + Z_{cd}} = 1 \tag{3.19}$$

Dans ce cas :

$$R(\omega) = \frac{\rho_1 + e^{-2\gamma_2 d}}{1 + \rho_1 e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.20}$$

En suivant la même démarche que pour la méthode précédente, on arrive à :

$$z(\omega) = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \cdot \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} d\right) \tag{3.21}$$

**- Calcul aux basses fréquences**

En basses fréquences ( $\tanh(\gamma_2 d) \cong \gamma_2 d$ ) :

$$z(\omega) = \frac{1}{j \frac{\omega}{c} \epsilon_r \cdot d} \tag{3.22}$$

et :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r^*(\omega) = \frac{1}{j \frac{\omega}{c} d \cdot z(\omega)} \tag{3.23}$$

**3.7.3 La méthode de la ligne adaptée**

Le montage dans cette configuration est donné par la figure 3.16.

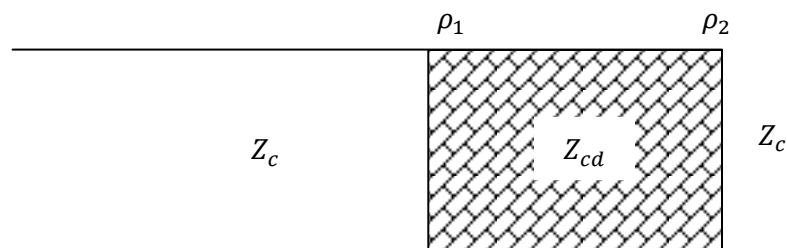


Figure 3.16 – Les impédances dans la ligne de mesure adaptée.

Dans ce cas, la charge terminale est égale à l'impédance caractéristique du guide :  $Z_t = Z_c$  et  $\rho_2 = -\rho_1$ , on obtient l'expression de l'impédance qui deviendra dans ce cas :

$$z(\omega) = \frac{(1 + \rho_1)(1 - \rho_1 e^{-2\gamma_2 d})}{(1 - \rho_1)(1 + \rho_1 e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.24)$$

En remplaçant par son expression en fonction de  $\varepsilon_r$  et  $\mu_r$  on aboutit à :

$$z(\omega) = \sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} \cdot \frac{1 + \sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} \cdot \tanh(\gamma_2 d)}{\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r} \cdot \tanh(\gamma_2 d)} \quad (3.25)$$

Dans le cas où  $\mu_r = 1$  :

$$z(\omega) = \sqrt{1/\varepsilon_r} \cdot \frac{1 + \sqrt{1/\varepsilon_r} \cdot \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \cdot d\right)}{\sqrt{1/\varepsilon_r} \cdot \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \cdot d\right)} \quad (3.26)$$

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

$$y(\omega) = \frac{1}{z(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_r} \cdot \frac{1 + \sqrt{\varepsilon_r} \cdot \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \cdot d\right)}{\sqrt{\varepsilon_r} \cdot \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \cdot d\right)} \quad (3.27)$$

Afin de résoudre cette équation, on décompose tous les nombres complexes en partie réelle et partie imaginaire en posant :  $\sqrt{\varepsilon_r} = a + jb$  et  $\tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \cdot d\right) = c + jd$ . En séparant ses 2 parties réelle et imaginaire, on trouve :

$$\text{Re}[y(\omega)] = \frac{(1 + ac - bd)(c + a) - (ad + bc)(d + b)}{(c + a)^2 - (d + b)^2} \quad (3.28)$$

et :

$$\text{Im}[y(\omega)] = \frac{(1 + ac - bd)(d + b) - (ad + bc)(c + a)}{(c + a)^2 - (d + b)^2} \quad (3.29)$$

La résolution de ces deux équations donnera les expressions de  $c = f(a, b)$  et  $d = g(a, b)$ .

En les remplaçant dans l'équation  $\tanh \gamma_2 d = c + jd$ , on va trouver les valeurs de  $a$  et  $b$ , donc la valeur de  $\sqrt{\varepsilon_r}$ .

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

### 3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux diélectriques, notamment les techniques de la réflectométrie temporelle (RDT). Nous avons sélectionné la méthode de la ligne adaptée qui nous semble la plus convenable à la caractérisation des composites binaire et ternaires à base de résine d'époxyde dans une large bande de fréquences. Le quatrième et dernier chapitre de ce travail, est plutôt consacré à la présentation des résultats de mesure ainsi qu'aux discussions et interprétations des données obtenues.

# CHAPITRE 04

## *Résultats Expérimentaux et Modélisation*

### 4.1 Introduction

Notre contribution concernant la caractérisation des composés à base de titanates est présentée sous forme d'une étude expérimentale sur des mélanges ternaires composés de résine époxyde, de titanate et de noir de carbone. Par cette étude, nous cherchons l'effet de la combinaison de différents matériaux pour différentes concentrations sur les paramètres diélectriques du mélange. Les mélanges binaires résine-NC, pour différentes concentrations en noir de carbone, seront étudiés dans une première étape pour dégager les caractéristiques diélectriques. Nous remplaçons ensuite dans la deuxième étape de l'expérimentation, le NC par un titanate, pour voir l'effet de la substitution du premier matériau par le deuxième dans le mélange ternaire, sur la permittivité et la conductivité.

### 4.2 Démarche expérimentale

Dans le présent chapitre, nous présentons le volet pratique et expérimental de cette étude en commençant par le mode de préparation des échantillons, en passant par la méthode de caractérisation par le banc de réflectométrie temporelle et en arrivant à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Les matériaux qu'on a utilisés pendant toutes nos expériences sont à base de : BaTiO<sub>3</sub> (Titanate de Baryum), CaTiO<sub>3</sub> (Titanate de Calcium), MgTiO<sub>3</sub> (Titanate de Magnésium), SrTiO<sub>3</sub> (Titanate de Strontium), le noir de carbone et la Résine Epoxyde qui joue le rôle de matrice (ou de support) qui enrobe et lie les grains des charges, et minimise ainsi le volume des pores d'air. Les matériaux à faible permittivité relative (comprise entre 6 et 10) possèdent des pertes très faibles et sont destinés aux fréquences comprises entre 50 et 100GHz ; les matériaux à permittivité relative (comprise entre 15 et 25) sont utilisés dans la gamme de 20 à 30GHz ; ceux dont la permittivité est comprise entre 30 et 40 sont utilisés dans la bande 7-12 GHz ; et enfin ceux dont la permittivité est supérieure à 50 ont des pertes relativement élevées ( $\tan \delta = 10^{-3}$ ) et sont destinés aux fréquences comprises entre 0,8 et 3GHz [111].

L'étude que nous allons aborder, concerne la caractérisation des structures composites ternaires à base de titanates, de noir de carbone et de résine, afin de déterminer leurs permittivités et conductivités. La technique de caractérisation adoptée dans notre étude est la réflectométrie temporelle. C'est une méthode de mesure hyperfréquence large bande, simple et rapide, reposant sur l'étude de la réflexion engendrée par l'interaction d'une onde électromagnétique avec l'échantillon à caractériser qui est placé dans une ligne coaxiale. L'échantillon se présente sous forme tubulaire solide ayant 7mm de diamètre externe et 3mm de diamètre interne, ce qui correspond à une impédance caractéristique de la ligne de  $50\Omega$ , où l'épaisseur peut varier de quelques millimètres. Les propriétés diélectriques micro-ondes sont mesurées selon la méthode de la ligne adaptée, en utilisant un réflectomètre en domaine temporel constitué d'un générateur d'échelon, des guides d'ondes coaxiaux, de cellules de mesure et d'un oscilloscope à échantillonnage. Une analyse du comportement diélectrique des matériaux traités en fonction de la nature des inclusions et de leur concentration est effectuée, afin de pouvoir corrélérer leurs propriétés diélectriques avec quelques lois de mélange aléatoires appropriées. Plusieurs séries d'échantillons selon différentes compositions et concentrations ont été réalisées dans ce cadre [112].

### 5.3 Résultats expérimentaux

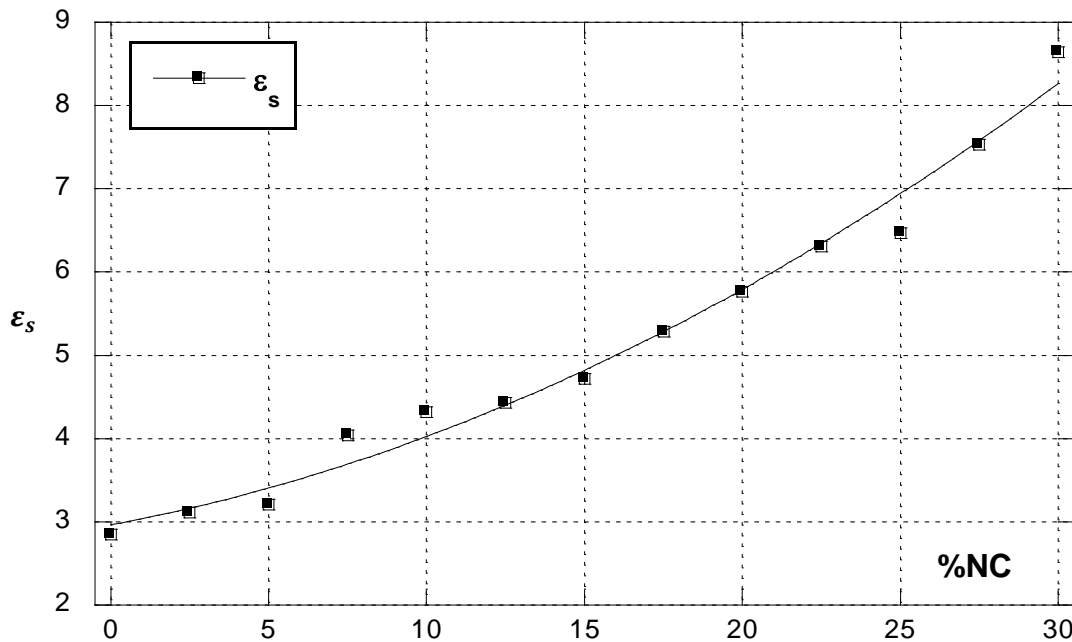
Dans la partie expérimentale, tout le travail est concentré sur l'étude du changement diélectrique que va produire l'ajout d'un titanate choisi, à savoir le  $MgTiO_3$ , le  $CaTiO_3$ , le  $BaTiO_3$  et le  $SrTiO_3$ , dans des compositions ternaires à base de résine-NC [113]. Ces titanates sont en effet des matériaux de type pérovskite et ilménite pour le  $MgTiO_3$  et disposent de constantes diélectriques très élevées dans leur état de poudre. Parmi les paramètres diélectriques à étudier, on cite la constante diélectrique et le coefficient de pertes diélectriques dont l'exploration s'étale sur une large dispersion spectrale allant du statique jusqu'à des fréquences de l'ordre de 10GHz.

#### 4.3.1 Composite binaire RE-NC

Dans cette première partie, nous présentons une série de 13 d'échantillons à base de résine époxyde et de noir de carbone (RE-NC). Le comportement diélectrique du mélange biphasé de NC est étudié pour le comparer par la suite avec celui des mélanges ternaires, et ceci pour différentes concentrations. On commence ainsi de faire l'étude comportementale du cas

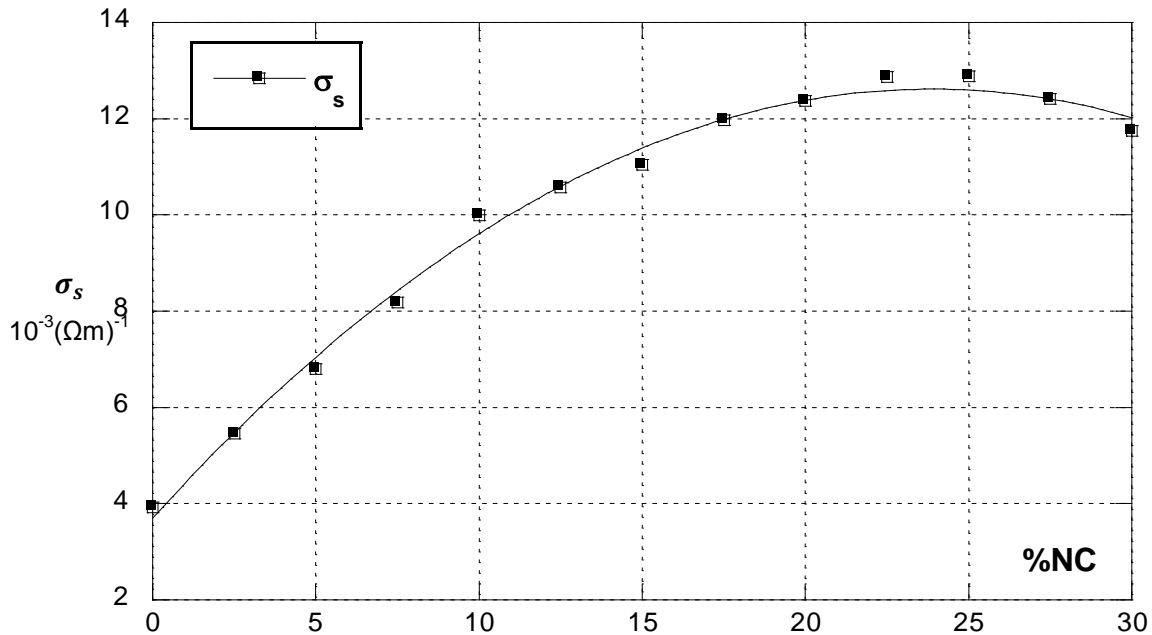
purement binaire (RE-NC) pour passer ensuite au cas des composites ternaires (RE-NC-titanate), dans la deuxième partie de notre travail.

Pour observer le comportement diélectrique d'un mélange à deux phases, nous avons fait plusieurs mesures sur une série d'échantillons à base de RE-NC, à l'aide du banc de mesure décrit précédemment. D'autres mesures sont faites par la suite sur une série d'échantillons de mélanges ternaires en associant un titanate pour différentes fractions volumiques (Figure 4.1).



**Figure 4.1** –Variation expérimentale de la permittivité  $\epsilon_s$  du composite binaire (RE-NC) en fonction des fractions volumiques NC.

Pour identifier les valeurs des différents paramètres de la loi de Lichtenecker, à savoir  $\epsilon_{RE}$  et  $\epsilon_{NC}$ , nous avons choisi une méthode de recherche basée sur l'algorithme du simplex proposé par Nelder-Mead présentée en annexe. Nous présentons dans la figure 4.1 le résultat obtenu après identification par la méthode d'optimisation des deux paramètres pour le mélange binaire RE-NC. Malgré les faibles concentrations NC dans la matrice de résine (30% seulement), en appliquant la loi de Lichtenecker, les calculs donnent des valeurs de  $\epsilon_s = \epsilon_{RE} = 2.85$  (0% NC : résine pure) et  $\epsilon_s = \epsilon_{NC} = 85.5$ , à 100% de NC, c'est-à-dire le noir de carbone pur, nous jugeons que c'est très satisfaisant.

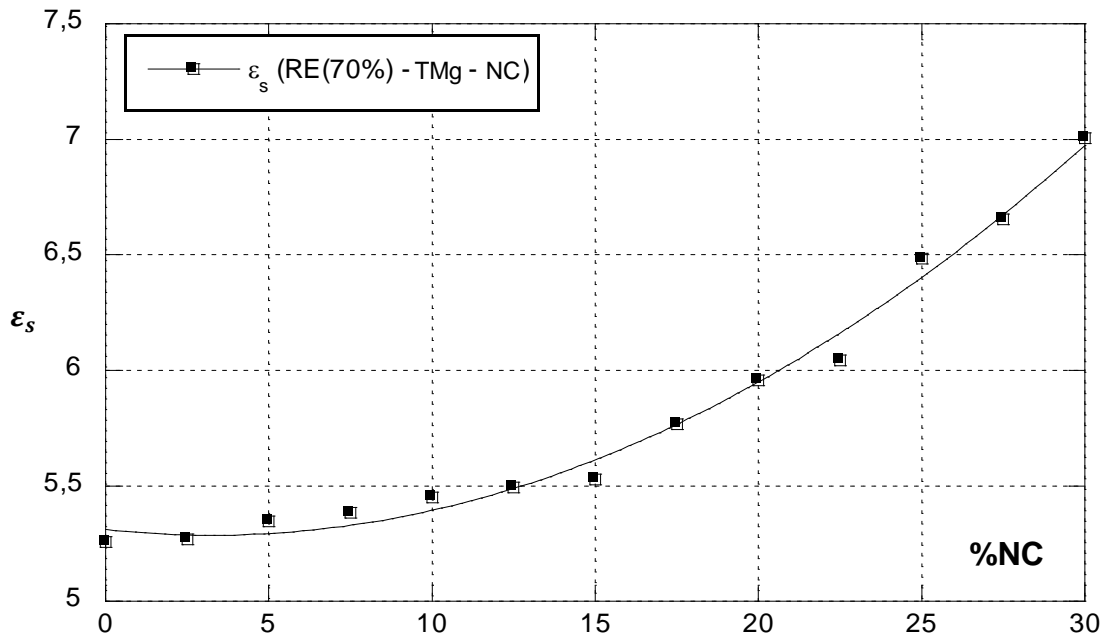


**Figure 4.2** –Variation de la conductivité  $\sigma_s$  en fonction de la concentration NC pour le mélange binaire (RE-NC).

Pour le composé binaire RE-NC, les variations de la conductivité statique en fonction de la concentration du noir de carbone sont présentées dans la figure 4.2, à la fréquence de 400 MHz. Nous notons la variation monotone de la conductivité du composite jusqu'à un maximum d'environ  $12.8 \times 10^{-3}(\Omega m)^{-1}$  pour 22,5% de la fraction volumique NC.

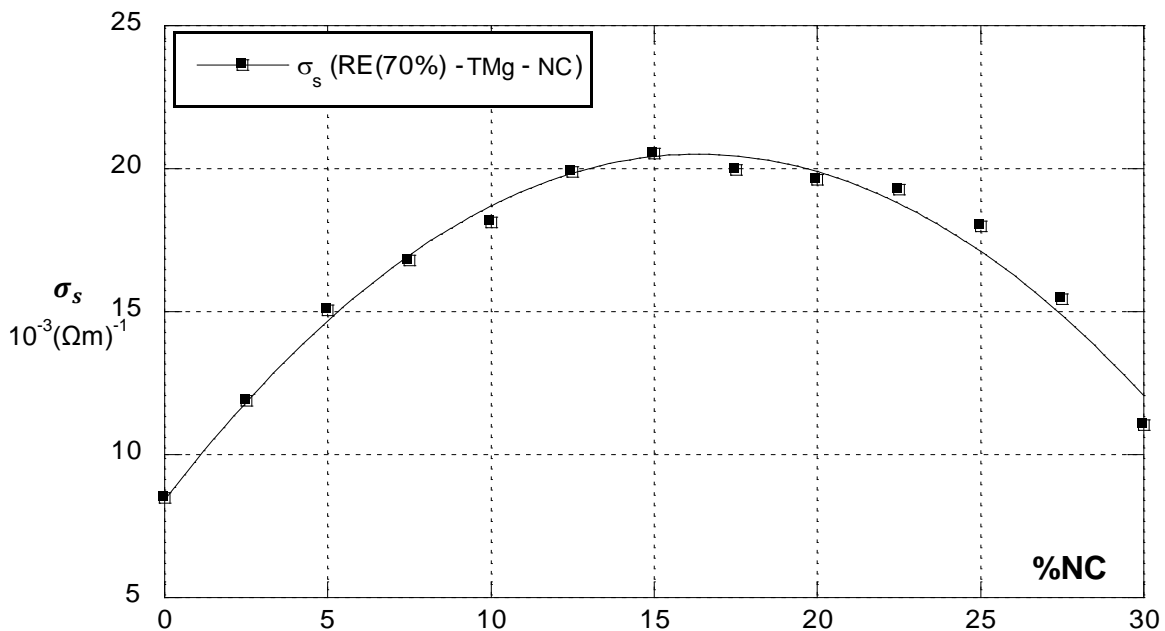
#### 4.3.2 Composite ternaire RE-TMg-NC

La figure 4.3 montre les résultats de mesure de la permittivité diélectrique du composite ternaire contenant du titanate de magnésium ( $MgTiO_3$ ) associé au NC. La courbe commence à partir du point qui correspond à un mélange binaire de RE-TMg, ensuite, la courbe du mélange RE-TMg-NC augmente jusqu'à atteindre la valeur du deuxième mélange binaire RE-NC (70%-30%). Ceci peut être expliqué par le fait que dans les mêmes proportions volumiques des trois matériaux dans un mélange binaire, le  $MgTiO_3$  présente une permittivité moindre en comparaison avec le mélange NC. En outre, nous trouvons que le  $MgTiO_3$  ne présente pas d'intérêt en association avec le NC puisque ce dernier lui seul peut augmenter la permittivité du composé.



**Figure 4.3** –Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TMg-NC en fonction des fractions volumiques NC.

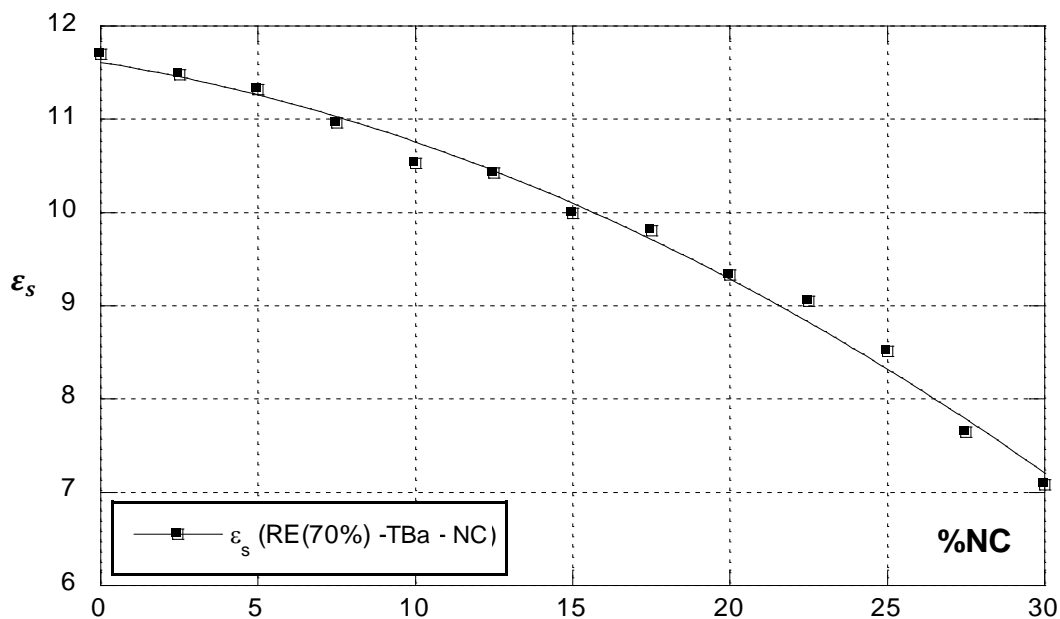
La figure 4.4 montre la variation de la conductivité à la fréquence de 400 MHz, pour le composite ternaire RE-TMg-NC. La courbe présente une conductivité maximale à une concentration relativement faible du titanate. On note une valeur max de  $21.4 \times 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$  à 13% de la fraction volumique du  $MgTiO_3$  (17% NC), alors que la valeur minimale de la conductivité statique est atteinte pour le mélange binaire de 30% du  $MgTiO_3$  (0% NC).



**Figure 4.4** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TMg-NC en fonction des fractions volumiques NC.

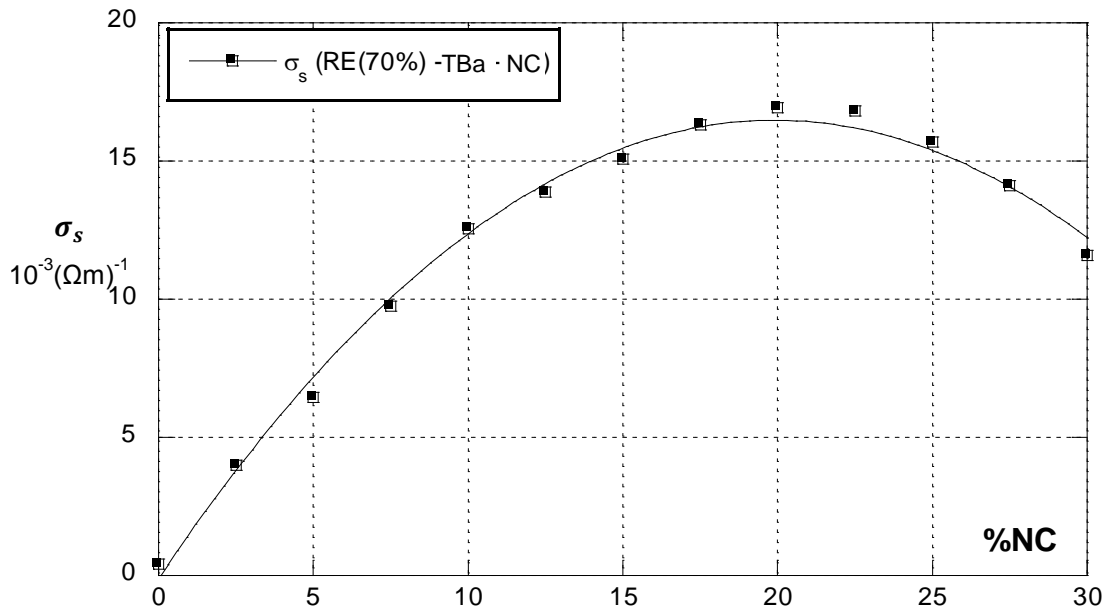
### 4.3.3 Composite ternaire RE-TBa-NC

La figure 4.5 montre les résultats de mesure de la permittivité diélectrique du composite ternaire contenant du titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) associé au NC. La courbe commence à partir du point qui correspond à un mélange binaire de RE-TBa (70%-30%), ensuite, la courbe du mélange ternaire RE-TBa-NC diminue jusqu'à atteindre la valeur du deuxième mélange binaire RE-NC (70%-30%). Contrairement au cas précédent, ce phénomène peut être expliqué par le fait que dans les mêmes proportions volumiques des trois matériaux dans un mélange binaire, le  $\text{BaTiO}_3$  présente une très grande permittivité diélectrique par rapport à celle du mélange binaire de noir de carbone.



**Figure 4.5** – Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TBa-NC en fonction des fractions volumiques NC.

La figure 4.6 montre la variation de la conductivité à la même fréquence que précédemment, pour le composite ternaire RE-TBa-NC. La courbe présente une conductivité maximale à une faible concentration de titanate. Elle est de  $16,7 \times 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$  à 10% de concentration de titanate de baryum (20% NC). Cependant, les valeurs minimales de la conductivité statique sont atteintes pour le mélange binaire à base de titanate (0% NC - 30% TBa).

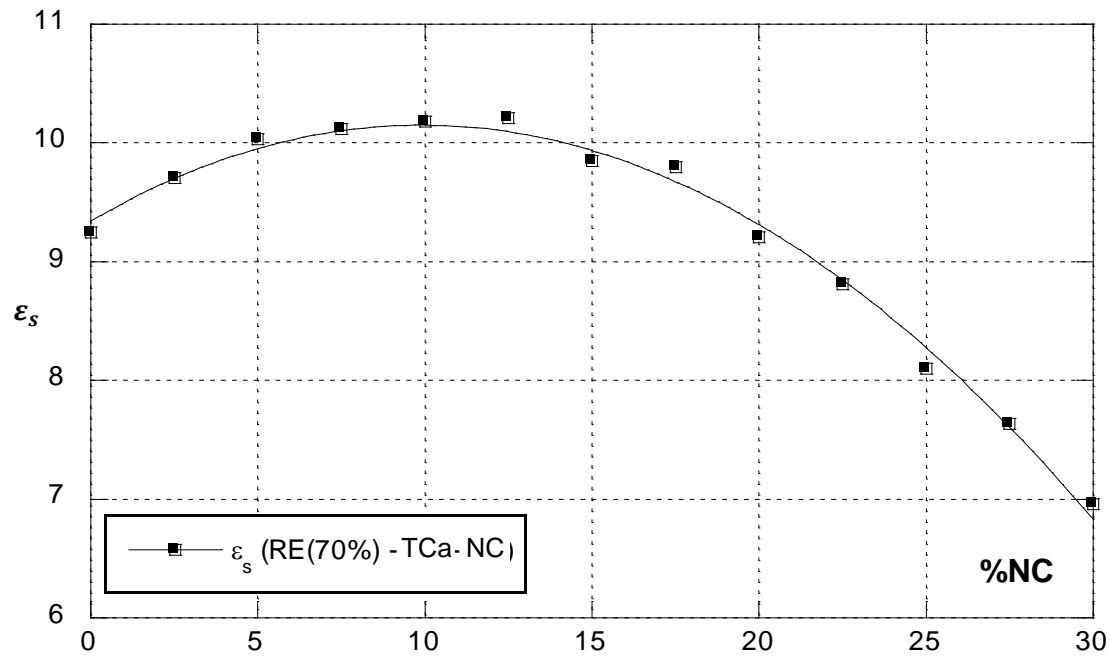


**Figure 4.6** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TBa-NC en fonction des fractions volumiques NC.

#### 4.3.4 Composite ternaire RE-TCa-NC

Dans la figure 4.7, nous présentons l'évolution des constantes diélectriques  $\epsilon_s$  en fonction du pourcentage NC pour le mélange ternaire RE-TCa-NC. La courbe montre le comportement de la caractéristique diélectrique sous l'effet de l'association du NC au titanate de calcium, à savoir une augmentation de la permittivité diélectrique jusqu'à 20% de la fraction volumique de titanate (10% NC), ce point de valeur 10.1, représente le maximum de la courbe, puis une diminution vers la valeur de la permittivité de composé binaire RE-NC (70% RE - 30% NC). D'une façon similaire, on peut expliquer ceci par les valeurs supérieures de la permittivité diélectrique du composé binaire RE-TCa par rapport à celle du noir de carbone.

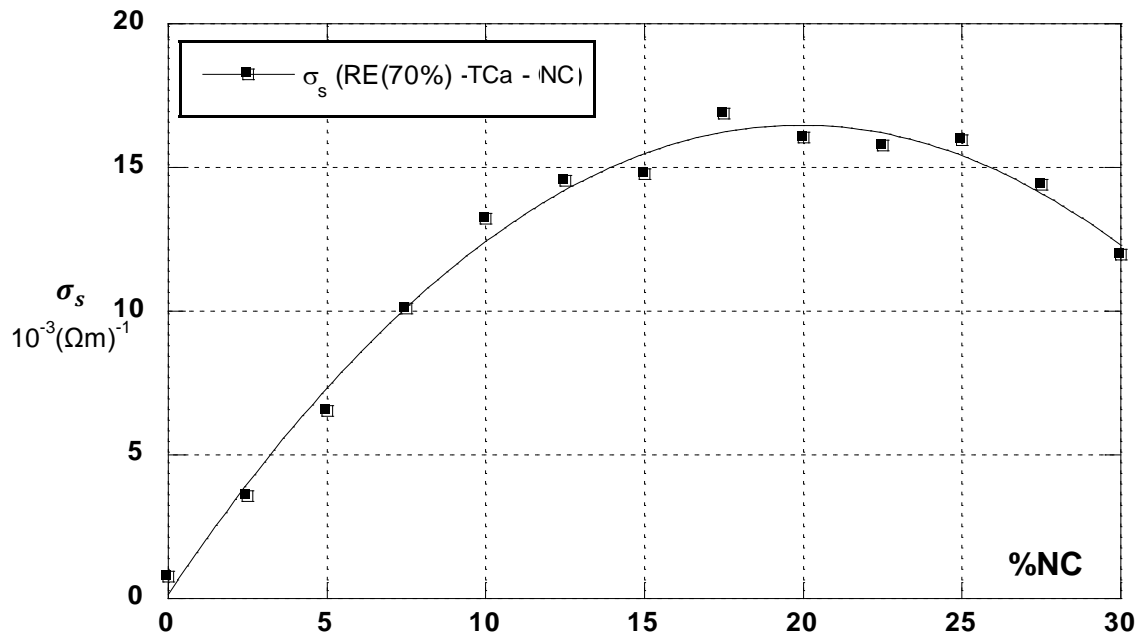
Nous notons ici que la permittivité dans le cas du titanate de baryum est la plus élevée (Figure 4.5), mais la présence du point maximal dans la figure 4.7 est plus avantageuse. En effet, ce dernier point représente un optimum atteint avec une fraction volumique de 20% de titanate de calcium (10% NC).



**Figure 4.7** –Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TCa-NC en fonction des fractions volumiques NC.

Le comportement de la conductivité pour le mélange ternaire à base du  $\text{CaTiO}_3$  est représenté dans la figure 4.8, où la courbe a la même allure que dans le cas précédent, à savoir un point maximum à 10% de la fraction volumique de titanate (20% NC) et un minimum d'environ  $5.0 \times 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$  pour le composite binaire de titanate (0% NC).

En comparant les variations de la conductivité, nous voyons qu'elles présentent toutes la même tendance. Elles commencent avec le même point, qui représente la valeur de la conductivité du mélange binaire RE-NC (70% RE - 30% NC), ensuite elles atteignent le maximum aux environs de 20% de NC et diminuent pour enfin atteindre la valeur minimale qui caractérise la conductivité des mélanges binaires des différents titanates, TCa et TBa.

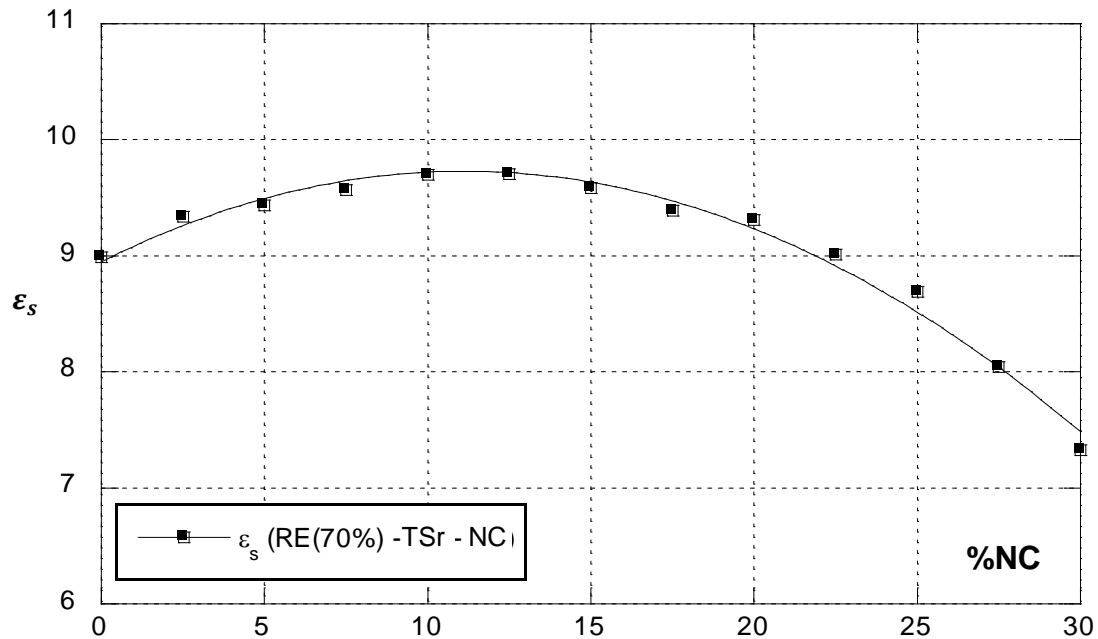


**Figure 4.8** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TCa-NC en fonction des fractions volumiques NC.

#### 4.3.5 Composite ternaire RE-TSr-NC

Dans la figure 4.9, nous présentons l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon_s$  en fonction du pourcentage de NC, pour le mélange ternaire (RE-TSr-NC). La courbe montre un comportement similaire à celui de la caractéristique diélectrique de mélange ternaire précédent. Sous l'effet de l'association du NC au titanate, on voit une petite augmentation de la permittivité diélectrique en fonction de la fraction volumique du titanate jusqu'au point maximum à 18% de titanate de strontium (12% NC), puis une diminution vers la valeur de la permittivité du composé binaire RE-TSr. De même, on peut expliquer ceci par les valeurs supérieures de la permittivité diélectrique du composé binaire RE-TSr par rapport à celle du noir de carbone.

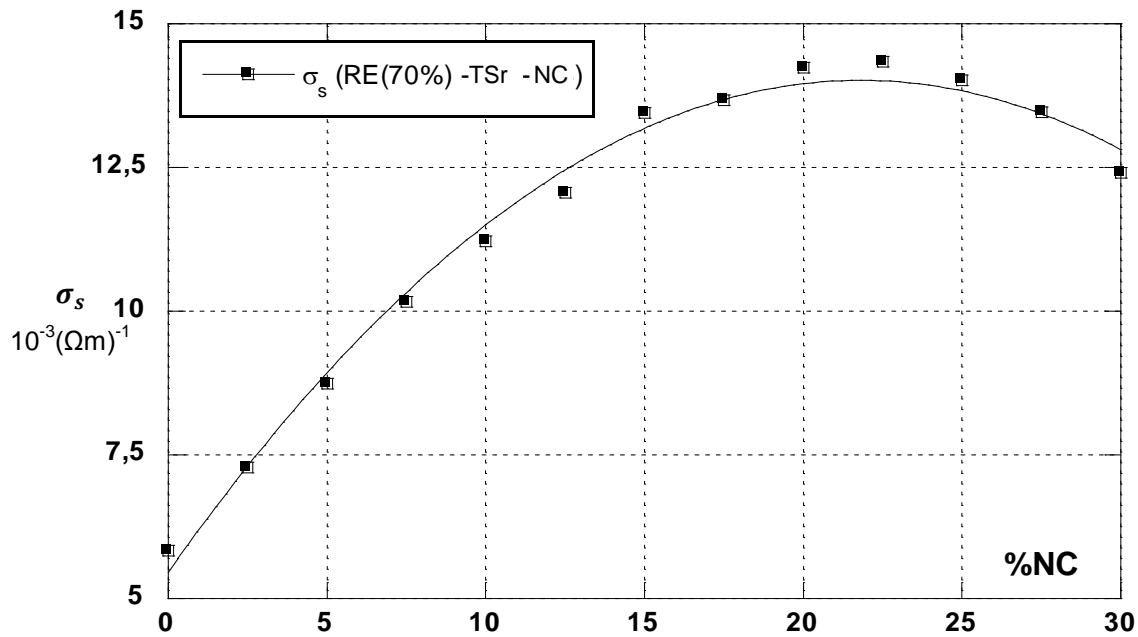
La présence du point maximal dans la figure 4.9 est plus avantageuse puisqu'il représente un point optimal à la fraction volumique de 18% de titanate de strontium.



**Figure 4.9** –Variation expérimentale de  $\epsilon_s$  du composite ternaire RE-TSr-NC en fonction des fractions volumiques NC.

La variation de la conductivité pour ce mélange est représentée dans la figure 4.10. La courbe a la même forme que celle du cas précédent, un point maximum à 19% de la fraction volumique de titanate (11% NC) et un minimum d'environ  $5.0 \times 10^{-3}(\Omega m)^{-1}$  pour le composite binaire de titanate (0% NC).

En comparant les variations de la conductivité des différents mélanges ternaires, nous voyons qu'elles présentent toutes la même tendance. Elles commencent avec le même point, qui représente la valeur de la conductivité du mélange binaire RE-NC (70%-30%), ensuite elles atteignent le maximum. Pour le cas du composé à base du titanate de strontium, le maximum est à environ 19% de noir de carbone. La conductivité diminue pour atteindre la valeur minimale qui caractérise la conductivité des mélanges binaires de titanate RE-TSr (70%-30%).



**Figure 4.10** –Variation expérimentale de la conductivité  $\sigma_s$  du composite ternaire RE-TSr-NC en fonction des fractions volumiques NC.

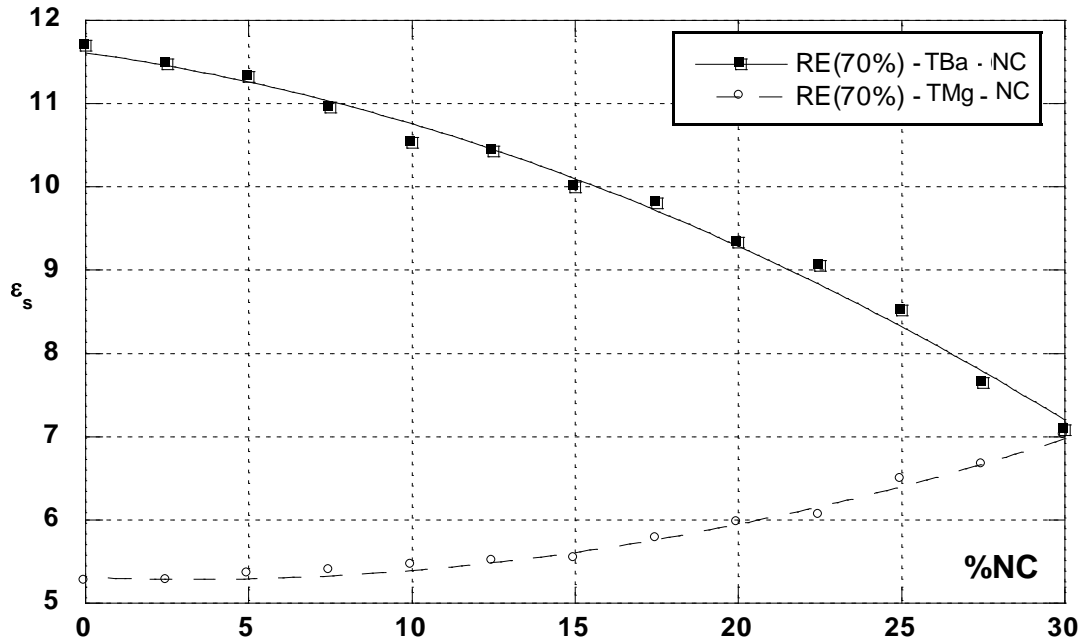
#### 4.3.6 Interprétation et discussion

Du point de vue comportement diélectrique, les résultats obtenus pour les deux composites RE-TCa-NC et RE-TSr-NC montrent un effet remarquable du NC pris comme troisième composant dans un mélange ternaire à base de titanate. Comme ils présentent un pic de permittivité, cela nous mène à considérer que le noir de carbone est considéré comme un bon substitut à des concentrations optimales de 20% et 18% respectivement pour le titanate de calcium et de strontium.

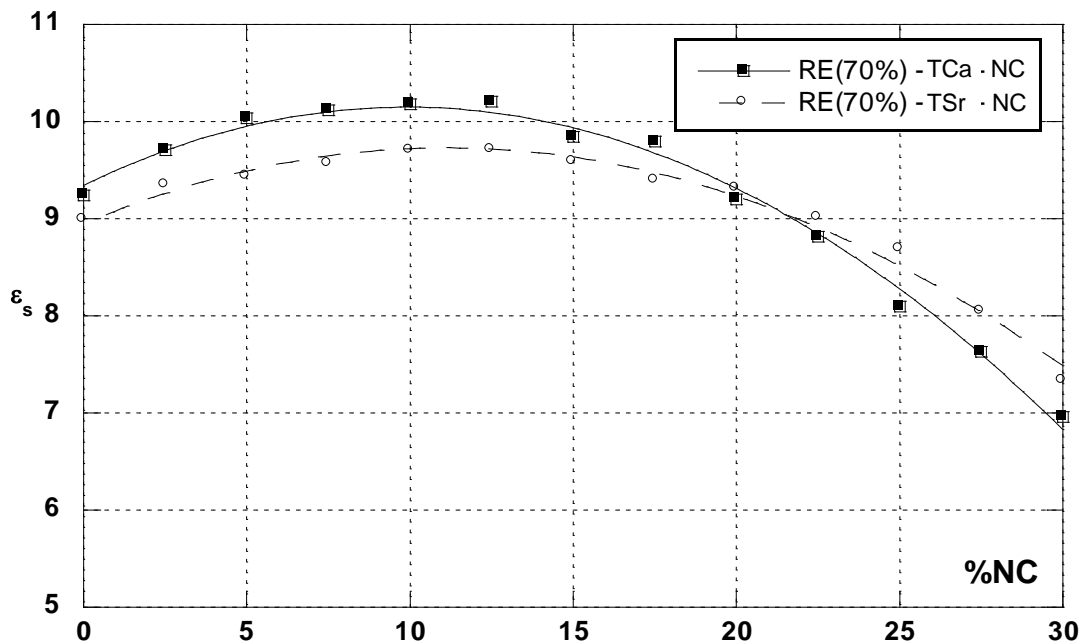
Pour le cas des deux autres titanates, le NC ne joue pas un rôle appréciable avec le titanate de baryum, en association avec le titanate de magnésium, il est encore plus défavorable. Ceci est dû aux grandes différences de valeurs de permittivités entre celle du noir de carbone, d'une part, et d'autre part avec celles des deux titanates ( $\epsilon_{NC} = 85$ ,  $\epsilon_{TB} = 188$  et  $\epsilon_{TM} = 18$ ).

La figure 4.11 et 4.12 montrent clairement ce principe, en effet, en maintenant la somme des concentrations des deux inclusions constante ( $y+z=30\%$ ), le remplacement du NC par le  $MgTiO_3$  fait baisser la permittivité du mélange ternaire, puisque la permittivité de ce dernier est inférieure à celle du NC. Le composite binaire à base de NC seul, avec la

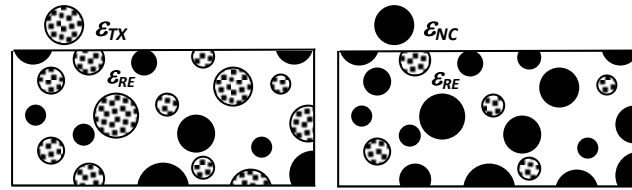
proportion de 30%, constitue une limite supérieure à atteindre avec ce type de titanate, comme illustré dans la Figure 4.13.



**Figure 4.11** –Variation expérimentale de la permittivité  $\epsilon_s$  des composites ternaires RE-TBa-NC et RE-TMg-NC en fonction des fractions volumiques NC.



**Figure 4.12** –Variation expérimentale de la permittivité  $\epsilon_s$  des composites ternaires RE-TCa-NC et RE-TSr-NC en fonction des fractions volumiques NC.



**Figure 4.13** – Variation de la permittivité du mélange par substitution du titanate ( $\epsilon_{TX}$ ) par le NC ( $\epsilon_{NC}$ ) dans le même volume de la matrice ( $\epsilon_{RE}$ ) à base de RE.

#### 4.4 Modélisation du facteur de forme

L'introduction d'un facteur de forme dans la loi modifiée de Lichtenecker nous permet de voir la corrélation avec les lois de Wiener directe et inverse. Ces deux limites sont appliquées aux résultats expérimentaux, conformément à un type de modélisation aléatoire. Il est donc essentiel de trouver les facteurs de forme associés à chaque composite ternaire de noir de carbone et titanates mélangés dans la matrice de résine, pour la modélisation basée sur la loi de Lichtenecker modifiée.

Pour donner une description complète et universelle du milieu diélectrique effectif, nous réutilisons la loi de Lichtenecker modifiée pour un mélange ternaire développée dans [114] que nous allons brièvement présenter dans le prochain développement.

A partir de la loi Lichtenecker, appliquée à un composite binaire:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_1^x \cdot \epsilon_2^y \quad (4.1)$$

$\epsilon_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont respectivement les constantes diélectriques du mélange binaire et de ses deux composantes, avec  $x$  et  $y$  leurs fractions volumiques. En introduisant le facteur de forme  $A_L$ , on obtient la loi Lichtenecker modifiée :

$$\epsilon_{\text{eff}} = A_L \cdot \epsilon_1^x \cdot \epsilon_2^y \quad (4.2)$$

Cette expression peut être étendue au composite ternaire, où, dans notre cas, les mélanges sont constitués de résine époxy (RE), avec l'un des quatre types de titanates (le titanate de magnésium (TM), le titanate de calcium (TC), le titanate de baryum (TB) et le titanate de strontium (TS)), en plus du noir de carbone (NC), pour donner la constante diélectrique effective sous la forme suivante :

$$(\epsilon_{\text{eff}})_{(RE.MT.NC)} = M_L \cdot \epsilon_{RE}^x \cdot \epsilon_{TM}^y \cdot \epsilon_{NC}^z \quad (4.3)$$

$$(\epsilon_{\text{eff}})_{(RE.CT.NC)} = C_L \cdot \epsilon_{RE}^x \cdot \epsilon_{TC}^y \cdot \epsilon_{NC}^z \quad (4.4)$$

$$(\varepsilon_{\text{eff}})_{(RE.TB.NC)} = B_L \cdot \varepsilon_{RE}^x \cdot \varepsilon_{TB}^y \cdot \varepsilon_{NC}^z \quad (4.5)$$

$$(\varepsilon_{\text{eff}})_{(RE.TS.NC)} = S_L \cdot \varepsilon_{RE}^x \cdot \varepsilon_{TS}^y \cdot \varepsilon_{NC}^z \quad (4.6)$$

$x$ ,  $y$  et  $z$  étant, respectivement, la fraction volumique de la résine époxyde, le titanate et le noir de carbone. Nous supposons que les termes  $M_L$ ,  $C_L$ ,  $B_L$  et  $S_L$  sont les facteurs de forme de la loi de mélange et correspondent à chaque type de titanate respectivement TM, TC, TB et TS.

Le choix de cette loi est prouvé dans les travaux [114, 115, 116, 117] où est montré son applicabilité et sa validité dans différents mélanges ternaires de type résine titanate-oxyde.

Dans notre étude, la méthode de modélisation est appliquée à tous les mélanges ternaires de type (noir de carbone-résine-titanate), d'après les équations (4.3)-(4.6) :

$$\varepsilon_{tern} = A_L \cdot \varepsilon_1^x \cdot \varepsilon_2^y \cdot \varepsilon_3^z \quad (4.7)$$

où  $A_L$  est le facteur de forme du composite ternaire ;  $\varepsilon_{tern}$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$  sont respectivement la permittivité du composite et celles de ses constituants en fonction de leurs fractions volumiques  $x$ ,  $y$  et  $z$ . La somme de ces quantités est égale à l'unité ( $x + y + z = 1$ ).

Le comportement des facteurs de forme  $B_L$ ,  $M_L$ ,  $C_L$  et  $S_L$  associés respectivement aux mélanges ternaires RE-TBa-NC, RE-TMg-NC, RE-TCa-NC et RE-TSr-NC, est montré dans les figures 4.14 et 4.15. Ces facteurs sont évalués pour différentes proportions de titanates de 0% à 30%.

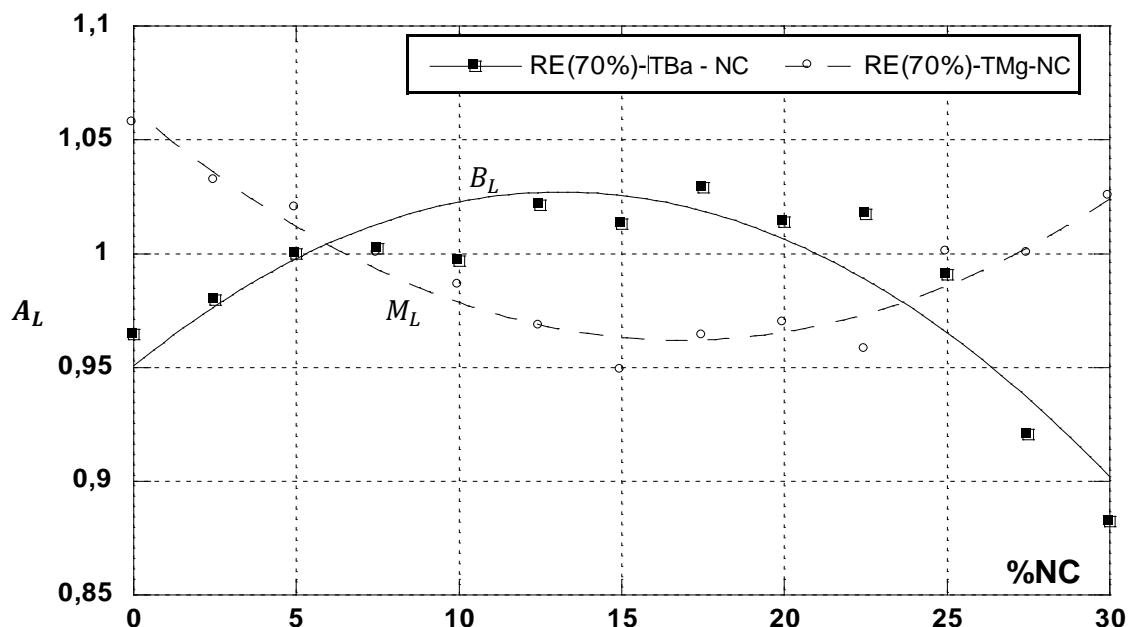


Figure 4.14 – Variation des facteurs de forme  $B_L$  et  $M_L$  en fonction de la concentration NC.

Dans la figure 4.14, les deux courbes représentant les facteurs de forme  $B_L$  et  $M_L$ , montrent des allures à tendance opposée l'une par rapport à l'autre, ce qui montre que les deux mélanges ternaires ont une bonne cohérence pour l'utilisation des lois de modélisation à la limite inférieure et supérieure de la loi de Wiener pour les fractions volumiques de titanate dans l'intervalle 0% à 30%. La valeur maximale du facteur  $B_L$  du composite ternaire à base de baryum (RE-TBa-NC) coïncide presque avec le minimum du facteur  $M_L$  du magnésium (RE-TMg-NC), et ceci à environ 15% de la concentration du titanate (15% NC).

En outre, les valeurs de ces facteurs sont proches de l'unité ce qui montre que le comportement diélectrique de ces deux composites ternaires est bien modélisé par la loi de Lichtenecker modifiée.

Dans la figure 5.15, l'évolution du facteur de forme  $C_L$  pour le composite à titanate de calcium est presque symétrique de part et d'autre de la fraction volumique de 15% et présente une concavité, caractérisée par un maximum à environ 15% de la concentration du titanate (15% NC). Pour le composite à titanate de strontium, le facteur  $S_L$  présente également une concavité avec un maximum à environ 16%. La valeur de ce maximum est de 1,07 pour RE-TCa-NC et un peu moins (1,04) pour RE-TSr-NC. Nous notons également que ces valeurs sont relativement élevées en comparaison à celles des deux précédents composites.

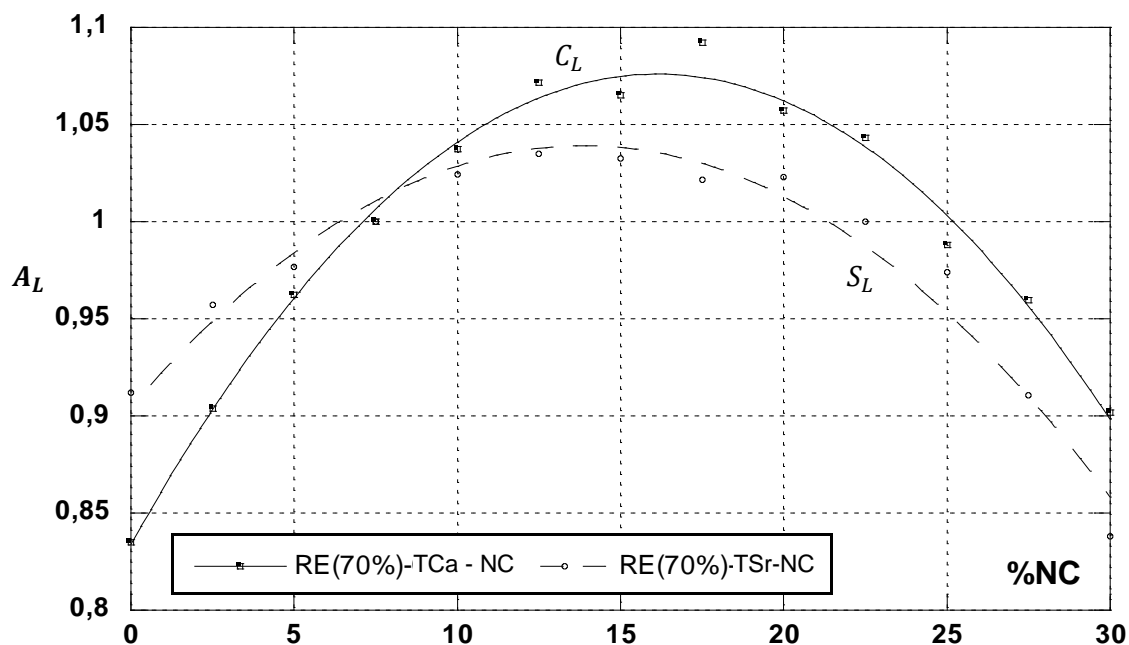
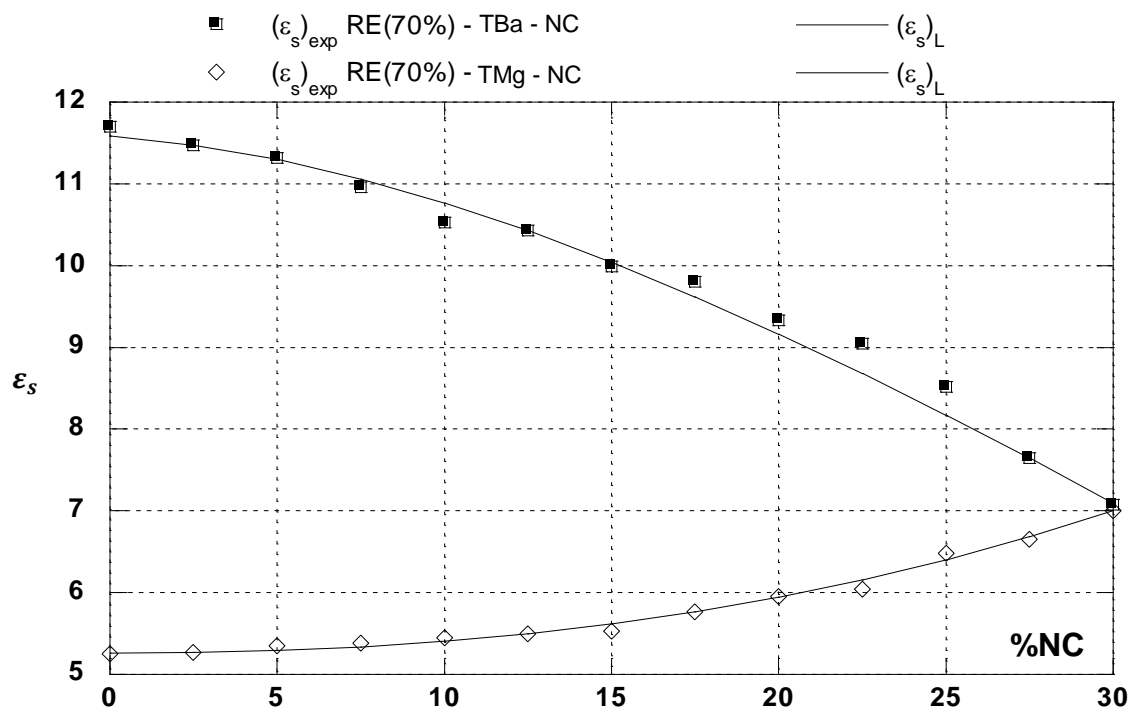


Figure 4.15 – Variation des facteurs de forme  $C_L$  et  $S_L$  en fonction de la concentration NC.

#### 4.5 Modélisation par la loi de Lichtenecker modifiée

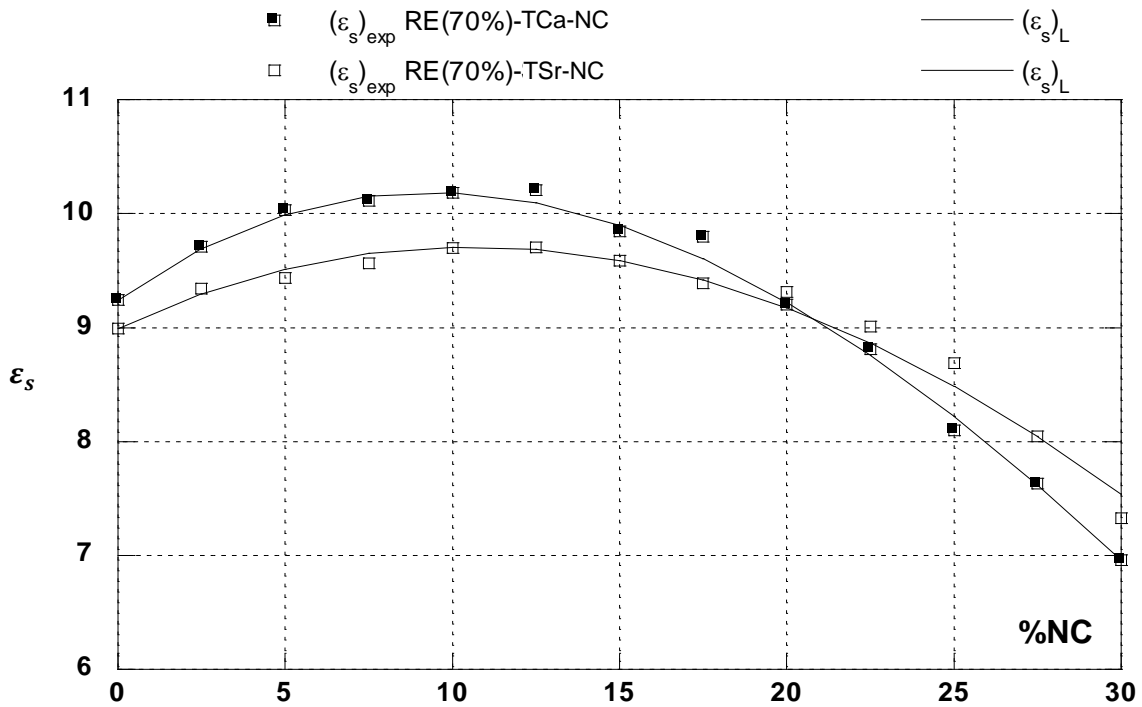
La validité du modèle modifié de Lichtenecker a été vérifiée par comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques présentées dans les figure 4.16 et 4.17.

La figure 4.16 montre l'évolution de la permittivité diélectrique des deux mélanges ternaires à base de titanates de baryum et de magnésium en fonction de la fraction volumique NC, nous voyons une diminution de la permittivité du mélange ternaire en raison de la faible valeur de la constante diélectrique du NC ( $\epsilon_{NC}$ ) par rapport à celle du titanate de baryum ( $\epsilon_{TB}$ ), par contre nous assistons à une augmentation de la permittivité du mélange puisque dans ce cas la permittivité du titanate de magnésium ( $\epsilon_{TM}$ ) est inférieure à celle de NC.



**Figure 4.16** – Modélisation de la permittivité des composites ternaires RE-TBa-NC et RE-TMg-NC par la loi de Lichtenecker modifiée.

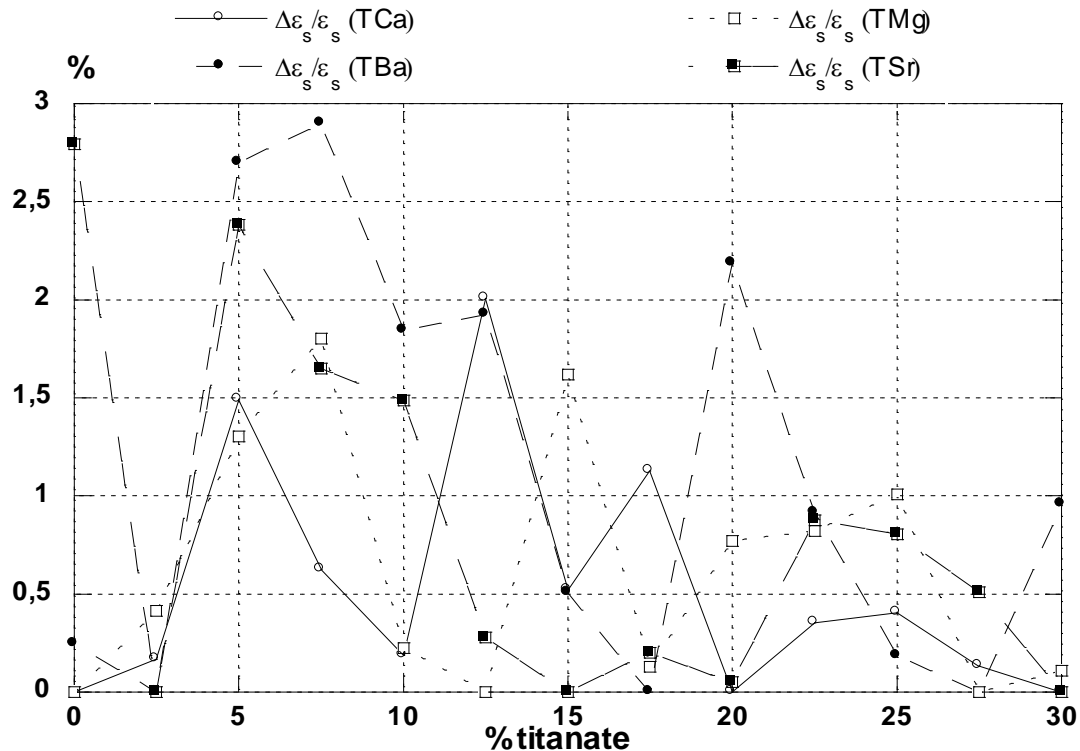
Pour faire une étude comparative du comportement diélectrique et vérifier la validité du modèle théorique, pour les mélanges ternaires à base de titanates et de noir de carbone, il est nécessaire de trouver un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle de la loi de Lichtenecker modifié. Ceci peut être déterminé par un bon choix de la valeur du facteur de forme appropriée pour chaque composite.



**Figure 4.17** – Modélisation de la permittivité des composites ternaires RE-TCa-NC et RE-TSr-NC par la loi de Lichtenecker modifiée.

Comme illustré dans les figures 4.16 et 4.17, le comportement des quatre mélanges ternaires montre un bon accord entre les valeurs expérimentales de permittivité statique  $(\epsilon_s)_{exp}$  et ceux théoriques  $(\epsilon_s)_L$  obtenues par application de la méthode d'optimisation numérique pour la loi de Lichtenecker modifiée.

Pour mieux estimer cet accord, évaluons-nous l'erreur relative entre les valeurs expérimentales et théoriques. Dans la Figure 4.18, où nous présentons cette erreur pour chaque mélange ternaire, la valeur maximale ne dépasse pas les 3%.



**Figure 4.18** – Erreur relative de modélisation par la loi de Lichtenecker modifiée pour les différents composés ternaires.

Afin de donner un aperçu global de l'effet du NC sur le comportement diélectrique des mélanges ternaires à base de titanates, nous présentons dans la figure 4.19 les courbes de variation de la permittivité statique des mélanges en fonction de la proportion volumique NC. Pour le cas des deux mélanges de titanates de strontium et de magnésium (TSr et TMg), nous remarquons une faible variation de la valeur de permittivité dans l'intervalle de 0 à 22.5% de NC; au delà, les courbes convergent vers la valeur du mélange binaire RE-NC (30% NC). Le cas du mélange de titanate de calcium (TCa), présente un maximum à 10% de la concentration NC. L'association du NC au titanate de baryum (TBa) fait décroître la permittivité d'une valeur maximale de 12 jusqu'à une valeur minimale de 7.0, puisque le  $\text{BaTiO}_3$  présente une de permittivité la plus élevée.

Ainsi, nous pouvons conclure que l'introduction du noir de carbone fait décroître la permittivité du composite ternaire à base de titanate de type pérovskite (TBA, TCa et TSr), par contre il procède à son augmentation dans le cas du mélange ternaire à base de  $\text{MgTiO}_3$  qui est de type ilménite.

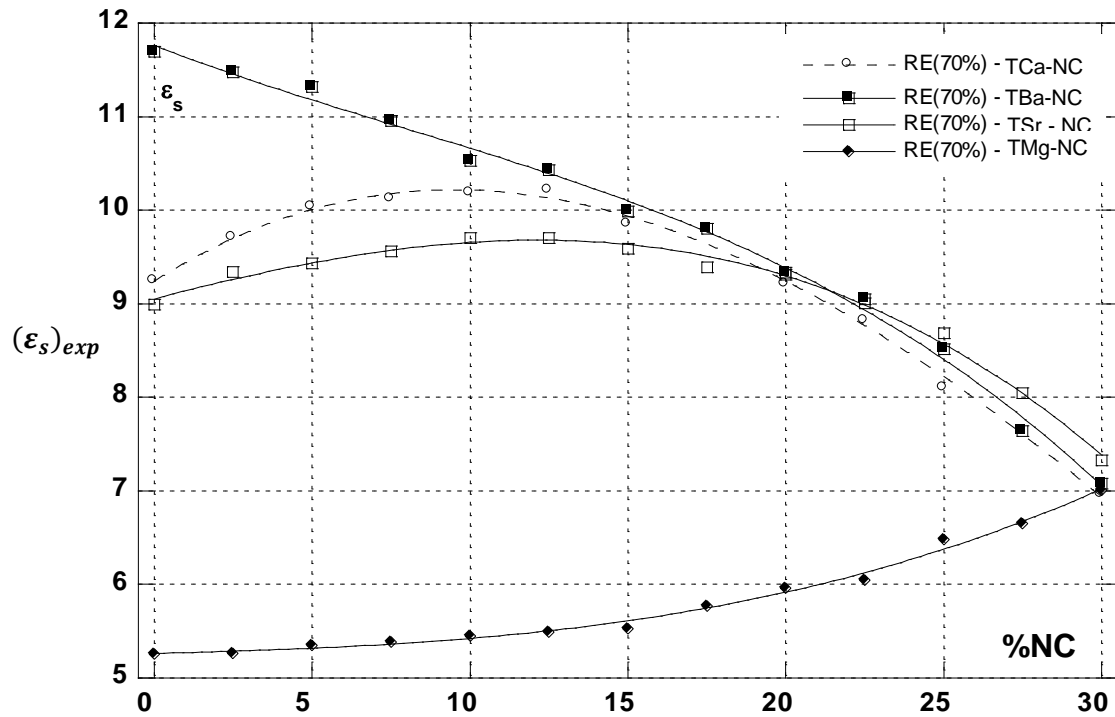


Figure 4.19 – Variation de la permittivité  $(\epsilon_s)_{exp}$  en fonction de la fraction volumique NC.

Dans la figure 4.20, nous présentons les courbes de variation de la conductivité des mélanges ternaires. Nous voyons clairement que le noir de carbone favorise l'augmentation de la conductivité dans tous les composites, ce qui confirme son caractère conducteur.

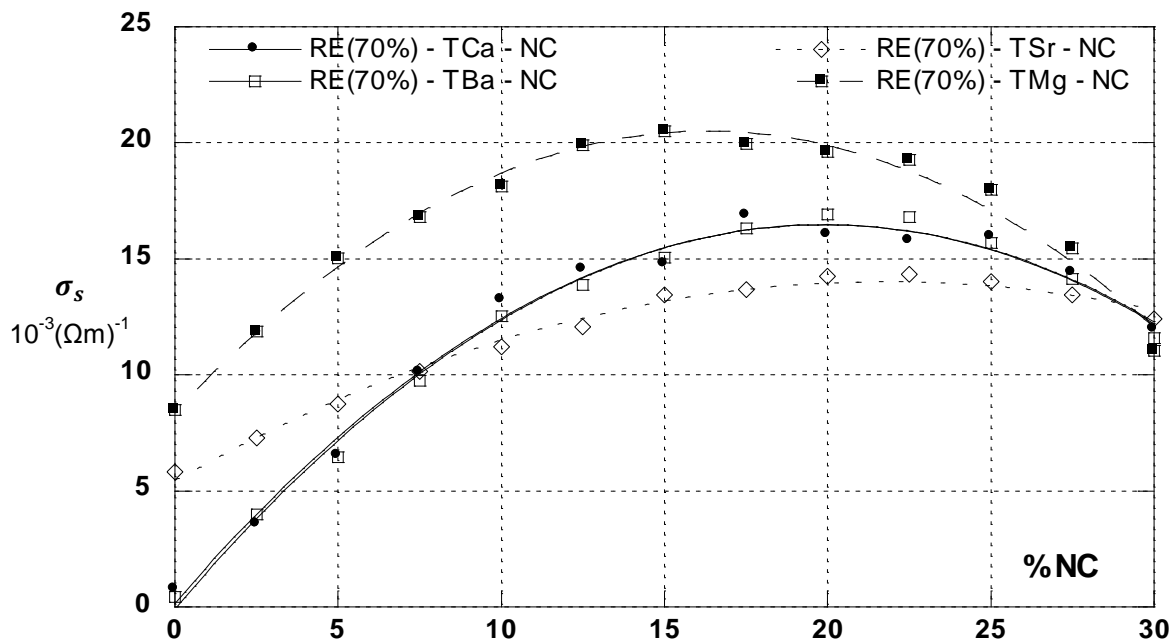
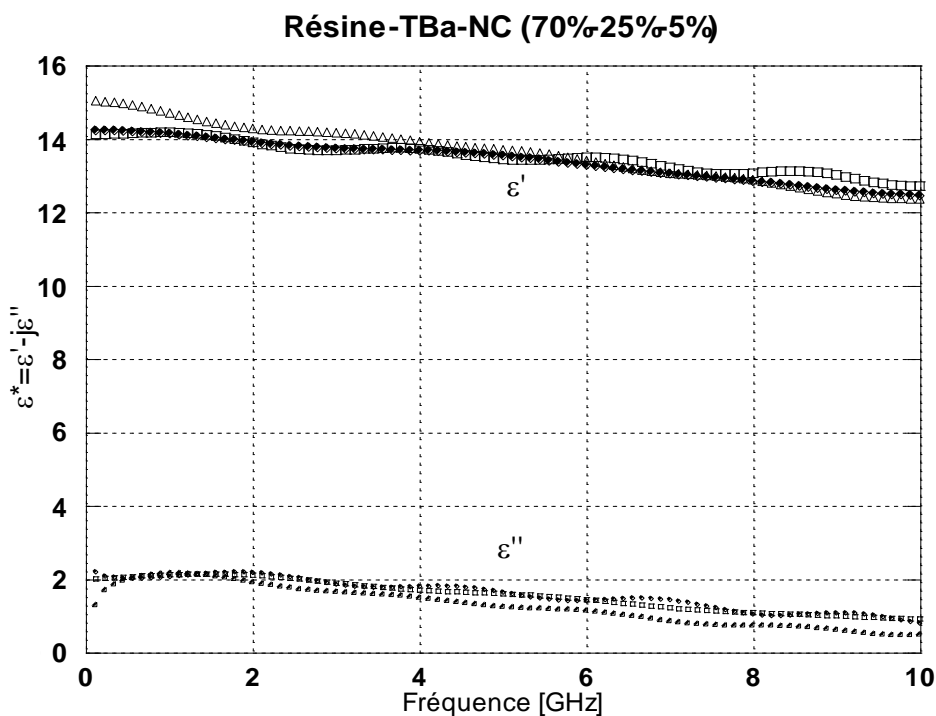


Figure 4.20 – Variation de la conductivité  $\sigma_s$  en fonction des fractions volumiques NC.

#### 4.6 Comportement diélectrique en fonction de la fréquence

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui dépend de la fréquence d'excitation. Nous proposons dans cette section les résultats spectraux bruts de la permittivité des différentes séries d'échantillons que nous avons réalisés (pour chaque type de titanate), sans aucun traitement. Ces résultats sont obtenus par acquisition directe à partir du dispositif expérimental. Toutes les erreurs et imperfections de la manipulation influencent ces résultats, à titre d'exemple nous pouvons citer : l'effet de serrage et montage des connecteurs, l'effet de la troncature du signal d'acquisition, l'effet de la position des faces de l'échantillon par rapport à la terminaison de cellule de mesure ainsi que l'effet des modes de propagation au sein du guide d'onde [118, 119, 120]. La réponse RDT de chaque échantillon est mesurée avec différentes fenêtres d'observation. La figure 4.21 nous permet de voir l'effet du choix de la fenêtre d'observation sur le spectre fréquentiel de la permittivité complexe d'un échantillon RE-TBa-NC (70-25-5%). Nous remarquons que les différences sont minimales.

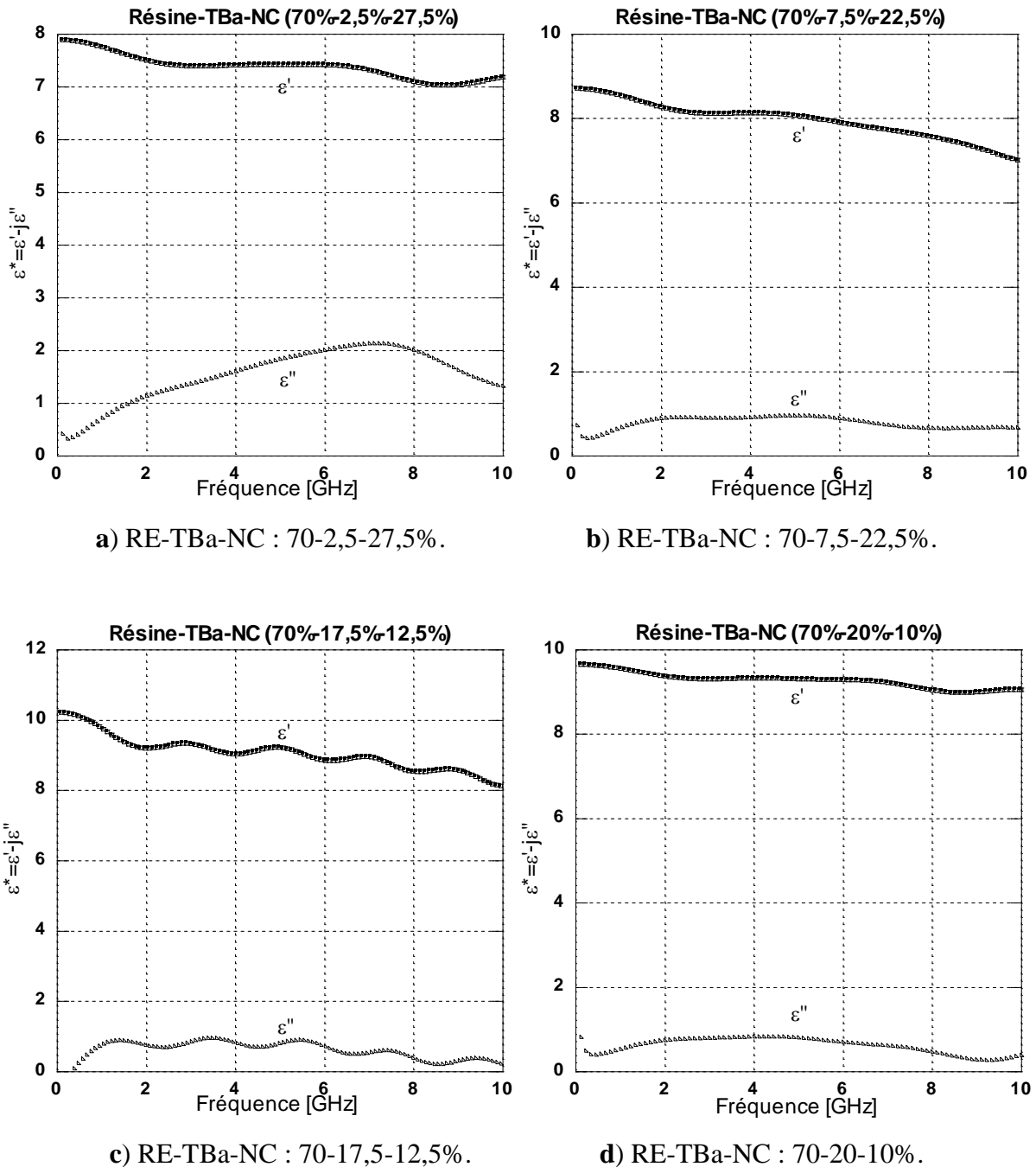


**Figure 4.21** – Comportement diélectrique du RE-TBa-NC (70-25-5%) pour différentes fenêtres d'observation.

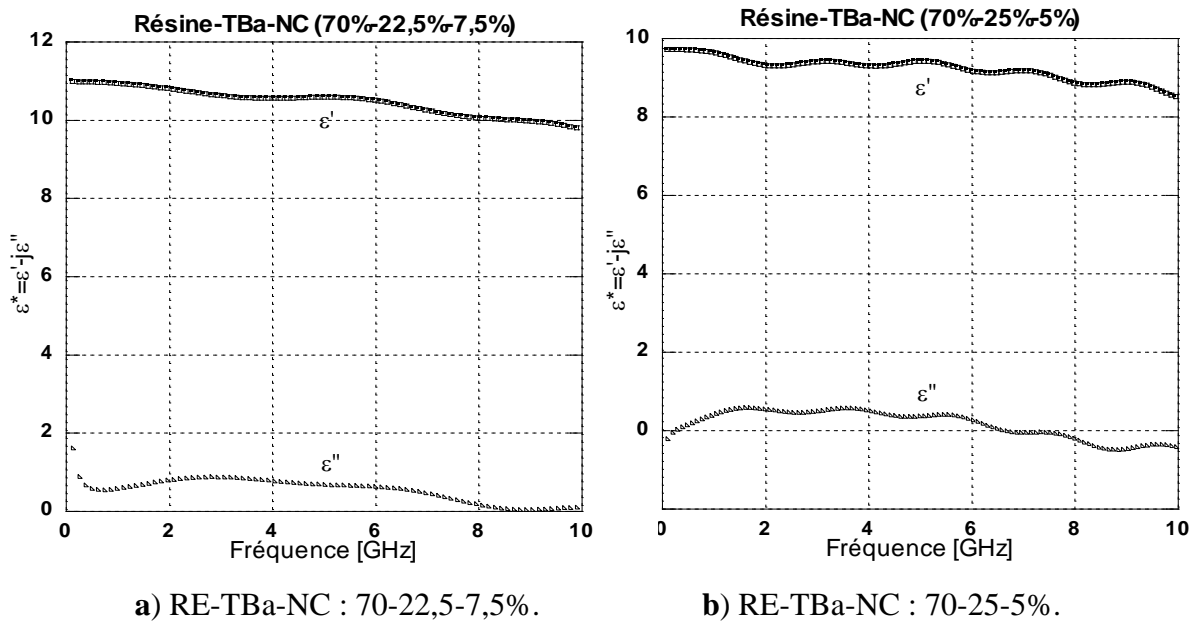
On va d'abord présenter les courbes de la permittivité complexe pour les différents échantillons puis on va essayer d'interpréter le comportement correspondant.

#### 4.6.1 Mélange Résine, BaTiO<sub>3</sub> et NC

Les différentes réponses fréquentielles de la permittivité pour la série d'échantillons RE-TBa-NC sont représentées dans les figures 4.22 et 4.23.



**Figure 4.22** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TBa-NC.

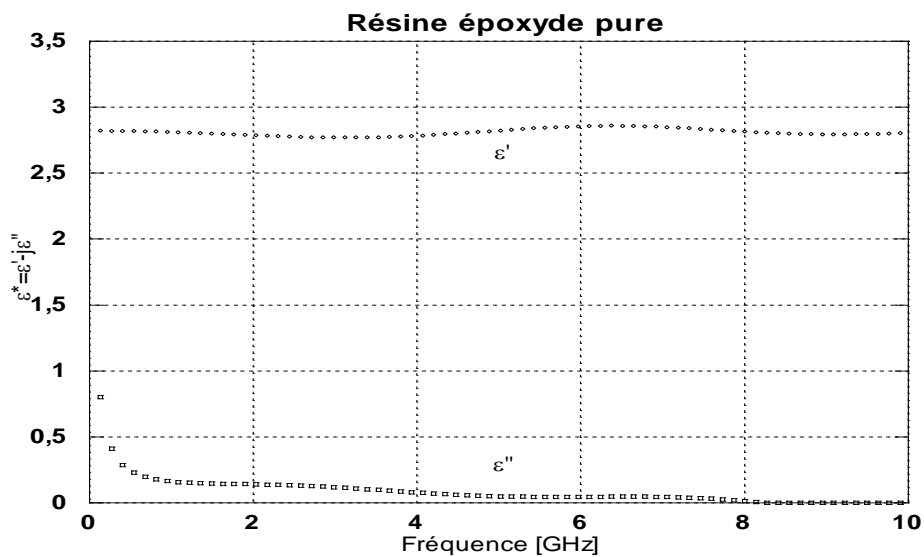


**Figure 4.23** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TBa-NC.

On remarque que la permittivité réelle est quasi constante dans la plage des fréquences indiquée et ce en dépit des fluctuations qui sont généralement introduites par les sources d’erreurs de mesure incontournables.

#### 4.6.2 La résine époxyde pure

La réponse RDT enregistrée pour un échantillon à 100% de résine époxyde (50% Résine et 50% Durcisseur), de 2,2 mm d’épaisseur a conduit au comportement diélectrique représenté par la figure 4.24.



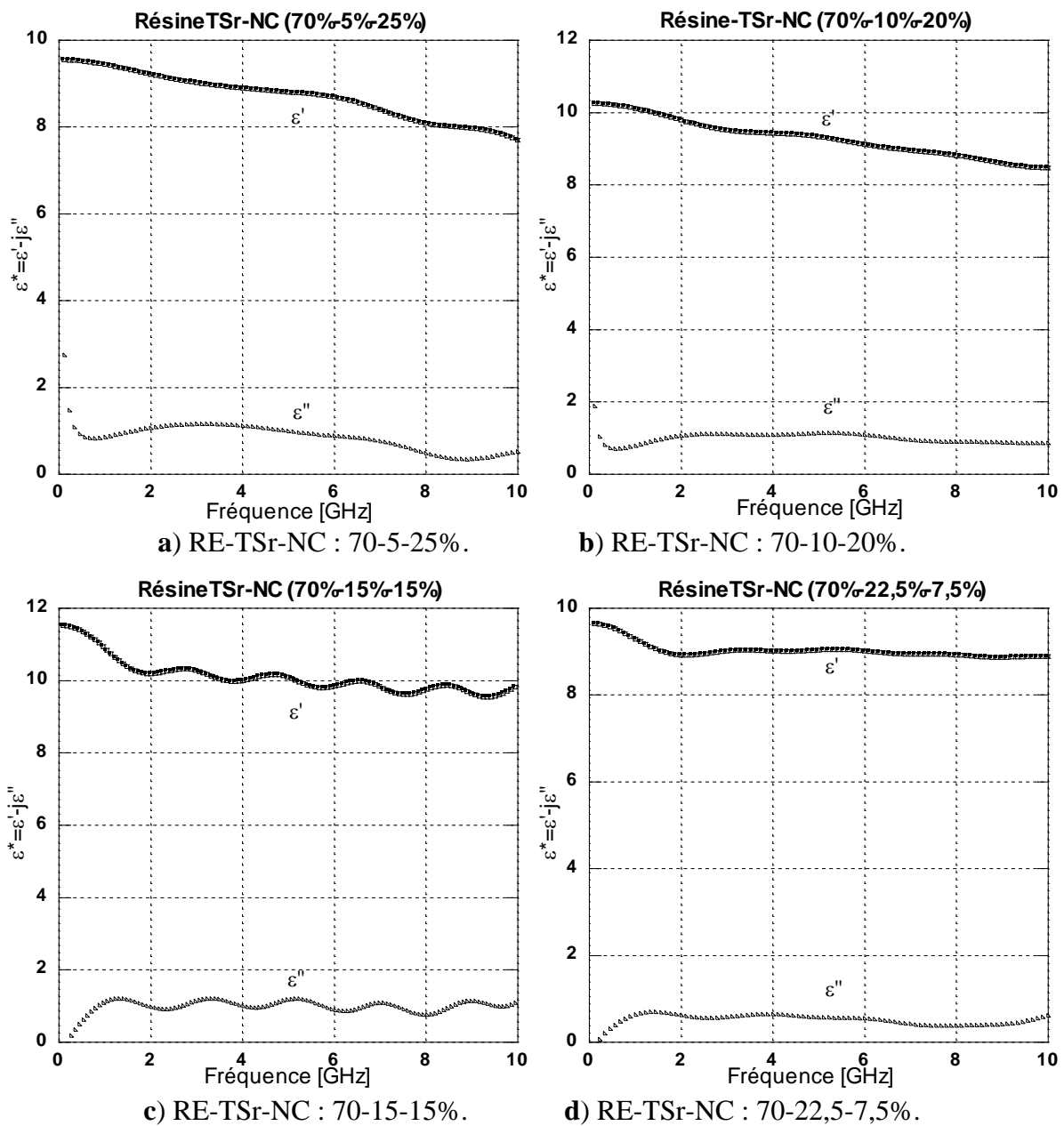
**Figure 4.24** – Permittivité complexe de la résine époxyde (RE) en fonction de la fréquence.

Nous remarquons que la permittivité réelle de la résine est quasi-constante dans la bande 0-10 GHz du spectre fréquentiel. Sa valeur est de 2,85.

La partie imaginaire est assez faible, et peut être considérée comme nulle, ce qui veut dire qu'il n'y a pas de perte diélectrique dans la résine.

#### 4.6.3 Mélange Résine, SrTiO<sub>3</sub> et NC

Les différentes réponses fréquentielles de la permittivité pour la série d'échantillons RE-TSr-NC sont représentées dans la figure 4.25.

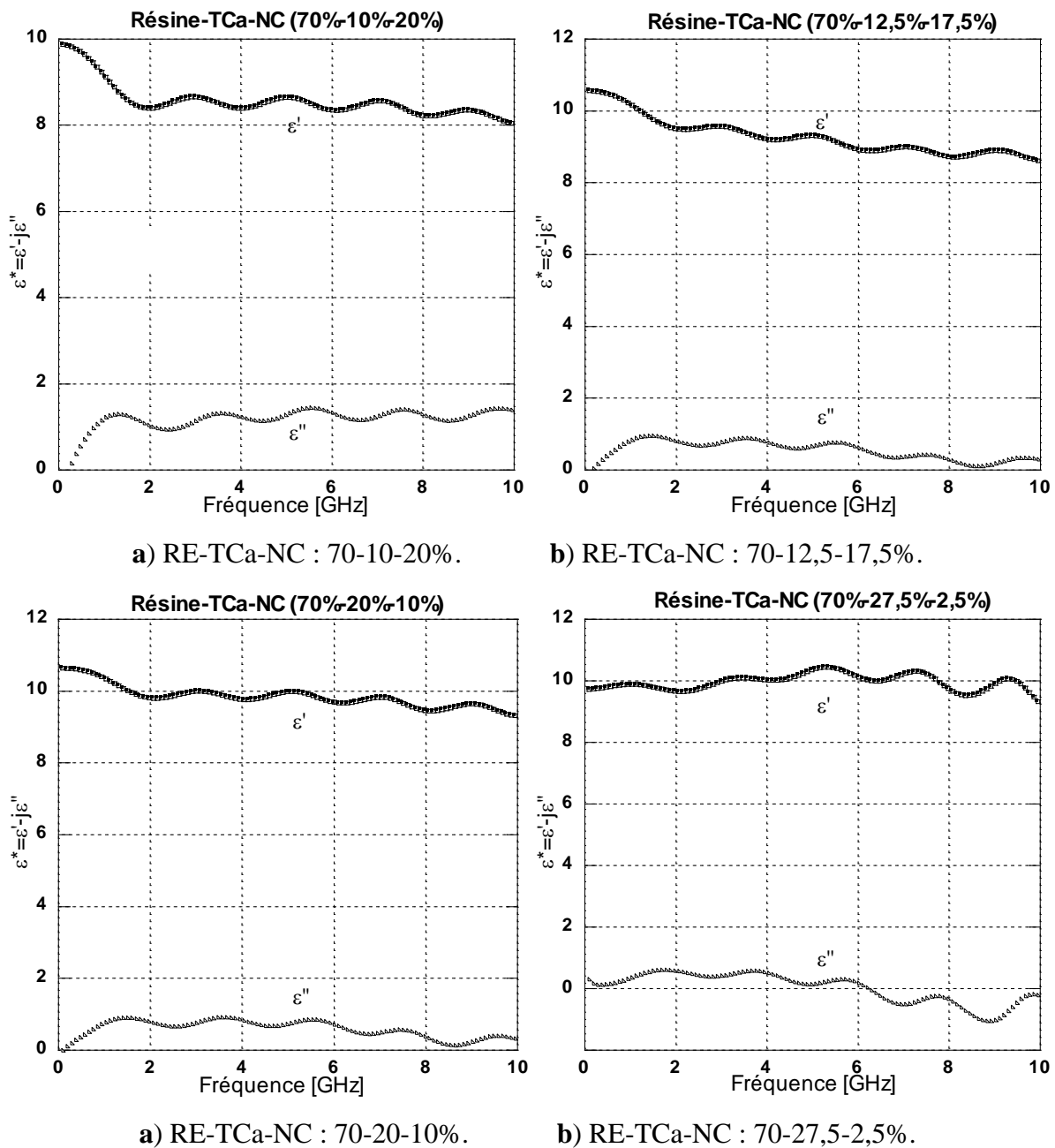


**Figure 4.25** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TSr-NC.

#### 4.6.4 Série d'échantillons : Epoxyde, Titanate de Calcium et Noir de carbone

Cette nouvelle série du RE-TCa-NC est celle élaborée et caractérisée lors de l'étude de l'effet du type de titanate sur le comportement diélectrique en présence du noir de carbone.

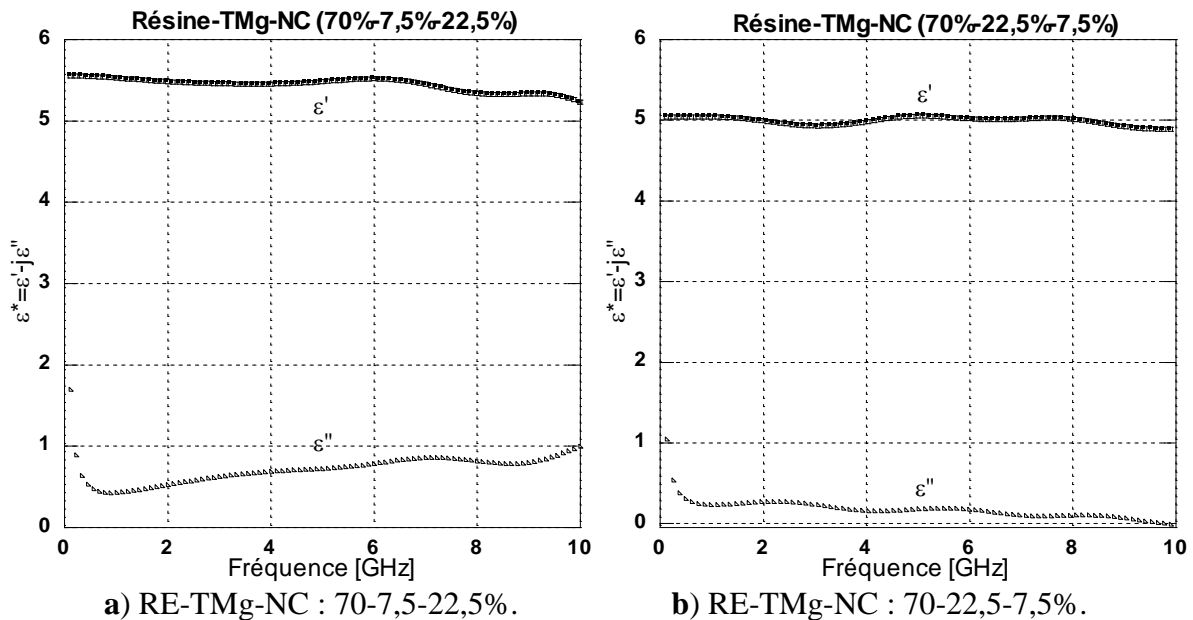
Dans la figure 4.26, on peut dire que la permittivité réelle devient de plus en plus constante au fur et à mesure que la concentration de  $\text{CaTiO}_3$  augmente. La partie imaginaire diminue avec l'augmentation du pourcentage de TCa dans le mélange mais elle reste assez faible.



**Figure 4.26** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TCa-NC.

#### 4.6.5 Série d'échantillons : Epoxyde, Titanate de Magnésium et Noir de carbone

Dans la figure 4.27 on présente les permittivités réelle et imaginaire des composites ternaires réalisés à base de résine Epoxyde, de titanate de magnésium et de noir de carbone.

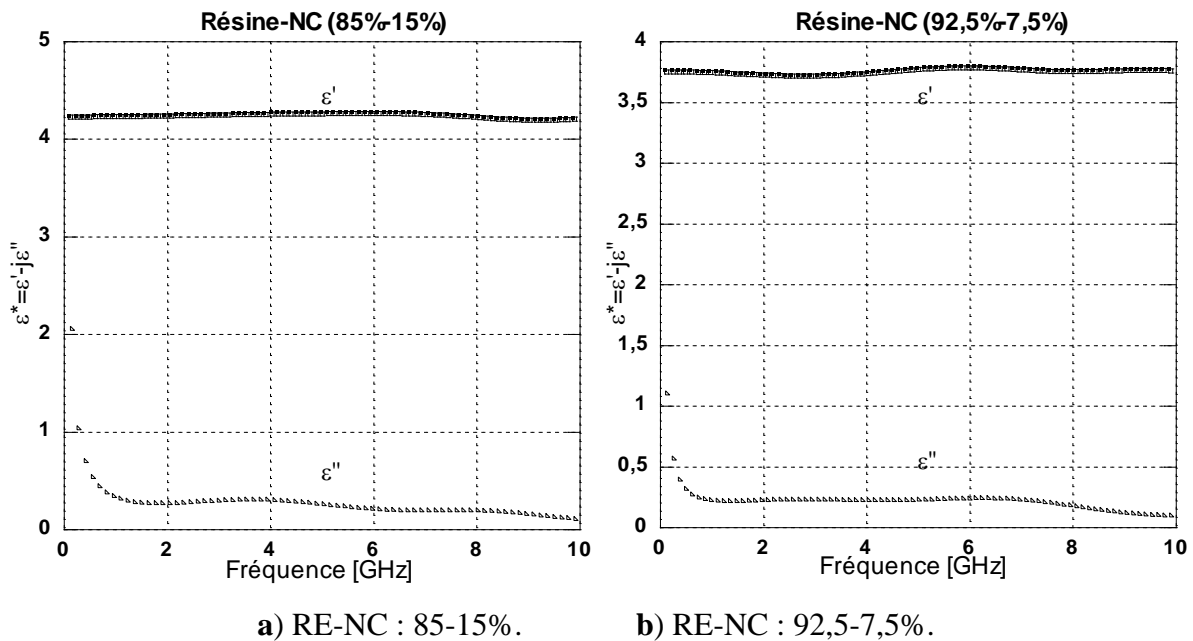


**Figure 4.27** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-TMg-NC.

On remarque que la permittivité réelle a diminué avec l'augmentation du noir de carbone, et reste quasi-constante dans la bande de fréquences 0-10 GHz.

#### 4.6.6 Série d'échantillons : Epoxyde et noir de carbone

Dans la figure 4.28, on présente les permittivités réelle et imaginaire des composites ternaires réalisés à base de résine Epoxyde et de noir de carbone. On remarque que la permittivité réelle est quasi-constante dans la bande de fréquences qui s'étale jusqu'à 5 GHz. Une légère diminution de  $\epsilon''$  proportionnelle à la quantité du noir de carbone est remarquée sur le graphe. Ceci est traduit par la nature semi-conductrice du NC qui fait diminuer ainsi la conductivité effective du milieu composite.



**Figure 4.28** – Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composite RE-NC.

En comparant les courbes obtenues avec celles des premières séries (RE-Titanate-NC), on peut dire que la réponse diélectrique obtenue pour cette série (RE-NC) est plus stable. Les pertes enregistrées restent presque identiques pour l'ensemble des échantillons réalisés.

Nous remarquons aussi le contraste qui existe entre les composantes réelles ( $\epsilon'$ ) et imaginaires ( $\epsilon''$ ) de la permittivité complexe, pour tous les mélanges, c'est-à-dire grande capacité à emmagasiner de l'énergie électrique et faible pertes diélectriques ; ce qui est intéressant pour la fabrication des circuits microondes utilisés en électronique hyperfréquence tels que les condensateurs, les résonateurs, les radars, les capteurs, etc.

#### 4.7 Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté une étude détaillée du comportement diélectrique de l'association du noir de carbone pour déterminer son effet sur la permittivité et conductivité des mélanges ternaires à base de titanates.

Les résultats expérimentaux, qui sont caractérisés en fonction de la fraction volumique des deux titanates et du noir de carbone et obtenus par le procédé de multiples réflexions dans la réflectométrie temporelle, confirment la validation du modèle théorique de la loi de

Lichtenecker modifiée. L'application d'une méthode numérique pour l'identification du modèle théorique a prouvé son efficacité pour ce type de modélisation.

Le choix du noir de carbone souvent dicté par sa large utilisation dans la fabrication des matériaux électroniques, a été substitué à un titanate dans un mélange ternaire et ce dans le but d'améliorer les paramètres diélectriques. Un effet bénéfique a été apporté par l'addition de ce noir de carbone aux mélanges à base de titanate de calcium et de strontium sur le comportement diélectrique. Ils sont caractérisés par l'apparition d'un maximum de valeur de permittivité à 20% de la concentration de titanate. Une diminution de la permittivité est enregistrée par l'association du noir de carbone avec le titanate de baryum par rapport à celui du titanate de magnésium qui présente un effet opposé.

De ce fait, nous avons évoqué le modèle théorique de la loi de Lichtenecker modifiée pour une prédiction quantitative du comportement diélectrique. Un bon accord a été trouvé aussi bien qu'avec le facteur de forme associé à cette loi, cela s'est d'ailleurs justifié par une erreur relative entre les valeurs expérimentales et théoriques qui n'a pas dépassé les 3%.

## Conclusion Générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse a été consacré principalement à l'étude des propriétés diélectriques de quatre séries de composites ternaires résine-NC-titanate : résine-NC-titanate de magnésium, résine-NC-titanate de calcium, résine-NC-titanate de strontium et résine-NC-titanate de baryum. Les propriétés attendues correspondent aux exigences des applications hyperfréquences.

La modélisation numérique ainsi que la caractérisation d'un ensemble d'échantillons à base de différents types de titanates et de noir de carbone ont fait notre objectif, et ce afin d'essayer de valider les différentes lois décrivant le comportement diélectrique des composites résultants de différentes combinaisons et fractions volumiques dans une plage de fréquence qui s'étend du DC à 10 GHz, en utilisant la spectroscopie temporelle comme technique de caractérisation. Pour cela, nous avons exposé toute la procédure expérimentale suivie, depuis l'élaboration des échantillons jusqu'à l'obtention des résultats finaux. Nous avons jugé utile de commencer par une théorie nécessaire sur les milieux diélectriques solides et leur interaction avec le champ électrique, en exposant les notions et les formules de base nécessaires à la compréhension de l'origine de la permittivité diélectrique. Nous avons traité le caractère fréquentiel de la permittivité complexe en exposant le modèle de Debye et la relation entre celle-ci et la fréquence d'excitation qui dépend aussi de la nature et l'état même du milieu matériel. Nous avons présenté aussi les différentes méthodes expérimentales utilisées en réflectométrie temporelle pour la caractérisation électromagnétique des milieux diélectriques et l'instrumentation associée où nous avons jugé que la méthode de la charge adaptée reste la plus pratique, notamment qu'elle permet la détermination directe de la nature du matériau à partir des courbes temporelles expérimentales, et permet aussi de calculer la conductivité électrique du matériau à partir de la valeur asymptotique du coefficient de réflexion. Les résultats obtenus pour l'ensemble des séries d'échantillons montrent que l'évolution de la permittivité diélectrique est affectée par la nature des phases du composite, que cette évolution manifeste dans certains cas un changement d'attitude autour de certaines fractions volumiques des charges. Étant donné que notre étude est basée sur des milieux

hétérogènes et à distribution aléatoire des inclusions, nous avons présenté quelques lois de mélange les plus utilisées pour la prédiction de la permittivité effective d'un milieu matériel.

Une autre voie a été explorée dans ce cadre qui concerne l'influence du noir de carbone sur le comportement diélectrique des matériaux composites à base de titanates, et ce afin de comprendre si l'introduction des charges permet d'améliorer la permittivité et/ou la conductivité du matériau.

La prédiction des propriétés diélectriques d'un matériau hétérogène, en se basant sur les propriétés de ses constituants, est une tâche souvent difficile. Les méthodes analytiques utilisées pour l'étude des structures hétérogènes sont limitées aux matériaux présentant des configurations symétriques, comme par exemple les milieux comportant uniquement des inclusions sphériques, et pour de faibles concentrations. L'outil théorique est alors considéré aussi important que l'expérimental et sa contribution est fort éminente dans la phase de conception. Il sert à la prédiction du comportement diélectrique de tels mélanges, chose qui reste délicate dans ce processus. Plusieurs techniques numériques furent développées mais ont toutes rencontré des restrictions liées à la dépendance du milieu de tailles des grains ou de leurs formes. Il est donc nécessaire d'avoir recours à d'autres méthodes qui permettent de traiter les matériaux comportant des inclusions de formes géométriques plus complexes avec une dispersion aléatoire, les plus proches de la réalité, et dont les concentrations sont importantes. Une alternative pour traiter de tels problèmes de manière systématique, est l'utilisation des méthodes numériques d'optimisation, à savoir la méthode du simplexe par exemple, en utilisant l'algorithme de Nelder-Mead dans le cadre de notre travail.

A cet effet, nous avons montré que la méthode d'optimisation non linéaire permet de calculer de manière précise la permittivité effective des matériaux qui constituent le mélange binaire et ternaire. Les résultats des simulations numériques, pour différentes concentrations, sont en bon accord avec ceux des mesures expérimentales effectuées sur des modèles simples de matériaux composites réalisés au laboratoire. En comparant les résultats de simulations numériques avec ceux issus des lois de mélange, nous avons montré l'efficacité et la rigueur de la méthode numérique d'optimisation non linéaire.

La confrontation des résultats de simulation numérique avec ceux des mesures expérimentales des constantes diélectriques et des facteurs de forme de la loi de Lichtenecker modifiée, a permis de confirmer la validité de la modélisation des matériaux composites par cette dernière loi. Un modèle théorique basé sur les lois de mélange modifiées s'est établi pour une éventuelle prédiction du comportement diélectrique. Dans notre cas d'étude, Il s'est montré en bonne concordance avec les résultats expérimentaux si le facteur de forme, paramètre important de ces lois, est choisi avec une valeur moyenne.

A souligner toutefois que la modélisation et l'utilisation des méthodes numériques constituent des outils très avantageux pour la détermination des caractéristiques diélectriques des matériaux composites. Notre contribution a dans ce cadre consisté à faire de la caractérisation des composés ternaires à base de titanates associés au noir de carbone. A cet effet, une étude expérimentale a été faite dans le but de dégager les caractéristiques diélectriques et électriques des mélanges ternaires RE-Titanate-NC. Des perspectives sont envisageables et peuvent s'orienter selon deux axes principaux. Dans le premier axe, nous proposons de faire d'autres expériences en élaborant cette fois-ci des composites ternaires et binaires sous différentes températures en procédant ainsi par la méthode de frittage et sous différentes pressions, ce qui permettra d'obtenir des matériaux ayant des permittivités plus élevées. Dans le deuxième axe, un développement théorique peut être réalisé que ce soit en terme de simulation des phénomènes d'interactions ondes-matière ou en terme de modélisation des milieux hétérogènes pour mieux comprendre avec plus de précision les mécanismes ayant conduit à ces résultats.

## Références

- [1] Handbook of fillers 2nd Edition, George Wypych, Published by ChemTec Publishing, Toronto, 2000.
- [2] C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour, R. Jérôme, Electrical and dielectric properties of carbon black filled co-continuous two-phase polymer blends, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 32, pp.1517-1525, 1999.
- [3] In-Gann Chen, W.B. Johnson, Alternating-current electrical properties of random metal-insulator composites, *Journal of Materials Science* 26, pp 1565-1567, 1991.
- [4] A.J. Stoyanov, B.F. Howell, E.C. Fischer, H. Überall, K. Chouffani, Effective medium model dependence of radar reflectivity of conducting particle films, *Journal of Applied Physics* 86 (6), pp. 3110-3119, 1999.
- [5] M.J. Abdullah, D.K. Das-Gupta, Electrical properties of ceramic/polymer composites, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 25 (3), pp. 605-610, 1990.
- [6] P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A.A. Sorokin, V.E. Semenov, D. Dadon, L.P. Martin, M. Rosen, A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries, *J. Appl. Phys.* 80 (7), pp. 3992-4000, 1996.
- [7] <https://www.britannica.com/technology/capacitor-dielectric>
- [8] Arthur von Hippel, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London, 1995.
- [9] Robert Fournié, Roland Coelho, *Diélectriques : bases théoriques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique, D2300.
- [10] K. W. Wagner, "Explanation of the dielectric fatigue phenomenon on the basis of Maxwell's concept", *Arkiv für Electrotechnik - Edition Shering H. Berlin* : Springer-Verlag, 1914.
- [11] R. Sillars, "The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes.", *Journal of Institution of Electrical Engineers*, Vol. 80, pp. 378-394, 1937.
- [12] S. Berthier, *Optique des milieux composites*, Polytechnica, Paris 1993.

- [13] T. Guillot, Contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques des mélanges aléatoires du type diélectrique/conducteur Thèse de l'Université de Paris VI, 1992.
- [14] J. C. Maxwell, "A treatise on electricity and magnetism", 2ème édition, Edition Oxford : Clarendon Press, 1881.
- [15] Gardiol F., "Electromagnétisme", Traité d'électricité Lausanne: Presses polytechniques romandes, Vol. 3, 1989.
- [16] T. S. Mailadil, U. Rick, J. Heli, "Microwave Materials and Applications", Volume I, John Wiley & Sons Ltd, USA, 2017.
- [17] S. BENSALID, Contribution à la caractérisation et à la modélisation électromagnétique et thermique des matériaux composites anisotropes, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, 2006.
- [18] N. Bouzit, J.M. Forniès-Marquina, A. Benhamouda, N. Bourouba, Modelling and dielectric behavior of ternary composites of epoxy (BaTiO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>), Eur. Phys. J. Appl. Phys. 38, 147-152, 2007.
- [19] K. Sahraoui, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, Mémoire de magistère, 2008.
- [20] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, 1971.
- [21] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, and N. M. Harrison, Structure and properties of ilmenite from first principles, PHYSICAL REVIEW B 71, 075202, 2005.
- [22] H. Unoki, and T. Sakudo, Electron Spin Resonance of Fe<sup>3+</sup> in SrTiO<sub>3</sub> with Special Reference to the 110°K Phase Transition, J. Phys. Soc. Jpn. 23, pp. 546-552 (1967).
- [23] A. M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, Acta Crystallographica B28, pp. 3384-3392, (1972).
- [24] J. Yu, J. Chu, Nanocrystalline Barium Titanate, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Volume 6: Pages (389–416), American Scientific Publishers, 2004.

- [25] H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, Chemical co-precipitation of mixed (Ba-Ti) oxalates precursor leading to BaTiO<sub>3</sub> powders-Mater. Chem. Phys., 58(2), pp. 121-127, 1999.
- [26] P. Pookmanee and S. Phanichphant, Characterization of Ba<sub>0.77</sub>Sr<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> powder prepared from an oxalate co-precipitation and an impregnation method, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 3, pp. 384-387, 2010.
- [27] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, Refinement of hexagonal BaTiO<sub>3</sub>, Acta Crystallographica C 50, pp. 160-161, 1994.
- [28] M. Dupeux, Aide-Mémoire-Sciences des matériaux, Edition Dunod, 2004.
- [29] N. Setter, Piezoelectric Materials and Devices, Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne 2005.
- [30] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Edition Pergamon Press, Oxford, 1962.
- [31] A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties and Applications. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2003.
- [32] W. J. Merz, The Electric and Optical Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Single-Domain Crystals, Phys. Rev. 76, 1221, 1949.
- [33] F. Carmona, La conductivité électrique des polymers chargés avec des particules de carbone, Ann. Chim. Fr. 13, pp395-443, 1988.
- [34] Environnement Canada, Ébauche d'évaluation préalable pour le défi concernant le noir de carbone, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service, 1333-86-4, 2011.
- [35] W. F. Verhelst, K. G. Wolthuis, A. Voet, P. Ehrburger, and J. B. Donnet, The Role of Morphology and Structure of Carbon Blacks in the Electrical Conductance of Vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 50, No. 4, pp. 735-746, 1977.
- [36] I. J. Boudimbou, Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines de Paris, 2011.
- [37] J.B. Donnet, A. Voet, Carbon Black, Dekker, New York, 1976.
- [38] International Carbon Black Association, "Carbon black user's guide, safety, health, & environmental information", ICBA, 2004.

- [39] J. Sanchez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, M. F. Alexandre-Franco, V. Gomez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon*, 741-747, 2005.
- [40] M. Bernardo, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, G. de With, Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder, *Powder Technology*, 351-358, 2012.
- [41] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology", *Applied Surface Science*, pp. 181-193, 2003.
- [42] Edwards I.A.S., *Structure in carbons and carbon forms : Introduction to carbon science*, Marsch H. Edition, Butterworths, London, 1990.
- [43] J.B. Donnet et E. Custodero, La microscopie à effet tunnel des poudres, application aux noirs de carbone, *Physico-chimie, Chemical Physics*, 314, série II, pp. 579-584, 1992.
- [44] A. Priou, *Dielectric properties of heterogeneous materials: A.H. Shivola and I.V. Lindell – Polarisability modeling of heterogeneous media*, Progress in Electromagnetics Research, Elsevier, New York 1992.
- [45] L.K.H. van Beek, Dielectric behaviour of heterogeneous systems, in *Progress in Dielectrics*, vol. 7, J.B. Birks, Ed. CRC Press Cleveland 1967.
- [46] J. Paletto, *Etude de la permittivité diélectrique de matériaux composites*, thèse de l'Université C. Bernard, Lyon, 1972.
- [47] D. K. Hale, Review : The physical properties of composite materials, *Journal of materials science* 11, 2105-2141, 1976.
- [48] R. Landauer, Electrical conductivity in inhomogeneous media, *AIP Conf. Proc.-ETOPIM* 43, 2-,42 1978.
- [49] C. Grosse, J.-L. Greffe, Permittivité statique des émulsions, *J. de Chimie Physique* 76-4, 305-327, 1979.
- [50] J. Grolier, *Les propriétés physiques des roches : Théories et modèles*, Edition MASSON, 1991.
- [51] A. Sihvola, *Electromagnetic mixing formulas and applications*, Published by The Institution of Engineering and Technology (IET), London, United Kingdom, 2008.

- [52] O. Mossotti, "Discussione analitica : sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso," SPIE MILESTONE SERIES MS, vol. 120, pp. 39–64, 1850.
- [53] R. Clausius, "Die mechanische behandlung der electricität," Braunschweig : Vieweg, 1879.
- [54] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. 8ème edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [55] D. Aspnes, "Local-field effects and effective-medium theory : A microscopic perspective," American Journal of Physics, vol. 50, p. 704, 1982.
- [56] M.T. Prinkey, A. Lakhtakia, B. Shanker, On the extended Maxwell-Garnett and the Extended Bruggeman approaches for dielectric-in-dielectric composites, Optik 96 No. 1, pp. 25-30, 1994.
- [57] D.S. McLachlan, A grain consolidation model for the critical or percolation volume fraction in conductor-insulator mixtures Journal of Applied Physics, 70, 7, 3681-2, 1991.
- [58] T. Robin, Contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques des mélanges aléatoires de type diélectrique/conducteur Thèse de l'université de Paris 6, 1992.
- [59] D. A. G. Bruggeman Ann. Phys., vol. 24, p. 636, 1935.
- [60] J. C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and metallic films, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, vol. 203, p. 385, 1904.
- [61] R.W Boydy, R. J Gehry, G. L Fischery and J E Sipez, Nonlinear optical properties of nanocomposite materials, Pure Appl. Opt. 5, pp. 505–512, 1996.
- [62] A. Sihvola, Mixing rules with complex dielectric coefficients, Subsurface Sensing Technologies and Applications, vol. 1, no. 4, pp. 393–415, 2000.
- [63] R. Ruppin, Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories, Optics Communications, vol. 182, no. 4-6, pp. 273–279, 2000.
- [64] C. Bohren and D. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles. New York, Wiley-Interscience, 1983.

- [65] S. Laurens, Aptitude de la technique radar à la caractérisation du béton d'enrobage - Aide au diagnostic de la corrosion des armatures, Thèse de Doctorat, INSA, Université de Toulouse, 2001.
- [66] B. Michel, A. Lakhtakia, On the application of the strong property fluctuation theory for homogenizing chiral-in-chiral composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29, N°6, 1996.
- [67] C. Pecharromàn, J.E. Iglesias, Effective dielectric properties of packed mixtures, *Physical Review Phys. Rev. B* 49, 7137, 1994.
- [68] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1952.
- [69] J. R. Birchak, L. G. Gardner, J.W. Hipp, and J. M. Victor, High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture. *Proc. IEEE*, vol. 62, pp. 93–98. 1974.
- [70] H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures, *Physica* 31, pp. 401-406, 1965.
- [71] D. J. Bergman and D. Stroud, *Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media*, *Solid State Physics* 46, pp. 147-269, 1992.
- [72] G. W. Milton, Bounds on the electromagnetic, elastic, and optical properties of two-component composites, *Physical Review Letters* 46 (8), pp. 5294-5304, 1981.
- [73] K. Lichtenecker, Mischkörpertheori als Wahrscheinlichkeitsproblem, *Physik. Zeitschr.*, Vol. 30, 805–809, 1929.
- [74] K. Lichtenecker, and K. Rother, Die Herleitung des logarithmischen Mischungs-gesetzes aus allegemeinen Prinzipien der stationären Strömung,” *Physik. Zeitschr.*, Vol. 32, 255–260, 1931.
- [75] W.F. Brown, Dielectrics, in *Encyclopedia in Physics V-XVII*, Springer-Verlag, Berlin 1956.
- [76] O. Wiener, Die Theori des Mischkörpers für das Feld des stationären Strömung, *Abhdl. D. kgl. Akad. D. Wiss. Leipzig*, vol. 32, pp. 509-604, 1912.
- [77] K. Wakino, New proposal on mixing rule of the dielectric constant of mixture, *Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 33–38, 1994.

- [78] J. B. Kim, T. W. Kim, C. G. Kim, Simulation method of complex permittivities of carbon black/epoxy composites at microwave frequency band, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, pp. 2189–2195, 2006.
- [79] S. Stölzle, A. Enders, G. Nimtz, Numerical simulation of random composite dielectrics, *J. Phys. I*, Vol. 2, pp. 401-408, France, 1999.
- [80] A. M. Bottreau, Modélisation du comportement diélectrique des matériaux binaires, corrélation avec les lois des mélanges, *J. Chim. Phys.* 95, pp. 617-641, 1998.
- [81] A. M. Bottreau, Caractérisation Electromagnétique De Quelques Composites Polymere Carbone 2eme Partie: Modelisation, *Annales De l'Universite Blaise Pascal*, 1997.
- [82] A. M. Bottreau, A. Boutaudon, Ah. Merzouki, Az. Merzouki, *J. Chim. Phys.*, 94, 1568. 1999.
- [83] G. Grimvall, Thermophysical properties of materials, North-Holland, Amsterdam, Enlarged and revised edition, Elsevier Science B.V., 1999.
- [84] Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials', *Journal of Applied Physics*, 33, (10), pp. 3125-3131, 1962.
- [85] P. Debye, "Polar molecules ", Edition New York: The chemical catalog, 1929.
- [86] K. S. Cole, R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics ", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, pp. 341-351, 1941.
- [87] S. Havriliak; S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, *Polymer* 8, pp 161-210, 1967.
- [88] D. W. Davidson and R. H. Cole, Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol, *J. Chem. Phys.* Vol. 19, 1484, 1951.
- [89] Robert A, Recherche de méthodes d'interprétation des mesures géoradar et de thermographie infrarouge appliquées au contrôle non destructif et à l'auscultation in situ des matériaux de construction, Thèse de Doctorat de l'EPFL, Lausanne, 1997.

- [90] H. Khouni, N. Bouzit, Application des lois de mélange pour la prédiction de la permittivité diélectrique de céramiques pures, 2nd International Symposium on Materials and Sustainable Development, 45-48, Boumerdes, Algeria, 2015.
- [91] H. Khouni, N. Bouzit, M. Bouamar, Prédiction numérique de la permittivité diélectrique des composites résine/titanates (Ba, Sr, Ca, Mg-TiO<sub>3</sub>), 1st National Conference on Electronics and New Technologies, 135-138, M'Sila, Algeria, 2015.
- [92] N. G. Devaraju, E. S. Kim, B. I. Lee, "The synthesis and dielectric study of BaTiO<sub>3</sub>/polyimide nanocomposite films", Microelectronic Engineering, vol. 82, 71-83, 2005.
- [93] F. Djerfaf, A. Merzouki, Modélisation du comportement diélectrique des matériaux composites par les réseaux de neurones multicouches, Colloque National sur l'Inductique : Application de l'Induction Electromagnétique, CNI'2-2011, Université A. MIRA, Béjaïa, 03-04 Mai 2011.
- [94] Hewlett Packard, Service Manual : HP54120B Digitizing Oscilloscope Mainframe, Manual Part No. 54120-90908, U.S.A, October 1989.
- [95] Hewlett Packard, Service Manual : HP54121A Four Channel Test Set, Manual Part No. 54121-90905, U.S.A, July 1989.
- [96] Maury Microwave Corporation, 8610 Helms Avenue Cucamonga, California 91730.
- [97] Mario A. Maury, Jr., Microwave Coaxial Connector Technology : A Continuing Evolution, Maury Microwave Corporation, Ontario, California, 2005.
- [98] Mario A. Maury, Jr., Precision VNA Calibration Kits – 7mm, Maury Microwave Corporation, Ontario, California, 2016.
- [99] Fellner-Feldegg, H., The measurement of dielectrics in time domain. J. Phys. Chem., 73, pp. 616-623, 1969.
- [100] Fellner-Feldegg, H. et Barnett, E.F., Reflexion of a voltage step from a section of transmission line filled with a polar dielectric. 74, pp. 1962-1965, 1970.
- [101] R. H. Cole, Dielectric response by real time analysis of time domain spectroscopy data. J. Phys. Chem., 78, pp. 1140-1141, 1974.

- [102] E. Mattei, A. De Santis, A. Di Matteo, E. Pettinelli, G. Vannaron, Electromagnetic parameters of dielectr and magnetic mixtures evaluated by TDR, IEEE Geoscience and remote sensing letters, Vol. 5, N°. 4. 2008.
- [103] G. Moradi, A. Abdipour, Measuring the Permittivity of Dielectric Materials Using STDR Approach, Progress In Electromagnetics Research, PIER 77, pp. 357–365, 2007.
- [104] R. Chahine, T. K. Bose, Measurements of dielectric properties by time domain spectroscopy. J. Chem. Phys., 65 (6), pp. 2211-2215, 1979.
- [105] A. Schönhals, F. Kremer, Broadband Dielectric Spectroscopy, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [106] P. J. Gregory, Poss Roland, J. Eastham, S. Micin, Use of Time Domain Reflectometry (TDR) to measure the water content of sandy soils. Australian Journal of Soil Research, (33), pp. 265-276, 1995.
- [107] R. H. Cole, Evaluation of dielectric permittivity by time domain spectroscopy. J. Phys. Chem., 79, pp. 93-94. 357, 1975.
- [108] Cole, R.H., Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy, I. Dielectric response by real time analysis. J. Phys. Chem., 79" 1459—1469, 1975b.
- [109] Cole, R.H., Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy, II. Complex permittivity J. Phys. Chem., 79, pp. 1469-1474, 1975c.
- [110] A. Kanouni, "Étude d'une méthode de caractérisation diélectrique en domaine temporel, utilisant les propriétés du changement d'admittance entre une ligne coaxiale et une cellule cylindrique", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2014.
- [111] A. Badev. Matériaux diélectriques à faibles pertes. Thèse de doctorat. 2008.
- [112] A. Benhamouda, Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d'oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel, Thèse de doctorat, UFAS Sétif 1, 2010.
- [113] H. Khouni, N. Bouzit, J. P. Martinez Jiménez and M. Bouamar, Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates (MgTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>) with carbon black, Eur. Phys. J. Appl. Phys. Volume 76, Number 2, November 2016.

- [114] A. Benhamouda, J.M. Fornies-Marquina, N. Bouzit, N. Bourouba, Dielectric behavior of ternary composites of epoxy/BaTiO<sub>3</sub>/(CuO or MgO). *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 46, 20404, 2009.
- [115] N. Bouzit, J.M. Fornies-Marquina, A. Benhamouda, N. Bourouba. Comportement diélectrique d'un mélange Epoxyde - BaTiO<sub>3</sub> - CaTiO<sub>3</sub>, . Proceeding ICMM'06, Sétif. 2006.
- [116] A. Benhamouda, N. Bouzit, J.M. Fornies-Marquina, N. Bourouba, E. Bakhti. Mesures de la permittivité diélectrique d'un mélange de (CuO - BaTiO<sub>3</sub> - Résine Epoxyde) dans la bande de fréquence de 0 à 5 GHz. Proceeding JIPMA '07 - Annaba. 2007.
- [117] N. Bourouba, K. Lalla, J. P. Martinez Jimenez, N. Bouzit, Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates (MgTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> or BaTiO<sub>3</sub>) associated to oxides, (CaO, MnO<sub>2</sub> or ZnO), *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 65, 10202, 2014.
- [118] K. Lalla, Caractérisation électromagnétique ( $\epsilon, \sigma, \mu$ ) et élaboration des matériaux composites pour application à la miniaturisation des composants électroniques, Thèse de Doctorat, UFAS Sétif 1, 2015.
- [119] A.M. Bottreau, N. Bouzit, and Az. Merzouki, Dielectric behavior study of some composites polyester/MTiO<sub>3</sub> by time domain spectroscopy, *Eur. Phys. J. AP* 18, pp. 17-24, 2002.
- [120] N. Bouzit, Caractérisation Diélectrique de Matériaux Hétérogènes par Spectroscopie Temporelle: Application à l'Etude de Composites Polyesters Chargés par des Titanates. Thèse de Doctorat. UFAS Sétif 1, 2002.

## Publication et communications

### Publication :

- ✓ **Habib Khouni, Nacerdine Bouzit, Juan Pablo Martinez Jiménez and Mohamed Bouamar**, Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates ( $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ ) with carbon black, Eur. Phys. J. Appl. Phys. Volume 76, Number 2, November 2016

### Communications :

- ✓ **Habib. Khouni, Nacerdine Bouzit, Mohamed Bouamar**, Prédiction numérique de la permittivité diélectrique des composites résine/titanates (Ba, Sr, Ca, Mg-TiO<sub>3</sub>), 1st National Conference on Electronics and New Technologies, 135-138, M'Sila, Algeria, 2015.
- ✓ **Habib Khouni, Nacerdine Bouzit**, Application des lois de mélange pour la prédiction de la permittivité diélectrique de céramiques pures, 2nd International Symposium on Materials and Sustainable Development, 45-48, Boumerdes, Algeria, 2015.

# Annexe

## Méthode d'optimisation de Nelder-Mead

### A.1 Introduction

Les techniques d'optimisation sont utilisées pour trouver un ensemble de paramètres de conception qui donnent le meilleur résultat possible. Il y a deux éléments clés dans un problème d'optimisation à savoir, la fonction objective et les contraintes. La fonction objective calcule la quantité désirée qu'elle soit minimisée ou maximisée. On peut ajouter des contraintes qui limitent les valeurs possibles pour les paramètres de conception.

### A.2 Définition

Un problème d'optimisation est usuellement formulé comme un problème de minimisation. Il est écrit sous la forme :

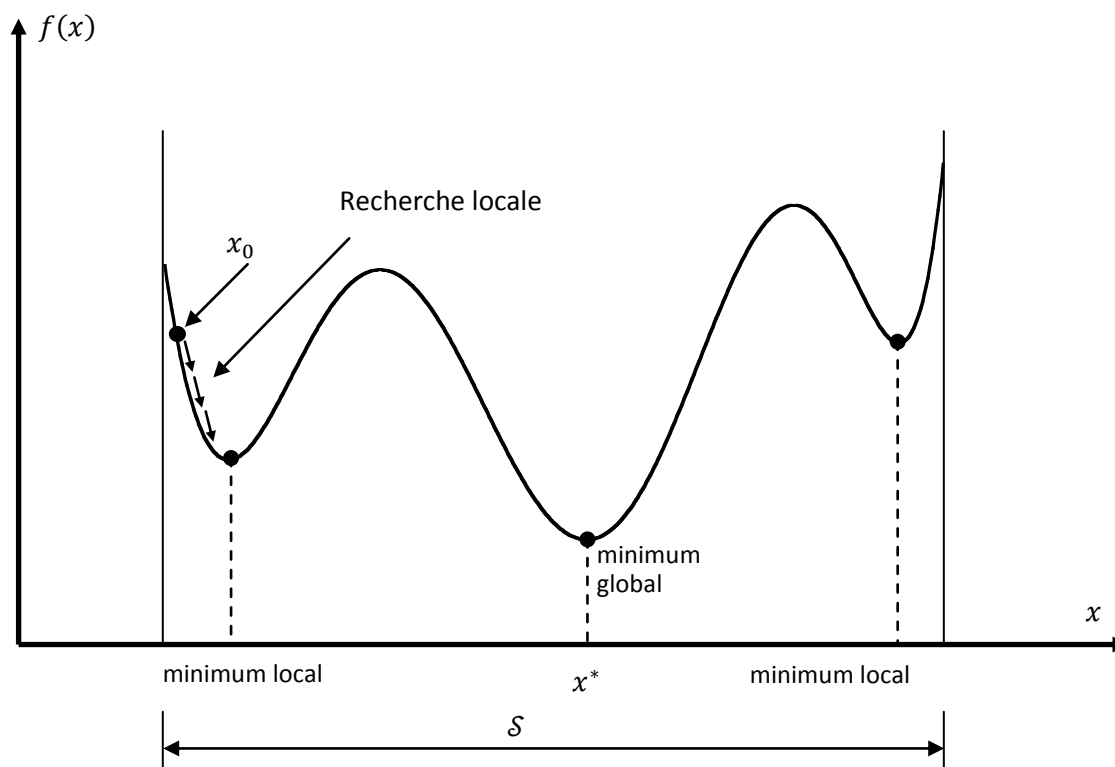
$$\begin{cases} \min_x f(x) \\ g_i(x) \leq 0, \quad i = 1, \dots, m \\ h_j(x) = 0, \quad j = 1, \dots, p \\ x \in \mathcal{S} \subset \mathcal{R}^n \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

où  $f$  est la fonction scalaire à minimiser, appelée fonction coût ou fonction objectif,  $x$  représente le vecteur des variables d'optimisation,  $g_i$  sont les contraintes d'inégalité et  $h_j$  les contraintes d'égalité et  $\mathcal{S}$  est l'espace des variables, appelé aussi espace de recherche qui indique quel type de variables sont considérées : réelles, entières, mixtes, discrètes, continues, bornées, etc.

$x^*$  est un minimum global de  $f$  si et seulement si  $f(x^*) \leq f(x) \quad \forall x \in \mathcal{S}$ , et  $x^*$  est un minimum local de  $f$  si et seulement si  $f(x^*) \leq f(x) \quad \forall x \in \mathcal{S} / \|x - x^*\| \leq \epsilon, \quad \epsilon > 0$ .

La Figure A.1 présente un exemple d'une fonction à une seule variable, avec des minima locaux et un minimum global. Parmi les minima locaux, celui qui possède la plus petite valeur de  $f$  est considéré comme le minimum global.

Une fonction multimodale présente par contre plusieurs minima, locaux et globaux ; et une fonction unimodale n'a qu'un seul minimum, le minimum global.



**Figure A.1** – Minima locaux et minimum global d'une fonction à une seule variable.

### A.3 Méthodes de résolution du problème d'optimisation

Nous pouvons regrouper les méthodes d'optimisation en deux classes :

- les méthodes de descente qui nécessitent le calcul des dérivées, où on peut citer : la méthode de gradient, la méthode du gradient conjugué, les méthodes de Newton et quasi-Newton, la méthode de Levenberg-Marquardt, l'algorithme DFP (Davidson-Fletcher-Powell), la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) etc.,
- les méthodes de recherche directe telle que : la méthode du simplex et les algorithmes génétiques.

En règle générale, les méthodes basées sur le calcul des dérivées convergent plus rapidement vers la solution que les méthodes de recherche directe lorsqu'il s'agit de résoudre un problème d'optimisation non linéaire. On se heurte cependant à deux difficultés principales lorsque l'on est amené à les utiliser :

- dès que le nombre de variables considéré est un peu important, il devient extrêmement difficile d'écrire les dérivées du premier ou du deuxième ordre sous une forme

analytique. Le recours éventuel à des schémas aux différences finies introduit généralement une erreur numérique qui ne plaide pas en faveur de telles substitutions, notamment au voisinage de l'extremum.

- les techniques d'optimisation basées sur l'évaluation des dérivées premières et éventuellement secondes demandent de la part de l'utilisateur un travail préparatoire beaucoup plus important que dans le cas des méthodes de recherche directe.

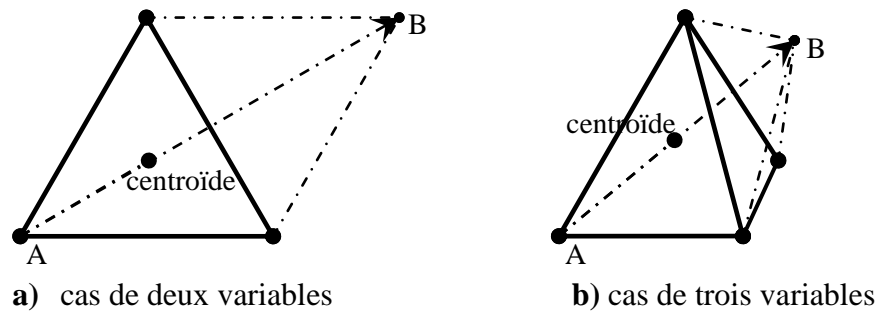
Du fait de ces difficultés, des algorithmes d'optimisation par recherche directe ont été élaborés qui, bien que plus lents dans le cas de problèmes simples, se révèlent très satisfaisants, en pratique, pour l'utilisateur.

#### **A.4 Résolution du problème d'optimisation par la méthode de Nelder-Mead**

La méthode de Nelder-Mead est un algorithme d'optimisation non linéaire, publiée par J. A. Nelder et R. Mead en 1965. C'est une méthode numérique heuristique qui cherche à minimiser une fonction continue dans un espace à plusieurs dimensions. En 1965, la technique "Modified Simplex" ou (MS), établie par Nelder et Mead, initialement prévue pour minimiser des fonctions non linéaires, a été rapidement appliquée en chimie analytique en raison de son efficacité évidente, elle s'est révélée être particulièrement efficace et simple à programmer. L'intérêt de cette méthode réside dans la souplesse, la robustesse et la facilité d'utilisation dans le cas de phénomènes expérimentaux. Il s'agit d'une méthode d'optimisation ne nécessitant pas le calcul des dérivées. Dans ce cas, on parle souvent de méthodes de recherche directe conduisant à la solution par les seules évaluations successives de la fonction critère. Appelée également Downhill Simplex Method, l'algorithme exploite le concept du simplex qui est un polytope de  $n + 1$  sommets dans un espace à  $n$  dimensions. Partant initialement d'un tel simplex, celui-ci subit des transformations simples au cours des itérations : il se déforme, se déplace et se réduit progressivement jusqu'à ce que ses sommets se rapprochent d'un point où la fonction est localement minimale.

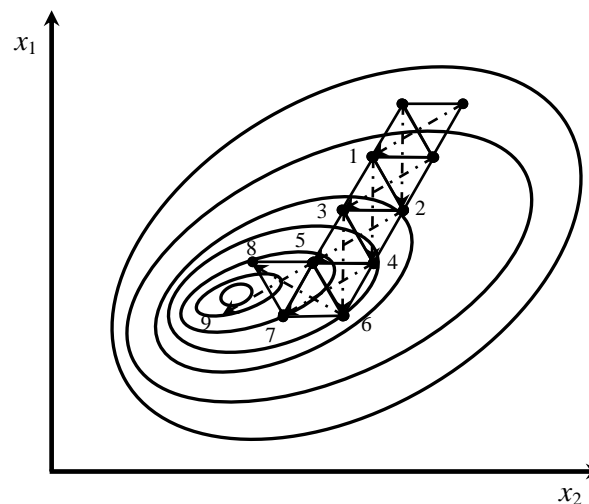
#### **A.5 Le Simplex**

Rappelons, avant tout, qu'un simplex est un polyèdre régulier dans un espace à  $n$  dimensions ( $E^n$ ). Par exemple, dans un espace à deux dimensions, un simplex régulier est un triangle équilatéral, dans un autre à trois dimensions un simplex est un tétraèdre régulier (Figure A.2), etc.



**Figure A.2** – Simplex pour deux et trois variables.

La fonction critère peut être évaluée en chacun des sommets du simplex. On peut alors faire une projection du point présentant la valeur la plus élevée passant par le barycentre des autres sommets (cas du point A dans la figure A.2). Le point A est alors supprimé, et un nouveau simplex, obtenu par "réflexion", peut être constitué à partir des anciens points restants et du nouveau point projeté B. L'utilisation de cette procédure, à savoir l'élimination systématique du sommet présentant la valeur la plus élevée de la fonction critère et de quelques règles permettant de réduire la taille du simplex, est de l'empêcher de se boucler sur lui-même au voisinage de l'extremum, permettent ainsi une recherche directe à pas fixe mais à direction variable. La figure A.3 présente les simplex successifs formés dans un espace à 2 dimensions dans le cas d'une fonction critère simple.



**Figure A.3** – Séquence de simplex réguliers obtenus en minimisant  $f(x)$ .

Dans le cas de la méthode de Nelder-Mead, le simplex peut voir sa forme modifiée. Si le principe général de la méthode est identique à celui que nous venons de voir, l'idée nouvelle est l'adaptation du simplex au problème local par accroissement ou contraction selon

que l'on se rapproche ou non du minimum. L'objectif est toujours de minimiser une fonction de  $n$  variables indépendantes en utilisant les  $(n + 1)$  sommets d'un polyèdre d'un espace  $E^n$ . Chaque sommet peut être défini par un vecteur  $x$  et celui qui présente la plus forte valeur de  $f(x)$  sera projeté selon une direction passant par le barycentre des sommets restants. L'amélioration, i.e. la diminution, de la fonction critère est obtenue en remplaçant ainsi successivement le point présentant la valeur la plus élevée de  $f(x)$  jusqu'à ce que le minimum soit atteint.

### A.6 L'algorithme de Nelder-Mead

On se place à une étape donnée  $k$  du processus de recherche, c'est à dire pour une structure de simplex donnée:

Soit  $x_i = [x_{i1}, \dots, x_{ij}, \dots, x_{in}]^T$  avec  $i = 1, \dots, n + 1$  qui représente les coordonnées du sommet  $i$  dans l'espace  $E^n$ , et  $f(x_i)$  la valeur de la fonction critère en  $x_i$ .

Puisque dans  $E^n$  le polyèdre est constitué de  $n + 1$  sommets auxquels sont associés les vecteurs  $x_1, \dots, x_{n+1}$ , on conviendra d'appeler  $x_{n+2}$  le vecteur correspondant au barycentre des différents sommets. Le point associé à  $x_{n+2}$  est appelé "centroïde" et ses coordonnées se calculent par:

$$x_{n+2,j} = \frac{1}{n} \left[ \left( \sum_{i=1}^{n+1} x_{ij} \right) - x_{hj} \right], \quad j = 1, \dots, n \quad (\text{A.2})$$

l'indice  $j$  désignant chaque axe de coordonnées.

La procédure permettant de déterminer un sommet dans  $E^n$  pour lequel  $f(x)$  présente une meilleure valeur tient en quatre opérations.

On relance alors la procédure en recalculant un nouveau "centroïde".

Le critère d'arrêt de la recherche, utilisé par Nelder-Mead, a pour expression :

$$\left( \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^{n+1} [f(x_i) - f(x_{n+2})]^2 \right)^{1/2} \leq \epsilon \quad (\text{A.3})$$

où  $\epsilon$  est arbitrairement fixé alors que  $f(x_{n+2})$  est la valeur de la fonction critère au point "centroïde".

Une interprétation intuitive de cet algorithme est qu'une direction de recherche est définie par le plus mauvais point (celui dont la fonction coût est la plus élevée) et le barycentre des sommets hormis le plus mauvais. Le simplex peut accélérer (expansion) ou

décélérer (contraction) dans cette direction pour localiser une région optimale et zoomer (rétrécissement) vers l'optimum.

Soit  $n$  la dimension de l'espace où  $f$  prend ses valeurs. L'algorithme débute par la définition d'un simplexe non dégénéré choisi dans cet espace. Par itérations successives, le processus consiste à déterminer le point du simplexe où la fonction est maximale afin de le remplacer par la réflexion (c'est-à-dire le symétrique) de ce point par rapport au centre de gravité des  $n$  points restants. La valeur de la fonction en ce nouveau point est inférieure aux valeurs prises sur les autres points, le simplexe est étiré dans cette direction.

### A.6.1 Etapes de l'algorithme

- 1- Choix de  $n + 1$  points de l'espace  $E^n$  des inconnues, formant un simplexe :  
 $\{x_1, x_2, \dots, x_{N+1}\}$ ,
- 2- Calcul des valeurs de la fonction  $f$  en ces points et réindexation des points de façon à avoir  $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{N+1})$ . Il suffit en fait de connaître le premier et les deux derniers.
- 3- Calcul de  $x_0$ , centre de gravité de tous les points sauf  $x_{N+1}$ .
- 4- Calcul de  $x_r = x_0 + (x_0 - x_{N+1})$  (réflexion de  $x_{N+1}$  par rapport à  $x_0$ ).
- 5- Si  $f(x_r) < f(x_N)$ , calcul de  $x_e = x_0 + 2(x_0 - x_{N+1})$  (étirement du simplexe). Si  $f(x_e) < f(x_r)$ , remplacement de  $x_{N+1}$  par  $x_e$ , sinon, remplacement de  $x_{N+1}$  par  $x_r$ .  
Retour à l'étape 2.
- 6- Si  $(x_N) < f(x_r)$ , calcul de  $x_c = x_{N+1} + 1/2 (x_0 - x_{N+1})$  (contraction du simplexe). Si  $f(x_c) < f(x_N)$ , remplacement de  $x_{N+1}$  par  $x_c$  et retour à l'étape 2, sinon aller à l'étape 7
- 7- Homothétie de rapport  $1/2$  et de centre  $x_1$  : remplacement de  $x_i$  par  $x_1 + \frac{1}{2}(x_i - x_1)$  pour  $i \geq 2$ .
- 8- Retour à l'étape 2.

### A.6.2 Organigramme

L'algorithme de Nelder-Mead ainsi exposé, est illustré dans l'organigramme de la figure A.4.

### A.7 Paramètres de l'algorithme

Reste néanmoins le problème de la détermination des valeurs des paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\theta$ . Nelder et Mead ont résolu un grand nombre de problèmes tests et sont arrivés aux conclusions suivantes ; les paramètres à utiliser sont :

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 ; \\ 0,4 &< \beta < 0,6 ; \\ 2,8 &< \theta < 3,0 . \end{aligned}$$

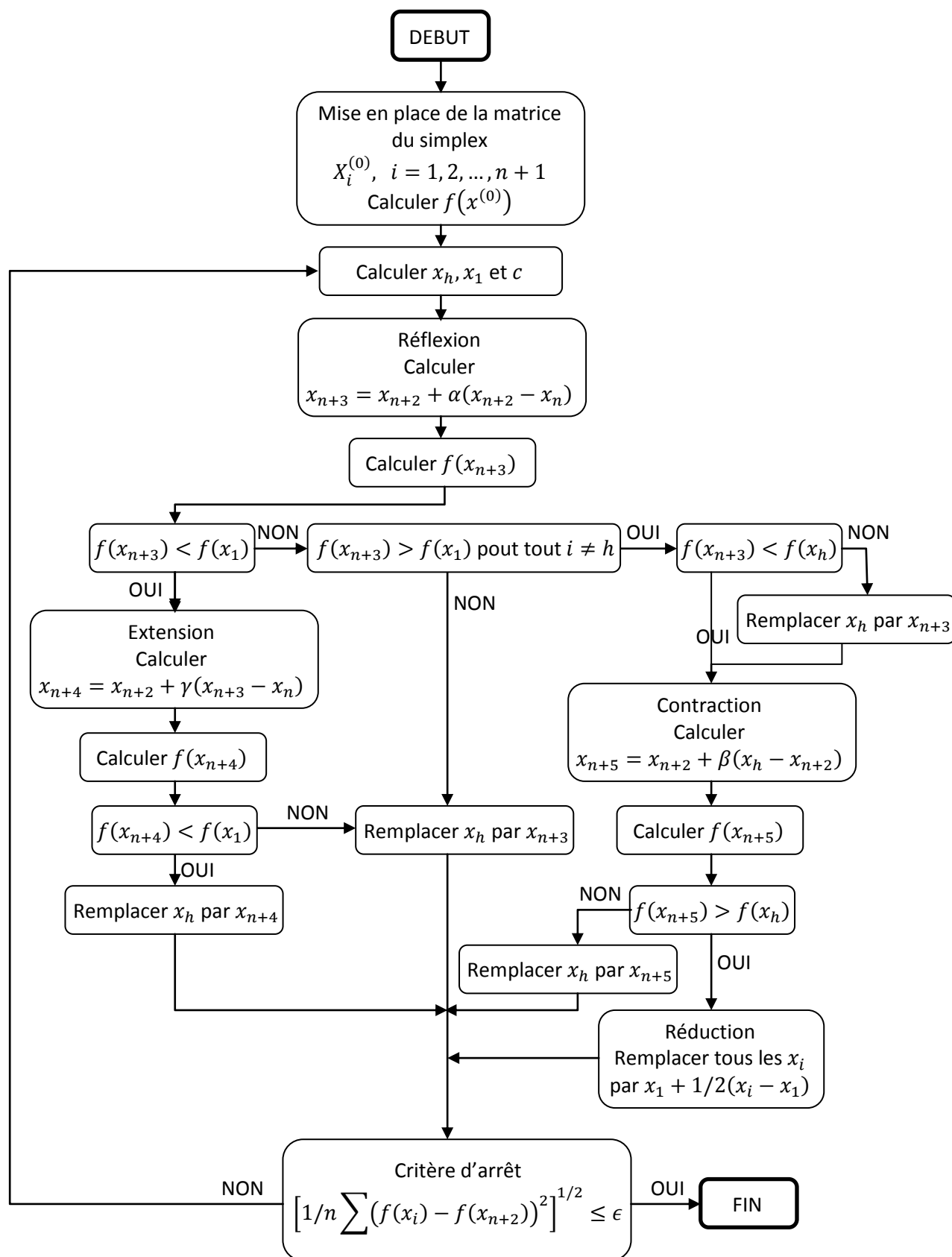


Figure A.4 – Organigramme de la méthode de Nelder-Mead.

**Résumé :** L'objectif de ce travail est de faire une étude théorique et expérimentale du comportement diélectrique de quatre différents composites ternaires à base de titanates, à savoir, le titanate de magnésium  $MgTiO_3$ , le titanate de calcium  $CaTiO_3$ , le titanate de baryum  $BaTiO_3$  et le titanate de strontium  $SrTiO_3$ , préparés avec de la résine époxy (RE) et du noir de carbone (NC), suivant des fractions volumiques bien déterminées. Dans ce cadre, une modélisation est réalisée à base des résultats expérimentaux obtenus pour confirmer leur concordance avec la loi de mélange de Lichtenecker modifiée, en utilisant une méthode d'optimisation numérique pour l'identification des paramètres du modèle. C'est une méthode à base d'optimisation non linéaire permettant de déterminer la permittivité diélectrique des constituants purs et ce dans le but de minimiser les erreurs systématiques. Elle est aussi utilisée pour prédire le comportement électromagnétique des composites ternaires de manière quantitative. L'étude est donc axée sur l'effet de l'ajout du noir de carbone au titanate, inclus dans une matrice d'époxy afin de montrer l'effet du noir de carbone. Les effets sont quantifiés en fonction de la fraction volumique du noir de carbone. L'approche de la réflectométrie en domaine temporel (RDT) est utilisée dans ce cadre pour caractériser les échantillons dans la plage DC - 10 GHz. L'étude du comportement de la conductivité est réalisée à cet effet à une fréquence de 400 MHz.

**Mots clés :** Matériaux, titanate, noir de carbone, permittivité diélectrique, conductivité, composites, optimisation non linéaire, modélisation, simulation.

**Abstract :** The objective of this work is to make a theoretical and experimental study of the dielectric behavior of four different titanate-based ternary composites (magnesium titanate  $MgTiO_3$ , Calcium titanate  $CaTiO_3$ , barium titanate  $BaTiO_3$ , and strontium titanate  $SrTiO_3$ ), prepared with epoxy resin (RE) and carbon black (CB), according to well-defined volume fractions. In this context, modeling is carried out on the basis of the obtained experimental results to confirm their concordance with the modified Lichtenecker mixing law, using a numerical optimization method for the identification of model parameters. It is a nonlinear optimization method to determine the dielectric permittivity of pure constituents in order to minimize systematic errors. It is also used to predict the electromagnetic behavior of ternary composites in quantitative terms. The study was therefore focused on the effect of adding carbon black to the titanate, included in an epoxy matrix to show the effect of carbon black. The effects were quantified as a function of the volume fraction of the carbon black. The Time domain reflectometry (TDR) approach is used to this end to characterize samples in the DC - 10 GHz range. The study of the behavior of the conductivity is carried out for this purpose at a frequency of 400 MHz.

**Keywords.** Composite materials, titanate, carbon black, dielectric permittivity, conductivity, nonlinear optimization, modelisation, simulation.

**ملخص :** إن الهدف من هذا العمل، هو القيام بدراسة نظرية و تجريبية عن سلوك العزل الكهربائي لمختلف المركبات الثلاثية المتكونة بمزيج من ريسين، واحدة من أربع تيتانات مختلفة (تيتانات المغنيسيوم، تيتانات الكالسيوم، تيتانات الباريوم و تيتانات السترونتيوم)، مع الكربون الأسود وفق مقادير حجمية محددة. في هذا الإطار، يتم النمذجة على النتائج التجريبية لتأكيد التوافق مع قانون الخلط المعدل لـ Lichtenecker باستخدام أسلوب الأمثل العددي لتحديد و إيجاد معالم النموذج النظري. هذا الأسلوب قائم على التحسين غير الخطية لتحديد السماحية العازلة للمكونات النقية، من أجل تقليل الأخطاء المنهجية. يتم استخدام هذا الأسلوب أيضا للتنبؤ بالسلوك الكهرومغناطيسي لمركب ثلاثي بطريقة كمية. لذلك ركزت الدراسة على تأثير إضافة الكربون الأسود على التيتانات المدرجة في مصفوفة الايوكسي لإظهار تأثير الكربون الأسود. هذه التأثيرات تم قياسها بدلالة الحجم الجزئي للكربون الأسود. يتم استخدام طريقة القياس بالانعكاس الزمني (TDR) لتحديد خصائص العينات في مجال الترددات الممتد من الصفر إلى 10 غيغاهيرتز. هذه الدراسة عنت أيضا بسلوك التوصيل عند تردد 400 ميغاهيرتز.

**المفاتيح :** مواد مركبة، تيتانات، الكربون الأسود، العازل الكهربائي، مواد مركبة، السماحية، القياس بالانعكاس الزمني، طريقة التحسين الرقمية مواد مركبة، مواد مركبة، محاكاة.