

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Ferhat Abbas - Sétif -1-
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département d'Electronique
Laboratoire d'Instrumentation Scientifique

Pour l'obtention du diplôme de doctorat 3^{eme} cycle LMD en Electronique
Option : Caractérisation en Electronique

Par

BOUNAR Amina

Thème

**Caractérisation électromagnétique d'un composite
Titanate-Noir de Carbone par spectroscopie
temporelle**

Soutenu le 20/11/2017 devant le jury composé de :

| | | |
|-------------------------|--|--------------|
| Pr. AMARDJIA Nourredine | Prof à l'université de Sétif -1- | Président |
| Pr. BOUZIT Nacerdine | Prof à l'université de Sétif -1- | Encadreur |
| Pr. MARTIN Juan Carlos | Prof à l'université de Saragosse-Espagne | Co-encadreur |
| Pr. FERHAT H/Abdelhak | Prof à l'université de Sétif -1- | Examineur |
| Dr. ZEROUGUI Zahra | MCCA à l'université de Sétif -1- | Examineur |
| Dr. AIDEL Salih | MCCA à l'université de BBA | Examineur |
| Pr. BOUROUBA Nacerdine | Prof à l'université de Sétif -1- | Invité |

Remerciements

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

Je tiens à remercier Monsieur **BOUZIT Nacerdine** Professeur au département d'Electronique à l'université Ferhat Abbas Sétif -1- pour m'avoir proposé ce sujet et encadré pendant ces années. Je tiens à le remercier aussi pour sa patience, sa disponibilité, son grand aide et pour tous ses efforts présentés pour la réussite de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance et je remercie aussi Monsieur **MARTIN Juan Carlos** Professeur à l'université de Saragosse-Espagne d'avoir accepté d'être mon Co-encadreur.

Mes remerciements vont également à Monsieur **BOUROUBA Nacerdine** Professeur au département d'Electronique à l'université Ferhat Abbas Sétif -1- pour son grand aide dont il a assuré l'expérimentation pendant ses stages effectués à Saragosse en Espagne. Merci professeur pour votre hospitalité générosité et votre précieuse aide et conseils.

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

Je remercie aussi Madame **ZEROUGUI Zahra**, Maitre de conférences classe A à l'université Ferhat Abbas Sétif -1-, Monsieur **FERHAT HAMIDA Abdelhak**, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif -1- et Monsieur **AIDEL Salih** Maitre de conférences classe A à l'université de Bordj Bou Arreridj qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, qu'il me soit ici permis de leurs exprimer toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire d'instrumentation scientifique (L.I.S) du département d'électronique de l'université de Sétif -1- avec qui j'ai travaillé et avec qui j'ai collaboré.

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

À mes chers Parents pour leurs aides et leurs sacrifices et qui me doivent tant

À mon Frère et mes Sœurs et qui me sont chers...

A ma grande famille

Sommaire

| | |
|------------------------------------|----------|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|----------|

Chapitre I : Principe de la Spectroscopie dans le Domaine Temporel "SDT"

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 4 |
| I. Etude de la propagation dans les lignes de transmission..... | 5 |
| I.1 Modèle de base..... | 5 |
| I.2 Equation d'onde | 6 |
| II. Réflexion dans une ligne de transmission.. .. | 7 |
| II.1 Coefficient de réflexion..... | 7 |
| II.2 Impédance sur une ligne..... | 7 |
| III. Spectroscopie dans le domaine temporel.. .. | 8 |
| III.1 Dispositif expérimental pour la réflectométrie temporelle (RDT)..... | 8 |
| III.2 Principe de mesure..... | 9 |
| III.3 Description du système RDT par réflexion- méthode d'utilisation par transformées de Fourier | 11 |
| III.3.1 Méthode de la première réflexion | 12 |
| III.3.2 Méthodes de multiréflexions | 14 |
| III.3.2.1 Cas de la ligne court-circuitée ($Z_t=0$)..... | 14 |
| III.3.2.2 Cas de la ligne adaptée ($Z_r=Z_0$) | 16 |
| III.3.2.3 Cas de la ligne ouverte ($Z_r=\infty, Y_t=0$)..... | 19 |
| IV. Protocole expérimental de mesure par la Spectroscopie en domaine temporel... .. | 20 |
| IV.1 Calcul du coefficient de réflexion..... | 21 |
| IV.1.1 Signal réfléchi | 21 |
| IV.1.2 Fonction d'appareil | 21 |
| IV.1.3 Calcul de l'admittance..... | 22 |
| IV.1.4 Calcul de la permittivité complexe | 22 |
| IV.1.5 Calcul de la transformé de Fourier discrète (TFD)..... | 23 |
| Conclusion | 25 |

Chapitre II : Modélisation des milieux hétérogènes par les lois de mélanges

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 26 |
| I. L'action d'un champ électrique sur la matière.... | 26 |
| I.1 Champ macroscopique et microscopique..... | 26 |
| I.2 Cas des diélectriques | 27 |

| | |
|--|-----------|
| I.3 Polarisation diélectrique | 27 |
| I.3.1 Type de polarisation..... | 29 |
| I.3.1.1 Polarisation électronique | 29 |
| I.3.1.2 Polarisation ionique..... | 29 |
| I.3.1.3 Polarisation dipolaire..... | 30 |
| I.3.1.4 Polarisation des charges d'espaces..... | 30 |
| I.3.2 Différence entre polarisation et conduction | 31 |
| II. Permittivité et facteur de dissipation des diélectriques.... | 31 |
| III. Facteurs influençant les propriétés diélectriques des matériaux..... | 33 |
| III.1 La fréquence..... | 33 |
| III.2 La température..... | 34 |
| III.3 Humidité et autre impureté | 34 |
| III.4 Structure physique et chimique | 35 |
| III.5 Intensité du champ alternatif..... | 35 |
| IV. Théorie de modélisation de la permittivité dans les milieux hétérogènes.... | 35 |
| IV.1 Théories du champ électrique local..... | 35 |
| IV.2 Théorie des milieux effectifs | 36 |
| IV.3 Lois de mélange | 38 |
| IV.3.1 Lois de mélange traditionnelles | 38 |
| IV.3.1.1 Milieu effectif et approximation quasi-statique | 38 |
| IV.3.1.2 Relation de Clausius Mossotti et champ local de Lorentz..... | 39 |
| IV.3.1.3 Modèle de Maxwell-Garnett | 42 |
| IV.3.1.4 Concept de champ moyen : le modèle de Bruggmen | 43 |
| IV.3.2 Lois prenant en compte la microstructure | 44 |
| IV.3.2.1 Modèle de McLachlan | 44 |
| IV.3.2.2 Modèle de Lichtenecker-Rother | 45 |
| IV.3.2.3 Modèle de Bottreau | 46 |
| V. Etude cristallographique des matériaux utilisés... .. | 48 |
| V.1 Etude cristalline du noir de carbone | 48 |
| V.2 Etude cristalline du Titanate de Magnésium | 50 |
| Conclusion | 52 |

Chapitre III : Méthode expérimentale

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 53 |
| I. Les matériaux composites : constitutions et caractéristiques.... | 53 |

| | |
|--|-----------|
| I.1 Constitution..... | 53 |
| I.1.1 Renforts | 53 |
| I.1.2 Matrices..... | 54 |
| I.2 Caractéristiques des composites | 55 |
| II. Matériaux étudiés..... | 56 |
| II.1 Les noirs de carbone / Carbon Black (NC) | 56 |
| II.1.1 Caractéristiques des noirs de carbone..... | 57 |
| II.1.2 Applications des noirs de carbone..... | 58 |
| II.2 Le Titanate de Magnésium / Magnesium Titanate (MgTiO ₃) | 59 |
| II.2.1 Caractéristiques des titanates de Magnésium..... | 59 |
| II.2.2 Application des titanates de Magnésium | 60 |
| III. Protocole de préparation de nos échantillons..... | 61 |
| III.1 Composites binaires Résine / Noir de carbone (NC)..... | 62 |
| III.1.1 Mode de préparation..... | 62 |
| III.1.2 Usinage des échantillons | 63 |
| III.2 Composites ternaires Résine / Noir de carbone (NC) / Titanate de Magnésium (MT)..... | 64 |
| III.2.1 Mode de préparation..... | 64 |
| III.2.2 Usinage des échantillons | 64 |
| IV. Protocole de mesure expérimental..... | 65 |
| Partie A : caractérisation des matériaux par banc de mesure rectangulaire | 65 |
| IV.1 Mesure à fréquence fixe..... | 65 |
| IV.2 Résultats de caractérisation à fréquence fixe | 70 |
| IV.3 Discussion des résultats à fréquence fixe | 72 |
| Partie B : Caractérisation des matériaux par spectroscopie temporelle | 72 |
| V. Mesure par Spectroscopie en domaine temporel | 73 |
| V.1 Résultats expérimentaux bruts obtenus..... | 74 |
| V.2 Résultats de caractérisation bruts par R D T | 74 |
| V.2.1 Composites binaires (RE-NC) | 74 |
| V.2.2 Composites ternaires (RE-NC-TM) | 77 |
| V.2.3 Discussion des résultats R D T | 79 |
| VI. Comparaison des résultats expérimentaux ... | 81 |
| Conclusion | 81 |
| Chapitre IV : Résultats de caractérisation et de modélisation | |
| Introduction | 83 |

| | |
|--|------------|
| I. Etude théorique du comportement des composites..... | 83 |
| I.1 Composites binaires (RE-NC)..... | 85 |
| I.1.1 Modélisation par la loi de mélange de Lichtenecker | 85 |
| I.1.2 Modélisation par la loi de mélange de Bottreau | 86 |
| I.1.3 Discussion des résultats | 86 |
| I.2 Composites ternaire (RE-NC-TM)..... | 87 |
| I.2.1 Modélisation par la loi de mélange de Lichtenecker | 87 |
| I.2.2 Modélisation par la loi de mélange de Bottreau | 88 |
| I.2.3 Discussion des résultats | 89 |
| II. Etude expérimentale du comportement des composites..... | 89 |
| II.1 Composites binaires (RE-NC) | 90 |
| II.1.1 Analyse spectrale..... | 90 |
| II.1.1.1 Résultats des mesures..... | 90 |
| II.1.1.2 Discussion des résultats..... | 93 |
| II.1.2 Analyse en basses fréquences | 93 |
| II.1.2.1 Résultats des mesures..... | 94 |
| II.1.2.2 Discussion des résultats..... | 95 |
| II.2 Composites ternaires (RE-NC-TM)..... | 96 |
| II.2.1 Analyse spectrale..... | 96 |
| II.2.1.1 Résultats des mesures..... | 96 |
| II.2.1.2 Discussion des résultats..... | 99 |
| II.2.2 Analyse en basses fréquences | 99 |
| II.2.2.1 Résultats des mesures..... | 99 |
| II.2.2.2 Discussion des résultats..... | 101 |
| III. Influence du Titanate de Magnésium (TM) sur le Noir de Carbone (NC)..... | 101 |
| III.1 Résultats des mesures | 102 |
| III.2 Discussion des résultats | 103 |
| IV. Validation théorique | 104 |
| Conclusion | 106 |
| Conclusion générale | 107 |
| Références | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Annexe | |
| Travaux scientifiques..... | |

Introduction générale

Plus légers, plus solides, avec des meilleurs propriétés seront les matériaux que préparent actuellement les chercheurs, ces matériaux devront avoir des propriétés exceptionnelles. L'étude et la conception de matériaux composites suscitent, depuis près d'un siècle, un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de l'électronique hyperfréquence, compte tenu de leurs performances souvent bien supérieures à celles de matériaux homogènes. Les matériaux composites permettent d'atteindre des niveaux de performances inégalés. En effet, ils possèdent une structure géométrique spécialement conçue pour leur conférer des propriétés que leurs constituants élémentaires ne possèdent pas individuellement, et leur permettre de remplir de nombreuses fonctions techniques.

L'étude et la modélisation du comportement des matériaux diélectriques hétérogènes dans une large bande de fréquence réunit l'étude des relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques des composites ainsi les lois de mélange. Les propriétés électromagnétiques (permittivité, conductivité électrique) des composites dépendent des propriétés des constituants et de leurs concentrations volumiques. Une modification des concentrations entraîne alors une modification des propriétés de mélange, ce qui permet de les ajuster à la demande.

Les matériaux composites que nous avons utilisés dans cette étude sont à base de résine époxyde (RE), que l'on chargera avec le titanate de magnésium ($MgTiO_3$) et le noir de carbone (NC) afin de déterminer leurs permittivités et conductivités pour des applications en électronique hyperfréquence, miniaturisation des composants de circuits (cavités, antennes, substrats, etc.). Nous avons travaillé avec deux types de composite ; binaire (RE-NC) et ternaire (RE-NC-TM) afin d'étudier d'une part le comportement du Titanate de Magnésium (milieu diélectrique) sur le Noir de Carbone (milieu fortement conducteur), et d'autre part prévoir l'influence de la présence du noir de carbone dans une structure cristalline de type ilménite ($MgTiO_3$). Les techniques de caractérisation utilisées sont la spectroscopie en domaine temporel (SDT) sur une large bande et à fréquence fixe en utilisant le banc de fréquence en bande X.

Les matériaux composites à base de titanate de magnésium sont caractérisés par leurs grandes constantes diélectriques, ils sont couramment utilisés dans des applications micro-onde comme résonateurs dans les filtres ou bien comme oscillateurs dans les systèmes de communications. L'introduction de noir de carbone dans les matériaux composites permet d'obtenir des matériaux conducteurs de faible résistivité, la résistivité électrique diminuant avec la concentration en charges.

La caractérisation expérimentale de nos composites a été faite au département de physique appliquée, faculté des sciences université de Saragosse en Espagne en fonction de la fréquence et de ses fractions volumiques des constituants. La technique de caractérisation adoptée dans notre étude est la spectroscopie en domaine temporelle (SDT), les données sont des coefficients de réflexions obtenues par la technique de réflectométrie temporelle "RDT" où elle était faite en collaboration avec le Laboratoire d'Instrumentation Scientifique "LIS" du département d'électronique de Sétif.

La spectroscopie en domaine temporelle (SDT) 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 50Ω , l'épaisseur peut varier de quelques millimètres. Les propriétés diélectriques micro-ondes ont été mesurées selon la méthode de la ligne adaptée, en utilisant un réflectomètre en domaine de temps constituée d'un générateur d'échelon, des guides d'ondes coaxiales, de cellules de mesure et d'un oscilloscope numérique à échantillonnage.

Pour prévoir la composition des matériaux composites à caractériser, une étude a été réalisée en basses fréquences en fonction des fractions volumiques des charges. Le spectre de dispersion obtenue à partir d'un signal temporel, nous a permis d'analyser le comportement ohmique du mélange et son importance dans le cas de l'effet de percolation. L'évaluation de la constante diélectrique complexe des mélanges hétérogènes présente des difficultés en modélisation et en expérimentation. Pour cette raison, des études ont été établies [1] sur la validité des différentes lois de mélange utilisées comme modèles, ces lois sont toutes fondées sur l'hypothèse du milieu effectif [2] qui suppose que les propriétés diélectriques d'un corps hétérogène peuvent être représentées par une constante diélectrique effective d'un matériau fictif [3]. Dans notre cas, la loi de Lichtenecker [4] a été utilisée où cette loi semble très générale car elle traduit de façon satisfaisante le comportement diélectrique des matériaux composites et la loi de Bottreau [5] qui traduit le comportement des composites ayant le phénomène de percolation et qui ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker.

Notre manuscrit a été structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation de la technique de caractérisation de nos composites ; la Spectroscopie en Domaine Temporel (SDT), c'est une technique basée sur la réflectométrie, l'acquisition et le traitement numérique des signaux temporels.

Nous avons présenté ses différentes méthodes en partant de la méthode de la première réflexion, puis par celle du court-circuit, en passant par la ligne ouverte et en terminant par celle de la ligne adaptée que nous avons adoptée comme technique de caractérisation pour nos échantillons, vu qu'elle répond parfaitement aux contraintes imposées par la forme des échantillons et par les propriétés recherchées.

Dans le deuxième chapitre, nous rassemblerons des rappels bibliographiques sur la modélisation de la permittivité et de son comportement dans les milieux hétérogènes. Des lois fondamentales sur la permittivité et sur la polarisation dans les matériaux diélectriques ont été rappelées. Les lois de mélange généralement utilisées pour la prédiction de la permittivité dans les matériaux composites ont été rapportées.

Le troisième chapitre sera consacré dans un premier temps à la mise en œuvre expérimentale, nous avons décrit le protocole d'élaboration de nos différents composites : mode de préparation des masses, fabrication des échantillons et usinages. Nous avons ensuite présenté des résultats bruts obtenus lors de la caractérisation par la SDT.

Dans le quatrième chapitre nous exploiterons les résultats obtenus à travers l'étude des propriétés diélectriques, nous avons analysé et discuté les différents résultats cas par cas pour toutes les séries d'échantillons. Nous avons fait une analyse spectrale et une autre analyse en basses fréquences.

Nous terminerons notre thèse par une conclusion générale qui fera la synthèse des résultats obtenus.

Chapitre I

Principe de la Spectroscopie dans le
Domaine Temporel "SDT"

Introduction

La caractérisation de matériaux diélectriques par Spectroscopie en Domaine Temporel requiert l'utilisation et l'analyse par transformation de Fourier de signaux en forme d'échelon. La réflectométrie temporelle est une méthode de caractérisation qui consiste à analyser l'onde réfléchie par le dispositif à caractériser quand celui-ci est soumis à une impulsion ou un échelon de tension. Cette méthode, dérivée de la méthode Radar, a connu un essor considérable avec l'avènement des techniques d'échantillonnage. Le principe de fonctionnement de la Réflectométrie Temporelle R. D. T (T. D. R : Time Domain Reflectometry) est basé sur le principe d'un radar seulement la R. D. T utilise des impulsions au lieu des signaux sinusoïdaux. Cette technique était très utilisée pour la détection des discontinuités dans les lignes de transmission.

La première tentative de caractérisation diélectrique dans le domaine temporel a été effectuée par R.H. Cole [5] en 1951 mais n'a eu de suite que vers les années 70. L'utilisation de la technique transitoire dite spectroscopie dans le domaine temporel, S. D. T. (T D S : Time Domain Spectroscopy) pour caractériser les matériaux diélectriques a été alors développée par Fellner Feldberg [6]. Ce travail bien que limité [7,8] a entraîné le développement de nombreuses recherches se rapportant à l'exploitation et à l'amélioration de la méthode [9]. L'attrait principal de la S.D.T est de permettre la caractérisation à large bande de fréquence équivalente à l'aide d'un dispositif unique. L'exploitation des mesures a été effectuée dans la plupart des cas par retour dans le domaine fréquentiel selon une démarche désormais classique et qui comporte les étapes suivantes :

- Acquisition des signaux échantillonnés dans le domaine temporel.
- Calcul des transformées de Fourier des signaux temporels.
- Détermination du coefficient de réflexion ou de transmission et déduction de la permittivité complexe du matériau.
- Retour dans le domaine temporel par transformée de Fourier inverse pour accéder, le cas échéant, aux paramètres liés à la dynamique moléculaire.

Dans cette démarche, l'une des étapes les plus importantes est le passage du domaine temporel au domaine fréquentiel à l'aide de la transformée de Fourier. La forme transitoire des signaux temporels rend cette opération mathématique particulièrement délicate. De nombreux travaux ont tenté de préciser les précautions particulières à prendre pour minimiser les erreurs inhérentes à

cette méthode, erreurs principalement dues à la fenêtre de troncature [10]. Malgré les bons résultats de l'exploitation dans le domaine fréquentiel des mesures temporelles, et comme l'a souligné A. Suggett, il apparaît "paradoxal que pour obtenir des informations sur les mouvements moléculaires dépendant du temps à partir de mesures directement effectuées dans le domaine temporel, on soit amené à passer dans le domaine fréquentiel [11].

Par la suite, R. H. Cole [12] a décrit cette méthode permettant d'obtenir la fonction réponse d'un diélectrique à partir des données expérimentales acquises dans le domaine du temps. Cette méthode conduit à la résolution d'une équation de convolution. Une telle résolution a été effectuée en prenant une forme analytique simple du signal incident et en utilisant divers degrés d'approximation du développement de l'intégrale de convolution : au 2^{ème} ordre par Cole [13] et au 3^{ème} ordre par Chahine et Bose [14]. La méthode a été ensuite généralisée dans le cas particulier où l'échantillon est placé dans une cellule à constantes localisées par Feldman et coauteurs [15].

I. Etude de la propagation dans les lignes de transmission

I.1 -Modèle de base

L'analyse des lignes électriques peut se faire en appliquant les lois des réseaux électriques, en admettant les hypothèses ou postulats suivants :

- Les lignes sont homogènes. Une ligne homogène est constituée d'au moins deux conducteurs parallèles dont les paramètres géométriques et physiques sont constants le long de la ligne : dimensions constantes, milieu homogène autour, etc.
- Les courants circulent dans la direction de la ligne.
- À l'intersection d'une ligne par un plan transversal, la somme algébrique des courants instantanés dans les conducteurs est nulle :

$$\sum_{j=1}^N i_j = 0 \quad (\text{I.1})$$

- La séparation des conducteurs et leurs dimensions sont faibles par rapport à la longueur d'onde, ou par rapport à la distance parcourue par l'onde au cours d'une période caractéristique.

- Le comportement d'une ligne est complètement décrit au moyen de quatre paramètres de réseau électrique répartis et uniformes le long de la ligne. Ces paramètres ne dépendent que des dimensions, de la nature, des conducteurs, du milieu ambiant et de la fréquence.

Le comportement d'une ligne électrique conforme aux hypothèses précédentes est décrit au moyen des paramètres répartis ou linéiques.

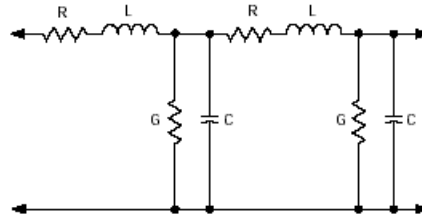


Figure I.1: Modèle d'une ligne de transmission

I.2 Equation d'onde

Nous ne développons pas ici les équations des télégraphistes qui lient le potentiel et le courant dans le cas général ; elles sont établies à partir des accroissements finis et sont de la forme [16] :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = RGV + (RC + LG) \frac{\partial V}{\partial t} + LC \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} \\ \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = RGi + (RC + LG) \frac{\partial i}{\partial t} + LC \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

Dans le cas d'une ligne où R et G seraient nuls, les pertes Joule le seraient également. Il s'ensuit qu'une onde doit se propager sur une telle ligne sans changement d'amplitude. Dans ce cas l'équation devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} \\ \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} \end{cases} \quad (\text{I.3})$$

La résolution de ces équations conduit à des solutions de la forme :

$$V(x, t) = f_1 \left(t + \frac{x}{v_p} \right) + f_2 \left(t - \frac{x}{v_p} \right) \quad (\text{I.4})$$

En introduisant le terme v_p vitesse de propagation : $v_p = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et où f_1 et f_2 sont des fonctions représentant un phénomène de déplacement à la vitesse v_p dans le sens des x négatifs pour f_1 et positif pour f_2 .

II. Réflexion dans une ligne de transmission

L'existence d'une onde réfléchie sur une ligne peut s'expliquer, soit par la présence sur la ligne d'un élément perturbateur tel que la charge disposée en bout de ligne ou par une discontinuité dans les caractéristiques de la ligne. Dans notre cas, nous supposons la ligne de transmission parfaite et n'étudierons que les réflexions causées par l'interposition d'une charge à l'extrémité de la ligne.

II.1 Coefficient de réflexion

En pratique, une ligne électrique est nécessairement finie. Il peut aussi y avoir un élément quelconque ou une autre ligne raccordée en un point.

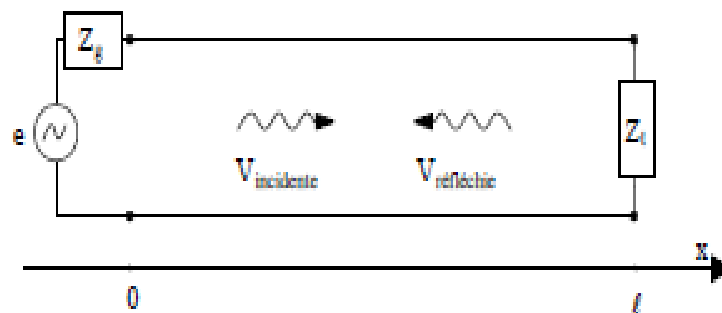


Figure I.2 : Onde incidente et réfléchie dans une ligne de transmission

Afin de quantifier cette réflexion, on peut définir le coefficient de réflexion comme étant l'amplitude complexe de l'onde réfléchie rapportée à celle de l'onde incidente :

$$\Gamma = \frac{V_{réfléchie}}{V_{Incidente}} \quad (\text{I.5})$$

II.2 Impédance sur une ligne

L'impédance en un endroit quelconque de la ligne est définie comme suit :

$$Z(x) = \frac{V(x)}{I(x)} \quad (\text{I.6})$$

L'impédance réduite $z(x)$ de $Z(x)$ est donnée par :

$$z(x) = \frac{Z(x)}{Z_0} \quad (\text{I.7})$$

Avec Z_0 représente l'impédance caractéristique de la ligne.

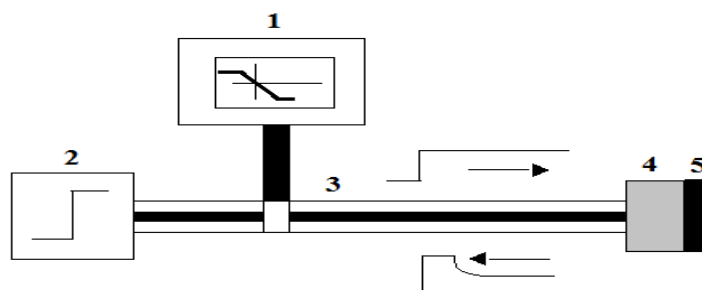
III. Spectroscopie dans le domaine temporel

La spectroscopie dans le domaine du temps est basée sur le principe de la réflectométrie dans le domaine du temps (RDT). Celle-ci consiste à envoyer un échelon (ou une impulsion) de tension dans une ligne et à analyser par une technique d'échantillonnage la réflexion sur une rupture d'impédance pour en déduire la localisation de celle-ci. En SDT, on provoque la rupture d'impédance par le réseau que l'on veut étudier. Dans notre cas la rupture d'impédance est due à une cellule coaxiale remplie du matériau à étudier. L'intérêt ne se situe donc pas au niveau de la localisation qui doit tout de même être parfaitement connue mais au niveau de la forme du signal (soit réfléchi, soit transmis) par rapport au signal incident.

III.1 Dispositif expérimental pour la réflectométrie temporelle (RDT)

La méthode de la réflectométrie en domaine du temps (RDT) permet l'obtention du spectre de dispersion diélectrique d'un échantillon placé dans la cellule en une seule mesure. Elle consiste à analyser la réponse à un échelon de tension de la cellule remplie de diélectrique [17]. Le dispositif expérimental utilisé ici est constitué :

- Un générateur d'échelon de tension (temps de montée 30ps)
- Un oscilloscope à échantillonnage
- Cellule de mesure ; ligne coaxiale



1 : Oscilloscope à échantillonnage ; **2** : Générateur d'échelon ; **3** : Ligne de mesure ;
4 : Echantillons sous test ; **5** : Charge terminale (court-circuit ou ligne adaptée)

Figure I.3 : Schéma de réflectométrie temporelle

Le système transposé dans le domaine de fréquence s'étend du continu à 12 GHz. L'échelon de tension se propage le long d'une ligne coaxiale, jusqu'à ce qu'il soit réfléchi sur le matériau sous test. La longueur de la cellule dépend des domaines de permittivité étudiée.

III.2 Principe de mesure

Le principe de la RDT consiste à propager dans une ligne supposé sans perte un échelon de tension de temps de montée très bref dont nous étudions les caractéristiques lorsqu'il rencontre un matériau placé au bout de cette ligne.

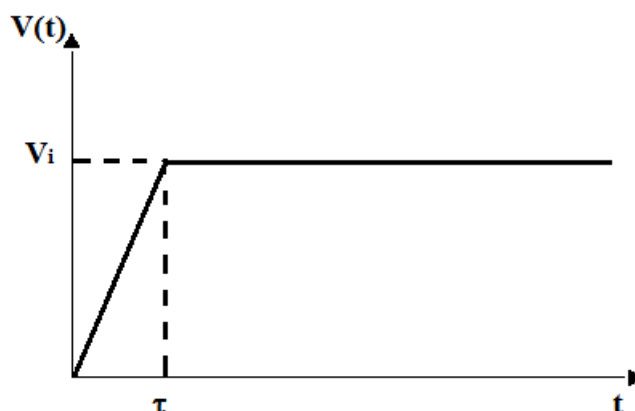


Figure I.4 : Echelon de tension incident dans le domaine de temps

Défini sous la forme :

$$\begin{cases} V(t) = 0 \text{ pour } t \leq 0 \\ V(t) = \frac{V_i}{\tau} t \text{ pour } 0 \leq t \leq \tau \\ V(t) = V_i \text{ pour } t \geq \tau \end{cases} \quad (\text{I.8})$$

Les variations de la permittivité complexe en fonction de la fréquence sont obtenues après transformation de Fourier des signaux incident et réfléchi par l'échantillon :

$$V(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(t) e^{-2\pi f t} dt \quad (\text{I.9})$$

Ce signal se propage donc dans une ligne d'impédance caractéristique Z_0 et lorsqu'il rencontre une impédance Z une partie du signal incident sera réfléchi.

Le coefficient de réflexion à l'interface s'exprimera par :

$$R = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (\text{I.10})$$

Nous pourrions donc connaissant R , obtenir Z et caractériser la nature de ce changement d'impédance : il pourra être dû à un défaut de connectique, à un changement d'échantillon dans la ligne. Le signal ainsi obtenu doit être traité en lui appliquant la transformée de Fourier pour pouvoir passer dans le domaine de fréquence dans lequel il sera analysé et éventuellement Interprété.

En pratique les signaux sont échantillonnés à des intervalles de temps Δt égaux et l'intégrale précédente est évaluée par une somme discrète :

$$V(n\Delta f) = \Delta t \sum_{-\infty}^{+\infty} v(k\Delta t) e^{-j2\pi n\Delta f(k\Delta t)} \quad (\text{I.11})$$

Or, il est techniquement impossible d'obtenir des données $v(k\Delta t)$ sur un intervalle de temps infini et on est contraint de calculer la somme sur un intervalle fini $TN\Delta t$, où N est le nombre d'échantillons. Le signal à traiter est donc vu à travers une fenêtre qui en limite la durée et la transformation de Fourier discrète (TFD) intéressera en fait le produit signal * fenêtre temporelle [18,19]. Celle-ci est une fenêtre rectangulaire d'amplitude égale à l'unité et de largeur $N\Delta t$. Dans le domaine fréquentiel nous aurons alors le produit de convolution entre la transformée du signal et une fonction en $\sin \omega/\omega$, transformée de la fenêtre rectangulaire, dont le spectre se caractérise par des lobes latéraux amples et nombreux.

L'expression précédente peut s'écrire :

$$V(n\Delta f) = \Delta t \sum_{-\infty}^{+\infty} v(k\Delta t) e^{-j2\pi n\Delta f(k\Delta t)} + \Delta t \sum_{k=N}^{\infty} v(k\Delta t) e^{-j2\pi n\Delta f(k\Delta t)} \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme est la TFD du signal tronqué que l'on a obtenu, le second représente l'erreur commise en assimilant ce résultat à la transformée de Fourier exacte (TF) :

$$V(n\Delta f) = TF [v(k\Delta t)] \quad (\text{I.13})$$

Le problème fondamental qui se pose alors est de limiter le plus possible cette erreur ou mieux de s'en affranchir.

III.3 Description du système RDT par réflexion- méthode d'utilisation par transformées de Fourier

À partir des enregistrements temporels des impulsions obtenus avec et sans le dispositif à caractériser, on obtient par transformée de Fourier les spectres (en module et en phase) de ces impulsions. Leur rapport conduit au coefficient de transmission et de réflexion du matériau. Moyennant certaines hypothèses sur l'échantillon (épaisseur connue, planéité des faces...), la résolution du problème électromagnétique inverse permet d'extraire les constantes diélectriques du matériau de quelques dizaines de MHz jusqu'à plusieurs GHz [20].

Si nous considérons une lame diélectrique d'épaisseur d et de constante diélectrique ε_2 disposée entre deux milieux différents de longueurs infinies et de permittivités relatives ε_1 et ε_3 , nous avons de façon générale :

$$\rho_i = \frac{Z_{i+1} - Z_i}{Z_{i+1} + Z_i} = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}} \quad n = \sqrt{\varepsilon_i} \quad (\text{I.14})$$

- Pour la première interface du côté amont :

$$\rho_1 = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{I.15})$$

- Pour le côté aval :

$$\rho_2 = \frac{Z_2 - Z_3}{Z_2 + Z_3} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (\text{I.16})$$

Les relations entre les expressions des champs pour les multi-réflexions dans un diélectrique :

$$\begin{aligned} E_2 &= (1 + \rho_1)E_1 - \rho_1 E_2' \exp(-\gamma_2 d) \\ E_3 &= (1 + \rho_2)E_2 \exp(-\gamma_2 d) \\ E_2' &= \rho_2 E_2 \exp(-\gamma_2 d) \\ E_1' &= \rho_1 E_1 + (1 - \rho_1)E_2' \exp(-\gamma_2 d) \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

E_1 : champ incident sur le premier dioptre

E'_1 : champ total réfléchi au niveau du premier dioptre

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

E'_2 : champ total réfléchi au niveau du second dioptre et à l'intérieur du diélectrique

ρ_1 : coefficient de réflexion sur le premier dioptre

ρ_2 : coefficient de réflexion sur le second dioptre

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

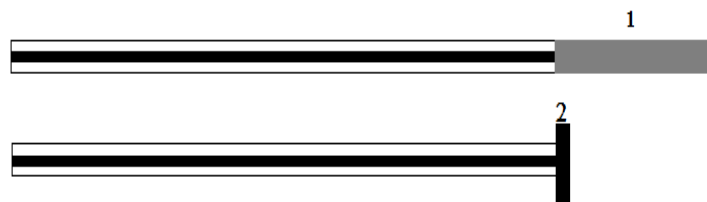
$$R = \frac{E'_1}{E_1} = \frac{\rho_1 + \rho_2 \exp(-\gamma_2 d)}{1 + \rho_1 \rho_2 \exp(-\gamma_2 d)} \quad (\text{I.18})$$

$$T = \frac{E_3}{E_1} = \frac{(1 + \rho_1)(1 + \rho_2) \exp(-\gamma_2 d)}{1 + \rho_1 \rho_2 \exp(-\gamma_2 d)} \quad (\text{I.19})$$

Ces deux relations fondamentales définissent les principaux protocoles expérimentaux pour la mise en œuvre en spectroscopie temporelle.

III.3.1 Méthode de la première réflexion

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



1 : Echantillon 2 : Court-circuit,

Figure I.5 : Dispositif expérimental utilisé en première réflexion

L'expérimentation se déroule en deux parties ;

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

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

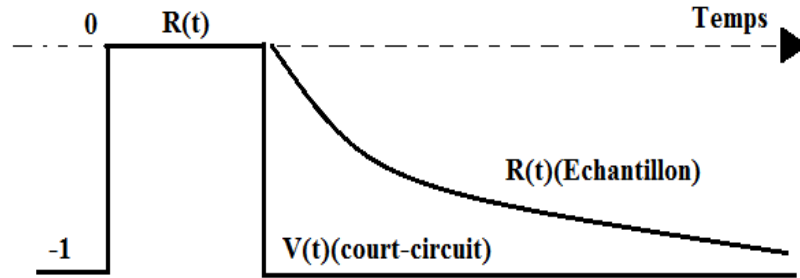


Figure I.6 : Signaux réfléchis pour la méthode de la première réflexion

Le coefficient de réflexion est donnée par :

$$\rho(\omega) = -\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} R_{ec}(t) \exp(-j\omega t) dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} R_{cc}(t) \exp(-j\omega t) dt} = -\frac{R_{ec}(\omega)H(\omega)}{R_{cc}(\omega)H(\omega)} \quad (\text{I.20})$$

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

$$R = \rho = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \quad (\text{I.21})$$

La permittivité complexe est donnée par :

$$\epsilon = \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \quad (\text{I.22})$$

La perméabilité est donnée par :

$$\mu = \epsilon \left(\frac{1 + \rho}{1 - \rho}\right)^2 \quad (\text{I.23})$$

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

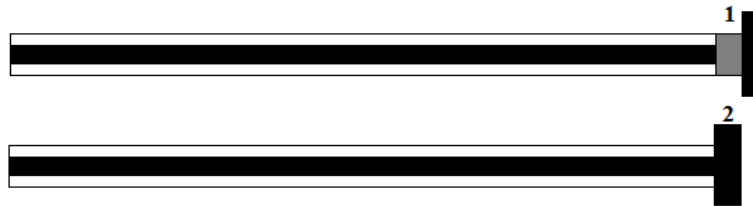
$$R_{déca}(\omega) = \frac{TFD[V(t + \delta t)]}{TFD[R_{cc}(t)]} = \frac{\Delta t \sum_0^N V(t + \delta t) \exp(-j\omega t)}{\Delta t \sum_0^N R_{cc}(t) \exp(-j\omega t)} \quad (I.24)$$

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

III.3.2 Méthodes de multiréflexions

III.3.2.1 Cas de la ligne court-circuitée ($Z_t=0$)

Sur l'oscilloscope, on visualise l'échelon généré et après une durée T une impulsion de polarité inversée avec un affaiblissement qui dépend de la longueur et des pertes du câble. Dans la pratique, cela peut correspondre à une coupure accidentelle ou à un écrasement d'un câble qui a créé un court-circuit.



1 : Echantillon, 2 : Court-circuit

Figure I.7 : Dispositif expérimental pour une ligne court-circuitée

Cette méthode a fait l'objet de plusieurs travaux scientifiques [21], on considérant $Z_t=0$ et $\rho_2=-1$, on obtient :

$$\rho_1 = \rho = \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \quad (I.25)$$

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

$$R_c(\omega) = \frac{\rho - \exp(-2\gamma d)}{1 - \rho \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{I.26})$$

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

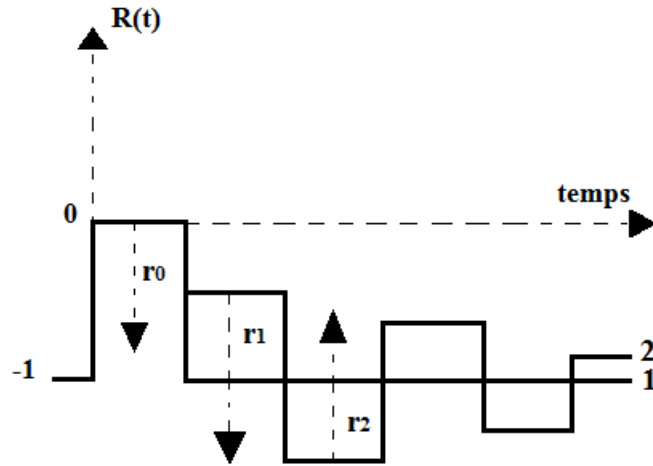


Figure I.8 : Multiples réflexions pour la méthode de ligne court-circuitée

Cette méthode est moins intéressante pour la caractérisation des matériaux en large bande. L'impédance de l'ensemble matériaux plus charge terminale est donnée par :

$$Z = \frac{1 + R_c}{1 - R_c} = \left[\frac{1 + \rho}{1 - \rho} \right] \frac{1 - \exp(-2\gamma d)}{1 + \exp(-2\gamma d)} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh(\gamma d) \quad (\text{I.27})$$

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

$$Z = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh(\gamma d) = j\mu \frac{\omega}{\epsilon} d \quad (\text{I.28})$$

L'équation à résoudre pour obtenir la permittivité à partir de R_c est transcendante. On peut obtenir une solution simple dans le cas où on dispose d'un matériau avec deux épaisseurs doubles [22], on aura alors :

$$Z_1 = \sqrt{\frac{\bar{\mu}}{\varepsilon}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon \bar{\mu}}\right) \quad (\text{I.29})$$

$$Z_2 = \sqrt{\frac{\bar{\mu}}{\varepsilon}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} 2d \sqrt{\varepsilon \bar{\mu}}\right) \quad (\text{I.30})$$

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

$$p = \left(\frac{1-x}{1+x}\right) \left(\frac{1+x^2}{1-x^2}\right) = \frac{1+x^2}{(1+x)^2} \quad (\text{I.31})$$

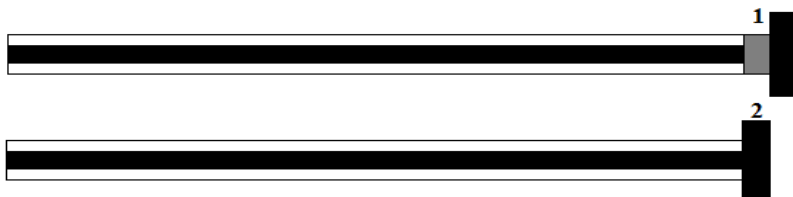
Connaissant x , $c_1 = \sqrt{\varepsilon\bar{\mu}}$ que l'on porte dans l'expression de Z_1 et on a : $c_2 = \sqrt{\mu/\varepsilon}$, l'expression finale est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{I.32})$$

$$\mu = c_1 c_2 \quad (\text{I.33})$$

III.3.2.2 Cas de la ligne adaptée ($Z_r=Z_0$)

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



1 : Echantillon, 2 : Z_0

Figure I.9 : Dispositif expérimental utilisé pour une ligne adaptée

Au niveau de la première interface, nous avons :

$$\rho_1 = \rho = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}} \quad (\text{I.34})$$

Au niveau de la deuxième interface, nous avons :

$$\rho_2 = -\rho = \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \tag{I.35}$$

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

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

$$T = \frac{(1 - \rho^2) \exp(-\gamma d)}{1 - \rho^2 \exp(-2\gamma d)} \tag{I.37}$$

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

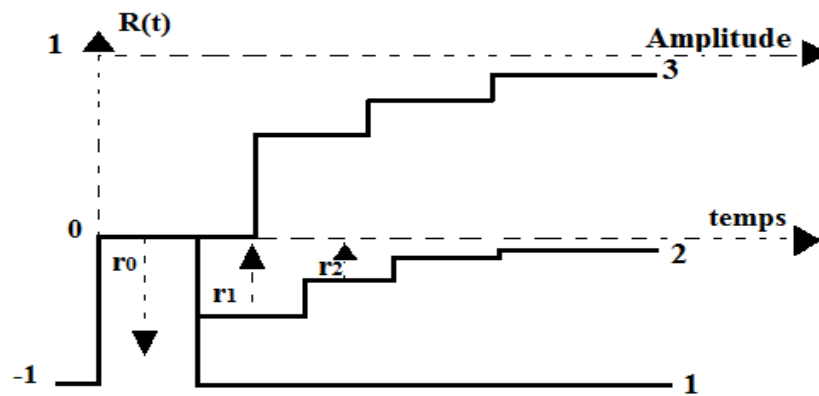
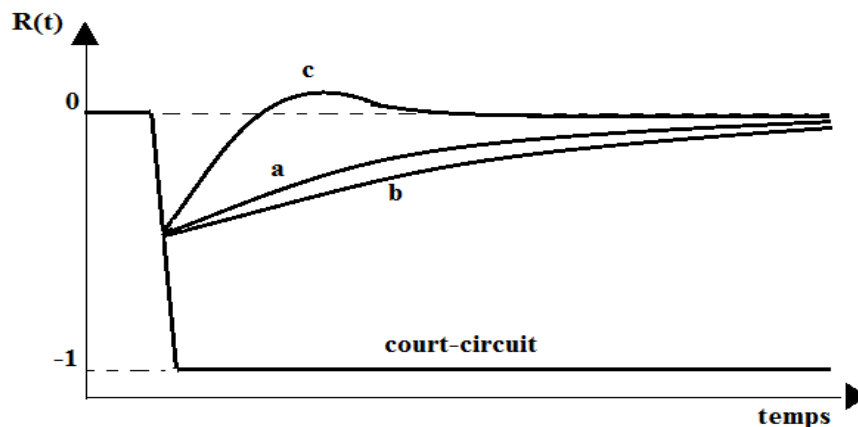


Figure I.10 : Multiples réflexions pour la méthode de la ligne adaptée



(1 : R_{cc} , 2 : R_{ca} ($ec+la$), 3 : T_{ca}) (a : $\mu=1, \sigma=0$; b : $\mu=1, \sigma \neq 0$; c : $\mu \neq 1, \sigma=0$)

Figure I.11 : Représentation schématique des différentes réponses temporelles en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau

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

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1 - R}{1 + R} \quad (\text{I.38})$$

On obtient alors :

$$Y = \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right) \frac{1 + \rho \exp(-2\gamma d)}{1 - \rho \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{I.39})$$

Dans le cas général ou l'échantillon présente une perméabilité non nulle, on obtient :

$$Y = \frac{\sqrt{\varepsilon} \sqrt{\mu} + \sqrt{\varepsilon} + (\sqrt{\mu} - \sqrt{\varepsilon}) \exp(-2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon \mu})}{\sqrt{\mu} \sqrt{\mu} + \sqrt{\varepsilon} - (\sqrt{\mu} - \sqrt{\varepsilon}) \exp(-2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon \mu})} \quad (\text{I.40})$$

Qui peut être écrite sous la forme :

$$Y = \frac{\sqrt{\varepsilon} \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \tanh(j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon \mu}) \right)}{\sqrt{\mu} \tanh(j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon \mu}) + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}} \quad (\text{I.41})$$

Cette équation est aussi une équation transcendante, sa résolution nécessite un traitement. Pour une quantité faible de γd , ($\gamma d \ll 1$), quand $t \rightarrow \infty$ ($\omega \rightarrow 0$) :

$$\exp(-2\gamma d) = 1 - 2\gamma d \quad (\text{I.42})$$

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

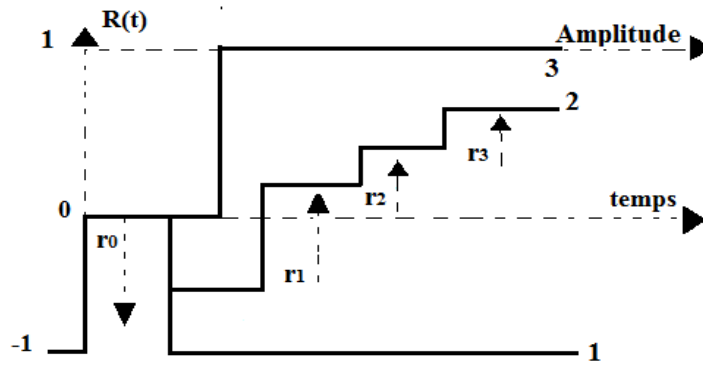
$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' - j\sigma/(\omega\varepsilon_0)$, et en remplaçant ρ par sa valeur, l'expression précédente devient :

$$R(\omega \rightarrow 0) = \frac{(1 - \varepsilon' + j\varepsilon'' + j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}) j \frac{\omega}{c} d}{2 + (1 - \sqrt{\varepsilon' - j\varepsilon'' - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0}})^2 j \frac{\omega}{c} d} \quad (\text{I.43})$$

En associant à la réflexion, le coefficient de transmission, ainsi que le fait Nicolson [23] nous pouvons obtenir ε et μ .

III.3.2.3 Cas de la ligne ouverte ($Z_r=\infty, Y_t=0$)

L'autre extrémité de la ligne de mesure est laissée libre. Sur l'oscilloscope, on visualise l'impulsion générée et après une durée T une impulsion de même polarité avec un affaiblissement qui dépend de la longueur et des pertes du câble. Les signaux correspondant à cette méthode sont schématisés dans la figure (I.12). L'échelon arrive, après un certain temps, à l'autre extrémité du câble (légèrement affaibli) et comme il n'y a pas de charge pour dissiper la puissance de l'impulsion, celle-ci s'en retourne vers le générateur avec la même polarité. Dans la pratique, cela peut correspondre à une coupure accidentelle d'un câble.



1: R_{cc} , 2: $R_{l0} (ec+1o)$, 3: R_{ca}

Figure I.12 : Multiples réflexions pour la méthode de ligne ouverte

Pour le cas de la ligne ouverte idéale, en basses fréquences la réflexion au niveau du dioptré diélectrique / charge terminale est égale à $\rho_2=1$. Nous avons :

$$\rho_1 = \rho = \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \tag{I.44}$$

Le coefficient de réflexion est donnée par :

$$R = \frac{\rho + \exp(-2\gamma d)}{1 + \rho \exp(-2\gamma d)} \tag{I.45}$$

L'admittance globale est donnée par :

$$Y = \frac{1 - R}{1 + R} = \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right) \frac{1 - \rho \exp(-2\gamma d)}{1 + \rho \exp(-2\gamma d)} \tag{I.46}$$

Qui peut être écrit sous la forme finale de :

$$Y = \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \tanh(\gamma d) \quad (\text{I.47})$$

Dans les basses fréquences et dans le cas général où ε et μ sont nulles :

$$Y = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon \mu}\right) \quad (\text{I.48})$$

Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des matériaux diélectriques, par contre elle n'est pas performante pour les matériaux magnétiques.

Pour l'étude de la conductivité la formule devient :

$$Y(\omega \rightarrow 0) = j \frac{\omega}{c} d \left(\varepsilon' - j\varepsilon'' - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad (\text{I.49})$$

Lorsque $\omega=0$ ($t \rightarrow \infty$) la conductivité s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 c}{d} Y(t \rightarrow \infty) \quad (\text{I.50})$$

C'est toutefois une méthode qui conduit en toute rigueur à des calculs particulièrement lourds par rapport aux autres méthodes déjà citées.

IV. Protocole expérimental de mesure par la Spectroscopie en domaine temporel

La méthode de mesure est celle de la ligne adaptée. Cette démarche est répétée pour l'ensemble des échantillons à caractériser. Les mesures par SDT s'effectuent selon les démarches suivantes :

- Fixer le court-circuit à la terminaison de la ligne.
- Enregistrement de la réponse R D T dans ce cas.
- Placement de l'échantillon à caractériser avec la charge adaptée (terminaison).
- Enregistrement de la réponse R D T dans ce cas.

IV.1 Calcul du coefficient de réflexion

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

Ce signal à nature temporel est enregistré sur un ordinateur puis traité afin d'obtenir les informations recherchées. Une suite de traitement est nécessaire afin d'arriver aux résultats désirés.

IV.1.1 Signal réfléchi

Le signal mesuré est la tension instantanée sur la ligne de transmission. Cette tension est la somme de deux signaux : réfléchi et incident. Ce signal s'écrit donc :

$$V_{ech/m} = V_{ech-r/m}(t) + V_{i/m}(t) \quad (\text{I.51})$$

$$V_{i/m}(t) = V_{ca}(t) \quad (\text{I.52})$$

$$V_{ech} = V_{ech-r}(t) + V_{ca}(t) \quad (\text{I.53})$$

$V_{ca}(t)$ est la réponse du système dans le cas d'une charge adaptée (sans échantillon), qu'on peut facilement mesurer.

IV.1.2 Fonction d'appareil

Le signal mesuré reflète l'image du signal «réel» vue par l'instrumentation de mesure. C'est le résultat d'une convolution entre le signal réel et la fonction de l'appareil de mesure [24,25]. On exprime cette relation par l'expression :

$$V(t)_m = V(t) * h(t) \quad (\text{I.54})$$

$V(t)_m$ est le signal mesuré.

Le signal réel recherché est donnée par :

$$V(t)_{ech-r(m)} = V(t)_{ech-r} * h(t) \quad (\text{I.55})$$

Pour obtenir ce signal, il faut faire une déconvolution. Afin d'éviter cette étape, et en utilisant une des propriétés de la transformée de Fourier, qui est connue par «le théorème de convolution» [26,27], on peut facilement arriver à ce but. Ainsi, on a :

$$V(t) = A(t) * H(t) \Rightarrow V(\omega) = A(\omega) \cdot H(\omega) \quad (\text{I.56})$$

Dans le but de contourner cette fonction d'appareil $h(t)$ (qu'on appelle «fonction de transfert» dans le domaine fréquentiel), on fait recours à une charge de référence dont on connaît sa réponse théorique [28, 29]. On utilise généralement un court-circuit dont le coefficient de réflexion théorique est égal à -1 .

$$V(t)_{ech-r(m)} = V(t)_{ech-r} * h(t) \Rightarrow V(t)_{ech-r(m)} = V(t)_{ech-r} \cdot H(\omega) \quad (\text{I.57})$$

$$V(t)_{cc-r(m)} = V(t)_{cc-r} * h(t) \Rightarrow V(t)_{cc-r(m)} = V(t)_{cc-r} \cdot H(\omega) \quad (\text{I.58})$$

Le coefficient de réflexion est donné par :

$$R(\omega)_{ech} = -\frac{V(\omega)_{ech-r(m)}}{V(\omega)_{cc-r(m)}} \quad (\text{I.59})$$

Le calcul de la TFD est réalisé en utilisant la méthode de Samulon [30].

IV.1.3 Calcul de l'admittance

$Y(\omega)$ est calculée à partir de la valeur du coefficient de réflexion $R(\omega)$ en utilisation la relation suivante :

$$Y(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega)} \quad (\text{I.60})$$

IV.1.4 Calcul de la permittivité complexe

Nous avons :

$$R = \frac{\rho(1 - \exp(-2\gamma d))}{1 - \rho^2 \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{I.61})$$

Et

$$\rho = \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \quad (\text{I.62})$$

Avec

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{I.63})$$

Cela nous conduit à :

$$Y = n \frac{1 + n \cdot \tanh(j \frac{\omega}{c} d n)}{\tanh(j \frac{\omega}{c} d n) + n} \quad (\text{I.64})$$

La résolution de cette équation donne la valeur de la permittivité complexe ε^* .

IV.1.5 Calcul de la transformée de Fourier discrète (TFD)

Gans [31], Nicolson [32] et Samulon [33] ont proposé chacun sa propre méthode de calcul de la TFD, qui aboutit finalement au même résultat. Ces méthodes sont plus faciles à mettre en œuvre et à l'opposé des fenêtres temporelles qui introduisent des lobes, d'amplitudes importantes, dans le spectre du signal, elles donnent de meilleurs résultats. Pour notre travail, nous avons opté pour la méthode de Samulon qui est la plus facile à mettre en œuvre et donne des résultats équivalents à ceux donnés par les deux autres méthodes.

- **Méthode de Samulon**

Pour calculer la TFD d'un signal numérique composé de N échantillons, Samulon a proposé une méthode qui aboutit à la TFD de ce signal en passant par la TFD de sa dérivée temporelle. Cette méthode est plus connue sous le nom de «la méthode de la courbe dérivée» [34]. Le calcul de la fonction dérivée est défini par l'expression :

$$\Delta V(k, \Delta t) = V(k, \Delta t) - V((k - 1), \Delta t) \quad (\text{I.65})$$

Avec k comprise entre 1 et N.

- **Calcul de la TFD**

La TFD d'un signal $V(k, \Delta t)$ est donnée par l'expression :

$$V(i, \Delta t) = \Delta t \cdot \sum_{k=1}^N V(k, \Delta t) \cdot e^{-j\omega k \Delta t} \quad (\text{I.66})$$

En utilisant la méthode de Samulon, on écrit :

$$TDF [V(k \cdot \Delta t)] = \Delta t \cdot \sum_{k=1}^N V(k \cdot \Delta t) \cdot e^{-j\omega k \Delta t} \quad (\text{I.67})$$

$$V(i \cdot \Delta t) = \Delta t \cdot \sum_{k=1}^N V(k \cdot \Delta t) \cdot e^{-j\omega k \Delta t} \quad (\text{I.68})$$

Où

$$\Delta f = \frac{1}{N \cdot \Delta t} \quad (\text{I.69})$$

Le développement de la somme donnée par l'équation (I.68) aboutit à :

$$\frac{V(i \cdot \Delta f)}{\Delta t} = (1 - e^{-j \cdot \omega \cdot \Delta t}) \cdot TDF [V(k \cdot \Delta t)] \quad (\text{I.70})$$

$$TDF [V(k \cdot \Delta t)] = \frac{(1 - e^{-j \cdot \omega \cdot \Delta t})}{\Delta t} \cdot V(i \cdot \Delta f) \quad (\text{I.71})$$

Donc à la place de la TFD directe on va calculer les TFDs des dérivées temporelles de chaque signal (échantillon et court-circuit) :

$$V(\omega)_{ech_r/m} = \frac{(1 - e^{-j \cdot \omega \cdot \Delta t})}{\Delta t} \cdot V(i \cdot \Delta f)_{ech_r/m} \quad (\text{I.72})$$

$$V(\omega)_{cc_r/m} = \frac{(1 - e^{-j \cdot \omega \cdot \Delta t})}{\Delta t} \cdot V(i \cdot \Delta f)_{cc_r/m} \quad (\text{I.73})$$

$$R(\omega) = - \frac{\frac{(1 - e^{-j \cdot \omega \cdot \Delta t})}{\Delta t} \cdot V(i \cdot \Delta f)_{ech_r/m}}{\frac{(1 - e^{-j \cdot \omega \cdot \Delta t})}{\Delta t} \cdot V(i \cdot \Delta f)_{cc_r/m}} \quad (\text{I.74})$$

$$R(\omega) = - \frac{V(i \cdot \Delta f)_{ech_r/m}}{V(i \cdot \Delta t)_{cc_r/m}} \quad (\text{I.75})$$

Avec i variant de 1 à $N/2$.

Le calcul de la TFD est réalisé sur la totalité des N échantillons.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les différentes méthodes de mesures utilisant la Spectroscopie en Domaine Temporel (SDT) pour la caractérisation électromagnétique des matériaux. Nous avons donné leurs dispositifs ainsi que les expressions pour déterminer la permittivité. Parmi les méthodes étudiées, nous utiliserons la méthode des multiples réflexions.

Chapitre II

Modélisation des milieux hétérogènes
par les lois de mélanges

Introduction

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques. Par exemple, les câbles électriques sont souvent protégés d'un revêtement en plastique pour éviter que le courant électrique ne puisse en sortir. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique, par la susceptibilité électrique [35].

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{II.1})$$

Avec

χ : est la susceptibilité électrique, c'est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique.

\vec{P} : est la polarisation du diélectrique.

\vec{E} : est le champ électrique.

I. L'action d'un champ électrique sur la matière

I.1 Champ macroscopique et microscopique

La matière est constituée de particules chargées qui créent dans tout l'espace un champ électromagnétique vrai appelé champ microscopique. Ce champ est relié à ses sources par les équations de Maxwell ; en effet, les lois de l'électromagnétisme trouvent application jusqu'à une échelle de distances inférieures aux dimensions atomiques. Il peut être localement très intense et varie très rapidement sur des distances atomiques ou interatomiques, en module comme en direction. Ce champ microscopique est impossible à mesurer et sa connaissance détaillée n'aurait pas d'intérêt pour décrire les effets observés à l'échelle macroscopique.

I.2 Cas des diélectriques

Mais qu'en est-il pour un milieu isolant et neutre ? Placé dans une région où règne un champ électrique, il modifie notablement l'orientation et l'intensité du champ, ainsi que la répartition des charges libres portées par les conducteurs dans son voisinage. L'expérience la plus significative est l'effet, découvert par Faraday [36] de l'introduction de matière isolante entre les armatures d'un condensateur : on constate que la capacité est augmentée, par un facteur qui dépend du matériau, et qui peut atteindre une valeur de plusieurs milliers ; pour maintenir le même potentiel, le générateur auquel sont reliées les armatures du condensateur doit fournir en présence de matière isolante une quantité d'électricité plus importante.

De plus, un matériau isolant placé dans un champ électrique est soumis à des effets mécaniques (comme les morceaux de papier attirés par un corps électrisé ou encore l'orientation dans la direction du champ d'objets oblongs et isolants). Ces effets sont dus au fait que, contrairement au cas des conducteurs, le champ électrique pénètre à l'intérieur du matériau isolant et agit sur les porteurs de charge de la matière, d'où le nom de diélectriques donné à ce type de corps. Mais ces porteurs de charge, électrons ou ions, ne peuvent se déplacer librement sous l'effet du champ (leur déplacement éventuels est de l'ordre de l'angström, de loin inférieur à celui des porteurs dans les métaux) ; ils restent attachés à des groupements atomiques, moléculaires ou cristallins, d'où le nom de charges liées.

I.3 Polarisation diélectrique

L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michaël Faraday en 1837 [36]. Lors de l'application d'un champ électrique sur un matériau diélectrique, les molécules ou atomes dont il est constitué sont déformés de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives qui les composent ne coïncident plus, cette situation se présente pour certaines molécules même en l'absence d'un champ électrique extérieur (exemple, la molécule d'eau).

Un tel atome ou une telle molécule possède ce que l'on nomme un "moment dipolaire électrique" (induit (Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges, l'effet de ces mouvement est appelé polarisation induite) ou spontanée), grandeur qui caractérise à la fois la distance entre ces barycentres et la valeur absolue des charges déplacées. Cette polarisation \vec{P} crée elle-même un champ électrique \vec{E} qui se superpose, à l'intérieur du matériau, à un éventuel champ initialement appliqué. Le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique appliqué \vec{E} .

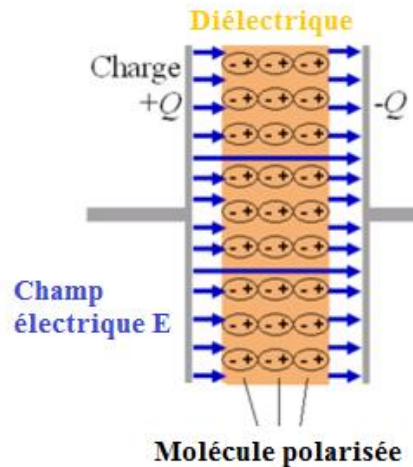


Figure II.1 : Polarisation dans un diélectrique

La polarisation diélectrique $P(t)$ est introduite d'un point de vue macroscopique par l'équation liant le champ électrique $E(t)$ au déplacement électrique $D(t)$:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.2})$$

Elle correspond microscopiquement aux orientations des différents dipôles. On peut regrouper les polarisations en 2 grandes classes :

- Les polarisations proches du domaine optique (10^{-12}), et instantanées à notre échelle. Elles regroupent les polarisations électroniques et atomiques dues aux déplacements du nuage électronique et des atomes liés au sein de la molécule lors de l'application d'un champ électrique. Leur contribution au déplacement électrique est représentée par la permittivité (ou constante diélectrique) hautes fréquences.

$$\vec{D}_\infty = \epsilon_0 \epsilon_\infty \vec{E} \quad (\text{II.3})$$

- La polarisation dipolaire correspondant à l'orientation des moments dipolaires. C'est cette dernière qui confère ses propriétés au diélectrique, dans la gamme de fréquences des applications du génie électrique.

I.3.1 Type de polarisation

On distingue plusieurs types de polarisation : électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, interfaciale (ou du type Maxwell - Wagner), spontanée ; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation.

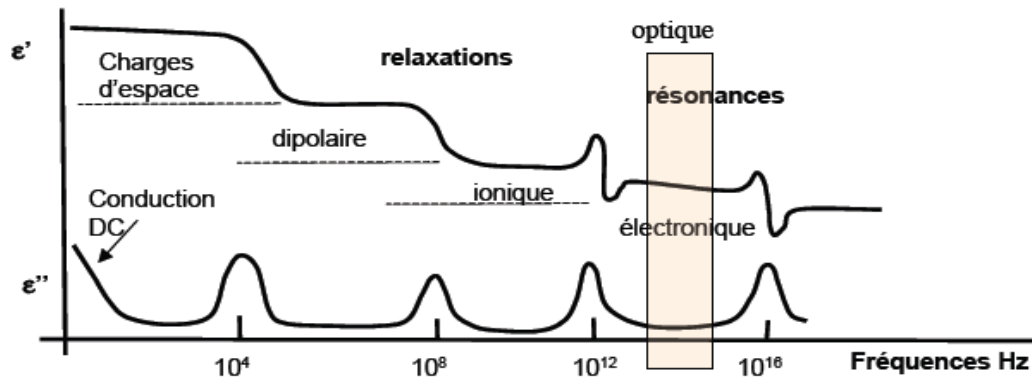


Figure II.2 : Types de polarisation en fonction de la fréquence

I.3.1.1 Polarisation électronique

Du au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif sous l'action d'un champ \vec{E} . dans ce cas, la polarisation se produit rapidement durant un bref moment (de l'ordre de 10^{-15} s). La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception, elle se produit dans les atomes et les ions elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est à dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur mais stocké dans le champ électrique. La polarisation élastique, électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé.

I.3.1.2 Polarisation ionique

Du au déplacement mutuel des ions formant ainsi une molécule asymétrique. Le temps requis pour ce déplacement, afin d'assurer la polarisation est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} s, donc plus lentement que la polarisation électronique, cela dépend de la charge de l'ion et des forces de liaisons ioniques mutuelles. Les polarisations électronique et ionique ont beaucoup en commun. Dans les deux cas, il s'agit de déplacement de charges (et non pas rotation) dans la direction du champ électrique. On rencontre les liaisons ioniques dans la plupart des diélectriques solides non-organiques avec une structure cristalline (cristaux ioniques).

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

I.3.1.3 Polarisation dipolaire

Elle est spécifique aux diélectriques polaires, les dipôles s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué. En l'absence de champ, les dipôles sont orientés de façon désordonnée, de manière à ce que la polarisation globale soit pratiquement nulle. Pour cette raison, la polarisation d'orientation est influencée et liée avec l'agitation thermique des molécules, la température exerce un effet appréciable sur ce type de polarisation.

La polarisation d'orientation peut exister seulement dans les gaz, les liquides et les matières amorphes visqueuses. Dans les matières solides, les dipôles sont « figés » et ne peuvent être orientés.

Ce type de polarisation dépend fortement de la température car l'aspect aléatoire de l'orientation des dipôles est fonction des agitations thermiques [37,38]. Le temps d'établissement de la polarisation dépend de la fréquence du champ appliqué et de la viscosité du milieu. L'expression de cette polarisation est donnée par :

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E} \quad (\text{II.4})$$

I.3.1.4 Polarisation des charges d'espaces

La polarisation d'interface (aussi désignée par polarisation des charges d'espace) a lieu lorsque des porteurs de charges migrent sous l'effet du champ électrique externe et se retrouvent piégés, ou limités dans leurs mouvements, par des potentiels chimiques ou électriques locaux, ce qui induit une distorsion macroscopique du champ électrique total. Les milieux hétérogènes (composés par exemple d'une matrice isolante et de particules conductrices) peuvent présenter de fortes polarisations dues à ces effets d'interface. Ces effets dépendent de la microstructure et des minéraux constitutifs, et sont importants à des fréquences relativement faibles, de l'ordre du kilohertz. Si un milieu poreux contenant une solution d'électrolyte est placé dans un champ électrique, les ions de charges opposées se déplacent dans des directions opposées et s'accumulent

aux interfaces grains/fluide où ils restent bloqués ; ce phénomène est connu sous le nom d'effet Maxwell-Wagner. Un mécanisme alternatif au mécanisme de Maxwell-Wagner est la polarisation électrochimique des particules chargées. En basse fréquence, tous ces phénomènes de polarisation (électronique, ionique, dipolaire, charges d'espace) sont présents, puisque toutes les charges liées, même les plus lourdes, peuvent suivre les variations du champ.

Les processus de polarisation de charges d'espaces et de polarisation dipolaire sont des phénomènes de relaxation (la relaxation peut se résumer par un phénomène général qui consiste en l'existence d'un délai de réponse pour un système soumis à une excitation extérieure), mais les processus de polarisation atomique et électronique sont plutôt des phénomènes de résonance.

I.3.2 Différence entre polarisation et conduction

- Durant la polarisation, les charges sont mises en mouvement mais ne peuvent jamais quitter la molécule. Par contre, la conduction est le déplacement des charges sur de grandes distances, qui se libèrent et quittent les particules.
- La conduction dans les diélectriques est pratiquement assurée par les impuretés se trouvant dans l'isolant et non pas due à sa structure de base. La polarisation peut donc être représentée comme un grand nombre de charges se déplaçant sur de très petites distances, sans jamais quitter les molécules. Tandis que la conduction dans les diélectriques comme le déplacement d'une petite quantité de charges mais sur de larges distances.
- La polarisation peut être considérée comme un mouvement élastique. Quand l'effet du champ électrique externe disparaît, les charges reviennent à leur position initiale, ce qui ne se passe jamais pour la conduction.
- Tandis que la conduction se produit tant que la tension continue est appliquée, la polarisation ne se produit que lors de l'application ou de la suppression de la tension. La polarisation, et donc le courant capacitif, ne subsistent que lorsqu'il s'agit d'une tension alternative.

II. Permittivité et facteur de dissipation des diélectriques

La constante diélectrique symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique.

Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Dans la littérature [39,40], on parle souvent de la constante diélectrique relative ;

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (\text{II.5})$$

C'est à dire du rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle de la constante diélectrique du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$).

Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est le quotient de la capacité C_x entre deux électrodes, supposées noyées dans ce diélectrique, par la capacité C_v de la même configuration d'électrode dans le vide.

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v} \quad (\text{II.6})$$

On définit également une permittivité complexe relative

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (\text{II.7})$$

Où ϵ_r' joue le rôle qu'avait ϵ_r dans le cas des isolants parfaits. ϵ_r'' représente la dissipation dans le diélectrique. Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique [41,42].

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

En pratique, il n'est pas possible de s'affranchir des pertes par conduction [43] ; dans ce cas la tangente de l'angle de perte s'écrit sous la forme :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''(\omega) + \left(\frac{\sigma_c}{\omega \epsilon_0}\right)}{\epsilon_r'(\omega)} \quad (\text{II.8})$$

III. Facteurs influençant les propriétés diélectriques des matériaux

La permittivité et le facteur de dissipation diélectriques mesurés d'un matériau sont affectés par divers paramètres physiques externes ou internes tels que fréquence, température, intensité du champ électrique, rayonnements ionisants, humidité et chimique [44].

III.1 La fréquence

En général, les propriétés diélectriques des matériaux varient considérablement avec la fréquence du champ électrique appliquée. L'apparition des pertes diélectriques peut être expliquée comme suit : aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique – aucune énergie n'est perdue dans le milieu [45]. Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Le facteur de pertes atteint une valeur maximale à une fréquence f_m , liée au temps de relaxation caractéristique par la relation :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\epsilon = \epsilon_s + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{II.10})$$

L'équation de Debye peut être écrite sous différentes formes selon la caractéristique expérimentale cherchée. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation et omet les interactions moléculaires alors que les diélectriques dipolaires réels correspondent rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par

plusieurs temps de relaxation, comme c'est le cas par exemple des substances macromoléculaires, et des composites. Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération.

Néanmoins, toutes ces tentatives de description des phénomènes de dispersion et de relaxation diélectrique n'expliquent pas la complexité des phénomènes et relations observés pour un grand nombre de corps solides, surtout dans le spectre des basses fréquences. Il semble que les processus résultant des interactions entre plusieurs molécules chargées et responsables de la polarisation du diélectrique, jouent un rôle fondamental. Par conséquent, la description des mécanismes physiques (à l'échelle microscopique) impliqués dans les propriétés diélectriques des matériaux demeure toujours ouverte.

III.2 La température

L'aptitude d'un matériau diélectrique à être polarisé dépend également de la température. Par conséquent, les fréquences correspondant aux maximum de l'indice de pertes (et ainsi à ceux du facteur de dissipation diélectrique) varient avec la température. Il s'ensuit que le coefficient de température de l'indice de pertes peut être positif ou négatif selon la position du maximum de l'indice de pertes par rapport à la température de mesure.

III.3 Humidité et autre impureté

Le degré de polarisation est augmenté par l'absorption d'eau ou la formation d'une pellicule d'eau à la surface du diélectrique, ce qui affecte la permittivité, le facteur de dissipation et la conductivité en courant continu. Le conditionnement des éprouvettes est, de ce fait, d'une importance capitale et la régulation du degré d'humidité, tant avant que pendant l'essai, est indispensable pour l'interprétation correcte des résultats d'essai.

Le degré de polarisation dépend aussi des impuretés introduites par contamination physique ou par des ingrédients chimiques, par exemple solvants ou plastifiants. Par conséquent, on doit s'assurer que le matériau à essayer n'est pas affecté ou ne l'est que de façon connue par les opérations de prélèvement d'éprouvettes ou bien par des traitements appliqués ensuite, par exemple à des températures élevées.

III.4 Structure physique et chimique

La direction du vecteur polarisation du champ électromagnétique par rapport à la structure de l'éprouvette exerce une forte influence sur le résultat de mesure. Des résultats de mesure différents peuvent être obtenus à cause du manque d'homogénéité (comme dans les stratifiés) ou de l'anisotropie, par exemple dans le cas des cristaux, sauf si toutes les mesures sur les éprouvettes sont effectuées en étant rapportées de la même façon à une caractéristique indentifiable du matériau.

Des éprouvettes ayant la même composition chimique mais de structures chimiques différentes comme des résines durcissables soumises à des conditions différentes de durcissement ou de polymères polymérisés à des degrés différents donneront également des résultats différents.

III.5 Intensité du champ alternatif

Généralement la permittivité et le facteur de dissipation diélectrique ne dépendent pas de l'intensité du champ tant qu'aucune décharge partielle ne se produit dans le diélectrique.

Toutefois dans le cas des matériaux ferroélectriques, un effet de variation en fonction du champ peut encore être observable aux fréquences inférieures du spectre hyperfréquence, mais il disparaît rapidement lorsque la fréquence croît.

IV. Théorie de modélisation de la permittivité dans les milieux hétérogènes

IV.1 Théories du champ électrique local

L'approche théorique du problème de la permittivité diélectrique des mélanges diélectriques nécessite le calcul des polarisabilités et des moments dipolaires des inclusions composant le mélange. Ceci conduit au calcul du champ local au niveau de chaque inclusion et oblige à un passage par l'état mésoscopique de la matière.

Le champ électrique local E_i est par définition le champ régnant à l'emplacement d'un dipôle i donné, autrement dit c'est la résultante du champ macroscopique appliqué E et des champs créés par tous les autres dipôles E_j [46,47] :

$$(E_i)_i = E + \sum_{j \neq i} E_j \quad (\text{II.11})$$

Considérons un matériau diélectrique se trouvant dans un champ électrique E , et les particules du diélectrique se trouvant dans une cavité macroscopique sphérique.

Le diélectrique qui entoure cette cavité est considéré comme homogène. Le champ régnant à l'intérieur de la cavité sera la résultante du champ macroscopique extérieur E , du champ macroscopique E_1 provenant des charges induites sur la surface de la cavité, donc du milieu continu uniformément polarisé par P (si la cavité est sphérique. Ce champ est déterminé par un calcul électrostatique élémentaire : $E_1 = P/3\epsilon_0$, le facteur $1/3\epsilon_0$ étant le coefficient de dépolérisation d'une sphère), et du champ 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 :

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 \quad (\text{II.12})$$

Le calcul du champ électrique local est l'un des principaux problèmes de la théorie des diélectriques. C'est un problème très complexe qui n'a toujours pas été résolu d'une manière complète et précise. Néanmoins, en utilisant certaines approximations et en partant de principes bien fondés, on arrive à obtenir des relations simples entre le champ local E_l et le champ extérieur E .

IV.2 Théorie des milieux effectifs

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

$$\mathbf{D} = \epsilon_{eff} \mathbf{E} \quad (\text{II.13})$$

Le déplacement D dépend de la polarisation P dans le matériau :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_{eff} \mathbf{E} \quad (\text{II.14})$$

La polarisation P est par définition la somme de tous les moments multipolaires induits. Elle peut donc être reliée à une caractéristique des constituants microscopiques du milieu : la polarisabilité. Dans le cas où les moments multipolaires d'ordre supérieur à deux sont négligeables [48], on obtient une relation entre la polarisation (dipolaire) P et la polarisabilité α de la forme :

$$\mathbf{P} = \sum_k N_k \alpha_k (\mathbf{E}_l)_k \quad (\text{II.15})$$

Où la sommation s'effectue sur les différents types de dipôles ; N_k est le nombre de dipôles k par unité de volume et E_l est le champ inducteur qui polarise le dipôle. Cette équation permet de relier les caractéristiques microscopiques et macroscopiques du milieu [49]. En substituant (II.14) dans (II.15), il vient :

$$(\mathbf{E}_{eff} - \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{E} = \sum_k N_k \boldsymbol{\alpha}_k (\mathbf{E}_l)_k \quad (\text{II.16})$$

Par conséquent, si on peut établir une relation entre le champ macroscopique appliqué E et le champ local E_l , on peut alors obtenir une relation entre ε_{eff} , grandeur macroscopique caractéristique du milieu et α_k caractérisant ses constituants élémentaires. L'établissement de relations entre les grandeurs macroscopiques et les grandeurs microscopiques de la matière est un problème physique d'une grande complexité et nécessite de nombreuses approximations qui sont loin d'être satisfaisantes.

En effet, on suppose que l'équation (I.16) qui relie la fonction diélectrique ε_{eff} à la polarisabilité α s'applique aussi bien au cas des atomes et des molécules qu'à celui d'une inclusion de plusieurs centaines d'Angström d'un matériau k caractérisé lui-même par une fonction diélectrique ε_k . Il faut pour cela que la relation linéaire (I.15) soit applicable, ce qui suppose que : (1) l'approximation dipolaire est valable aussi bien pour l'atome que pour l'inclusion, ce qui limite les formes acceptables pour celle-ci, et (2) le champ est uniforme sur le dipôle, ce qui limite la taille supérieure de l'inclusion (approximation quasi-statique). Dans ces conditions, la fonction diélectrique effective ε_{eff} est donnée par :

$$(\boldsymbol{\varepsilon}_{eff} - \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{E} = \sum_k N_k \boldsymbol{\alpha}_k (\mathbf{E}_m)_k \quad (\text{II.17})$$

Où N_k est le nombre d'inclusions k par unité de volume, α_k leurs polarisabilité et $(E_m)_k$ le champ inducteur sur l'inclusion k ; α_k est relié à la fonction diélectrique du matériau k par l'équation :

$$(\boldsymbol{\varepsilon}_k - \boldsymbol{\varepsilon}_0)\mathbf{E} = N \mathbf{a}_k \boldsymbol{\alpha}_k (\mathbf{E}_j)_k \quad (\text{II.18})$$

où $N a_k$ est le nombre d'atomes k par unité de volume du matériau k , et $(E_l)_k$ le champ local dans le matériau pur. L'équation (I.24) devient alors :

$$(\boldsymbol{\varepsilon}_{eff} - \boldsymbol{\varepsilon}_0) = \frac{N a_k}{N_k} (\boldsymbol{\varepsilon}_k - \boldsymbol{\varepsilon}_0) \frac{(E_m)_k}{(E_l)_k} \quad (\text{II.19})$$

N_{a_k}/N_k est égal à la fraction volumique p_k occupée par le matériau k dans le composite. Il faut maintenant déterminer la relation entre le champ inducteur mésoscopique $(E_m)_k$ polarisant l'inclusion et le champ local microscopique $(E_l)_k$ polarisant ses atomes. C'est très précisément le problème, à une échelle intermédiaire, traité à trois dimensions par Lorentz et qui conduit à l'équation de Clausius-Mossotti, que nous décrirons dans le paragraphe suivant. D'autres approches plus simples sont cependant envisageables ; elles conduisent à des théories dont le champ d'application est réduit mais qui constituent parfois de très bonnes approximations.

IV.3 Lois de mélange

La modélisation des milieux hétérogènes dans le domaine diélectrique a fait l'objet de nombreuses études. Il existe ainsi une multitude de lois de mélanges que l'on peut trouver, de façon très détaillée, dans plusieurs publications [50,51]. Nous proposons une courte revue bibliographique des lois traditionnelles qui furent à la base des théories d'homogénéisation. Puis, quelques lois plus récentes seront exposées, faisant en particulier apparaître les problèmes liés à la microstructure des mélanges.

IV.3.1 Lois de mélange traditionnelles

IV.3.1.1 Milieu effectif et approximation quasi-statique

Les matériaux composites que nous étudions sont constitués de mélanges de particules de natures et de tailles différentes. La représentation exacte du milieu hétérogène nécessite un nombre trop important de paramètres, il faudrait en effet avoir accès à toutes les caractéristiques comme les formes, les orientations, les positions des particules ou encore les structures agrégatives. Il est alors commode d'identifier le matériau hétérogène à un matériau effectif, homogène, ayant les mêmes propriétés macroscopiques. Tout l'intérêt de ce concept de milieu effectif réside dans la réduction du nombre de paramètres indispensables à la représentation du milieu. Cependant, ce concept ne peut s'appliquer que dans le cadre d'approximations réalistes.

En effet, une onde se propageant dans un milieu hétérogène est atténuée à la fois par des effets d'absorption et de diffusion [52]. Si les dimensions des hétérogénéités sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, il faut tenir compte des pertes par diffusion. Au contraire, lorsque la longueur d'onde est très supérieure aux dimensions des hétérogénéités, les phénomènes de diffusion peuvent être négligés.

Le mélange hétérogène peut alors être homogénéisé [53,54] et les paramètres électromagnétiques ϵ et μ de ce nouveau milieu sont déterminés dans le cadre de l'approximation quasi stationnaire. Le domaine de validité du concept de milieu effectif est donc lié à la taille des hétérogénéités. Dans notre étude, la gamme de fréquence choisie (de 0 à 10 GHz) et la taille des particules nous assurent d'être toujours dans l'hypothèse quasi-statique, c'est à dire que les variations spatiales des champs magnétique et électrique sont indécélables pour les particules.

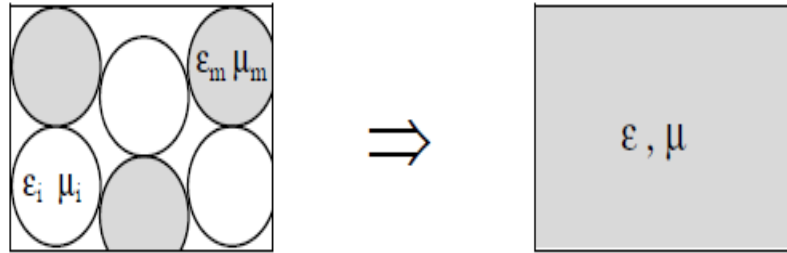


Figure II.3 : Homogénéisation du milieu hétérogène

IV.3.1.2 Relation de Clausius Mossotti et champ local de Lorentz

Un grand nombre de lois de mélange ont pour origine la théorie développée dans la deuxième moitié du 19ème siècle par Clausius-Mossotti [55,56] pour calculer la permittivité d'un diélectrique homogène. Dans cette théorie, chaque atome (ou molécule) du matériau est assimilé à une sphère conductrice parfaite. Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les nuages électroniques des couches périphériques se déforment entraînant un déplacement du barycentre des charges. Chaque atome (ou molécule) se comporte alors comme un dipôle. La détermination de la polarisation totale du matériau passe par un raisonnement microscopique dont la difficulté réside dans la détermination du champ vu par chacun des dipôles. En effet, le champ local \vec{E}_{loc} vu par un dipôle (i) est la somme du champ macroscopique appliqué \vec{E} et des champs \vec{E}_j créés par tous les autres dipôles (j).

$$(\vec{E}_{loc})_i = \vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j \quad (\text{II.20})$$

La polarisation totale \vec{E} qu'acquiert le matériau est la somme de tous les moments dipolaires individuels définis à partir de la polarisabilité α (d'origine électronique, ionique...):

$$\vec{P} = \sum_i \vec{P}_i = \sum_i N_i \alpha_i (\vec{E}_{loc})_i \quad (\text{II.21})$$

Où N_i est le nombre de molécules par unité de volume. La permittivité est définie à partir du champ déplacement électrique \vec{D} dont le lien avec la polarisation est donné par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.22})$$

D'où l'expression de la polarisation \vec{P} :

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (\text{II.23})$$

En combinons les deux équations nous obtenons :

$$(\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E} = \sum_i \sum_{j \neq i} N_i \alpha_i \vec{E}_j \quad (\text{II.24})$$

La polarisation totale du matériau se décompose en deux termes, le premier représente l'interaction de chaque dipôle avec le champ appliqué. Le second terme représente les interactions de tous les dipôles entre eux.

Le calcul de ces interactions est en général impossible sauf dans le cas particulier d'arrangements périodiques. Lorentz [57] proposa en 1880 une méthode pour le calcul du champ local. L'artifice choisi par Lorentz fut de diviser le diélectrique en deux régions dont la frontière de séparation est une sphère, appelée sphère de Lorentz. Celle-ci est centrée sur le dipôle où l'on cherche à calculer le champ local.

La cavité de Lorentz est choisie suffisamment grande pour contenir un grand nombre de dipôles et suffisamment petite pour considérer que le champ et la polarisation qui règnent à l'extérieur de la cavité sont uniformes.

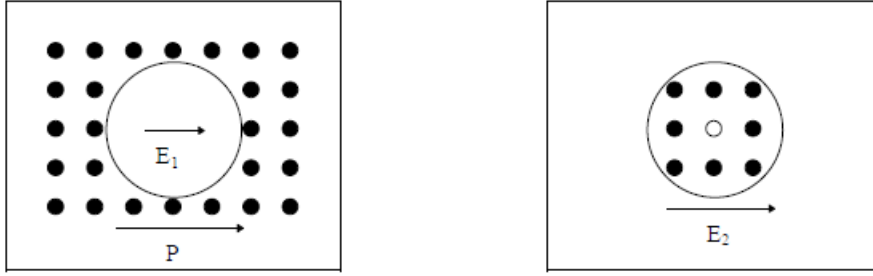


Figure II. 4 : La sphère de Lorentz, l'espace extérieur à la sphère est assimilé à un continuum

Le champ local vu par le dipôle central est alors la contribution de trois termes :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (\text{II.25})$$

\vec{E} est le champ appliqué (éventuellement corrigé du champ dépolarisant macroscopique de l'échantillon lorsque celui-ci est de dimensions finies).

\vec{E}_1 est le champ régnant à l'intérieur de la cavité vide de Lorentz et crée par tous les dipôles extérieurs à la sphère. Dans l'hypothèse d'une polarisation extérieure uniforme, le champ dans le cas d'une cavité sphérique s'écrit :

$$\vec{E}_1 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II.26})$$

\vec{E}_2 est le champ créé par l'ensemble des dipôles contenus dans la cavité. L'hypothèse de Lorentz est de considérer que ce champ est nul.

$$\vec{E}_2 = \mathbf{0} \quad (\text{II.27})$$

Cette hypothèse n'est vérifiée de façon rigoureuse que dans le cas de répartition aléatoire comme dans les gaz, les liquides non polaires ou bien dans le cas des cristaux à symétrie cubique.

Le champ local vu par le dipôle au centre de la cavité de Lorentz s'écrit alors :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_1 = \frac{\epsilon + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0} \vec{E} \quad (\text{II.28})$$

Exprimée en termes de polarisabilité, cette expression permet de retrouver la relation bien connue de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (\text{II.29})$$

Cette relation relie les propriétés macroscopiques aux propriétés microscopiques de la matière. La permittivité du vide peut être remplacée par celle d'une matrice diélectrique lorsque la particule baigne dans un milieu continu. Son caractère général lui vaut d'être très souvent utilisée pour l'élaboration de nombreuses lois de mélange.

IV.3.1.3 Modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett [58] découle directement de la relation de Clausius-Mossotti. Il fut établi en 1904 pour rendre compte de la coloration des verres par dispersion d'une faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue de permittivité ε_m . Son hypothèse directrice est de considérer l'ensemble des inclusions équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles. Les inclusions sont donc sans interactions entre elles, dans l'hypothèse du champ de Lorentz.

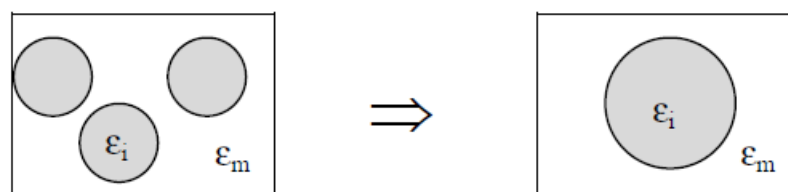


Figure II. 5 : Homogénéisation dans l'hypothèse de Maxwell-Garnett

On trouve la relation de Maxwell-Garnett en écrivant successivement la relation de Clausius-Mossotti à une échelle microscopique puis macroscopique, une première fois pour les particules et une seconde fois pour le milieu hétérogène [52]. La permittivité ε du milieu effectif s'écrit en fonction des permittivités individuelles ε_i des particules (de concentration C_i), et de la permittivité ε_m de la matrice sous la forme :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \sum_i C_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (\text{II.30})$$

Dans ce modèle, les inclusions sont supposées sans interactions, ce qui se traduit par de faibles dimensions de particules et de grandes distances inter-particules. Il convient donc de ne pas appliquer cette loi hors de son contexte initial de concentration faible (quelques pourcent) [52]. La limite de validité en concentration de ce modèle est d'autant plus basse que le contraste entre les permittivités des constituants est élevé.

Pour pallier cette limitation aux basses concentrations, d'autres auteurs ont proposé de prendre en compte les interactions entre les particules grâce à une théorie de champ moyen.

IV.3.1.4 Concept de champ moyen : le modèle de Bruggeman

Dans ses travaux sur l'équation des fluides simples, Van der Waals a introduit en 1873 ce qu'on appelle aujourd'hui le concept de champ moyen. Par la suite, ce concept fut étendu à d'autres domaines de la physique [59,60], et son application au cadre de l'homogénéisation des mélanges fut faite par Bruggeman [61] en 1935.

L'idée de la théorie de champ moyen consiste à écrire que la somme des fluctuations des champs locaux est nulle. Pour l'appliquer à l'homogénéisation des mélanges, Bruggeman considère que chaque particule baigne dans le milieu effectif ; exprimant ainsi qu'une particule est en interaction avec toutes les autres particules du milieu quelle que soit la distance qui les sépare.

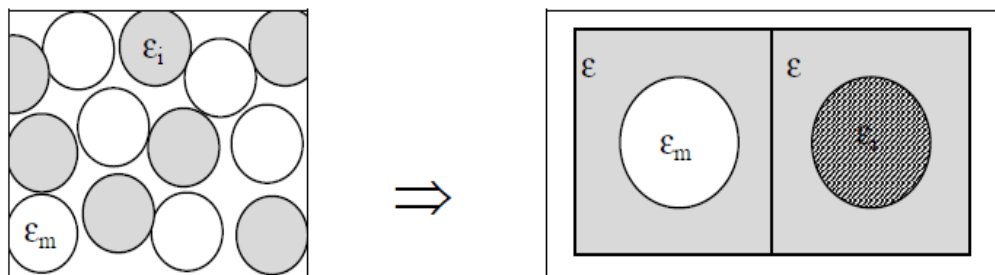


Figure II. 6 : Homogénéisation dans la théorie de Bruggeman: rôle symétrique des constituants

Cette approche de champ moyen a donné à la théorie de Bruggeman le nom de "théorie auto-cohérente". La formule de Bruggeman donne la permittivité effective ε du milieu homogénéisé en fonction de celle des constituants ε_i (de concentration C_i) :

$$\sum_i c_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad (\text{II.31})$$

Les constituants ayant un rôle identique, la théorie est qualifiée de symétrique. L'indice i de la relation précédente représente aussi bien les particules de la matrice que les inclusions.

IV.3.2 Lois prenant en compte la microstructure

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

Cependant, dans les milieux périodiques, des auteurs comme Mac Phedran et Mac Kenzie [62] ont montré que pour une concentration donnée, le choix du type de réseau (cubique simple, cubique centré, cubique face centrée) conditionnait fortement la valeur de la permittivité du mélange. Dans les milieux désordonnés, il peut de plus apparaître des amas de particules à côté des particules isolées. C'est pourquoi nous présentons quelques lois récentes qui permettent de prendre en compte des paramètres de microstructures.

IV.3.2.1 Modèle de McLachlan

McLachlan [63,64, 65] a proposé le modèle dit de milieu effectif généralisé (General Effective Medium) qui combine les propriétés de la théorie de la percolation avec celles du milieu effectif au sens de Bruggeman. Par une approche phénoménologique, il prend en compte des paramètres de morphologie du matériau composite en introduisant des lois universelles de puissance. Pour un système à deux constituants de particules ellipsoïdales de permittivité complexe ε_1 et ε_2 , la permittivité effective ε en fonction de la concentration volumique C obéit à la relation suivante :

$$c = \frac{\varepsilon_1^{1/t} - \varepsilon^{1/t}}{\varepsilon_1^{1/t} + \left(\frac{1-c}{c}\right)\varepsilon^{1/t}} + (1-c) \frac{\varepsilon_2^{1/t} - \varepsilon^{1/t}}{\varepsilon_2^{1/t} + \left(\frac{1-c}{c}\right)\varepsilon^{1/t}} = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où C_c est la concentration critique à partir de laquelle il existe un chemin continu à travers le milieu. L'exposant critique t et le coefficient de dépolariation N des particules étant liés par la relation :

$$t = \frac{C_c}{N} \quad (\text{II.33})$$

Ce modèle du milieu effectif généralisé, initialement développé pour déterminer la conductivité de mélange binaire, a été appliqué à d'autres grandeurs comme la permittivité mais aussi la perméabilité magnétique de matériaux composites. Cette loi donne de bons résultats qualitatifs lors de comparaison théorie / expérience [66] mais cela peut-être grâce au nombre important de paramètres ajustables : N , C_c , t .

IV.3.2.2 Modèle de Lichtenecker-Rother

Cette loi est basée sur des considérations statiques des mélanges diélectriques. Les études expérimentales utilisent la formule de Lichtenecker [67] 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.

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

$$\epsilon_{eff} = G(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, V_1, V_2, \dots, V_N) \quad (\text{II.34})$$

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

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

$$\begin{aligned} \epsilon_{eff} &= \epsilon_1^{V_1} \epsilon_2^{V_2} \\ \epsilon_{eff}^\alpha &= (V_1 \epsilon_1^\alpha + V_2 \epsilon_2^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

La généralisation à un mélange de N phases conduit :

$$\varepsilon_{eff}^{\alpha} = \sum_{i \neq 1}^N V_i \varepsilon_i^{\alpha} \text{ avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \quad (\text{II.36})$$

$$\varepsilon_{eff}^{\alpha} = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i^{V_i}$$

C'est la loi logarithmique Lichtenecker, cette loi est valable pour les milieux diélectriques et les milieux magnétiques.

IV.3.2.3 Modèle de Bottreau

Certains composites diélectriques qui ont le phénomène de percolation ou structure non sphériques ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker, pour cette raison Bottreau [34] a fait 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. Il a basé sur de très nombreuses mesures, il a d'abord proposé de prendre $\ln V_i$, comme origine, avec V_i est la fraction volumique de la charge au point d'inflexion. 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 seconde cas $\ln (1-V_i/V_1)$, alors il effectue un nouveau changement d'origine il obtient dans ces conditions, les abscisses définitives, servant de base à son travail, qui deviendront des fonctions de $\ln (V_2/V_i)$:

$$\ln \frac{V_1}{V_2} - \ln \sqrt{\frac{V_2 V_1}{V_1 (1 - V_i)}} = \ln \sqrt{\frac{V_2 (1 - V_1)}{V_1 V_i}} \quad (\text{II.37})$$

Alors qu'en fonction de $\ln ((1 - V_i) / V_1)$ on a ; $\ln \frac{1-V_i}{V_1} - \ln \sqrt{\frac{V_2 V_1}{V_1 V_i}} = \ln \sqrt{\frac{V_2 (1-V_1)}{V_1 V_i}}$

Les deux abscisses seront donc identiques, ce qui permettra de traiter les signaux dans leurs ensembles en utilisant le même système d'axe. Cette variable est posé égale à $\ln V_N$, variable normalisée, il suffit ensuite de normaliser les variations de $\ln \varepsilon$ entre ± 1 . La suite une tangente hyperbolique est obtenue dont nous devons néanmoins déterminer la pente à l'origine que

Bottreau l'appelé α , en obtient alors la relation définitive de la modélisation de Bottreau qui s'exprime par :

$$\ln \varepsilon_N = \frac{2 \ln \varepsilon - \ln \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\ln (\varepsilon_2 / \varepsilon_1)} = \tanh\left(\frac{\alpha}{2} \ln V_N\right) \quad (\text{II.38})$$

Avec ;

$$V_N = \frac{V_2(1 - V_i)}{V_1 V_i} \quad (\text{II.39})$$

Qui conduit à

$$\ln \varepsilon_N = \frac{V_N^\alpha - 1}{V_N^\alpha + 1} \quad (\text{II.40})$$

Avec ;

$$V_N^\alpha = \frac{\ln \varepsilon - \ln \varepsilon_1}{\ln \varepsilon_2 - \ln \varepsilon} \quad (\text{II.41})$$

Nous remarquons que pour $V_i = 0,5$ et $\alpha = 1$, nous retrouvons la loi de logarithme de Lichtenecker à : $\varepsilon_i^2 = \varepsilon_1 \varepsilon_2$

La loi de Bottreau est utilisée pour vérifier la valeur de la constante diélectrique réelle et imaginaire et il suffit de déterminer ces paramètres (α ; V_i et ε_2) de la charge si elle est inconnue) pour avoir un modèle mathématique complet ; donc l'application de cette loi est facile.

Dans un premier temps, il suffit de tracer les variations de $\ln (\varepsilon)$ en fonction de $\ln \left(\frac{1}{2} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right)$ qui permettront de déterminer le point d'inflexion, en cas de difficulté, on pourra toujours chercher la courbe dérivée de $\ln (\varepsilon)$ qui sera maximum en ce point ou encore la courbe dérivée seconde qui passera par zéro pour une certaine valeur de V_2 ; en ce point, V_2 sera égale à V_i , l'abscisse de la courbe en ce point sera telle que :

$$\ln\left(\frac{1}{2}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\left(\frac{V_i}{1-V_i}\right)\right) \quad (\text{II.42})$$

V_i étant connue, la variable normalisée V_N est donc déterminée puisque :

$$V_N = \frac{V_2}{V_1} \left[\frac{1-V_i}{V_i} \right] \quad (\text{II.43})$$

Et connaissant la permittivité ε_i au point d'inflexion nous pouvons déterminer ε_2 .

Connaissant ε_1 et même si besoin était, la valeur de ε_1 puisque la représentation en arc tangente tend vers "-1" et celle de $\ln(\varepsilon_n)$ vers $\ln(\varepsilon_1)$ quand V_2 tend vers zéro. Nous pouvons donc connaissant tous ces éléments, tracer la loi de modélisation :

$$\ln(\varepsilon_N) = F \left[\frac{1}{2} V_N \right] \quad (\text{II.44})$$

Dont la pente à l'origine sera égale à α_0 . La fonction de corrélation a , pourra éventuellement être établie à partir de la courbe dérivée de $\ln(\varepsilon_N)$

V. Etude cristallographique des matériaux utilisés

Les propriétés physiques d'un matériau, liquide, solide ou bien gazeux sont étroitement liées à la nature des interactions entre les atomes, les molécules ou les ions le composant et à l'arrangement de ces entités chimiques au sein même de celui-ci. Nous prendrons l'exemple de formes cristallines du noir de carbone (NC) et du titanate de magnésium (TM).

V.1 Etude cristalline du noir de carbone

Le noir de carbone se trouve sous deux formes cristallines : le diamant et le graphite. Le diamant se distingue, en particulier, par sa transparence et sa dureté extrême, tandis que le graphite est un solide noir et mou ; le diamant est un bon isolant électrique et conducteur thermique tandis que le graphite est conducteur électrique et thermique.

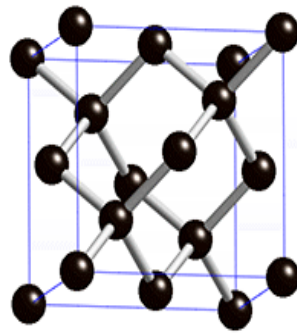


Figure II.7 : Maille du diamant

La différence entre les deux formes c'est l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres, dans le diamant, les atomes sont très serrés, et chaque atome est relié de manière tétraédrique à quatre autres atomes de carbone, donnant ainsi une structure tridimensionnelle solide et rigide au diamant.

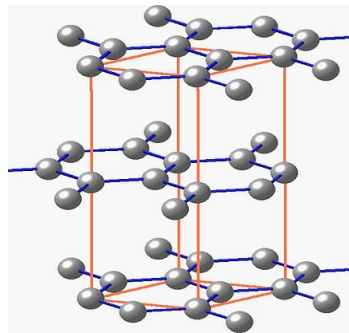


Figure II.8 : Maille du graphite

La coordinence du carbone (le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace) dans la structure du diamant est de quatre. Les liaisons chimiques qui permettent une telle structure sont extrêmement solides et résultent de la mise en commun d'électrons, il s'agit des liaisons covalentes : possédant quatre électrons sur sa couche externe, le carbone a tendance à attirer quatre électrons supplémentaires pour devenir stable.

Le diamant cristallise dans le système cristallin cubique, c'est-à-dire que la maille élémentaire du diamant forme un cube, plus précisément un cube à faces centrées. Le système cristallin cubique est le plus répandu parmi les cristaux, on trouve par exemple le grenat ou la pyrite qui eux aussi cristallise de façon cubique.

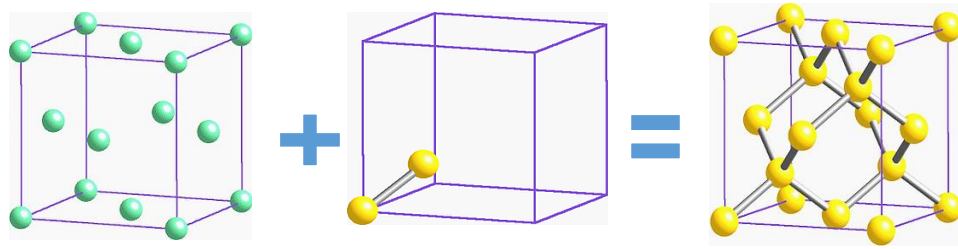


Figure II.9 : Formation de diamant par un réseau et 2 atomes de carbone

Dans le cas du graphite, la structure cristalline est complètement différente. Il cristallise selon une structure dite « lamellaire ». Le système cristallin auquel il appartient est celui hexagonal, sa maille élémentaire est par conséquent hexagonale : C'est un prisme droit avec comme base un losange à $2\pi/3$ dont les motifs se trouvent aux sommets du prisme. Le motif est constitué de 4 atomes de carbones répartis selon le schéma ci-dessous. En superposant ce motif aux nœuds du réseau, on obtient la structure cristalline du graphite.

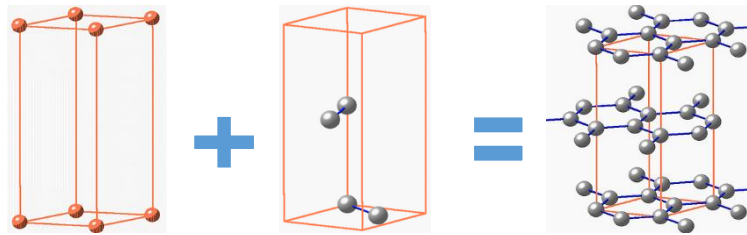


Figure II.10 : Formation de diamant par un réseau et 4 atomes de carbone

Ainsi, la différence dans l'organisation atomique entre diamant et graphite met l'accent sur l'influence de la structure cristalline sur les propriétés d'une pierre précieuse.

V.2 Etude cristalline du Titanate de Magnésium

Le Titanate de magnésium joue un rôle important dans des technologies à micro-ondes comme le système de navigation par satellites fonctionnant aux fréquences à micro-ondes, des résonateurs, des filtres, des antennes pour le système de communication et des condensateurs à plusieurs couches [68-71]. C'est un matériau polyvalent de perte diélectrique basse avec le facteur de qualité (Q au-dessus de 20000 à 8GHz) et de constante diélectrique ($\epsilon_r=17$) [69].

Le céramique Titanate de magnésium (MgTiO_3) est une matière diélectrique populaire qui est utilisé aux fréquences micro-ondes. Le MgTiO_3 a une structure de type ilménite appartenant au groupe spatial Hexagonal R-3 [72]. Les cations Mg^{2+} et Ti^{4+} sont organisés en couches alternées selon l'axe c . La structure cristalline attribuée au système hexagonal montre qu'il cristallise suivant le système rhomboédrique groupe spatiale R-3. Les paramètres primitifs de la maille cristalline sont $a=b=5,0547826 \text{ \AA}$, $c= 13,89927 \text{ \AA}$ correspondant à un volume de $307,567 \text{ \AA}^3$ [73].

Les systèmes rhomboédrique et hexagonal sont les seuls systèmes cristallins à posséder un axe d'ordre 3 ou 6 comme axe principal. La maille rhomboédrique est un rhomboèdre (ou cube incliné), la maille hexagonale un prisme droit à base losange.

La maille du système hexagonal est un prisme droit à base losange, défini par deux paramètres égaux $a = b$, mais différents du troisième égal à c . Deux des angles sont égaux à $\pi/2$ (90°), tandis que le troisième prend la valeur particulière de $2\pi/3$ (120°). Il s'ensuit la présence d'un axe de symétrie d'ordre 6 (« sénaire : rotation de $2\pi/6 = 60^\circ$) et d'un miroir M perpendiculaire à celui-ci. Cependant, la symétrie de ce système doit être étudiée en considérant le prisme hexagonal qui contient trois fois la maille ci-dessus (Figure. II.11).

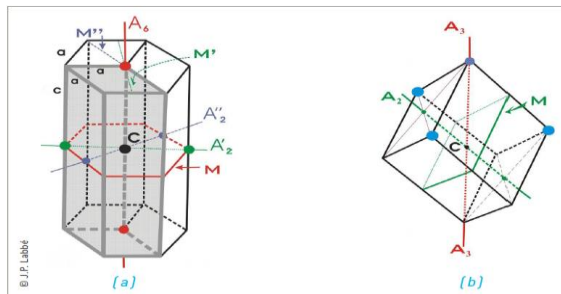


Figure II.11 : (a) maille à base losange du système hexagonal à l'intérieur du prisme hexagonal (b) maille rhomboédrique

Ces deux systèmes cristallins font partie des systèmes de haute symétrie (un ou plusieurs axes de symétrie d'ordre supérieur à 2), tout comme les systèmes cubique et quadratique. Les cristaux inorganiques se distribueront donc en assez grande proportion dans les systèmes hexagonal (environ 15 %) et rhomboédrique (environ 12 %), préférentiellement aux cristaux organiques ne représentant que 10 % dans ces deux systèmes.

Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté les notions et les formules de base nécessaires à la compréhension de l'origine de la permittivité et des phénomènes de polarisation dans les milieux diélectriques.

Nous avons présenté quelques lois de mélanges utilisées pour la prédiction de la permittivité effective d'un milieu matériel. Dans le cas où cette permittivité est déjà connue, par exemple à partir d'une caractérisation expérimentale du mélange, ces lois permettent de déterminer les permittivités de ses différents constituants.

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

Chapitre III

Méthodes expérimentales

Introduction

Les matériaux composites, au sens le plus courant du terme, sont un ensemble de matériaux de synthèse conçus et mis en œuvre essentiellement pour des applications structurales, et où la fonction mécanique est donc dominante. Ils combinent un matériau de renfort, dispersé sous forme de particules, fibres courtes ou fibres longues, au sein d'une matrice qui les enrobe. Le choix des renforts et de la matrice, de leur disposition, de leur fraction respective, permet à l'élaborateur du matériau de le concevoir pratiquement « sur mesure », optimisé pour la pièce où il sera utilisé, et même parfois optimisé localement en fonction de la distribution locale des contraintes dans la pièce.

Dans ce chapitre nous présentons d'abord des généralités sur les matériaux composites utilisés dans notre travail ; leurs caractéristiques et leurs domaines d'applications en électronique, puis le protocole pratique et expérimentale de cette étude ; mode de préparation des échantillons. Les matériaux qu'on a utilisé pour nos expériences sont à base de : $MgTiO_3$ (Titanate de Magnésium), le NC (Carbon Black ou 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. Nous allons par la suite exposer les résultats bruts obtenus par la Spectroscopie dans le Domaine Temporel.

I. Les matériaux composites : constitutions et caractéristiques

Selon leur structure et la nature de leurs composants, les propriétés des matériaux composites sont extrêmement variables : pour la plupart, elles sont intermédiaires entre les propriétés des matériaux qui les constituent. Parfois, certaines propriétés émergentes (propriétés résultant de l'ensemble de la structure et des constituants du matériau) peuvent prendre des valeurs inattendues.

I.1 Constitution

I.1.1 Renforts

Les rôles des renforts consistent à :

- Supporter les efforts appliqués ;
- Conférer au composite sa rigidité élastique et sa résistance à la rupture, éventuellement à haute température.

Ils doivent également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique, c'est-à-dire assurer une adhérence interfaciale renfort-matrice suffisante et stable dans le temps [74].

Les principaux types de renforts se distinguent par leur géométrie (particules, billes, fibres courtes, fibres longues), par leur disposition, notamment pour les fibres (aléatoire 3D, feutres, nappes de mat 2D, nappes unidirectionnelles, tissages 2D, tissages 3D) ou par leur nature.

- **Fibres de verre**

Les fibres de verre de diverses qualités sont de loin les renforts les plus courants. Leur procédé d'élaboration par filage du verre en fusion permet d'obtenir des fibres de 5 à 15 μm de diamètre [75]. Leur résistance à la rupture en traction ou flexion est d'autant plus élevée que leur diamètre est faible. Un diamètre de quelques microns autorise un rayon de courbure de quelques dixièmes de millimètres.

- **Fibres de polymères**

Malgré leur faible masse volumique, peu de polymères permettent d'obtenir des fibres de module suffisant pour présenter un intérêt comme renfort de composites [76]. Toutes les fibres organiques sont pénalisées par leur sensibilité à l'humidité et à la température et, paradoxalement, par une médiocre compatibilité avec les matrices organiques.

- **Fibres de carbone**

Ces fibres présentent une très bonne tenue en température sans chute de propriétés (jusqu'à 1 500 °C en atmosphère non oxydante), ces des fibres inertie à la corrosion et aux agents chimiques et possèdent un coefficient de dilatation longitudinal très faible, voire nul [77]. Elles sont employées sous formes de nappes unidirectionnelles ou de tissus pré-imprégnés pour la fabrication de matériel industriel ou sportif et sous forme de tissage 2D ou 3D dans l'industrie aéronautique et spatiale.

I.1.2 Matrices

La matrice d'un composite a pour rôle d'enrober et d'assurer une répartition spatiale homogène des renforts, de transmettre aux renforts les efforts extérieurs et de les répartir et de conférer la forme à la pièce de matériau composite : ce sont elles qui conditionnent l'aptitude à la mise en forme du composite.

- **Matrices organiques**

Les matrices en polymère de synthèse sont les plus courantes dans les composites de grande diffusion, associées à des fibres de verre, d'aramide ou de carbone. Elles ont un faible module et une faible résistance à la traction, mais se prêtent facilement à l'imprégnation des renforts. Les plus utilisées sont les résines époxydes, les résines polyesters insaturées et les polymères thermoplastiques.

- **Matrices métalliques**

L'imprégnation de renforts par un alliage liquide étant une opération techniquement délicate, en pratique seuls les alliages d'aluminium sont utilisés dans ce type de technique, associés à des fibres ou particules de graphite ou de céramiques. Ils sont faciles à mettre en œuvre car leur température de fusion est relativement basse. Leur coût de mise en œuvre élevé réserve les composites à matrice métallique aux applications aéronautiques et spatiales.

- **Matrices minérales**

Des composites à matrices céramiques [78] (C, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO, SiC...) peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres (métaux, verres, aramides, carbone, céramique) soit par des suspensions liquides, ensuite frittées en température sous haute pression, soit par des gaz réactifs permettant un dépôt entre les fibres (notamment pour les composites carbone-carbone).

I.2 Caractéristiques des composites

La résistance et la ductilité d'un composite sont limitées par la rupture progressive des renforts et/ou des interfaces renforts/matrice, et/ou la délamination des plis ; le module chute dès les premiers endommagements. La rupture se produit généralement sans striction et de manière assez fragile.

Compte tenu de leurs difficultés de mise en œuvre et de leur coût élevé, l'intérêt des matériaux composites se situe surtout dans le gain de poids ou de volume qu'ils autorisent dans les pièces où on les utilise dans des applications de pointe (température élevée, rigidité + ténacité.... Ces gains se traduisent par des valeurs élevées des résistances spécifiques et rigidités spécifiques par unité de masse. Toutes ces caractéristiques sont naturellement très variables en fonction des paramètres de constitution du composite.

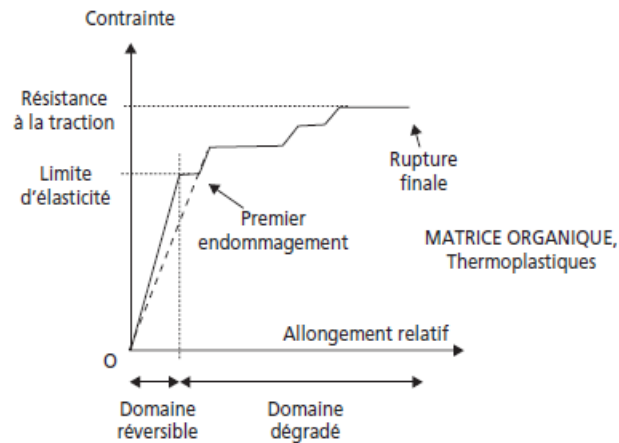


Figure III.1 : Allure de la courbe de traction d'un matériau composite

II. Matériaux étudiés

II.1 Les noirs de carbone / Carbon Black (NC)

Le noir de carbone est un matériau colloïdal, principalement issu de deux procédés, l'un basé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures, l'autre sur la décomposition thermique d'hydrocarbures [79].



Figure III.2 : Poudre de noir de carbone [80]

La figure suivante représente la microstructure du noir de carbone, distingue plusieurs niveaux de structures. Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures mettent en

jeu des liaisons fortes de type covalent, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals.

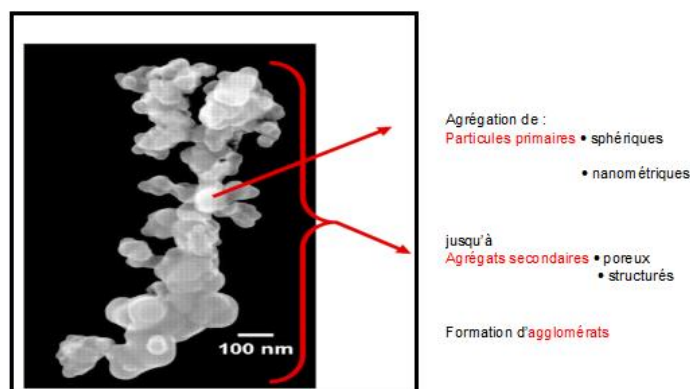


Figure III.3 : Microstructure du noir de carbone [81]

II.1.1 Caractéristiques des noirs de carbone

- **Taille des particules**

Les caractéristiques principales des noirs de carbone sont la taille des particules, la taille et la morphologie des agrégats et leur microstructure [82]. Les propriétés qui découlent des matériaux chargés sont induites par la nature de la surface du noir de carbone, son organisation structurale, sa dispersion, sa structure poreuse, sa surface spécifique et sa composition chimique.

| | |
|---------------------------|-----------------|
| Masse molaire | 12 |
| Point de fusion | Environ 3550 °C |
| Point d'ébullition | 4200°C |
| Densité | 1.7 à 1.8 |

- **Conductivité des noirs de carbone**

Les noirs de carbone se présentent sous la forme de poudres assez peu compactes. Il n'est pas donc possible de connaître leur conductivité électrique avec précision. Les seules mesures possibles sont réalisées sur les poudres comprimées. Les seules mesures possibles sont réalisées sur les poudres comprimées.

Les résultats dépendent de la pression appliquée [83]. Aux faibles pressions qui ne produisent pas de déformation des particules, une relation de puissance entre la conductivité mesurée, et la densité

de la poudre comprimée [84]. La conductivité est donc largement dominée par les contacts entre les particules. 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.

II.1.2 Applications des noirs de carbone

Il existe au moins 35 types de noir de carbone de qualité différente, qui sont utilisés principalement dans les produits de caoutchouc, et environ 80 types différents qui sont employés comme pigments ou ayant une application spéciale [85].

- Dans le secteur des pneumatiques, la technologie existe depuis des décennies. On intègre en effet du noir de carbone et des nano silices depuis longtemps. Ces dernières présentent l'inconvénient de rendre le pneu isolant, ce qui nécessite de réaliser une bande conductrice, pour décharger l'électricité et éviter l'échauffement. Ce problème est pour l'instant résolu par l'ajout de noir de carbone à hauteur de 10 à 15 %, mais celui-ci altère les performances mécaniques. On pourrait obtenir la même conductivité électrique avec seulement 1 % de nanotubes. Soit une économie de matière, même si le coût des nanotubes est supérieur, de 60 à 100 euros le kilo, contre 3 ou 4 pour le noir de carbone.
- On trouve aussi le noir de carbone aux revêtements conducteurs pour les boîtiers de batteries. Le graphite est utilisé dans les piles alcalines, les piles Zn-C, les batteries rechargeables Lithium-Ion (cf. infra), les piles à combustibles (systèmes de conversion d'énergie chimique en électricité, grâce à l'approvisionnement continu en combustible), les super conducteurs ou les revêtements pour boîtiers de piles.
- L'allègement des voitures ou des avions. Dans ces derniers, le remplacement du treillis en fibre de cuivre noyé dans le composite pour le rendre conducteur, afin d'assurer la protection en cas de foudre, par des nanotubes de carbone qui rendraient la matrice elle-même conductrice permettrait un gain de poids significatif. Le renforcement mécanique des structures, lui, reste pour l'instant au stade de la recherche.
- Les progrès actuels concernent des solutions polymères conductrices pouvant être utilisées pour produire des composants électroniques organiques. A cet effet, les solutions polymères selon l'invention contiennent des particules de noir de carbone/graphite se présentant sous la forme de microplaquettes.

II.2 Le Titanate de Magnésium / Magnésium Titanate (MgTiO₃)

Les composés de Titanate contiennent une forme d'Oxyde de Titane qui ont des diverses applications en électronique, la céramique et des batteries. Plusieurs céramiques diélectriques sont utilisées aux fréquences micro-ondes comme des résonateurs dans des filtres ou oscillateurs dans les systèmes de communications. Leur grand avantage est de permettre la réduction de taille des composants.

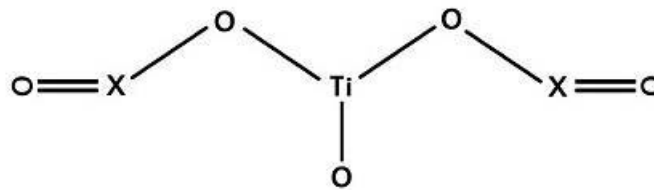


Figure III.4 : Présentation du titanate

Le titanate de magnésium (MgTiO₃) des compositions céramiques est généralement utilisé pour des applications à micro-ondes. Quand le titanate de magnésium est préparé par la réaction de solide entre les oxydes de magnésium et le titane, MgTi₂O₅ est formé comme une phase intermédiaire difficile à éliminer complètement de la réaction. La présence de deuxièmes phases augmente les pertes diélectriques de ces matériaux.

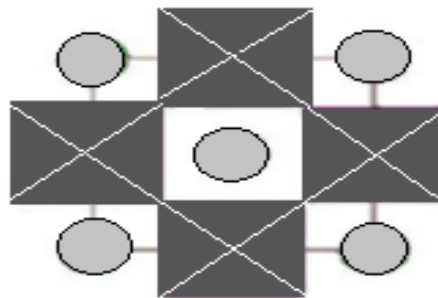


Figure III.5 : Structure cristalline du MgTiO₃

II.2.1 Caractéristiques des titanates de Magnésium

Le titanate de magnésium est un matériau très utilisé comme céramique diélectrique, il est caractérisé par un faible niveau de pertes à basse fréquence ($\tan(\delta) \leq 2,5\%$). La température de fusion est d'environ 1835 °C et la densité est entre 3,52 et 4,00.

Les données expérimentales collectées proviennent des travaux conjugués des groupes de V. M. Ferreira et J. Petzelt sur des cristaux de MgTiO_3 sous forme ilménite [86]. Les propriétés diélectriques des cristaux ont été établies par mesure de réflectivité ou de transmission et sont présentées sur les figures (III.6 et III.7).

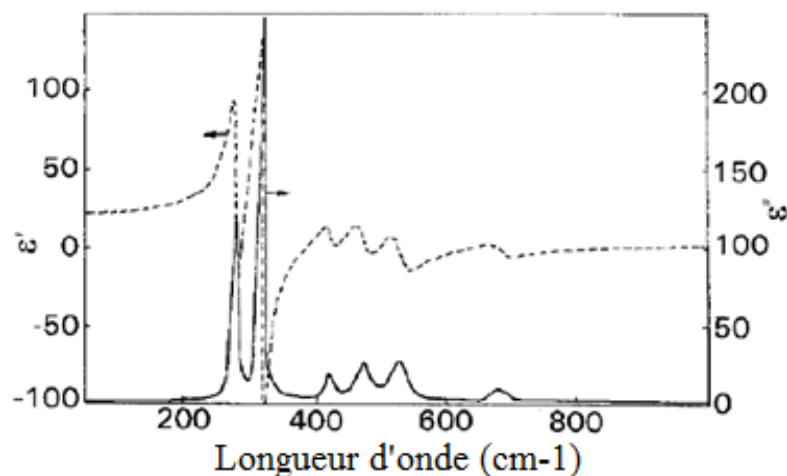


Figure III.6 : Permittivité de MgTiO_3 en fonction de la fréquence en cm^{-1} (ϵ' en pointillé et ϵ'' en trait plein) [86]

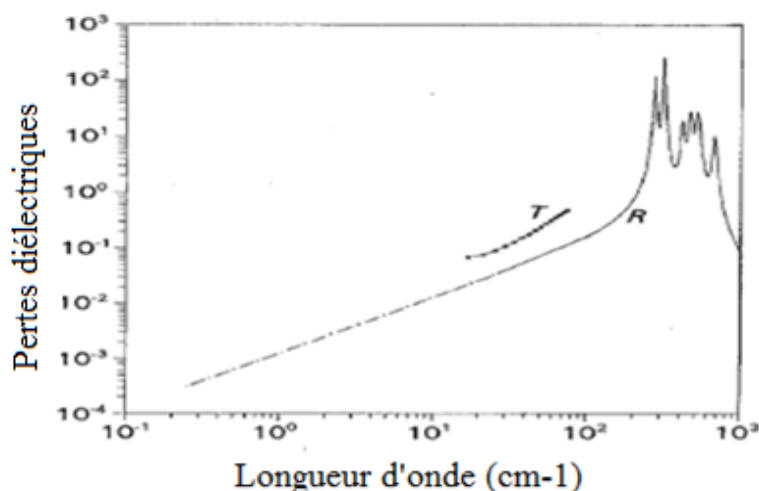


Figure III.7 : Pertes diélectriques (ϵ'') de l'échantillon mesurées par transmission (T) et par réflectivité (R). Les pointillés sont une extrapolation linéaire des mesures expérimentales vers la gamme des micro-ondes [86]

II.2.2 Application des titanates de Magnésium

Les céramiques sont surtout utilisées comme diélectriques dans la réalisation des condensateurs.

- La réalisation de condensateurs multicouches à armatures non noble à base de l'ilménite MgTiO_3 .

- Isolants pour courant continu ou basse fréquence dans les appareils électriques (interrupteurs et boîtiers) ainsi que dans la fabrication des bougies de moteurs à essence, et les résistors de fours électriques.
- Isolateurs utilisés pour les lignes de transmission à basse ou à haute tension.
- Les condensateurs céramiques multicouches constitués d'un empilement de couches de diélectrique d'une trentaine de microns d'épaisseur et d'électrodes internes alternativement reliées à une électrode externe droite ou gauche.
- Composite céramiques conductrices qui sont isolantes quand la tension appliquée est inférieure à la tension de seuil et deviennent presque parfaitement conductrices à la tension de seuil par claquage des barrières isolantes.

III. Protocole de préparation de nos échantillons

Le principe de base consiste à verser dans un récipient la résine qui est constituée d'un volume d'époxyde pure et d'un même volume de durcisseur. Ensuite mélangé manuellement les deux produits jusqu'à ce qu'ils forment un seul liquide visqueux, on remarque l'apparition de bulles d'air qui sont évacuées par la résine. 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 et que ce derniers soit le plus homogène possible.

Après cela, on commence à couler doucement le mélange dans un moule de forme parallélépipède, après avoir essuyé ses parois intérieures par de la cire, afin de faciliter le démoulage ultérieur. 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 plusieurs heures (> 16 heures pour les faibles fractions volumiques des charges) jusqu'à polymérisation complète de la résine. Dans ce temps, on peut observer le phénomène de dégazage de bulles d'air.

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 noire, selon la couleur de charge et sa concentration.



Figure III. 8 : Echantillons préparés

Un usinage délicat doit être fait par polissage, afin d'obtenir des surfaces planes et perpendiculaires à la direction de propagation, et on doit avoir les dimensions adéquates de telle façon que lorsque l'échantillon est introduit dans le guide, il doit y avoir un contact complet et parfait entre ses quatre faces et celles du guide. La section du guide (R100) a une largeur $a=22.86\text{mm}$ et une hauteur $b=10.16\text{mm}$.

Après la phase de préparation des échantillons, nous avons tout d'abord commencé par une caractérisation à fréquence fixe utilisant le banc de mesure rectangulaire (laboratoire d'instrumentation scientifique LIS de l'université de sétif-1-). Cette technique utilise des échantillons sous formes parallélépipèdes de dimensions identiques à celle du guide d'onde rectangulaire. Nous avons réalisé plusieurs échantillons avec des épaisseurs différentes. Les mesures se font à fréquence fixe puis par SDT.

III.1 Composites binaires Résine / Noir de carbone (NC)

La première gamme des échantillons à étudiée sont des composites binaires à base de résine époxyde (RE) et du Noir de Carbone (NC).

III.1.1 Mode de préparation

Il existe plusieurs procédés de fabrication [87], nous avons travaillé avec les fractions volumiques des constituants. Ces derniers se présentent sous forme de poudre, la mesure directe du volume n'est pas possible. La détermination des fractions volumiques des constituants à partir des poids est réalisée de la manière suivante :

- On fixe d'abord le volume total V_{tot} d'un échantillon (selon les dimensions du moule).

- Ensuite, on fixe la fraction volumique F_{matrice} de la matrice (résine époxyde).
- On déduit le volume de la matrice nécessaire : $V_{\text{matrice}} = V_{\text{tot}} * F_{\text{matrice}}$
- On fixe la fraction volumique V_{charge} d'une charge donnée.
- On calcule le volume V_{charge} correspondant à cette fraction volumique :

$$V_{\text{charge}} = V_{\text{tot}} * F_{\text{charge}}$$
- On calcule la masse M_{charge} de ce volume, en utilisant la densité de la charge D_{charge} :

$$M_{\text{charge}} = D_{\text{charge}} * V_{\text{charge}}$$

| Pourcentage en volume du NC | Pourcentage en volume du RE | Masse de NC (g) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 5 | 95 | 0.216 |
| 10 | 90 | 0.432 |
| 15 | 85 | 0.648 |
| 20 | 80 | 0.846 |
| 25 | 75 | 1.080 |
| 30 | 70 | 1.269 |

Tableau III.1 : Equivalence entre le taux de charge en fonction de la fraction volumique et la fraction massique(RE-NC)

III.1.2 Usinage des échantillons

Pour la caractérisation à fréquence fixe, on a besoin d'échantillons parallélépipède utilisant un moule rectangulaire. Un usinage délicat doit être par polissage, afin d'obtenir des surfaces planes et perpendiculaires a la direction de propagation, et on doit avoir les dimensions adéquates de telle façon que lorsque l'échantillon est introduit dans le guide, il doit y avoir un contact complet et parfait entres ses quatre faces et celles du guide.

Pour la caractérisation par SDT, on a besoin d'échantillons tubulaires. Cette forme est obtenue par :

- Extraction avec un foret cylindrique creux, de dimensions adéquates (7 mm de diamètre), à partir des échantillons parallélépipèdes.
 - Un perçage d'un trou de 3 mm de diamètre.
- Un polissage est nécessaire pour ajuster les échantillons aux dimensions du guide coaxial utilisé en R D T (a=3.04 mm et b=7 mm), et obtenir des surfaces planes et perpendiculaires.

III.2 Composites ternaires Résine / Noir de carbone (NC) / Titanate de Magnésium (TM)

La seconde gamme des échantillons à étudiée sont des composites ternaires constitués de résine époxyde (RE), du Noir de Carbone (NC) avec du Titanate de Magnésium (TM).

III.2.1 Mode de préparation

La détermination des fractions volumiques des constituants à partir des poids est réalisée de la même manière que les composites binaires. Chaque échantillons est composé de 70% de résine Époxyde et de 30% de charge. Cette charge est un mélange de Titanates de Magnésium et de Noir de Carbone selon des fractions volumiques bien définies (0%, 5%, 15%, 25% et 30%).

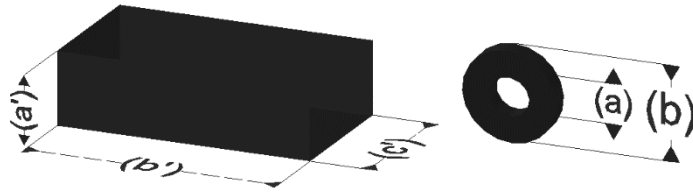
| Pourcentage en volume du NC | Pourcentage en volume du TM | Pourcentage en volume du RE | Masse de NC (g) | Masse de TM (g) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 30 | 70% | - | 2.419 |
| 5 | 25 | | 0.216 | 2.016 |
| 10 | 20 | | 0.432 | 1.613 |
| 15 | 15 | | 0.648 | 1.210 |
| 20 | 10 | | 0.864 | 0.806 |
| 25 | 5 | | 1.080 | 0.403 |
| 30 | 0 | | 1.269 | - |

Tableau III.2: Equivalence entre le taux de charge en fonction de la fraction volumique et la fraction massique (RE-NC-TM)

III.2.2 Usinage des échantillons

C'est le même protocole d'usinage des échantillons binaires. Pour la caractérisation par SDT (a) = 3,04mm, (b) = 7mm, la caractérisation par banc de mesure rectangulaire (a')=22,86, (b')=10,16, (c') = l'épaisseur de l'échantillon.

Les échantillons, une fois préparé et usiné, ressemblent aux celui de la figure suivante :



(A) : Caractérisation à fréquence fixe (B) Caractérisation par SDT

Figure III. 9 : Forme des échantillons

IV. Protocole de mesure expérimental

Après la phase de préparation des échantillons, on arrive à l'étape de mesures. Cette dernière s'est effectuée sur plusieurs étapes.

Partie A : Caractérisation des matériaux par banc de mesure rectangulaire

Cette étape a été effectuée au laboratoire d'instrumentation scientifique, au département de d'électronique à l'université de Sétif -1-. La méthode de mesure utilisée dans cette partie est la technique des guides d'onde à fréquence fixe. Cette technique est basée sur les caractéristiques d'une onde stationnaire générée par la propagation d'une onde électromagnétique à travers un guide terminé par l'échantillon à caractériser.

IV.1 Mesure à fréquence fixe

Le dispositif de base utilisé est constitué par un générateur hyperfréquence émettant dans la bande X comprise entre 8 et 12 GHz, il attaque par un signal sinusoïdal à fréquence constante l'entrée d'une ligne de mesure à fente sur laquelle une sonde détectrice peut glisser, la ligne de mesure est constituée d'une ligne unidirectionnelle qui évite que la source soit perturbée par différentes réflexions.

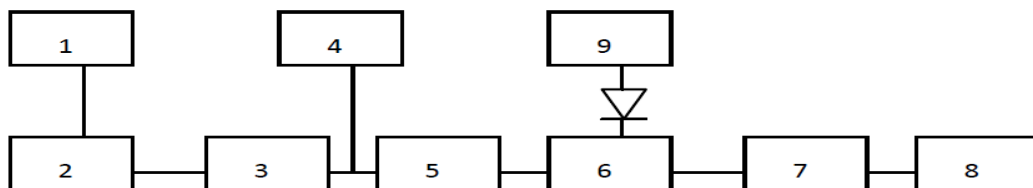


Figure III.10 : Schéma bloc du banc de mesure rectangulaire

1. Alimentation de Klystron
2. Oscillateur à Klystron
3. Isolateur à ferrite
4. Fréquence mètre
5. Atténuateur variable
6. Ligne de mesure
7. Adaptateur
8. Court-circuit
9. T.O.S mètre

La cellule de mesure dans ce cas (méthode du court-circuit) se termine par un “miroir métallique” contre lequel nous appliquerons l'échantillon à étudier. Elle sera le siège de réflexions multiples qui créent en amont des ondes stationnaires qui seront analysés à l'aide d'un T.O.S mètre qui permettra de mesurer le taux d'onde stationnaires.

Cette technique est basée sur la méthode du court-circuit pour la caractérisation d'un échantillon à travers un guide. Soient un guide d'onde fermé par un miroir métallique. S'il n'y avait que le court-circuit, on obtiendrait un système d'ondes stationnaires avec des minima nuls.

Le guide d'onde est terminé par un court-circuit, il est entièrement rempli par un diélectrique d'épaisseur 'e', une des variantes principales de la méthode de la ligne court-circuitée consiste à modifier le phénomène d'ondes stationnaire par mise en place d'une lame à faces parallèles du diélectrique étudié contre le court-circuit à l'intérieur même du guide

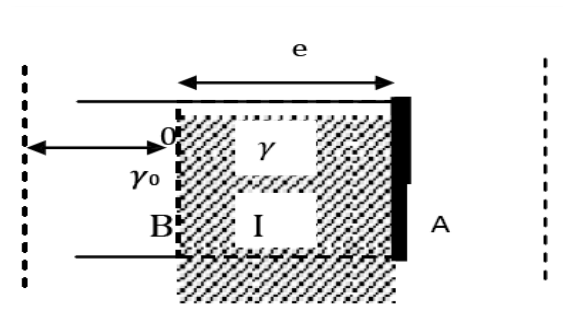


Figure III. 11 : Guide d'onde rectangulaire rempli du matériau sous test court-circuit

Les deux milieux (0) et (1) sont caractérisés par les constantes de propagation guidées.

γ_{0g} et γ_{1g} et par les impédances caractéristiques z_{0g} et z_{1g} . L'impédance au niveau du plan passant par B se déduit des ondes stationnaires.

$$E(z, t) = E(t)[e^{\gamma_{1g}e} + \rho_A e^{-\gamma_{1g}e}] \quad (\text{III.1})$$

$$H(z, t) = \frac{E(t)}{z_{1g}} [e^{\gamma_{1g}e} - \rho_A e^{-\gamma_{1g}e}] \quad (\text{III.2})$$

Le coefficient de réflexion en A est :

$$\rho_A = \frac{z_A - z_{1g}}{z_A + z_{1g}} \quad (\text{III.3})$$

$$z_B = \frac{E(z, t)}{H(z, t)} = z_{1g} \frac{z_A + th(\gamma_{1g}e)}{z_{1g} + z_A th(\gamma_{1g}e)} \quad (\text{III.4})$$

L'impédance réduite en A est nulle $z_A = 0$

$$z_B = z_{1g} + th(\gamma_{1g}e) \quad (\text{III.5})$$

Les impédances réduites en B :

$$z_1 = th\gamma_{1g}e = \frac{z_B}{z_{1g}} \quad (\text{III.6})$$

$$z_0 = \frac{z_{1g} th\gamma_{1g}e}{z} = \frac{z_B}{z_{0g}} \quad (\text{III.7})$$

Or, avec les relations suivantes :

$$\gamma^2 + \epsilon\mu\omega^2 = 0 \quad (\text{III.8})$$

Et

$$z = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \quad (\text{III.9})$$

Il est facile de montrer que pour les milieux non magnétiques ($\mu_r = 1$), on a l'invariance du produit $Z \cdot \gamma$

$$z_{1g}\gamma_{1g} = z_{0g}\gamma_{0g} = j\omega\mu \quad (\text{III.10})$$

Dans le vide :

$$\gamma_{0g} = j\beta_{0g} = j\frac{2\pi}{\lambda_{0g}} \quad (\text{III.11})$$

D'où :

$$\frac{z_{1g}}{z_{0g}} = \frac{\gamma_{0g}}{\gamma_{1g}} = j \frac{2\pi}{\lambda_{0g}} \frac{1}{\gamma_{1g}} \quad (\text{III.12})$$

$$z_0 = \frac{j2\pi e \, th\gamma_{1g} e}{\lambda_{0g} \gamma_{1g} e} \quad (\text{III.13})$$

On est donc amené à effectuer les deux opérations suivantes :

- mesurer z_0 ;
- résoudre l'équation (III.13).

L'impédance réduite $z_m = \frac{z_m}{z_{0g}}$ est liée à l'impédance réduite z_0 par :

$$z_m = \frac{z_0 + th\gamma_{0g} d_m}{1 + z_0 th\gamma_{0g} d_m} = \frac{1}{\theta} \quad (\text{III.14})$$

Où θ est le taux d'ondes stationnaires (T.O.S)

Comme $\gamma_{0g} = j\beta_{0g}$

$$\frac{1}{\theta} = \frac{z_0 + jt g \beta_{0g} d_m}{1 + jz_0 t g \beta_{0g} d_m} \quad (\text{III.15})$$

D'où :

$$z_0 = \frac{1 - j\theta t g \frac{2\pi}{\lambda_{0g}} d_m}{\theta - jt g \frac{2\pi}{\lambda_{0g}} d_m} \quad (\text{III.16})$$

A partir des équations (III.13) et (III.16) il vient :

$$\frac{\tanh \left[2\pi e \sqrt{\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\lambda_0^2}} \right]}{2\pi e \sqrt{\frac{1}{\lambda_c^2} - \frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\lambda_0^2}}} = -j \frac{\lambda_{0g}}{2\pi e} \left[\frac{1 + j\theta t g \frac{2\pi}{\lambda_{0g}} d_m}{\theta + jt g \frac{2\pi}{\lambda_{0g}} d_m} \right] \quad (\text{III.17})$$

Avec ; e l'épaisseur de l'échantillon, λ_{0g} la longueur d'onde dans le guide à vide, θ est le taux d'ondes stationnaires (T.O.S) et d_m est la différence entre deux minimums.

- **Détermination de d_m**

Conventionnellement, d_m est le déplacement du minimum avec et en absence du matériau. La mesure de d_m s'effectue de la manière suivante :

- Mesure de la position m d'un minimum en présence de l'échantillon.
- Mesure de la position m' d'un minimum en court-circuit.
-

Après la mesure de m en présence de l'échantillon, on laisse la position du chariot à cet endroit. On enlève l'échantillon, on place le court-circuit et on commence à la recherche du premier minimum.

Soit m' la lecture. d_m est calculé par :

$$d_m = m' - m + e \quad (\text{III.18})$$

Avec : e l'épaisseur de l'échantillon.

- **Détermination de λ_{0g}**

La détermination de λ_{0g} est directe, il suffit de mesurer la distance entre deux minimum, soit en court-circuit (m'_1 , m'_2) ou avec l'échantillon (m_2 , m_1) :

$$\frac{\lambda_{0g}}{2} = (m'_2 - m'_1) = (m_2 - m_1) \quad (\text{III.19})$$

D'où :

$$\lambda_{0g} = 2(m'_2 - m'_1) = 2(m_2 - m_1) \quad (\text{III.20})$$

La mesure de λ_{0g} en court-circuit et en présence de l'échantillon nous permet de comparer les deux résultats obtenus et de refaire les mesures Si elles ne sont pas identiques.

- **Taux d'ondes stationnaires θ**

$$\theta = \frac{V_{max}}{V_{min}} = \frac{I_{max}}{I_{min}} \quad (\text{III.21})$$

$$\theta = \frac{(1 + |\rho|)}{(1 - |\rho|)} \quad (\text{III.22})$$

On définit le taux d'ondes stationnaires T.O.S (θ) par le rapport :

ρ : Le coefficient de réflexion de la charge.

V_{max} : La valeur maximum de la tension.

V_{min} : La valeur minimale de la tension.

I_{max} : La valeur maximum du courant.

I_{min} : La valeur minimum du courant.

La détermination des constantes diélectriques des différents échantillons à caractériser se fait à partir de la résolution de l'équation transcendante (III.17), cela a été fait par un programme sous le langage « Mathematica ».

IV.2 Résultats de caractérisation à fréquence fixe

Les tableaux ci-dessous représente les valeurs de la permittivité diélectrique des échantillons binaires (RE-NC) et ternaire (RE-NC-TM) à une fréquence de 9GHZ pour les différentes concentrations. L'évolution de la permittivité est en fonction des fractions volumiques de la charge NC%.

| Fraction volumique NC% | Composites binaire (RE-NC) | | Composites ternaire (RE-NC-TM) | |
|------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| | $\epsilon' - j\epsilon''$ | | $\epsilon' - j\epsilon''$ | |
| | ϵ' | ϵ'' | ϵ' | ϵ'' |
| 5 | 4,4 | 1,4 | 6 | 0,36 |
| 10 | 5 | 1,48 | 6,5 | 0,60 |
| 15 | 5,6 | 1,63 | 7 | 1,00 |
| 20 | 6.29 | 1,75 | 7,3 | 1,43 |
| 25 | 7.25 | 1,9 | 7,9 | 1,6 |

Tableau III.3 : Résultats de caractérisation à fréquence fixe pour les deux types de composites

Par la suite, nous allons présenter les courbes concernant les résultats de caractérisation obtenus dans une fréquence de 9 GHz, l'étude des variations de la permittivité est en fonction des fractions volumiques des constituants.

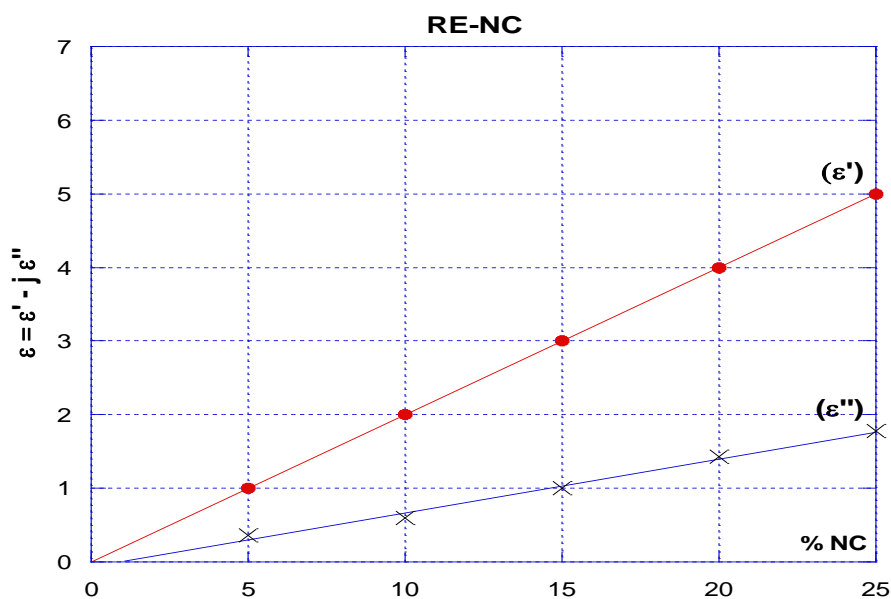


Figure III.12 : Variation de la permittivité (ϵ) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC)

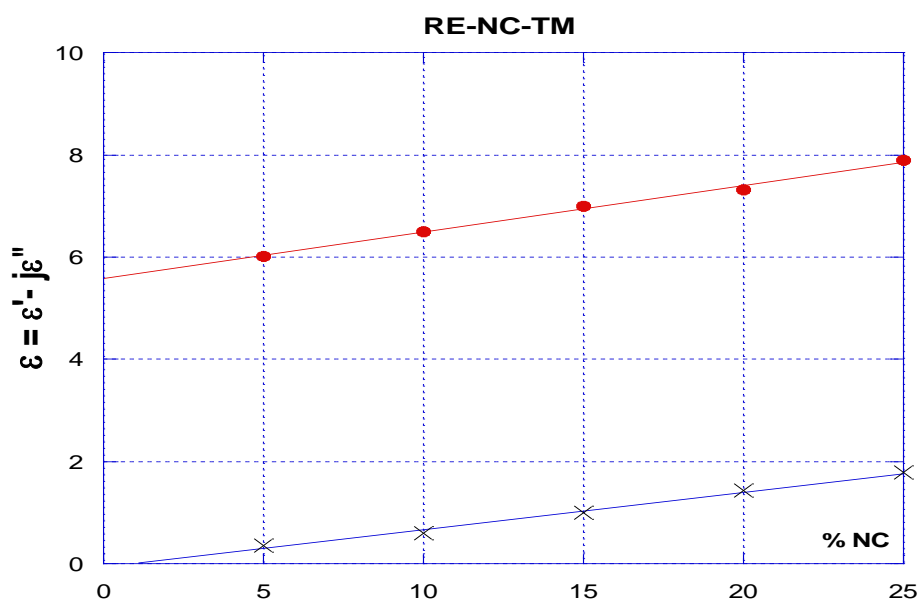


Figure III.13 : Variation de la permittivité (ϵ) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM)

On remarque que l'évolution des permittivités ϵ' de nos échantillons en fonction de la concentration volumique du NC% est une progression continue. La présence d'inclusion de noir de carbone permet d'améliorer les propriétés diélectriques des composites, dans un premiers cas : une amélioration des propriétés de la résine, et dans un deuxième cas du mélange résine titanate de magnésium.

Les valeurs de permittivité du mélange ternaire sont plus importante que celui du binaire cela est due à la présence d'inclusion du titanate de magnésium.

IV.3 Discussion des résultats à fréquence fixe

La technique de mesure à fréquence fixe s'effectue sur plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes, nous devons alors effectuer un choix pour déterminer la bonne valeur. Il paraît une divergence des valeurs pour les permittivités élevées, les mesures deviennent extrêmement difficiles. Une difficulté majeure réside dans la mesure du T.O.S, en effet dans le cas d'une cellule idéale sans perte, le T.O.S à vide est infini. En pratique pour y accéder on utilise des cellules à pertes qui ramène le T.O.S du court-circuit aux environ de 30dB, on devra en tenir compte pour déterminer le T.O.S réel de l'échantillon. Une mauvaise application du matériau contre le court-circuit peut entrainer des écarts difficiles à maîtriser.

Selon les résultats obtenus par la caractérisation à fréquence fixe 9GHz de l'ensemble de nos échantillons en fonction de la fraction volumique de la charge, pour des fractions volumiques plus importantes, la difficulté de mesure est telle qu'elle interdit de faire un choix définitif entre les différentes solutions de l'équation transcendante. Ceci est inhérent au fait d'une part de la variation rapide des deux parties de la permittivité et d'autre part à la réponse même du matériau fortement tributaire de sa conception et qui entraîne une grande dispersion des résultats entre diverses déterminations sans pouvoir déterminer la qu'elle est la bonne [100]. La réponse diélectrique dépend plusieurs paramètres tels que la permittivité propre des constituants, la forme des grains et la répartition spatiale des inclusions. Cette difficulté montre l'intérêt des mesures temporelles qui permettent de suivre en continu les variations de celles-ci sur une bande de fréquence étendu et par conséquent permet d'une meilleure définition du milieu sous test lorsque plusieurs déterminations peuvent être envisagées.

Les résultats des mesures obtenus par la méthode de la ligne court-circuitée ne seront pas utilisés comme mesure comparative entre celle obtenues en domaine de temps pour les taux de charge élevés.

Partie B : Caractérisation des matériaux par spectroscopie temporelle

Cette étape été effectuée au laboratoire de caractérisation électromagnétique, au département de physique à l'université de Saragosse en Espagne.

IV.4 Mesure par Spectroscopie en domaine temporel

La caractérisation électromagnétique des différents échantillons a été réalisée sur un banc de mesure par réflectométrie temporelle. Cette technique de mesure, qui a prouvé sa crédibilité depuis des décennies, est basée autour d'un système composé d'un générateur d'échelon (modèle HP 54121) ayant un niveau d'amplitude de 200mV et un temps de montée de 35ps avec une tête d'échantillonnage incorporé, associé à un oscilloscope numérique mainframe (modèle HP54120B) [88-91].

Le signal issu du générateur d'échelon se propage le long d'une ligne coaxiale standard de précision de type APC-7mm et d'impédance caractéristique égale à 50Ω . Cette ligne est connectée à une sonde APC-7mm / 50Ω , dans laquelle nous plaçons à son entrée notre échantillon de forme tubulaire, et sur l'autre bout (terminaison) nous plaçons une charge adaptée (50Ω) pour supprimer les réflexions non désirées (la méthode de la ligne adaptée que nous avons choisi).

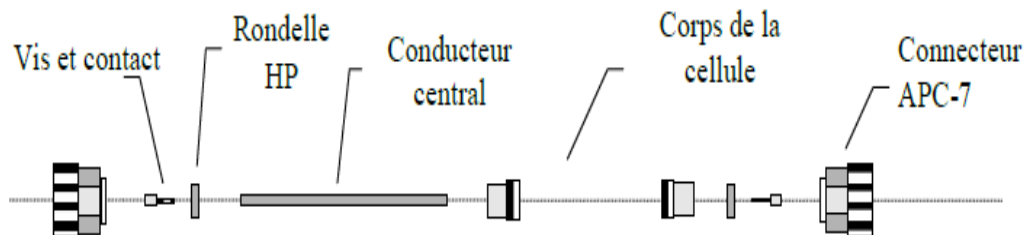


Figure III.14 : Composition de la cellule de mesure APC-7.

Pour chaque échantillon on commence d'abord à faire une mesure en court-circuit (sans échantillon) pour avoir une meilleure qualité de mesure. La mesure R D T donne pour chaque échantillon des courbes temporelles traduisant le comportement diélectrique du matériau sous test. Ces courbes subissent un traitement numérique par un programme de calcul qui permet d'extraire la permittivité et la conductivité du composite.

Avant de commencer les mesures le système est mis en marche pendant plus de quatre heures (Warm Up time), temps nécessaire pour avoir des mesures juste et précise. Pour réduire le rapport du signal-bruit, le signal réfléchi est obtenu à partir de 512 échantillons après en prenant la moyenne de 128 mesures pour chaque enregistrement [92,93]. Nous fixons le court-circuit à la terminaison de la cellule de mesure. Nous enregistrons la réponse R D T correspondante. Nous plaçons l'échantillon dans la cellule en ajoutant la charge adaptée comme charge terminale.

Nous enregistrons la réponse R D T correspondante. Cette opération est répétée pour l'ensemble des échantillons.

V. Résultats expérimentaux bruts obtenus par RDT

V.1.1 Composites binaires (RE-NC)

La caractérisation par le banc de mesure RDT nous donne deux courbes temporelles : une du court-circuit et une de l'échantillon à caractériser. On donne sur les figures suivantes les résultats bruts de mesures effectuées par réflectométrie temporelle.

Après l'application de multiples théorèmes du traitement de signal, nous obtenons les signaux réels vus par l'appareil de mesure, le traitement de ces signaux se fait par la TFD afin de déterminer le coefficient de réflexion désiré. Des calculs aussi d'admittance et de permittivité ont été effectués, tout cela est réalisé par un logiciel le PCTMDR.

Les figures suivantes représentent les réponses en domaine temporel des différents échantillons utilisées dans cette étude ; le cas des composites binaires (RE-NC) et celui des composites ternaires (RE-NC-TM) ainsi que celui du court-circuit utilisé comme référence pour les mesures.

- Composite RE-NC (5%)

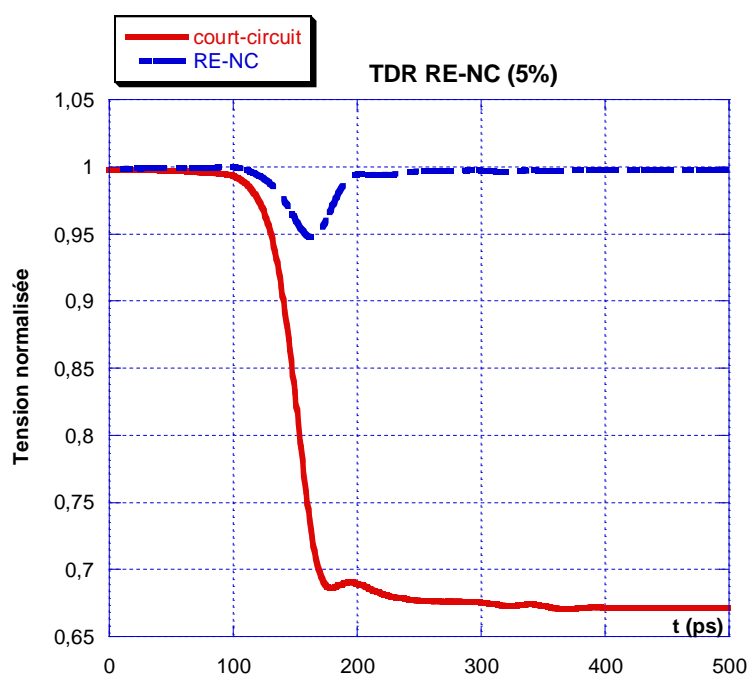


Figure III.15 : Réponse R D T du composite RE-NC (5%)

- Composite RE-NC (10%)

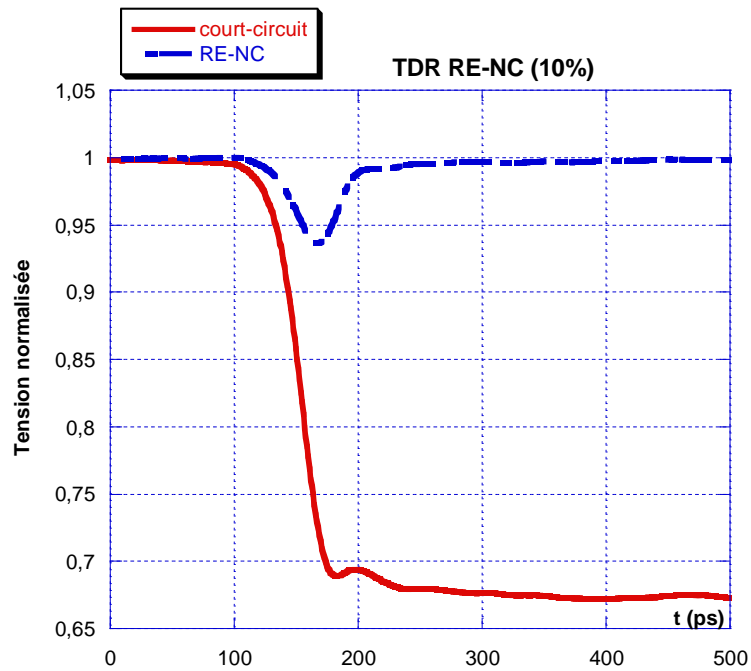


Figure III.16 : Réponse R D T du composite RE-NC (10%)

- Composite RE-NC (15%)

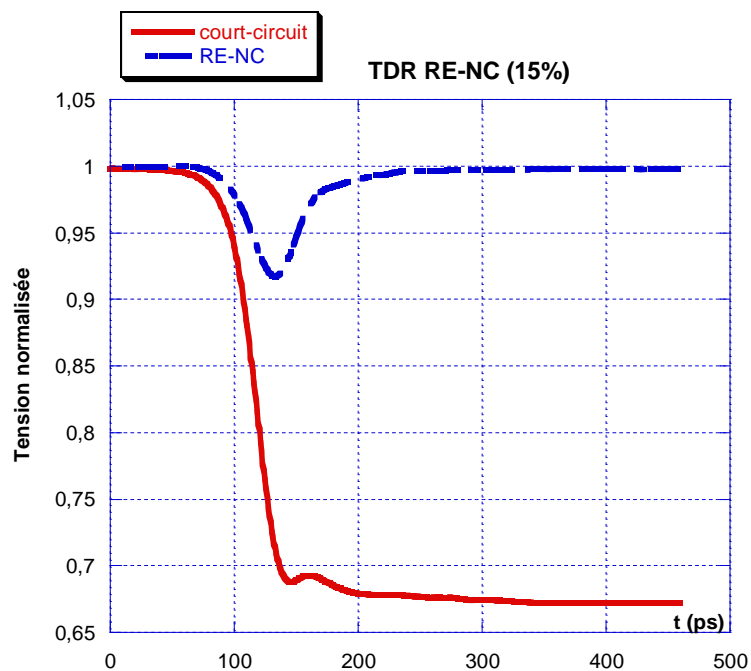


Figure III. 17 : Réponse R D T du composite RE-NC (15%)

- Composite RE-NC (20%)

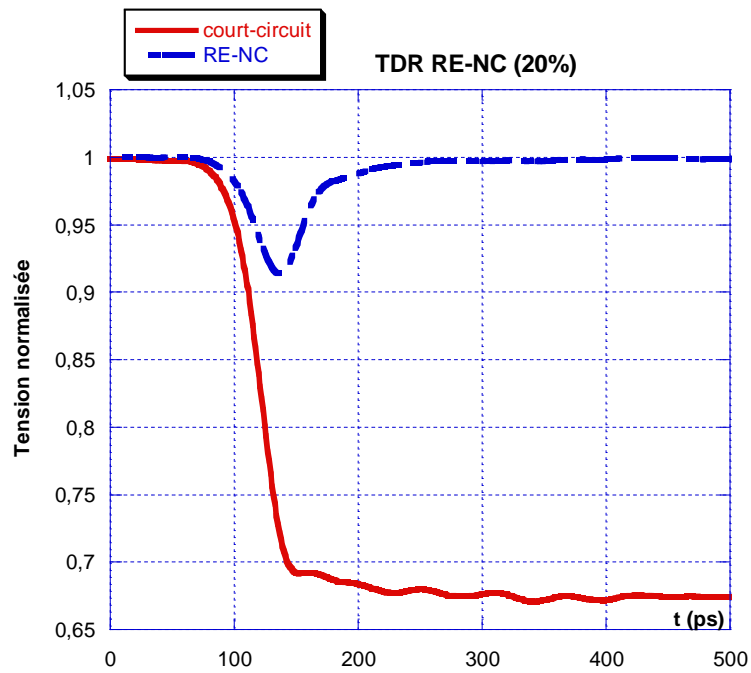


Figure III.18 : Réponse R D T du composite RE-NC (20%)

- Composite RE-NC (25%)

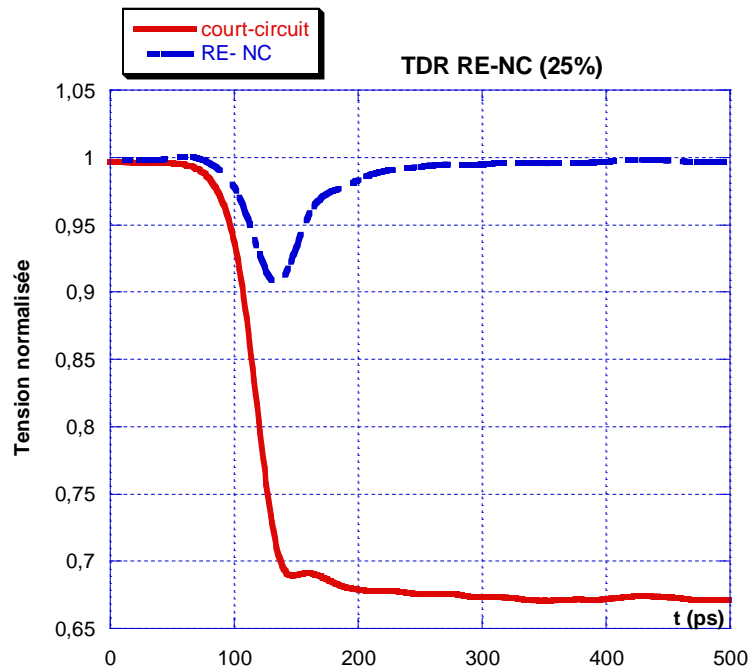


Figure III.19 : Réponse R D T du composite RE-NC (25%)

V.1.2 Composites ternaires (RE-NC-TM)

- Composite RE-NC-TM (70-5-25) %

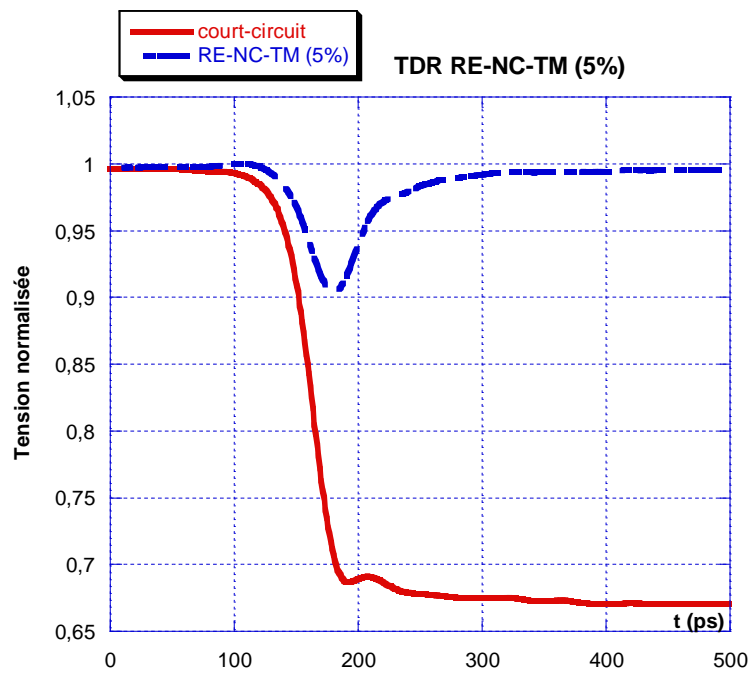


Figure III.20 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-5-25) %

- Composite RE-NC-TM (70-10-20) %

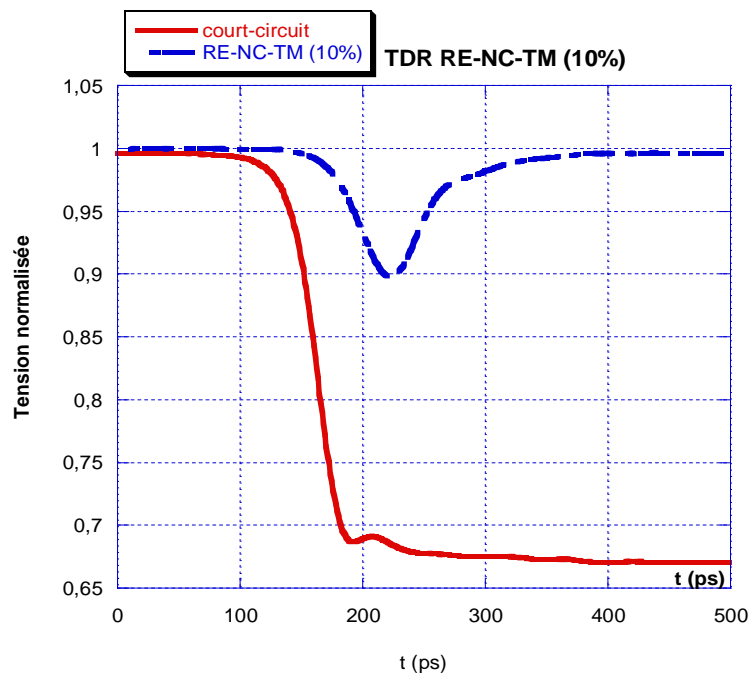


Figure III.21 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-10-20) %

- Composite RE-NC-TM (70-15-10) %

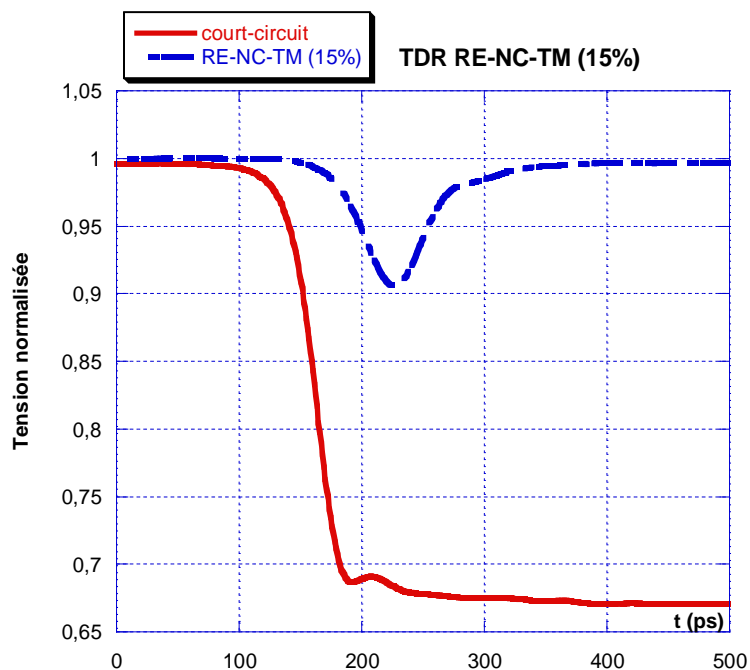


Figure III.22 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-15-15) %

- Composite RE-NC-TM (70-20-10) %

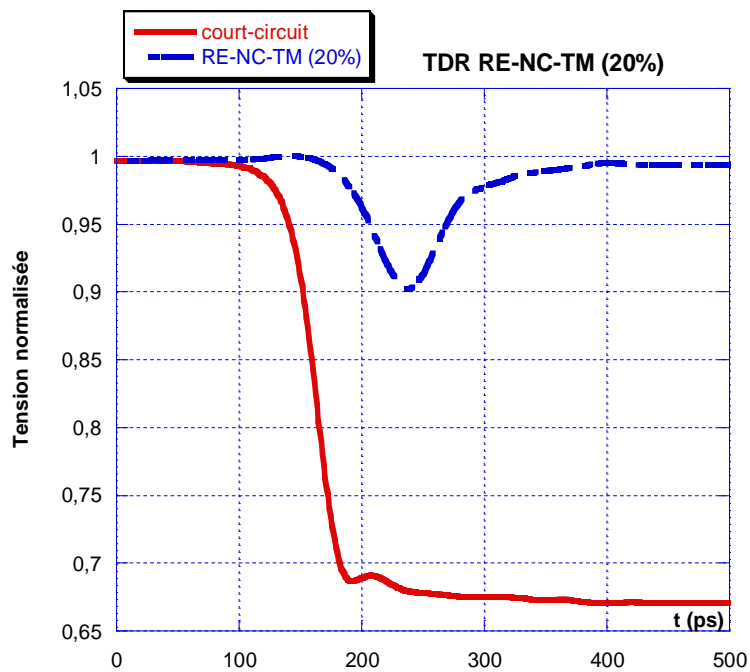


Figure III.23 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-20-10) %

- Composite RE-NC-TM (70-25-5) %

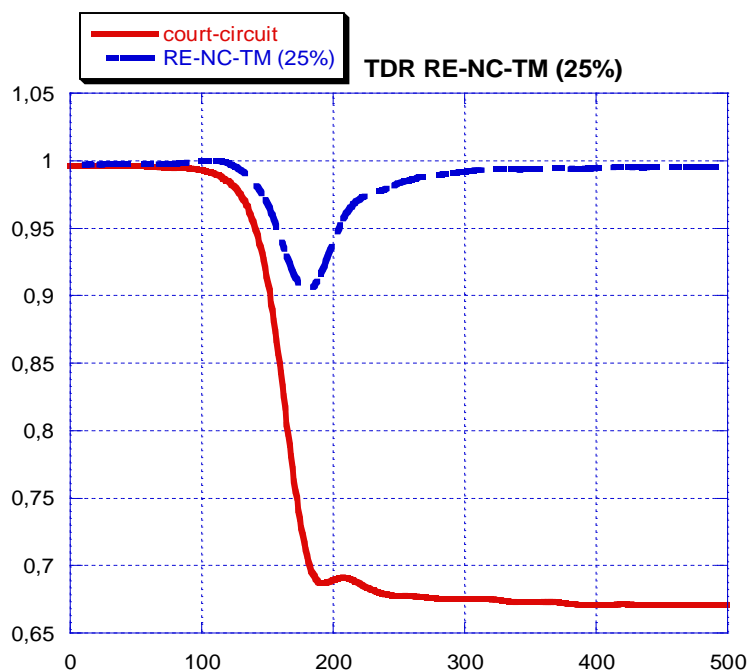


Figure III.24 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-25-5) %

V.1.3 Discussion des résultats R D T

La superposition de courbes temporelles obtenues pour l'ensemble des échantillons préparés binaires et ternaires sont représentés dans les figures (III.25) et (III.26).

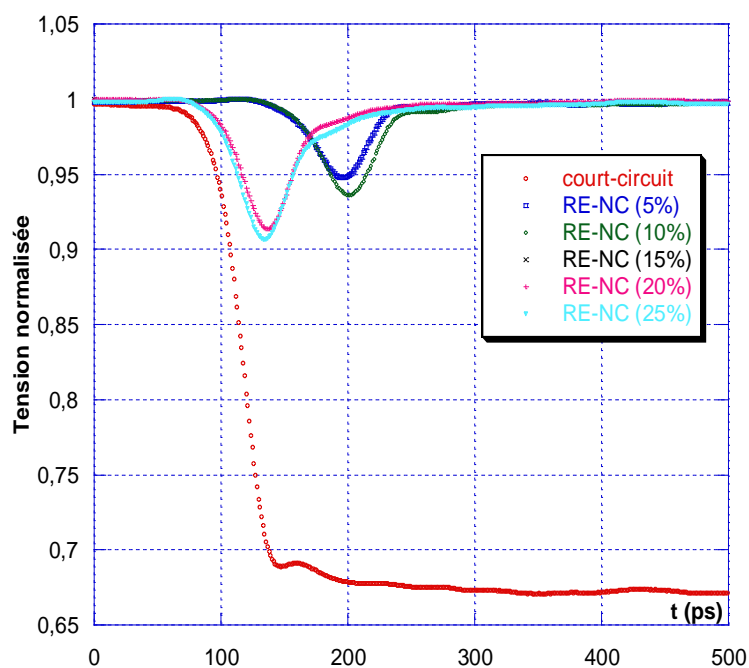


Figure III.25 : Réponse R D T du composite (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC%

Ce protocole expérimental permet de visualiser directement sur l'écran de l'oscilloscope la nature des matériaux caractérisés ; dans notre cas diélectriques [9].

Dans le cas des réponses temporelle du court-circuit, en remarque des légères ondulations qui sont due aux soit au mauvais raccordement dans la ligne de mesure ou bien à la présence des charges statiques sur le court-circuit.

Le déplacement de la courbure observé au niveau de la courbe de mesure change de valeur pour chaque échantillon selon les concentrations des différentes phases. Le déplacement de la tangente de ces courbes permet de déduire la nature diélectrique des matériaux [9] ce qui nous donne dans notre cas la conductivité diélectrique de chaque échantillon.

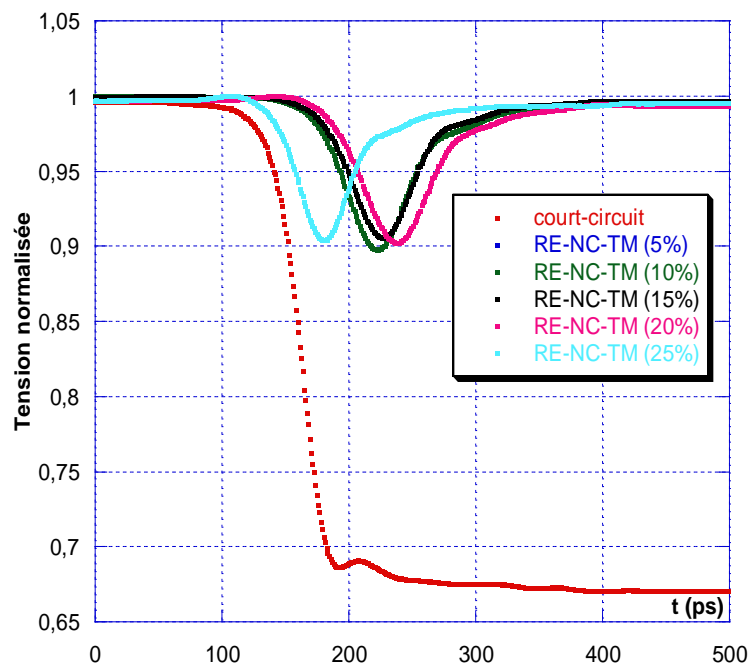


Figure III.26 : Réponse R D T du composite (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC%

La profondeur du creux devient de plus en plus importante selon la concentration du NC%. Cette profondeur représente les valeurs de la permittivité de chaque échantillon qui varie avec les concentrations des charges. On remarque que les signaux présentent une différence dans les valeurs minimums des courbes, cela varie en fonction des fractions volumiques des constituants. Le déplacement des courbes est dû au changement de canaux sur la fenêtre de mesure.

VI. Comparaison des résultats expérimentaux

Les deux tableaux suivants montrent une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par les deux techniques de caractérisation ; à fréquence fixe et par SDT.

- Caractérisation à fréquence fixe (9GHz)

| Fréquence fixe | RE-NC | RE-NC-TM |
|-----------------------|-------------|------------|
| (ϵ') Min | 4,4 | 6 |
| (ϵ') Max | 7,25 | 7,9 |
| (ϵ') Moyenne | 5,82 | 6,95 |
| δ | 2,85 | 1,9 |

- Caractérisation par spectroscopie temporelle (SDT)

| SDT | RE-NC | RE-NC-TM |
|-----------------------|-------------|-------------|
| (ϵ') Min | 3,04 | 4,41 |
| (ϵ') Max | 6,02 | 6,3 |
| (ϵ') Moyenne | 4,69 | 5,38 |
| δ | 2,98 | 1,89 |

Selon les deux tableaux, les valeurs de la permittivité diélectrique obtenues à fréquence fixe sont plus précises par rapport aux valeurs obtenues par la spectroscopie temporelle (SDT) à une fréquence de 9GHz. L'écart entre les valeurs minimales et les valeurs maximales pour les deux techniques de mesures est fixe.

Conclusion

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre des généralités sur les matériaux composites, leurs constituants et caractéristiques. Nous avons ensuite détaillé les propriétés des matériaux utilisés pendant toute nos expériences : le Noir de Carbone (NC) et le Titanate de Magnésium (TM).

Dans la deuxième partie, nous avons montré les différentes étapes pour la préparation de nos échantillons ainsi que les résultats expérimentaux bruts obtenus en utilisant la Spectroscopie en Domaine Temporel.

Chapitre IV

Résultats de caractérisation et de modélisation

Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus dans notre travail qui consiste à étudier le comportement du Titanate de Magnésium (milieu diélectrique) sur le Noir de Carbone (milieu fortement conducteur), pour cela nous nous sommes orientées spécialement vers la détermination des caractéristiques diélectriques des composites formés à partir de la Résine d'époxyde (RE) chargées par des Titanates de Magnésium (TM) et de Noir de Carbone (NC). L'objectif recherché est l'étude de l'influence des combinaisons et des concentrations sur les paramètres diélectriques du composite (ϵ , σ). Ce travail comprend deux phases des mélanges binaires (RE-NC) puis un mélange ternaire en ajoutant du Titanate de Magnésium (TM) qui a une structure cristallographique est de type ilménite [94] et cela afin de voir l'effet de l'ajout du TM sur la permittivité et la conductivité des composites.

Nous avons réalisé notre caractérisation en fonction de la fréquence et de la fraction volumique des constituants. Pour cela ce chapitre est constitué de deux parties :

- Dans la première partie nous allons présenter l'étude théorique du comportement diélectrique des deux types de mélange (binaire et ternaire) utilisant les lois de mélanges : Lichtenecker et Bottreau. Cela permettra de valider les résultats expérimentaux obtenus par la SDT avec les modèles théoriques.
- Dans la deuxième partie nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus par la SDT, une étude du phénomène de conduction des deux mélanges dans les basses fréquences (500 MHz) en fonction de la fraction volumiques des constituants sera présentée. Cela permettra d'étudier l'influence de l'ajout du titanate de Magnésium sur le noir de carbone.

I. Etude théorique du comportement des composites

La description du comportement diélectrique des mélanges hétérogènes a été faite par plusieurs lois [95] de mélange classiques. Dans cette étude, nous avons utilisé la loi de Lichtenecker [96] où cette loi semble très générale car elle traduit de façon satisfaisante le comportement diélectrique des matériaux composites et la loi de Bottreau [97] qui traduit le comportement des composites ayant le phénomène de percolation et qui ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker.

- **Loi de mélange de Lichtenecker**

Cette loi [98] est adoptée pour la prévision du comportement hétérogène binaire ou ternaire et pour le calcul des permittivités des mélanges. Pour les composites binaires l'équation s'écrit de cette manière :

$$\ln(\epsilon_s)_{ef} = V_1 \ln \epsilon_1 + V_2 \ln \epsilon_2, \quad V_1 + V_2 = 1 \quad (\text{IV.1})$$

Où, V_1 et V_2 sont respectivement les fractions volumiques de la matrice de permittivité (ϵ_1) et des charges de permittivité (ϵ_2).

L'application aux composites binaires (RE- NC) et ternaires (RE- NC-TM). Nous conduit aux équations suivantes :

$$\epsilon_{ef} = A_L \cdot \epsilon_{C1}^x \cdot \epsilon_{C2}^y \quad (\text{IV.2})$$

(ϵ)_{ef}, ϵ_{C1}^x et ϵ_{C2}^y représente respectivement les constantes diélectrique des constituants, x, y, z sont les fractions volumiques des constituants. A_L est le facteur de forme.

Et dans le cas des composites ternaires la formule peut être écrite par :

$$\epsilon_{ef} = A_L \cdot \epsilon_{C1}^x \cdot \epsilon_{C2}^y \cdot \epsilon_{C3}^z \quad (\text{IV.3})$$

x, y, z sont les fractions volumiques des constituants. A_L est le facteur de forme.

L'exactitude de résultats de ces paramètres diélectriques dépendra du choix du facteur de forme, cela sera évolué en fonction des fractions volumiques des constituants.

- **Loi de mélange de Bottreau**

Certaines composites diélectriques qui ont le phénomène de percolation ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker, pour cette raison Bottreau [99] a fait 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. Pour les composites binaires l'équation s'écrit de cette manière :

$$\ln(\epsilon) = P_1 \ln \epsilon_1 + P_2 \ln \epsilon_2 \quad (\text{IV.4})$$

P_1 et P_2 sont les probabilités des constituants, données par ces formules

$$P_1 = \frac{\left(\frac{v_1}{1-v_1}\right)^\alpha}{\left[\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^\alpha + \left(\frac{v_1}{1-v_1}\right)^\alpha\right]} = \frac{1}{1+v_N^\alpha} \quad (\text{IV.5})$$

$$P_2 = \frac{\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^\alpha}{\left[\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^\alpha + \left(\frac{v_1}{1-v_1}\right)^\alpha\right]} = \frac{1+v_N^\alpha}{v_N^\alpha} \quad (\text{IV.6})$$

Nous remarquons que pour $V_i = 0,5$ et $\alpha = 1$, nous retrouvons la loi de logarithme de Lichtenecker. Nous allons présenter dans ce qui suit le comportement des mélanges binaires et ternaires utilisant les deux lois de mélanges vus précédemment.

I.1 Composites binaires (RE-NC)

I.1.1 Modélisation par la loi de mélange de Lichtenecker

La figure (IV.1) montre les variations de la permittivité diélectrique par la modélisation de Lichtenecker avec les résultats expérimentaux pour les composites binaires étudié.

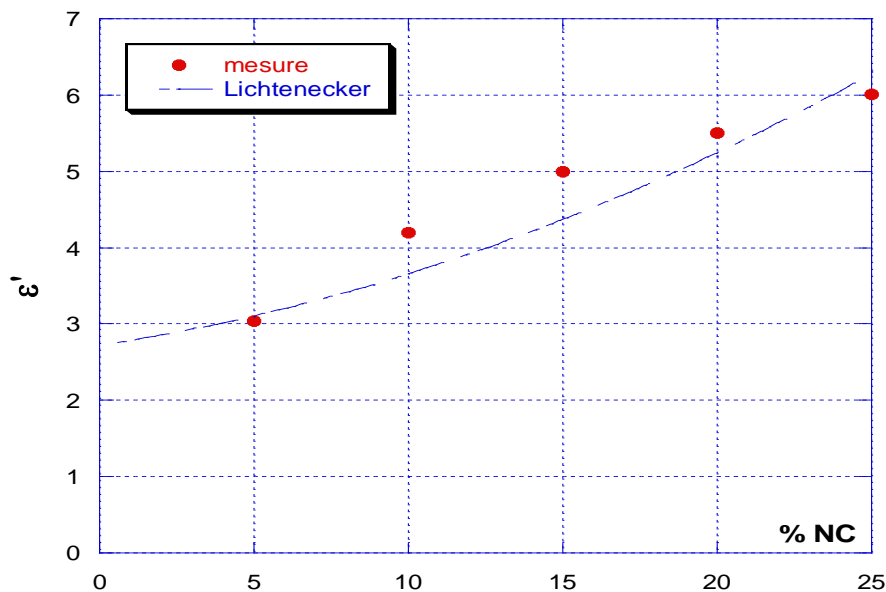


Figure IV.1 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composite (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Lichtenecker

La validité du modèle modifié de Lichtenecker a été vérifiée par la comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques. Le comportement du mélange (RE-NC) est défavorable et le modèle de Lichtenecker ne suit pas la courbe expérimentale et plus précisément dans les concentrations moyennes du carbone noir (entre 10 à 20 % de NC).

I.1.2 Modélisation par la loi de mélange de Bottreau

La figure (IV.2) montre les variations de la permittivité diélectrique par la modélisation de Bottreau avec les résultats expérimentaux pour le composite binaire étudié. A l'opposé du comportement de ces composites binaires avec la loi de Lichtenecker, la loi de Bottreau montre un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux.

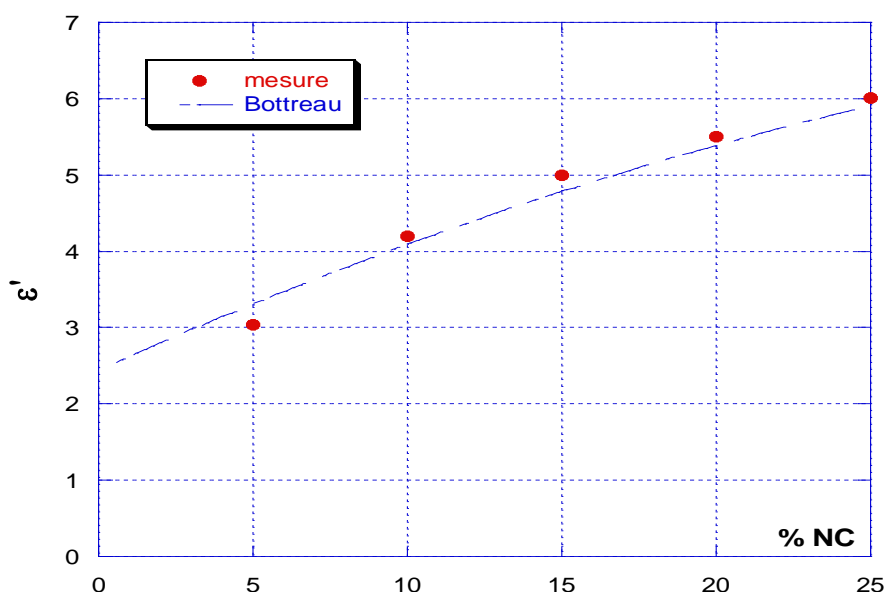


Figure IV.2 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composite (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Bottreau

Le comportement du mélange (RE-NC) présente une concordance totale entre le modèle théorique de Bottreau et les résultats expérimentaux. Ces courbes traduisent bien le changement de la permittivité en fonction de la fraction volumique de la charge.

La réponse diélectrique dépend de plusieurs paramètres tels que la permittivité propre des constituants, la forme des grains et la répartition spatiale des inclusions. Les paramètres de distribution de Bottreau pour les composites binaires (RE-NC) $\alpha=0.98$, $V_i=0.15$.

I.1.3 Discussion des résultats

La figure (IV.3) représente les variations de la permittivité diélectrique par les modélisations des lois (Lichtenecker et Bottreau) avec les résultats expérimentaux des composites (RE-NC).

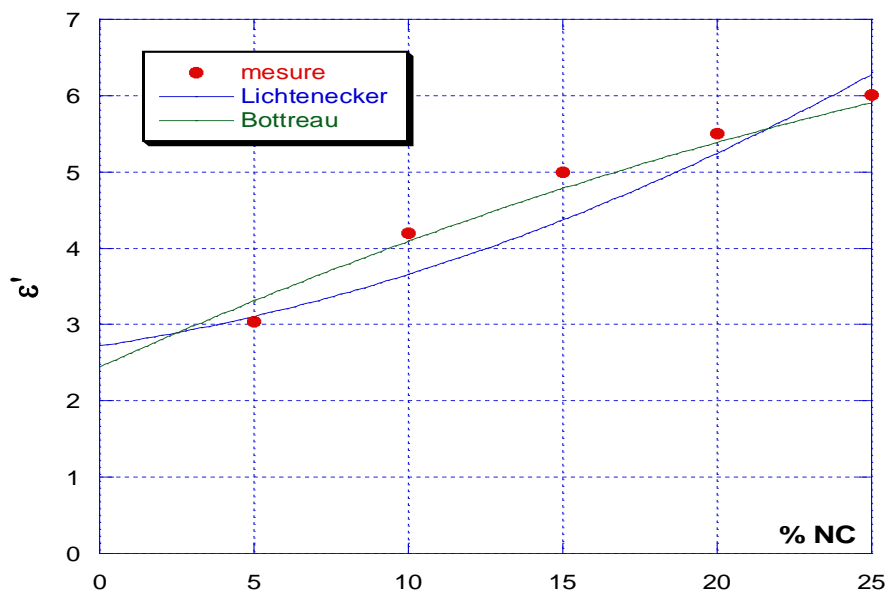


Figure IV.3 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composite (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant les deux lois de mélange

Les résultats sont parfaitement concordants [101], ils montrent néanmoins, si nous les comparons aux valeurs approchées que le meilleur accord pour les composites binaires (RE-NC) est obtenu en utilisant la loi de Bottreau, par rapport aux composites ternaires (RE-NC-TM) qui suit particulièrement la loi de Lichtenecker. L'évolution de la permittivité diélectrique est en fonction de la fraction volumique du NC.

I.2 Composites ternaires (RE-NC-TM)

I.2.1 Modélisation par la loi de mélange de Lichtenecker

La figure (IV. 4) montre les variations de la permittivité diélectrique (ϵ_s) par la modélisation de la loi de Lichtenecker pour les composites ternaires (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC.

Le comportement du (RE-NC-TM) montre un bon accord entre les résultats théoriques de la permittivité diélectrique (ϵ_s) du modèle de Lichtenecker et l'évolution des valeurs expérimentales.

Selon les résultats expérimentaux et le modèle de Lichtenecker, on considère que contrairement aux composites binaire (RE-NC), les courbes expérimentales et théoriques de (ϵ') des composites ternaires sont en parfaites concordances.

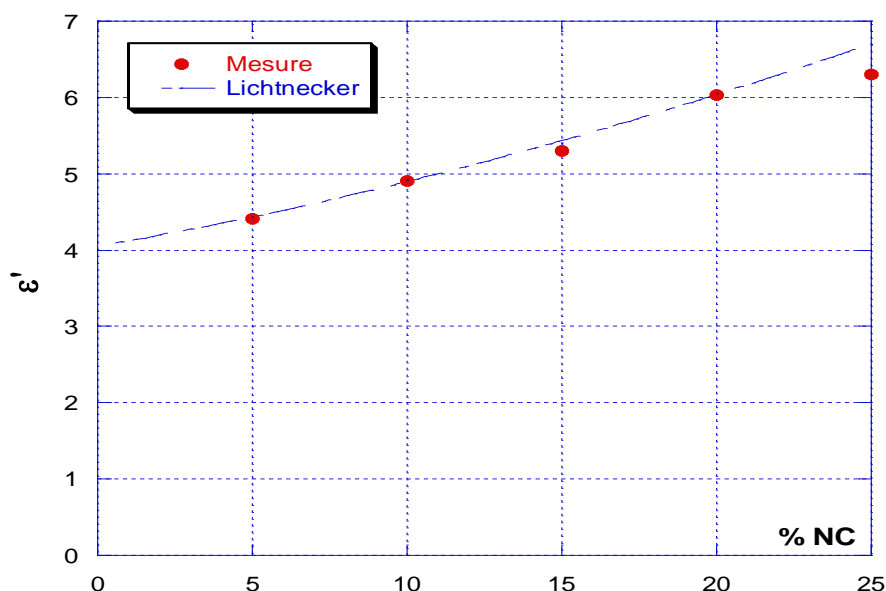


Figure IV.4 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composite (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Lichtnecker

I.2.2 Modélisation par la loi de mélange de Bottreau

La figure (IV.5) montre les variations de la permittivité diélectrique par la modélisation de Bottreau avec les résultats expérimentaux pour le composite ternaire (RE-NC-TM) étudié. Les variations de la permittivité diélectrique par la modélisation de Bottreau avec les résultats expérimentaux présentent une bonne concordance.

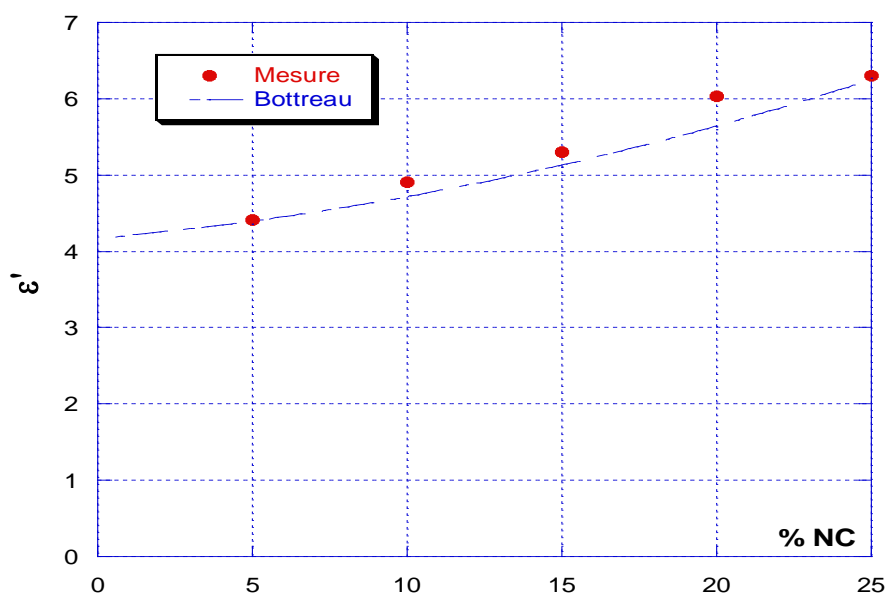


Figure IV.5 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composite (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Bottreau

A l'opposé de la loi de Bottreau ce type de composite (RE-NC-TM) suit la loi de modélisation de Lichtenecker par rapport à celle de Bottreau, les paramètres de distributions de Bottreau dans ce cas $\alpha=0.96$, $V_i=0.15$

I.2.3 Discussion des résultats

La figure (IV.6) représente les variations de la permittivité diélectrique par les modélisations des lois (Lichtenecker et Bottreau) avec les résultats expérimentaux pour les composites ternaires (RE-NC-TM).

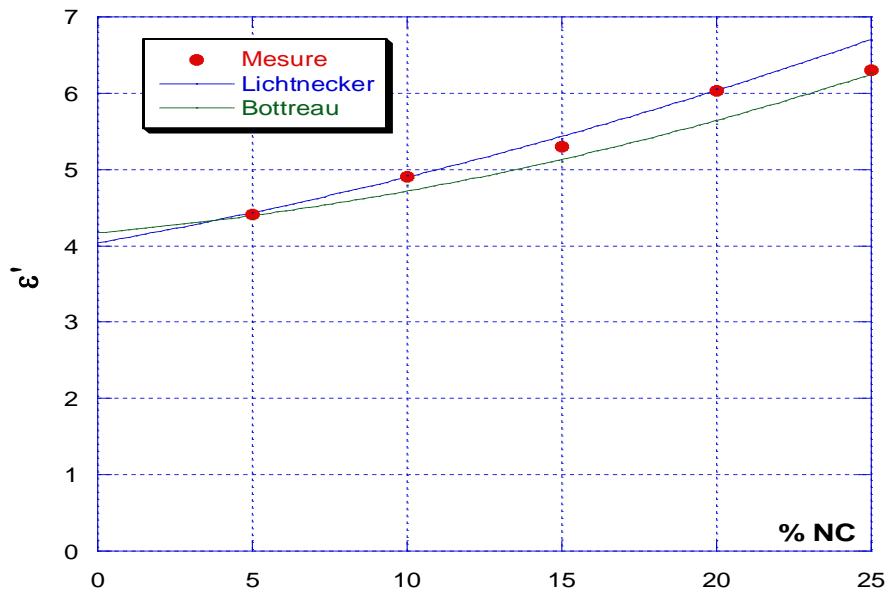


Figure IV.6 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composite (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant les deux lois de mélange

Les résultats sont parfaitement concordants, ils montrent néanmoins, si nous les comparons aux valeurs approchées que le meilleur accord est obtenu en utilisant les lois de Bottreau, et de Lichtenecker particulièrement les composites ternaires (RE-NC-TM) par rapport aux composites binaires (RE-NC) [101].

II. Etude expérimentale du comportement des composites

Dans cette partie nous allons présenter les résultats expérimentaux de la permittivité des composites binaires (RE-NC) et ternaires (RE-NC-TM), obtenue par la SDT en fonction de la fréquence [DC, 10GHz] et des fractions volumiques des constituants.

La permittivité et le facteur de dissipation diélectriques mesurés d'un matériau sont affectés par divers paramètres physiques externes ou internes tels que fréquence, la répartition des charges... En général, les propriétés diélectriques des matériaux varient considérablement avec la fréquence du champ électrique appliqué.

II.1 Composites binaires (RE-NC)

Nous allons commencer notre étude par les composites binaires (RE-NC), nous allons présenter dans ce cas l'analyse spectrale 10 GHz ainsi que l'analyse en basses fréquences à 500 MHz.

II.1.1 Analyse spectrale

Nous allons commencer par la présentation des résultats de mesure de nos composites pour un spectre de fréquence allant du DC à 10 GHz.

II.1.1.1 Résultats des mesures

Les figures qui suivent indiquent les variations respectives de la permittivité en fonction de la fréquence [DC, 10GHz] des composites binaires (RE-NC) pour les différentes fractions volumique du NC%.

- RE-NC (5%)

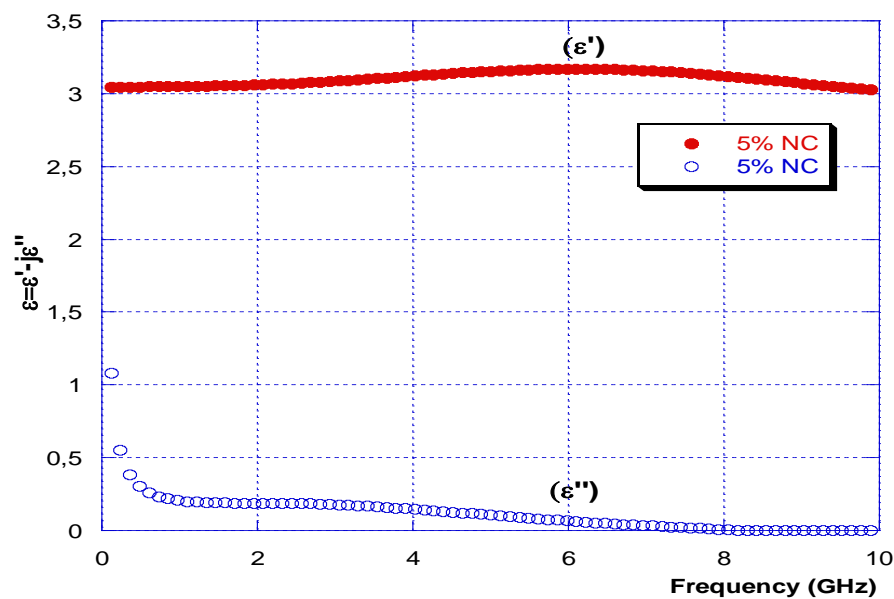


Figure IV.7 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (5% NC)

- RE-NC (10%)

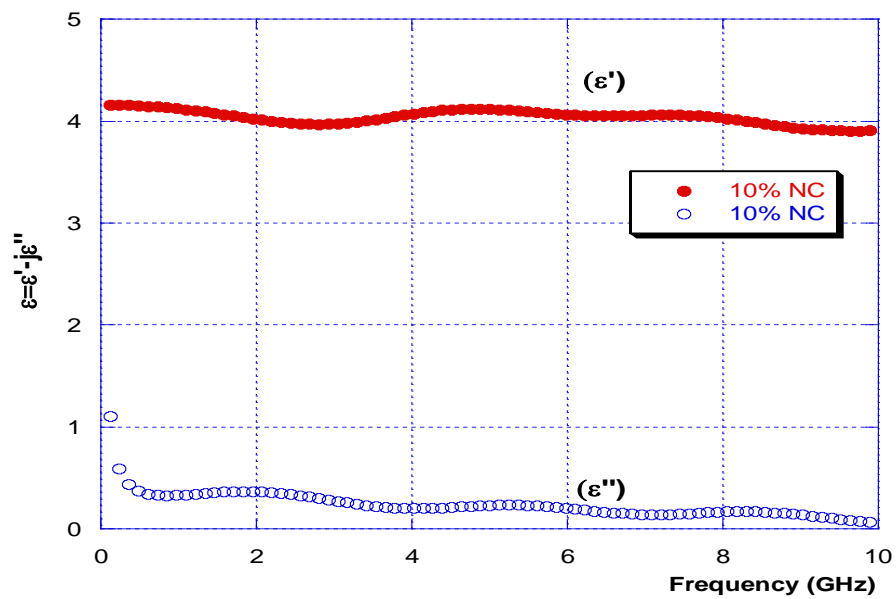


Figure IV.8 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (10% NC)

- RE-NC (15%)

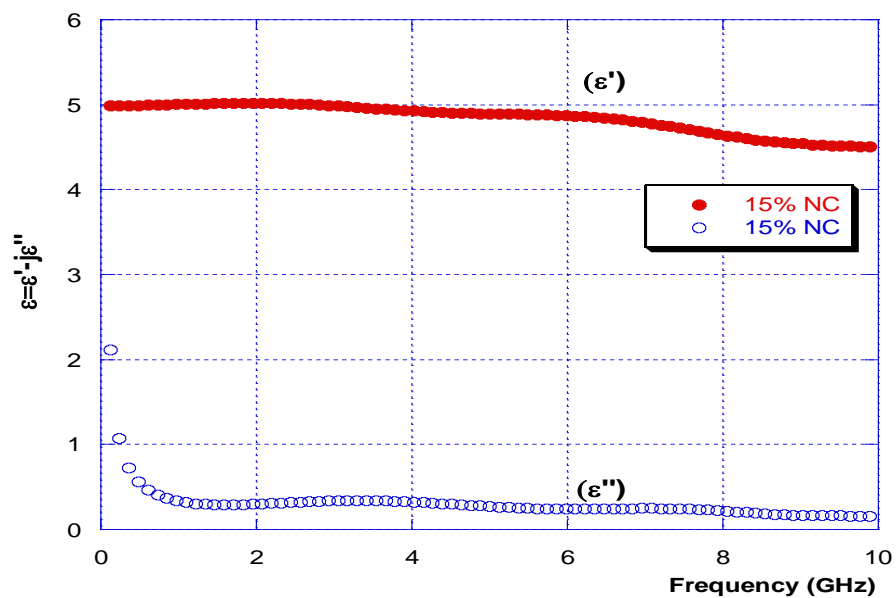


Figure IV.9 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (15% NC)

- RE-NC (20%)

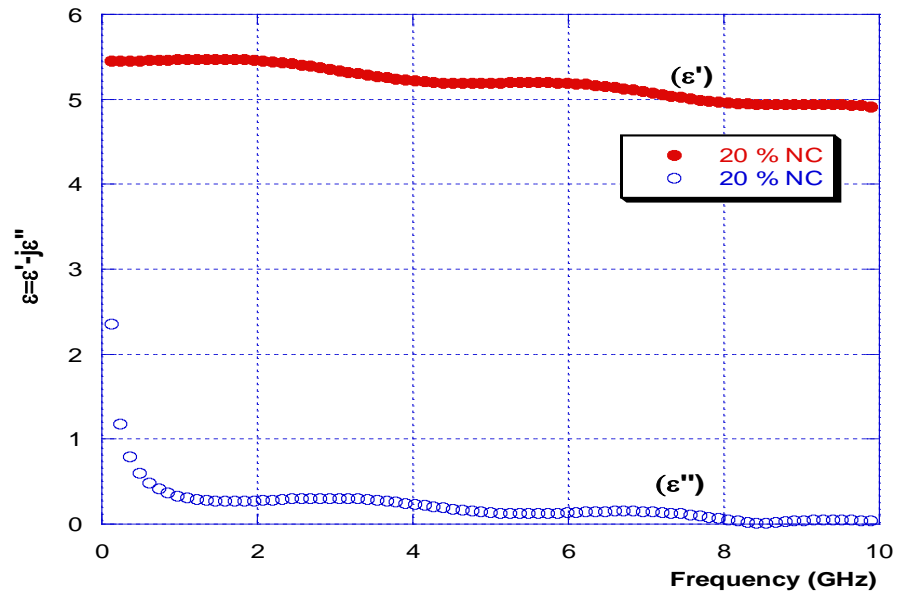


Figure IV. 10 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (20% NC)

- RE-NC (25%)

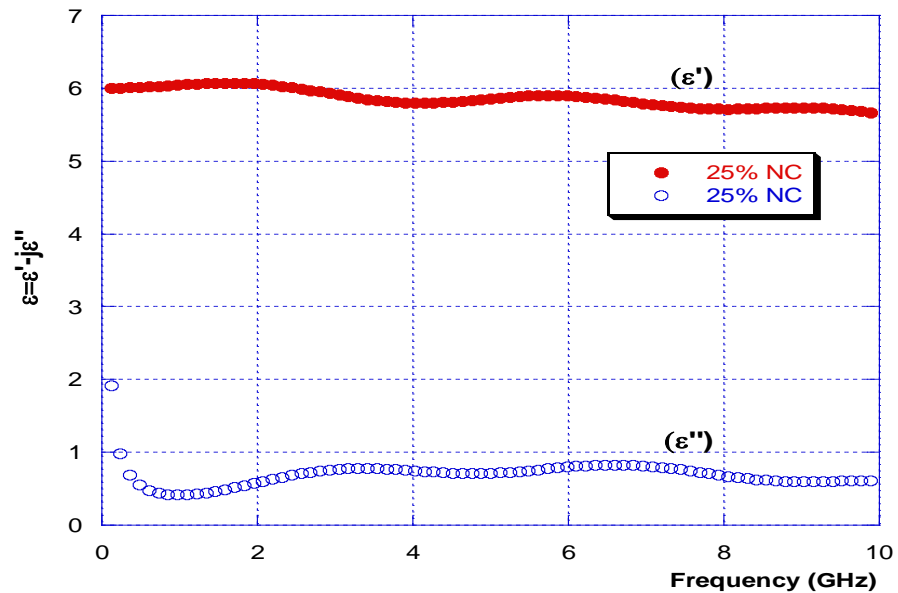


Figure IV. 11 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (25% NC)

Nous remarquons que la permittivité réelle a augmenté avec l'augmentation du NC et quasi-constante sur la bande de fréquence qui s'étale jusqu'à 10 GHz. Les valeurs de la partie imaginaire restent faibles et diminuent avec la fréquence.

II.1.1.2 Discussion des résultats

La figure (IV.12) indique les variations de la permittivité en fonction de la fréquence [DC, 10GHz] des composites binaires (RE-NC).

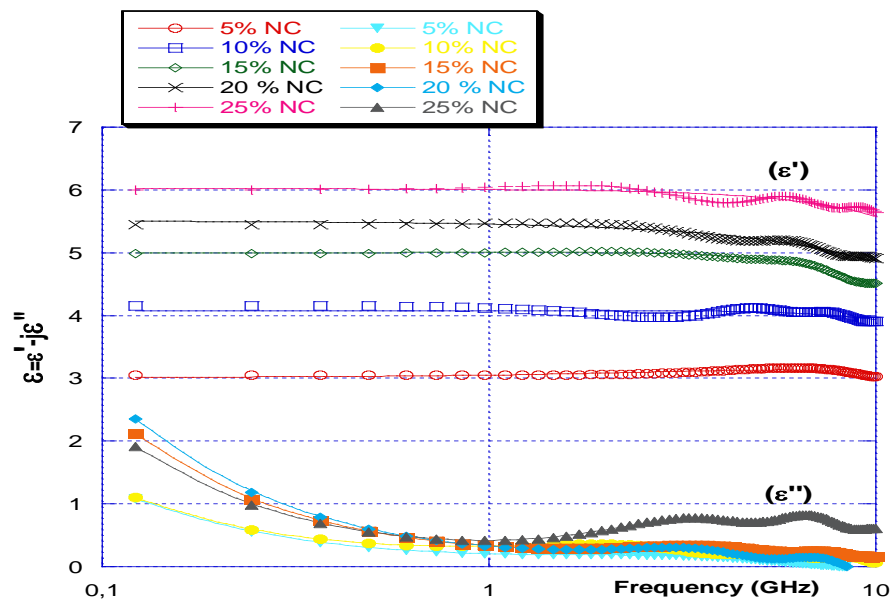


Figure IV. 12 : Variation de la permittivité (ϵ) pour les composites (RE-NC) en fonction de la fréquence

Sur ces courbes, nous observons une augmentation faibles mais régulière de la permittivité réelle avec le taux de charge, les spectres relativement plats en diminuant toutefois légèrement dans les hautes fréquences malgré les faibles fluctuations qui sont généralement introduites par les sources d'erreurs de mesure incontournables.

II.1.2 Analyse en basses fréquences

Dans cette, nous allons présenter les résultats de mesure de la caractérisation de nos composites (RE-NC) dans les basses fréquences (500MHz). Cette étude permettra d'évoluer et d'étudier le phénomène de conduction dans nos échantillons.

II.1.2.1 Résultats des mesures

L'évolution de la permittivité statique en fonction de la fraction volumique du NC% pour les composites binaires (RE-NC) est représentée sur la figure (IV.13).

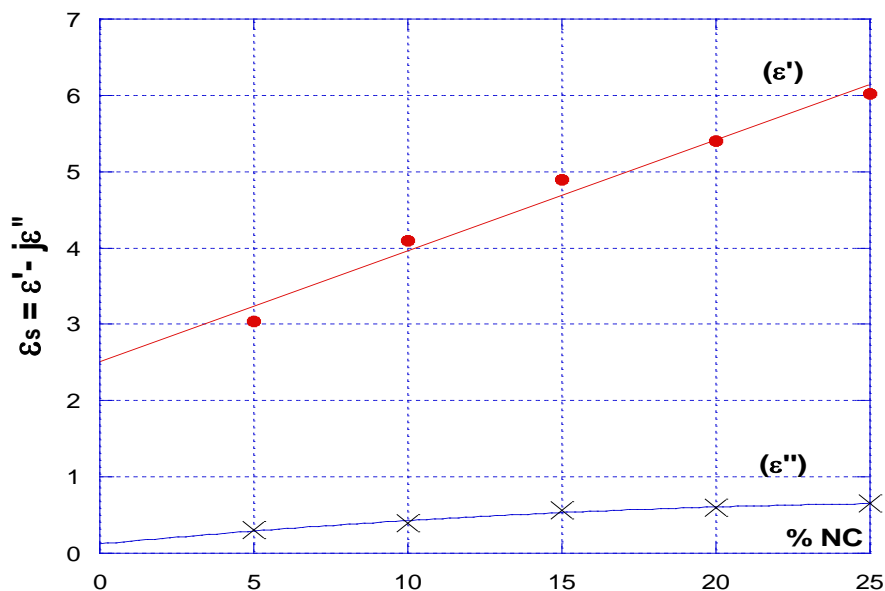


Figure IV. 13 : Variation de la permittivité statique (ϵ_s) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC)

Les variations du terme réel de la permittivité varient en fonction du taux de NC, une augmentation régulière est remarquée, elle est proportionnelle à la concentration du NC.

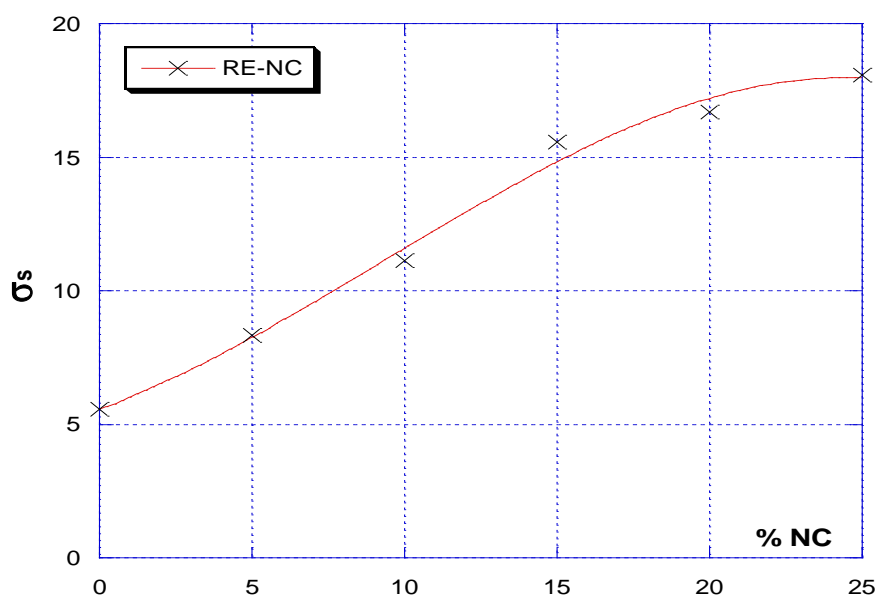


Figure IV. 14 : Variation de la conductivité statique σ_s ($\cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) pour les composites binaires (RE-NC)

Le terme imaginaire de la permittivité reste faible à partir de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique on peut étudier le phénomène de conduction dans les mélanges. L'évolution de la conductivité statique en fonction de la fraction volumique du NC% pour les composites binaires (RE-NC) est représentée sur la figure (IV.14).

II.1.2.2 Discussion des résultats

Sur la figure (IV.15), les variations de la conductivité statique (σ_s) est donnée pour le mélange (RE-NC). Nous pouvons apprécier l'augmentation de ce paramètre avec celle de la concentration de NC qui est due à la forte contribution de la conductivité statique dans la partie imaginaire. Pour une concentration de 10% NC nous observons une augmentation importante, c'est le point d'inflexion.

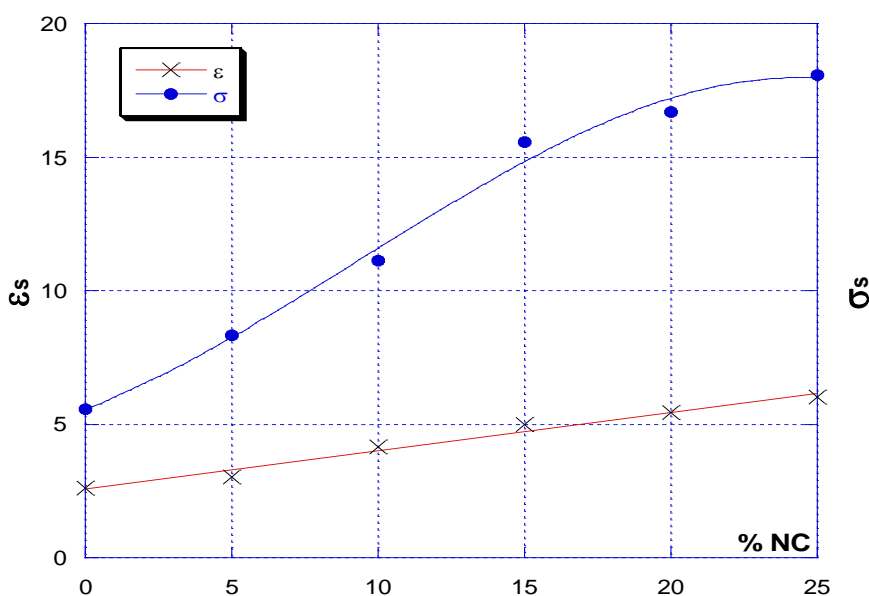


Figure IV. 15 : Variation de la permittivité statique (ϵ_s) et de la conductivité statique ($\sigma_s \cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) de (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC%

A partir de la figure (IV.15) la valeur maximale de σ_s est de $18.08 \cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$ pour une concentration de 25% de NC et la valeur minimale de σ_s est de $8.34 \cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$ pour une concentration de 5% de NC.

Entre ces deux proportions on peut remarquer une augmentation des valeurs de σ_s en fonction des fractions volumiques du NC.

II.2 Composites ternaires (RE-NC-TM)

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui dépend généralement de la fréquence d'excitation. Nous allons présenter dans cette partie l'analyse spectrale 10 GHz ainsi que l'analyse en basses fréquences à 500 MHz pour les composites ternaires (RE-NC-TM).

II.2.1 Analyse spectrale

Nous proposons à travers cette section les résultats spectraux bruts (sans aucun traitement, par exemple : effet des connecteurs, de la troncature, des faces de l'échantillon, des modes de propagation) de la permittivité des différentes séries d'échantillons ternaires que nous avons réalisés.

Les figures qui suivent indiquent les variations respectives de la permittivité en fonction de la fréquence [DC, 10GHz] des composites ternaires (RE-NC-TM) pour les différentes fractions volumique du NC%.

II.2.1.1 Résultats des mesures

- RE-NC-TM (70-5-25) %

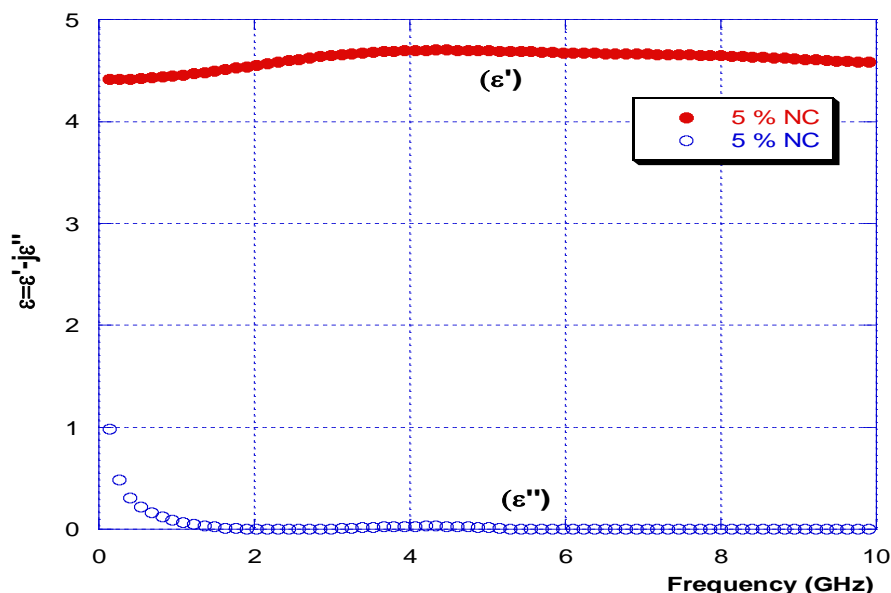


Figure IV. 16 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du (RE-NC-TM) (70-5-25)

- RE-NC-TM (70-10-20) %

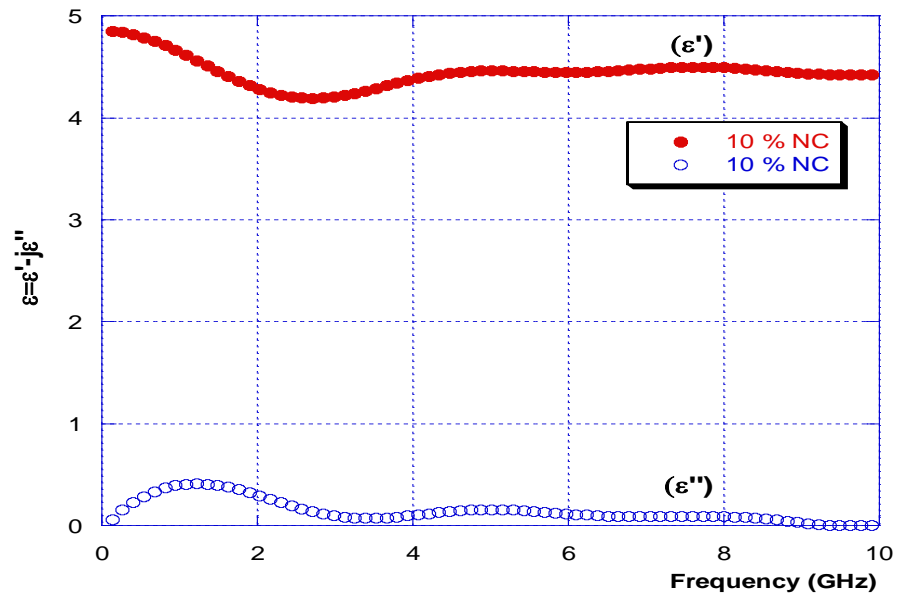


Figure IV. 17 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du (RE-NC-TM) (70-10-20)

- RE-NC-TM (70-15-15) %

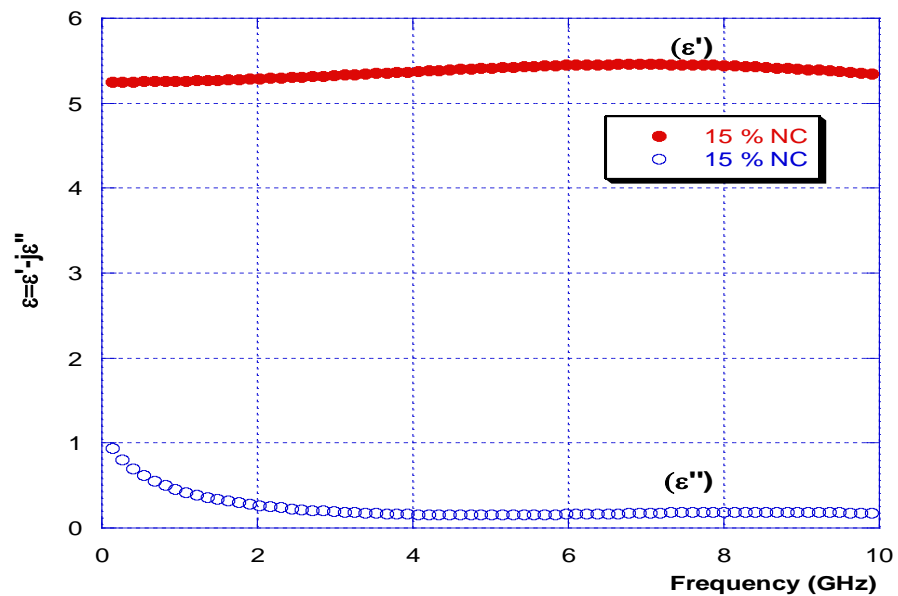


Figure IV. 18 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du (RE-NC-TM) (70-15-15)

- RE-NC-TM (70-20-10) %

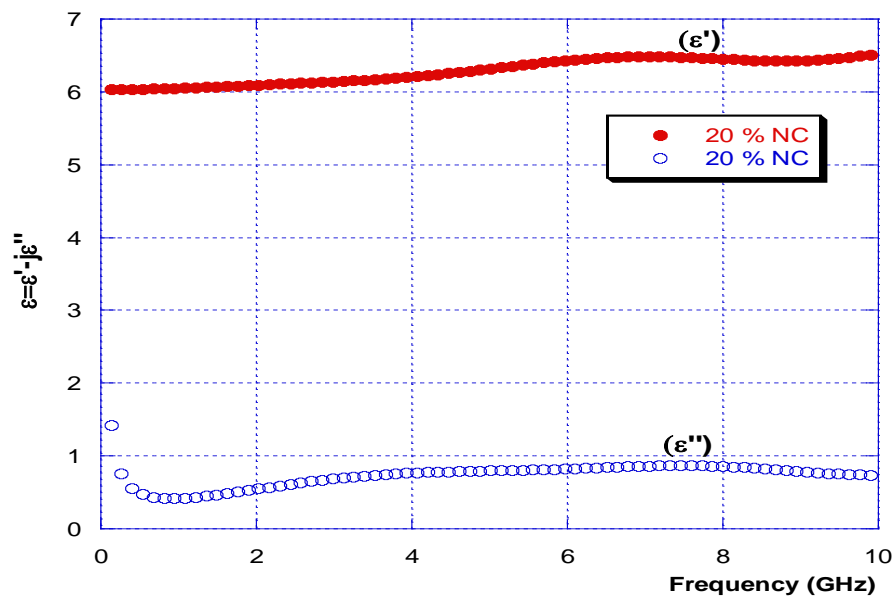


Figure IV. 19 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du (RE-NC-TM) (70-20-10)

- RE-NC-TM (70-25-5) %

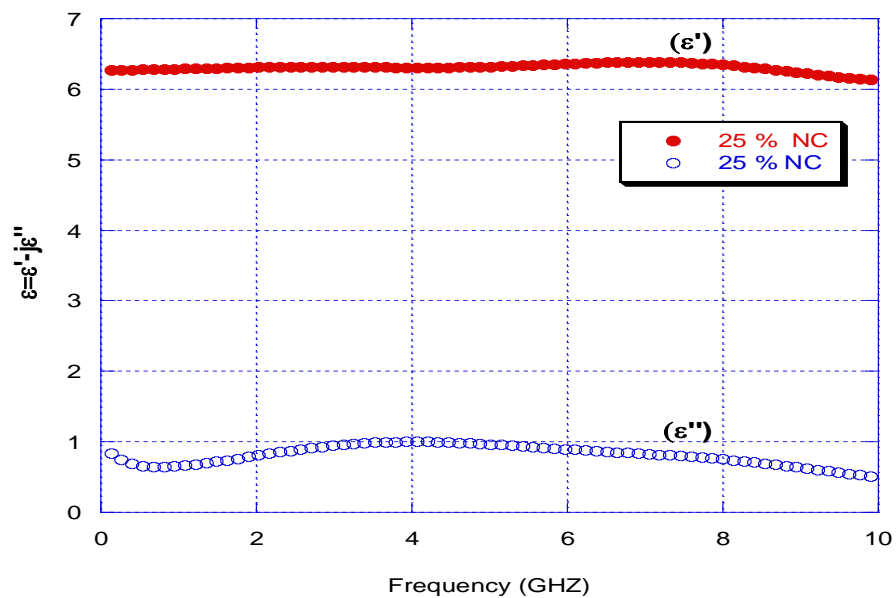


Figure IV. 20 : Composante réelle et imaginaire de la permittivité du (RE-NC-TM) (70-25-5)

II.2.1.2 Discussion des résultats

La figure (IV.21) indique les variations respectives de la permittivité en fonction de la fréquence [DC, 10GHz] des composites ternaires (RE-NC-TM).

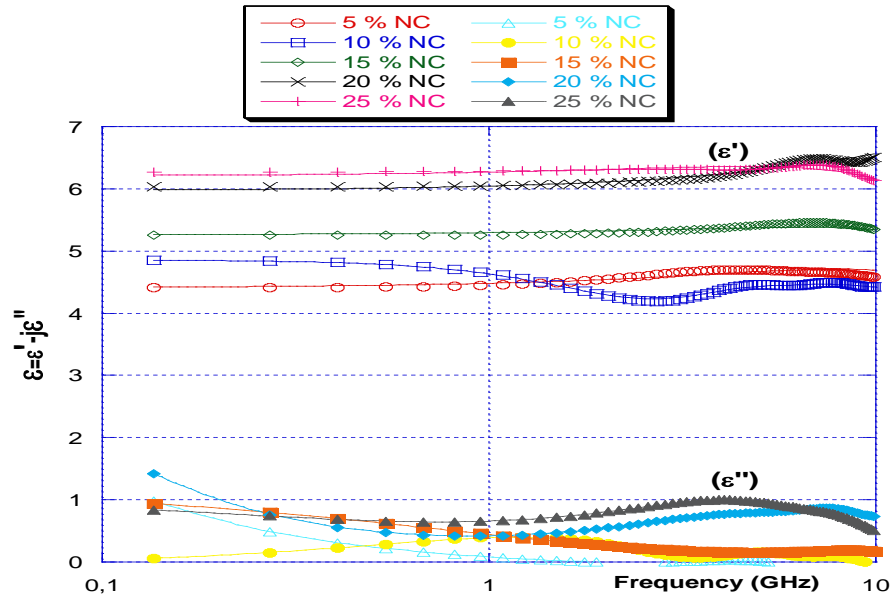


Figure IV. 21 : Variation de la permittivité (ϵ) pour les composites (RE-NC-TM) en fonction de la fréquence

Une discontinuité est remarquée pour le composite ternaire (RE-NC-TM) (70-10-25) pour une fraction volumique 10% de NC, les pertes diélectriques commencent à augmenter. Ceci est traduit par l'ajout du noir de carbone qui agit sur la conductivité effective du milieu composite.

II.2.2 Analyse en basses fréquences

Dans cette, nous allons présenter les résultats de mesure de la caractérisation de nos composites (RE-NC-TM) dans les basses fréquences (500MHz). Cette étude permettra d'évoluer et d'étudier le phénomène de conduction dans ce type d'échantillon.

II.2.2.1 Résultats des mesures

L'évolution de la permittivité statique en fonction de la fraction volumique du NC% est représentée sur la figure (IV.22).

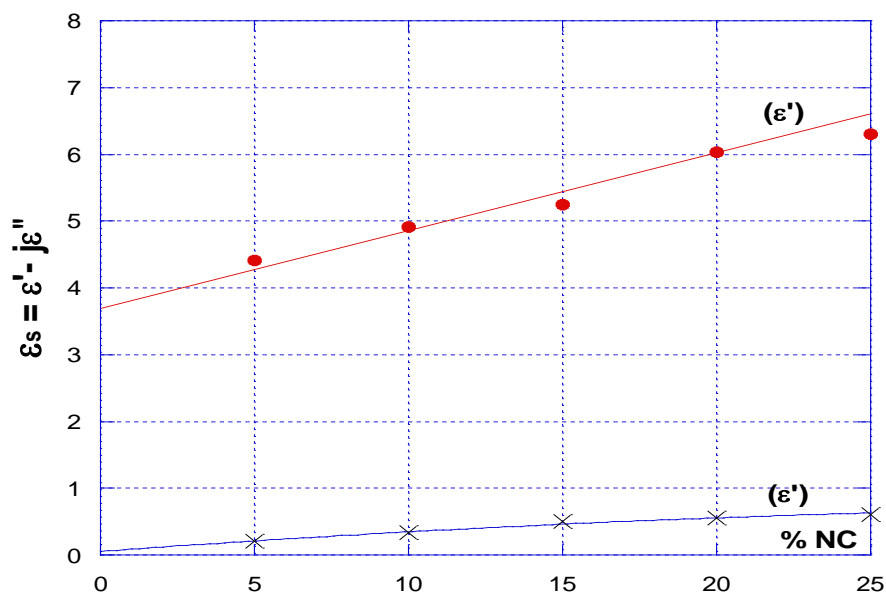


Figure IV. 22 : Variation de (ϵ) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM)

En remarque que l'évolution des permittivités ϵ' et ϵ'' de nos échantillons en fonction de la concentration volumique en carbone est une progression continu. Nous observons aussi une augmentation faible mais régulière de ϵ' en fonction du taux de charge de NC.

Les variations du terme imaginaire ϵ'' de la permittivité restent très faibles, il apparait une discontinuité qui traduit le phénomène de percolation.

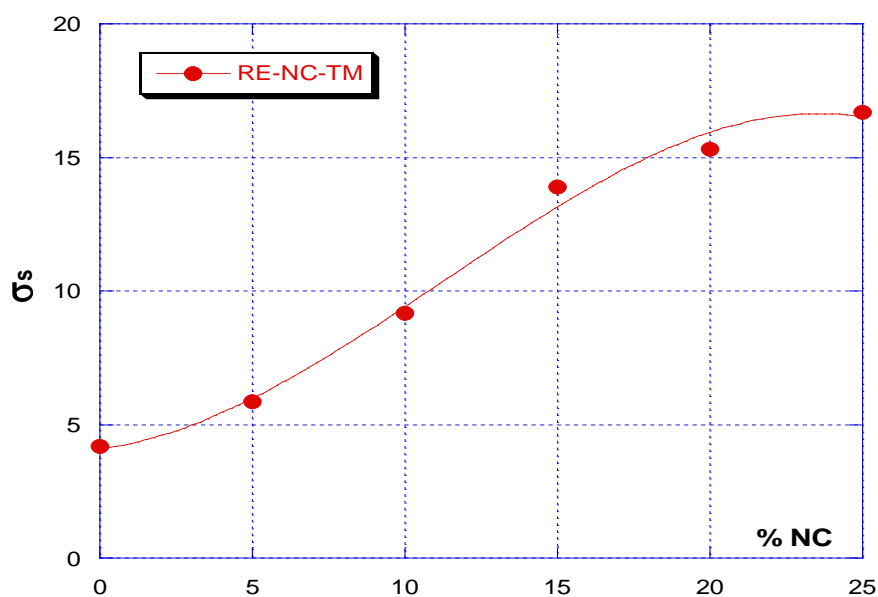


Figure IV. 23 : Variation de la conductivité statique σ_s ($*10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) pour les composites ternaires (RE-NC-TM)

II.2.2.2 Discussion des résultats

Sur la figure (IV.24), les variations de la conductivité statique (σ_s) est donnée pour le mélange (RE-NC-TM).

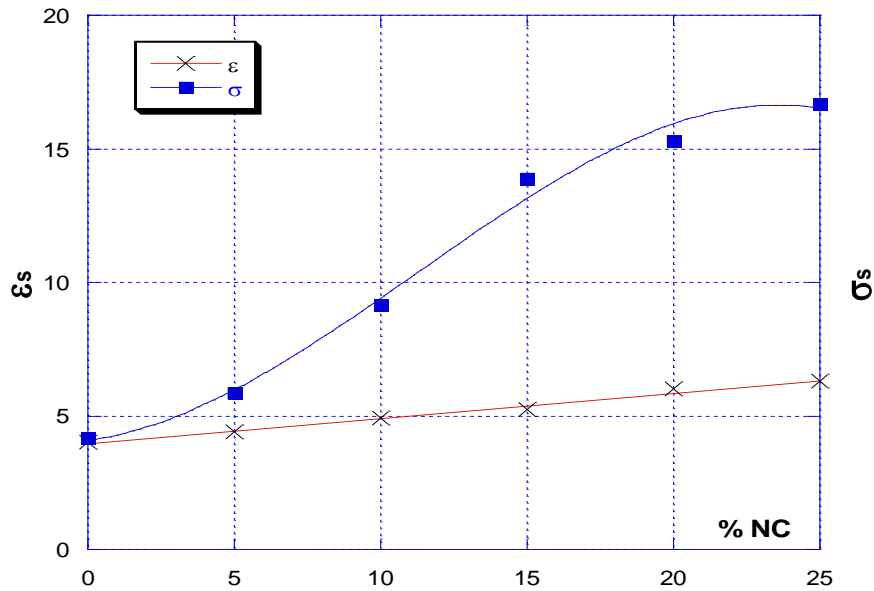


Figure IV. 24 : Variation de la permittivité statique (ϵ_s) et de la conductivité statique σ_s ($\cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM)

Au-delà d'une concentration volumique de 10% du NC ou distingue un changement de concavité apparaît, une augmentation remarquable des valeurs de la conductivité statique, cette valeur représente la valeur critique, à partir de cette valeurs nous avons un établissement des connexions continues cela revient à la présence des inclusions du NC dans le mélange qui deviennent plus importante.

Dans ce cas la valeur minimale de la conductivité est de $5.84 \cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$ pour le composite (70.5.25), concernant la valeur maximale de la conductivité de ces mélanges est de $16.68 \cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$.

III. Influence du Titanate de Magnésium (TM) sur le Noir de Carbone (NC)

Afin de déterminer l'influence du TM et du NC sur le comportement électromagnétique des différents composites, nous allons effectuer une étude comparative des propriétés diélectriques entre des composites (RE-NC) et des composites (RE-NC-TM) montrés précédemment.

III.1 Résultats des mesures

Les figures (IV.25) et (IV.26) représentent les variations de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') pour les deux types de composites. La présence d'inclusion de NC permet d'améliorer les propriétés diélectriques des composites, dans un premiers cas : une amélioration des propriétés de la résine, et dans un deuxième cas du mélange (RE-NC-TM).

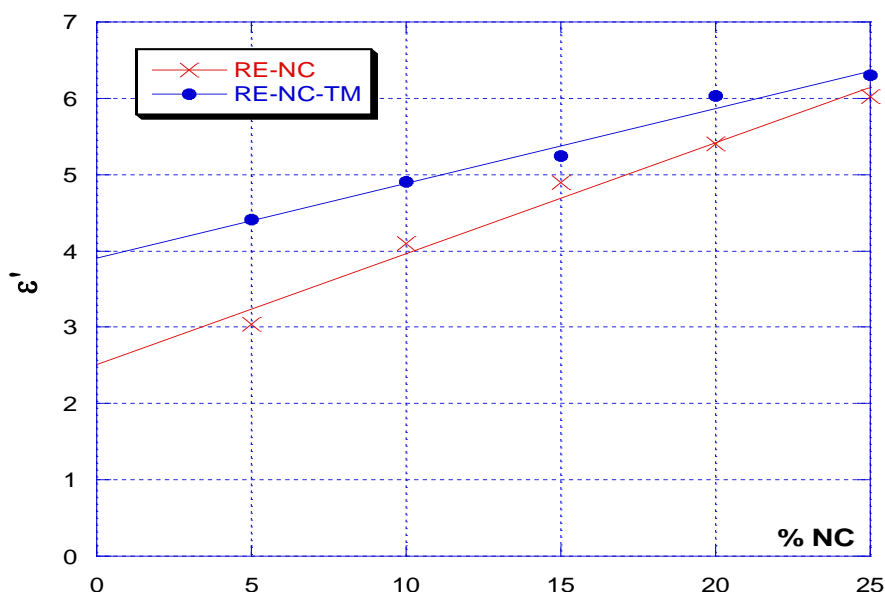


Figure IV. 25 : Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la fraction volumique du NC pour les deux types de composites (RE-NC) et (RE-NC-TM) (RE= constante)

Les valeurs de la permittivité du mélange ternaire sont plus importantes que celui du binaire cela est due à la présence d'inclusion du TM. L'ajout du TM a permis d'augmenter les valeurs de la constante diélectrique dans les composites. La figure suivante (IV.26) représente une comparaison entre les valeurs de la conductivité pour les deux composites.

Pour les deux types de composites, les valeurs de la conductivité mesurée pour les composites binaires (RE-NC) sont plus importantes aux valeurs obtenus pour les composites ternaires (RE-NC-TM), l'ajout du TM a permis de réduire la conductivité pour le (RE-NC).

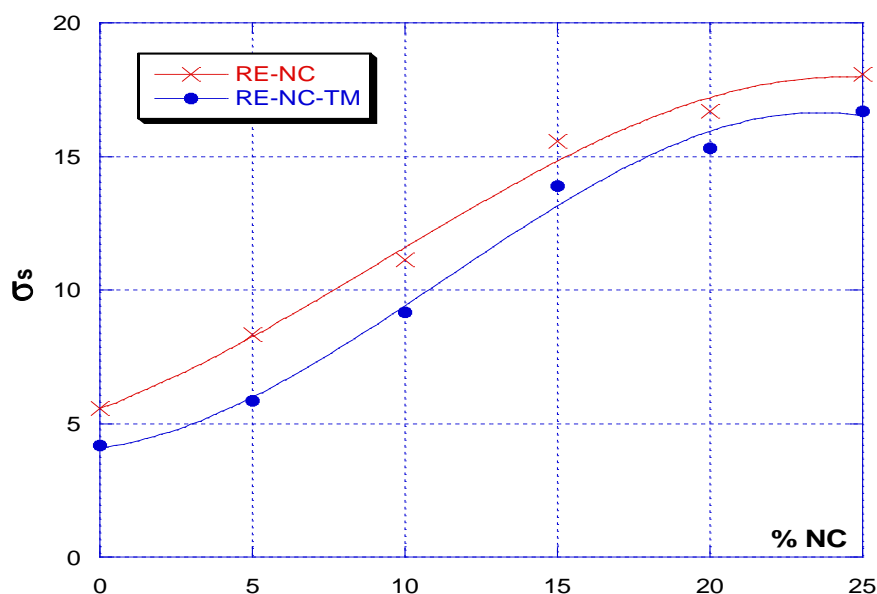


Figure IV. 26 : Variation de la conductivité statique σ_s ($\cdot 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) en fonction de la fraction volumique du NC pour les deux types de composites (RE-NC) et (RE-NC-TM) (RE= constante)

III.2 Discussion des résultats

Dans le tableau (IV.1), la comparaison entre des valeurs minimales et les valeurs maximales de la permittivité diélectrique (ϵ') sont représentés pour les deux types de composites.

| | RE-NC | RE-NC-TM |
|----------------------|-------|----------|
| (ϵ') Min | 3,04 | 4,41 |
| (ϵ') Max | 6,02 | 6,3 |
| (ϵ') Mean | 4,69 | 5,38 |

Tableau IV.1 : Comparaison de la permittivité statique (ϵ') pour les deux types de composites.

Les valeurs de permittivité de mélange ternaire (RE-NC-TM) sont plus importantes que les binaires (RE-NC) ; ceci est dû à la présence d'inclusion de TM. La dépendance de TM a permis l'augmentation de valeurs constantes diélectriques dans les composés [101].

Dans le tableau (IV.2), la comparaison entre des valeurs minimales et les valeurs maximales de la conductivité statique σ_s sont représentés pour les deux types de composites.

| | RE-NC | RE-NC-TM |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| (σ_s) Min | $5,56 \cdot 10^{-3}$ | $4,17 \cdot 10^{-3}$ |
| (σ_s) Max | $18,08 \cdot 10^{-3}$ | $16,68 \cdot 10^{-3}$ |
| (σ_s) Mean | $10,84 \cdot 10^{-3}$ | $12,56 \cdot 10^{-3}$ |

Tableau IV.2 : Comparaison de la conductivité statique (σ_s) pour les deux types de composites.

L'inclusion NC a amélioré considérablement (en grande partie) la conductivité statique σ_s pour hautes concentrations (table IV. 4). La présence d'inclusion NC nous a permis d'améliorer les propriétés de diélectriques de composés.

IV. Validation théorique

La validité des modèles de loi de mélanges de Lichtenecker et de Bottreau a été vérifiée par comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales. Le comportement des composites ternaires est favorable pour la loi de Lichtenecker tandis que le comportement des composites binaires suit mieux la loi de Bottreau.

Ce comportement est effectivement traduit par l'évolution des facteurs (A_L) et (B_L) du modèle modifié de Lichtenecker pour ces deux composites. Le facteur de forme est un moyen qui était introduit dans la loi de mélange afin de permettre l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques où il est intégré automatiquement à la fraction volumique dans la loi de Lichtenecker.

Le facteur de formes s'écrit de la manière suivante :

- Pour les composites binaires ;

$$\epsilon_{ef} = B_L \cdot \epsilon_{RE}^{V1} \cdot \epsilon_{NC}^{V2} \quad (IV.7)$$

- Dans le cas des composites ternaires ;

$$\epsilon_{ef} = A_L \cdot \epsilon_{RE}^{V1} \cdot \epsilon_{NC}^{V2} \cdot \epsilon_{TM}^{V3} \quad (IV.8)$$

B_L et A_L sont respectivement les facteurs de formes des composites (RE-NC) et (RE-NC-TM), V_1 , V_2 et V_3 sont les fractions volumiques des constituants RE, NC, TM. (ϵ_{RE}), (ϵ_{CB}) et (ϵ_{MT}) sont les permittivités des différentes charges.

Les figures (IV.27) et (IV.28) montrent l'évolution des facteurs de formes B_L et A_L en fonction de la fraction volumique du NC pour les deux composites (RE-NC) et (RE-NC-TM).

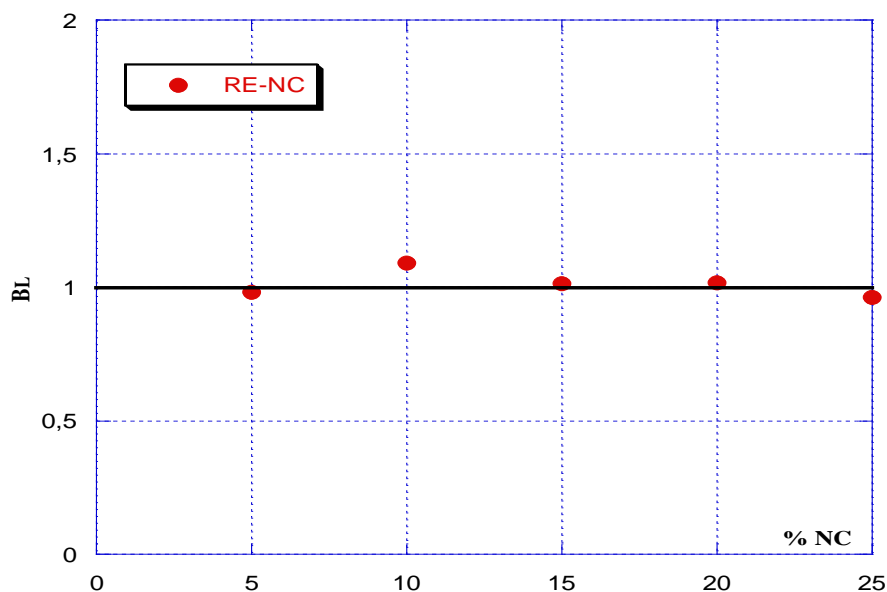


Figure IV. 27 : Evolution de facteur de forme (B_L) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC)

Les deux facteurs de formes varient autour de l'unité ce qui confirme la validité de la loi modifiée de Lichtenecker. A ce propos pour le mélange (RE-NC), nous avons constaté une valeur minimale $A_L = 0,96$ pour la fraction volumique de la charge de 25% NC et une valeur maximale $A_L = 1,015$ pour 10% NC.

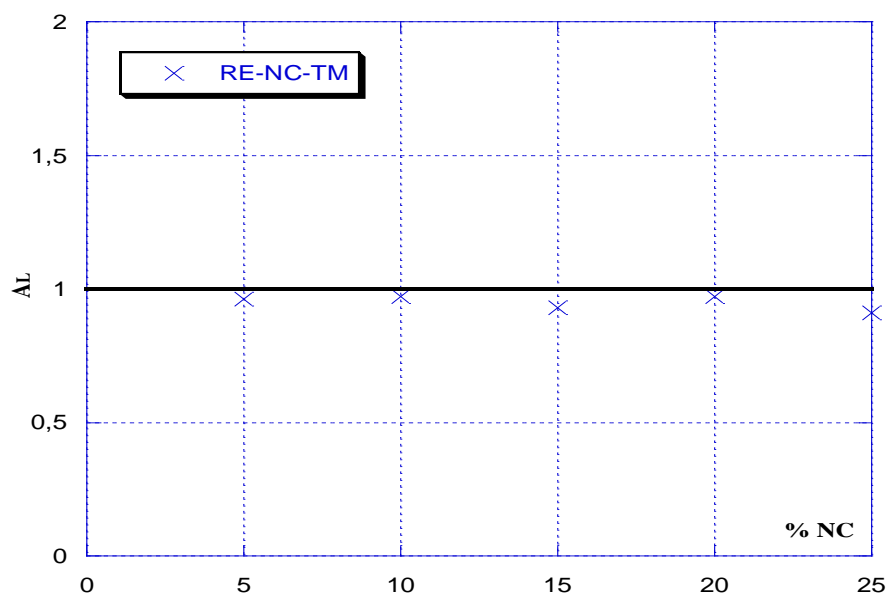


Figure IV. 28 : Evolution de facteur de forme (A_L) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM)

De même pour les composites ternaires (RE-NC-TM) la valeur minimale de $AL=0.91$ pour le taux de charge 25% NC et la valeur maximale est de $AL=0.97$ pour 20% de charge NC (tableau IV.3).

| Composites | Facteur de forme | Min valeur | Max valeur |
|------------|------------------|------------|------------|
| RE-NC | (BL) (RE-NC) | 0.960 | 1.015 |
| RE-NC-TM | (AL) (RE-NC-TM) | 0.91 | 0.97 |

Tableau IV.3 : Facteurs de formes pour les différents composites.

Le mélange ternaire (RE-NC-TM) est plus infecté d'où l'ajout du TM qui provoque une diminution dans les valeurs de AL . Par contre les composites binaires présentes des valeurs proches à l'unité.

Conclusion

Nous avons présenté une caractérisation électromagnétique en utilisant le banc de la spectroscopie temporelle sur des mélanges binaires (RE-NC) et ternaires (RE-NC-TM). Les résultats obtenus montrent que l'évolution de la permittivité diélectrique et de la conductivité sont affectés par la nature du composite, que cette évolution se manifeste dans certains cas un changement d'attitude autour de certaines fractions volumiques des charges.

On peut remarquer, qu'il était possible à partir de la connaissance des caractéristiques diélectriques de prévoir le comportement électromagnétique d'un matériau composite à partir d'une loi logarithmique simple du type de Lichtenecker et la vérification de la loi de Bottreau. Cela permet d'intervenir sur le taux des fractions volumiques des constituants d'un mélange pour générer des matériaux caractéristiques diélectriques prédéterminés.

On constate que l'ajout du Titanate de Magnésium a permis de réduire la conductivité pour des composites binaires (RE-NC), l'amélioration de la conductivité est un phénomène important pour des applications hyperfréquence, et que l'effet du noir de carbone sur le titanate de magnésium augmente la conductivité des composites ternaires.

Conclusion générale

Pour conclure cette thèse, nous rappelons que l'objectif était une étude du comportement électromagnétique des matériaux composites diélectriques formés de résine époxyde chargés par de Noir de Carbone et de Titanate de Magnésium dans le domaine des micro-ondes sur une large bande de fréquence en fonction des fractions volumiques des constituants.

Le but recherché est d'étudier le comportement de ces composites selon les différentes fractions volumiques des constituants sur une plage de fréquence qui s'étend de DC à 10GHz en utilisant la technique de caractérisation de spectroscopie en domaine temporel (SDT) et a fréquence fixe en utilisant le banc de fréquence en bande X. Ce qui permettra de déterminer l'effet de la nature des charges et de leurs concentrations sur le comportement de ces composites sur une large bande de fréquence en utilisant les lois des mélanges binaires et ternaires.

Les composites binaires (RE-NC) et ternaires (RE-NC-TM) nous ont permis de faire une analyse et nous ont permis de préciser l'effet de la nature du noir de carbone (milieu conducteur ou mélange binaire) sur les propriétés diélectriques du titanate de Magnésium (milieu diélectrique ou mélange ternaire).

Nous avons travaillé avec deux types de composites ; binaires (RE-NC) et ternaires (RE-NC-TM). L'analyse du comportement de ces composites en basses fréquences (500MHz) a montré que l'évolution de la permittivité diélectrique et de la conductivité est affectée par la nature du composite. Pour l'analyse spectrale (DC-10GHz) nous avons remarqué que la constante diélectrique des composites varient en fonction de fréquence. L'ajout du Titanate de Magnésium a permis de réduire la conductivité pour des composites binaires (RE-NC), l'effet du noir de carbone sur le titanate de magnésium a amplifié la conductivité du composite ternaire.

L'analyse des résultats obtenus de la caractérisation des divers échantillons préparés binaires et ternaires, sont comparées avec des lois théoriques comme celle de Lichtenecker (dont les composites ternaires répondait le plus à cette loi) et celle de Bottreau (dont les composites binaires suivent bien cette loi), cette comparaison permet de valider les mesures expérimentaux avec les valeurs de modélisation théorique.

Comme une continuité à ce travail, nous proposons de poursuivre cette étude pour l'étendre à d'autres types de matériaux (association d'autres titanates ($BaTiO_3$ et le $CaTiO_3$) avec le NC). Faire d'autres expériences en élaborant cette fois-ci des composites sous différentes températures (frittage) et sous différentes pressions, ce qui va permettre d'obtenir des matériaux ayant des

permittivités plus élevés. 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

Références

- [1] A. M. Bottreau, N. Bouzit, and Az. Merzouki, Eur. Phys. J. AP 18, pp 17-24 (2002)
- [2] J. C. Martin, J. M. Fornies - Marquina et A. M. Bottreau, Molecular Physics, Vol. 101, No. 12, pp 1789-1793 (2003)
- [3] A. M. Bottreau. J. Chim. Phys. 94, 1587-1601 (1997)
- [4] A. M. Bottreau, A. Boutaudon, Az. Merzouki and Ah. Merzouki. J. Chim. Phys, 94, pp 1568-1586, (1997)
- [5] Robert H. Cole, J. Phys. Chem, Vol. 79, No. pp 14, 1975
- [6] H. Fellner - Feldegg, J. Phys. Chem, 73, pp 616, (1969)
- [7] T.A. Whittingham, J. Phys. Chem. 74, pp1824 (1970)
- [8] M.J.C. Van Gemert, J. Phys. Chem., 75, pp 1323 (1971)
- [9] R .M. Cole, Ann. Rev. Phys. Chem. 28, pp 283 (1977)
- [10] Y. Dutuit, J. Phys. Appl. 14, pp 939 (1979)
- [11] A. Suggett, Dielectric and Related Molecular Processes, Vol. I, pp 100, Burlington House, London (1972)
- [12] R.H. Cole, J. Phys. Chem. 78, 14, pp 1440 (1974)
- [13] R.H. Cole, J. Phys. Chem. 79, pp 1459 (1975)
- [14] R. Chahine, T.K. Bose, J. Chem. Phys. 65, pp 2211 (1976)
- [15] Yu D. Feldman, V.A. Goncharov, Yu F. Zuev, V.M. Valitov, Chem. Phys. Lett., 58, pp 304 (1978)
- [16] M. El Kadiri, « sur la caractérisation électrique de matériaux isotropes et anisotropes par spectroscopies temporelle et fréquentielle. Application à l'étude des mécanismes de conduction dans les polymères électro actifs» thèse de doctorat, Lille (1986).

- [17] Y. Dutuit .Revue De Physique Appliquée, Tome 14, (1979).
- [18] Robert E. Collin, IEEE Press, Series on Electromagnetic Wave Theory, 1992
- [19] Time Domain Reflectometry, application note 62, Hewlett Packard Co, Palo, and Alto California, (1964).
- [20] Time Domain Reflectometry Measurement, TeKtronic Inc., Reaveton Oregon, (1970)
- [21] Blackam, R. B., Tukey, J. W., the Measurement of Power Spectra (Dover Publications, New York) (1959).
- [22] Brigham, E. O., the Fast Fourier Transform (Prentice Hall Inc., N. J.) (1974).
- [23] A. M. Bottreau et G. Vicq, J. Mol. Liq., 34, p 233, (1988).
- [24] J. R. Andrews. R D T, Step Response & 'S' Parameters Measurements in the Time Domain. Picosecond Pulse Labs AN-3044, Revision 1, p 5/89. (1989)
- [25] J. Aubic, A. M. Bottreau. Journal of Hydrology, 57. (1982). pp. 337-357
- [26] S. W. Smith. The Scientist & Engineer's Guide to Digital Signal Processing. (2001).
- [27] B. Parruck, S. M. Riad. R D T, Picosecond pulse labs AN-3044, Revision 1, 5/89. (1989)
- [28] A. Mdarhri. « Propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes : Approche expérimentale et modélisation » Thèse de doctorat. Rabat, (2007).
- [29] A. Abu Obaid, S. Yarlagadda, M. K. Yoon, N. E. Hager et R. C. Domszy. Journal of composite materials, Vol. 40, N°. 22. (2006).
- [30] H. A. Samulon. Proc. IRE, 39, p 175. (1951).
- [31] S. W. Smith. The Scientist & Engineer's Guide to Digital Signal Processing. (2001).
- [32] B. Parruck, S. M. Riad. R D T, Picosecond pulse labs AN-3044, Revision 1, p 5/89. (1989).
- [33] Shirke R. M. International Journal of Scientific & Engineering Research, Vol. 4, Issue 6, June- (2013).
- [34] A. M. Shaarawi, S. M. Riad. IEEE Transactions on instrumentation & measurement, Vol. IM-35, N° 1. March (1986).
- [35] Philippe Depondt, "Physique numérique", chapitre III, Condensateur non linéaire et modèle de Landau, page 141, Eds Vuibert.
- [36] J.-P. Pérez, R. Caples, R. Fleckinger, Electromagnétisme, Edition Dunod.
- [37] G.G. Raju, Dielectrics in Electric Fields, Marcel Dekker Inc., (2003).
- [38] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press, (1984).
- [39] R. Fournié, Diélectriques : bases théoriques, Technique de l'ingénieur (D2 I), D213.
- [40] A. Beroual, Matériaux pour le génie électrique, cours de DEA de génie électrique, Ecole Centrale de Lyon, France, (1996).
- [41] J.C. Mage, Origine des pertes dans les matériaux, RGE, N°7 (Juin 1991), p.24.

- [42] R. Coelho et B. Aladenize, „ Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants”, Ed. Hermès, (1993).
- [43] R.W. Sillars, J. Inst. Elect. Engr., vol. 80, (1937), pp. 378-392.
- [44] G.W. Milton, Physical Review Letters 46 (8), (1981), pp. 5294-5304.
- [45] A. Chelkowski, Fizyka dielektrykow, PWN, Warszawa (1993).
- [46] A. von Hippel, *Dielectrics and waves*, (Artech House, Boston London (1995).
- [47] S. Berthier, Optique des milieux composites, Polytechnica, Paris (1993).
- [48] H.A. Lorentz, Annalen der Physik und Chemie 9, (1880), pp. 641-665.
- [49] L. Onsager, Electric moments of molecules in liquids, J. Am. Chem. Soc. 58, (1936), pp. 1486-1493.
- [50] R. Landauer "Electrical Transport and optical properties of inhomogeneous media" AIP conference proceedings, 2 (1978).
- [51] J.L. Greffe and C. Grosse "Dielectric properties of heterogeneous materials" P.I.E.R. 6, Elsevier (1992).
- [52] S. Berthier "Optique des milieux composites" Polytechnica (1993)
- [53] R. Landauer "The electrical resistance of binary metallic mixtures", J. of Appl. Phys. Vol 23 N°7, pp. 779-784 (1952)
- [54] R. Clausius , Braunschweig, pp. 481-502 (1976)
- [55] O.F. Mossotti, Mem. Di Matem. e Fisica di Moderna, pp. 49, (1946)
- [56] H.A. Lorentz, Ann. Phys. und Chem., pp. 641-665 (1980)
- [57] J.C. Maxwell-Garnett "Colours in metals glasses in metallic films" Transactions of the Royal Society London, vol. CCIII, pp.385-420 (1904)
- [58] P. Weiss J. de Phys., 6, pp.661-690 (1907).
- [59] L.D. Landau, E.M. Lifshitz "Electrodynamics of continuous media" 2e ed., Pergamon Press (1984).
- [60] D.A.G. Bruggeman, I" Ann. Phys. (Leipzig), vol. 24, N°5, pp. 636-679 (1935)
- [61] R.C. Mc Phedran, D.R. Mc Kenzie, Proc. R. Soc. Lond. A., vol. 359, pp. 45-63 (1978).
- [62] D.S. Mc Lachlan , J. Phys. C : Solid State Phys. vol. 19, pp. 1339-1354 (1986).
- [63] D.S. McLachlan, J. Phys. C: Solid State Phys. vol. 20, pp. 865-877 (1987).
- [64] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. Vol 73, N° 8, pp. 2187-2203 (1990).
- [65] D.S. McLachlan, H. White, J. of Mag. Mag. Mat., 67, pp.37-42, (1987).
- [66] E. Issac, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1991).
- [67] K. Lichtenecker, K. Rother, Physik. Zeitchr. 32, pp255, (1931).

- [68] R. Z. Chen, et al. *Mater. Sci. Eng. B* 99 (2003).
- [69] C.C. Cheng, T.E. Hsieh, I.N. Lin, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, pp 302-305, (2003)
- [70] C.L. Huang, et al. *Mater. Res. Bull.* Pp 2483-2490, 37 (2002)
- [71] W. W. Cho, K. Kakimoto, H. Ohsato, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) pp. 48.
- [72] Cheng-Liang Huang, Chun-Hsu Shen, Chung-Long Pan, *Mat. Sci Eng. B* 145), pp 91-96 (2007).
- [73] V. Sharon Samyuktha, R. Padma Suvarna, T. Subba Rao, *IJERT*, pp 2278-0181, Vol. 5, (2016)
- [74] Lionel Gendre, *science de l'ingénieur : cours matériaux composites et structure composites*, (2003)
- [75] Nicolas Martin, « Composites C/C à matrice nanochargée en alumine et en nitrure d'aluminium », thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2014).
- [76] J.M. Haussonne, « céramique pour composants électronique », *Technique de l'ingénieur*, (1996), E1820
- [77] S. Lannebère, « Étude théorique de métamatériaux formés de particules diélectriques résonantes dans la gamme », thèse doctorat, université de Bordeaux I, (2011).
- [78] Tarik Zakri, « Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de matériaux poreux en vue de l'estimation de leur teneur en eau : modèles de mélange et résultats expérimentaux », Thèse De Doctorat, Grenoble (1997)
- [79] Donnet. Bansal. Wang, *Carbon black*, Second Edition, Revised and Expanded, Science and Technology, (1976).
- [80] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, and L. L. Ban. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 1, no. 1, pp. 1–19, (1968).
- [81] Environnement Canada, Ébauche d'évaluation préalable pour le Défi concernant le Noir de carbone, fiche technique (2011)
- [82] A. Mdarhri, G. Pecastaings, F. Carmona, M.E. Achour, P. Delhaès, J.L. Miane, *Journal of Microwaves and Optoelectronics*. 6 (1) 38, (2007).
- [83] J.B. Donnet, A. Voet, *Carbon Black* (Dekker, New York, (1976).
- [84] L. Salomé, F. Carmona, *Carbon*. 29, pp 599(1991)
- [85] D. Pantea et al. *Carbon* .39, pp 1147 –1158, (2001)
- [86] V. M. Ferreira et al. *J. Mater. Sci*, 28, pp 5894-5900, (1993)
- [87] N. Bouzit, « Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle : application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates » thèse de doctorat, Sétif, (2002).
- [88] K.S. Cole, R.H. Cole. *J. Chem. Phys.* 9, pp 341. (1941).

- [89] R.H. Cole, D.W. Davidson. *I. Chem. Phys.* 20, pp 1389. (1952).
- [90] T. Samiha, Bishay. *J. Sol.*, Vol. 23, N°2. (2000).
- [91] A. Martinez et A. P. Byrnes. *Current Research in Earth Sciences, Bulletin 247, Part I.* (2001).
- [92] J. J. Makosz, P. Urbanowicz. *Zeitschrift fur Naturforschung.* 57 à, 119-125. (2002).
- [93] A. Benhamouda. *Caractérisation électromagnétique de composites par spectroscopie temporelle. Mémoire de magister, Sétif,* (2004).
- [94] A. M. Bottreau. *J. Chim. Phys.* 95, pp 617-641, (1998)
- [95] J. C. Martin, *J. Phys.* 87, pp 337-343 (2009)
- [96] J.M Forniés-Marquina et G. Vigo *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza,* 32, n 1-2, (1977)
- [97] A. Benhammouda, J. M. Forniés-Maquina, N. Bouzit and N. Bourouba. *Eur. Phys. J. Appl. Phys* (2009)
- [98] N. Bouzit, J.M. Fornièse-Marquina, A. Benhamouda, and N. Bourouba, *Eur.Phys.J. Appl. phys.* 38, pp 147-152 (2007)
- [99] N. Bourouba, K. Lalla, J.P. Martinez Jiménez, and N. Bouzit. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2013)
- [100] A. Boutaudon, « *Caractérisation électromagnétique de matériaux hétérogènes par techniques temporelles. Application à l'étude de matériaux du génie civil et de composites polymères chargés par des noirs de carbone*» thèse de doctorat, Bordeaux, (1996).
- [101] A. Bounar, N.Bouzit, and N. Bourouba, *Advances in Materials Science and Engineering,* vol. 2017, Article ID 3571648, 8 pages, 2017

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1: Modèle d'une ligne de transmission | 6 |
| Figure I.2 : Onde incidente et réfléchi dans une ligne de transmission..... | 7 |
| Figure I.3 : Schéma de réflectométrie temporel | 8 |
| Figure I.4 : Echelon de tension incident dans le domaine de temps | 9 |
| Figure I.5 : Dispositif expérimental utilisé en première réflexion | 12 |
| Figure I.6: Signaux réfléchis pour la méthode de la première réflexion | 13 |
| Figure I.7: Dispositif expérimental pour une ligne court-circuitée..... | 14 |
| Figure I.8 : Multiples réflexions pour la méthode de ligne court-circuitée..... | 15 |
| Figure I.9: Dispositif expérimental utilisé pour une ligne adaptée | 16 |
| Figure I.10 : Multiples réflexions pour la méthode de la ligne adaptée..... | 17 |
| Figure I.11 : Représentation schématisée des différentes réponses temporelle en ligne adaptée en fonction des caractéristiques électromagnétiques du matériau..... | 17 |
| Figure I.12: Multiples réflexions pour la méthode de ligne ouverte | 19 |
| | |
| Figure II.1 : Polarisation dans un diélectrique | 28 |
| Figure II.2 : Types de polarisation en fonction de la fréquence..... | 29 |
| Figure II.3: Homogénéisation du milieu hétérogène | 39 |
| Figure II.4 : La sphère de Lorentz..... | 41 |
| Figure II.5: Homogénéisation dans l'hypothèse de Maxwell-Garnett | 42 |
| Figure II.6: Homogénéisation dans la théorie de Bruggeman..... | 43 |
| Figure II.7: Maille du diamant | 49 |
| Figure II.8: Maille du graphite | 49 |
| Figure II.9: Formation de diamant par un réseau et 2 atomes de carbone..... | 50 |
| Figure II.10: Formation de diamant par un réseau et 4 atomes de carbone..... | 50 |
| Figure II.11: (a) maille à base losange du système hexagonal à l'intérieur du prisme Hexagonal (b) maille rhomboédrique | 51 |
| | |
| Figure III.1: Allure de la courbe de traction d'un matériau composite | 56 |
| Figure III.2: Poudre de noir de carbone..... | 56 |
| Figure III.3: Microstructure du noir de carbone | 57 |
| Figure III.4: Présentation du titanate | 59 |
| Figure III.5 : Structure cristalline du MgTiO ₃ | 59 |
| Figure III.6: Permittivité de MgTiO ₃ en fonction de la fréquence en cm ⁻¹ | 60 |
| Figure III.7: Pertes diélectriques (ϵ'') de l'échantillon mesurées par transmission (T) et par réflectivité..... | 60 |
| Figure III.8 : Echantillons préparés | 62 |
| Figure III.9 : Forme des échantillons..... | 65 |
| Figure III.10 : Schéma bloc du banc de mesure rectangulaire | 65 |

| | |
|--|----|
| Figure III.11 : Guide d'onde rectangulaire rempli du matériau sous test court-circuit | 66 |
| Figure III.12 : Variation de la permittivité (ϵ) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC)..... | 71 |
| Figure III.13 : Variation de la permittivité (ϵ) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM) | 71 |
| Figure III.14 : Composition de la cellule de mesure APC-7..... | 73 |
| Figure III.15 : Réponse R D T du composite RE-NC (5%NC)..... | 74 |
| Figure III.16 : Réponse R D T du composite RE-NC (10%)..... | 75 |
| Figure III.17 : Réponse R D T du composite RE-NC (15%)..... | 75 |
| Figure III.18 : Réponse R D T du composite RE-NC (20%)..... | 76 |
| Figure III.19 : Réponse R D T du composite RE-NC (25%)..... | 76 |
| Figure III.20 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-5-25) % | 77 |
| Figure III.21 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-10-20) % | 77 |
| Figure III.22 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-15-15) % | 78 |
| Figure III.23 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-15-15) % | 78 |
| Figure III.24 : Réponse R D T du composite RE-NC-TM (70-25-5) % | 79 |
| Figure III.25 : Réponse R D T du composite (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC%..... | 79 |
| Figure III.26 : Réponse R D T du composite (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC% | 80 |
| | |
| Figure IV.1 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composites (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Lichtenecker | 85 |
| Figure IV.2 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composites (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Bottreau | 86 |
| Figure IV.3 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composites (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant les deux lois de mélange | 87 |
| Figure IV.4 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composites (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Lichtenecker | 88 |
| Figure IV.5 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composites (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant la loi de Bottreau | 88 |
| Figure IV.6 : Comportement de la permittivité (ϵ') du composites (RE-NC-TM) en fonction de la fraction volumique du NC en utilisant les deux lois de mélange | 89 |
| Figure IV.7 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (5% NC)..... | 90 |
| Figure IV.8 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (10% NC)..... | 91 |
| Figure IV. 9 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (15% NC)..... | 91 |
| Figure IV. 10 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (20% NC)..... | 92 |
| Figure IV. 11 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du composite (RE-NC) (25% NC)..... | 92 |
| Figure IV. 12 : Variation de la permittivité (ϵ) pour les composites (RE-NC) en fonction de la fréquence..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV. 13: Variation de la permittivité statique (ϵ_s) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC) | 94 |
| Figure IV. 14: Variation de la conductivité statique σ_s ($*10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) pour les composites binaires (RE-NC) | 94 |
| Figure IV. 15 : Variation de la permittivité statique (ϵ_s) et de la conductivité statique de (RE-NC) en fonction de la fraction volumique du NC% | 95 |
| Figure IV. 16 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du RE-NC-TM (70-5-25) | 96 |
| Figure IV. 17 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du RE-NC-TM (70-10-20) | 97 |
| Figure IV. 18 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du RE-NC-TM (70-15-15) | 97 |
| Figure IV. 19 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du RE-NC-TM (70-20-10) | 98 |
| Figure IV. 20 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité du RE-NC-TM (70-25-5) | 98 |
| Figure IV. 21 : Variation de la permittivité (ϵ) pour les composites (RE-NC-TM) en fonction de la fréquence | 99 |
| Figure IV. 22 : Variation de (ϵ) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM) | 100 |
| Figure IV. 23 : Variation de la conductivité statique σ_s ($*10^{-3} (\Omega m)^{-1}$) pour les composites ternaires (RE-NC-TM) | 100 |
| Figure IV. 24 : Variation de la permittivité statique (ϵ_s) et de la conductivité statique σ_s en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC-TM) | 101 |
| Figure IV. 25 : Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la fraction volumique du NC pour les deux types de composites (RE-NC) et (RE-NC-TM) | 102 |
| Figure IV. 26: Variation de la conductivité statique σ_s en fonction de la fraction volumique du NC pour les deux types de composites (RE-NC) et (RE-NC-TM) | 103 |
| Figure IV. 27: Evolution de facteur de forme (BL) en fonction de la fraction volumique du NC pour les composites (RE-NC) | 105 |
| Figure IV. 28 : Evolution de facteur de forme (AL) en fonction de la fraction volumique du NC pour les deux composites (RE-NC-TM) | 105 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau III.1 : Equivalence entre le taux de charge en fonction de la fraction volumique et la fraction massique (RE-NC)..... | 63 |
| Tableau III.2 : Equivalence entre le taux de charge en fonction de la fraction volumique et la fraction massique (RE-NC- TM)..... | 64 |
| Tableau III.3 : Résultats de caractérisation à fréquence fixe pour les deux types de composites..... | 70 |
| Tableau IV.1 : Comparaison de la permittivité statique (ϵ') pour les deux types de composites..... | 103 |
| Tableau IV.2 : Comparaison de la conductivité statique (σ_s) pour les deux types de composites..... | 104 |
| Tableau IV.3: Facteurs de formes pour les différents composites..... | 106 |

Annexe

- **Détermination de la permittivité diélectrique utilisant le banc de mesure à fréquence fixe**

Composites binaires

```
temp=ReadList["d:/data1/datafixe/data fixe1.txt",Table[Number,{8}]];(* paramètres mesurés expérimentalement *)
```

```
For[com=1,com<7,com++,
res=temp[[com,1]];
nc=temp[[com,2]];
epai=temp[[com,4]];(* Epaisseur de l'échantillon en mm *)
tc=temp[[com,5]];(* Téta_Court-circuit en dB *)
te=temp[[com,6]];(* Téta_Echantillon en dB *)
mm=temp[[com,7]];(* Distance entre deux minimas en mm *)
lg=temp[[com,8]];(* Longueur d'onde guidée en mm *)
```

```
dm=mm+epai;
lc=45.72;(* Longueur d'onde de coupure en mm *)
lo=1/Sqrt[1/lg^2+1/lc^2];
phi=4*Pi*dm/lg+Pi;
rc=(10^(tc/20)-1)/(10^(tc/20)+1);
re=(10^(te/20)-1)/(10^(te/20)+1);
rec=N[re/rc*(Cos[phi]-I Sin[phi])];
bg=I 2*Pi*epai/lg;
z=N[(1+rec)/(1-rec)/bg];
```

```
Print[""];
Print["Composite ",res,"-",nc," "];
Print[""];
Print["Epaisseur de l'échantillon = ",epai," mm"];
Print[""];
```

```
For[i=0,i<6,i++,
bgngc[i]=N[bgng/.FindRoot[I*(i*Pi+Pi/2)+ArcTanh[1/(z*bgng)]-bgng==0,
{bgng,I (i*Pi+Pi/2)}],10];
ngc[i]=N[bgngc[i]/bg,10];
epg[i]=N[ngc[i]^2,10];
eps[i]=N[1+(epg[i]-1)*lo^2/lg^2,10];
```

```
dzth[i]=N[Tanh[bg*ngc[i]]/(bg*ngc[i])-z,3];
Print["Epsilon[" ,i," ] = ",eps[i]];
Print["-----"]; ];
```


Composites ternaires

```
temp=ReadList["d:/data1/datafixe/data fixe2.txt",Table[Number,{8}]];(* paramètres mesurés expérimentalement *)
```

```
For[com=1,com<7,com++,  
res=temp[[com,1]];  
nc=temp[[com,2]];  
tm=temp[[com,3]];  
epai=temp[[com,4]];(* Epaisseur de l'échantillon en mm *)  
tc=temp[[com,5]];(* Téta_Court-circuit en dB *)  
te=temp[[com,6]];(* Téta_Echantillon en dB *)  
mm=temp[[com,7]];(* Distance entre deux minimas en mm *)  
lg=temp[[com,8]];(* Longueur d'onde guidée en mm *)
```

```
dm=mm+epai;  
lc=45.72;(* Longueur d'onde de coupure en mm *)  
lo=1/Sqrt[1/lg^2+1/lc^2];  
phi=4*Pi*dm/lg+Pi;  
rc=(10^(tc/20)-1)/(10^(tc/20)+1);  
re=(10^(te/20)-1)/(10^(te/20)+1);  
rec=N[re/rc*(Cos[phi]-I Sin[phi])];  
bg=I 2*Pi*epai/lg;  
z=N[(1+rec)/(1-rec)/bg];
```

```
Print[""];  
Print["Composite ",res,"-",nc,"-",tm];  
Print[""];  
Print["Epaisseur de l'échantillon = ",epai," mm"];  
Print[""];
```

```
For[i=0,i<6,i++,  
bgngc[i]=N[bgng/.FindRoot[I*(i*Pi+Pi/2)+ArcTanh[1/(z*bgng)]-bgng==0,  
{bgng,I (i*Pi+Pi/2)}],10];  
ngc[i]=N[bgngc[i]/bg,10];  
epg[i]=N[ngc[i]^2,10];  
eps[i]=N[1+(epg[i]-1)*lo^2/lg^2,10];
```

```
dzth[i]=N[Tanh[bg*ngc[i]]/(bg*ngc[i])-z,3];  
Print["Epsilon[",i,"] = ",eps[i]];  
Print["-----"]; ];
```

Travaux scientifiques

Travaux scientifiques réalisés

Je cite ici la liste des travaux auxquelles nous avons participé.

- **Publications internationales :**

Amina Bounar, Nacerdine Bouzit, and Nacerdine Bourouba, “Electromagnetic Characterization of a Composite (RE-CB-MT) by Time Domain Spectroscopy,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2017, Article ID 3571648, 8 pages, 2017. doi:10.1155/2017/3571648

- **Communications nationales :**

1. A. Bounar and N. Bouzit, “Caractérisation électromagnétique des matériaux composites (Re-MgTiO₃-NC) (ϵ, σ) par spectroscopie temporelle,” in *Proceedings of the National Séminaire on Électronics C7COM*, Bordj Bou Arreridj, Algeria, 2014, <http://fst.univ-bba.dz/>.
2. A. Bounar and N. Bouzit, “Caractérisation diélectrique des matériaux composites Re-MgTiO₃-NC,” in *Proceedings of the 1st National Conference on Electronics and New Technologies (NCENT '15)*, M'sila, Algeria, May 2015.

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة سلوك مواد مركبة من مزيجين ثنائي (RE-NC) وثلاثي (RE-NC-TM) هذه المركبات مكونة من ريسين ايبوكسيد مضاف اليه اسود الكربون (NC) وتيتانات المغنيزيوم (TM) وذلك في مجال موجات الميكروويف على نطاق واسع التردد وقال مقادير حجميه معينة قصد تطبيقات في مجال الالكترونيات العالية التردد (تصغير مكونات الدوائر والهوائيات، الخ). الغرض من ذلك هو دراسة أثر طبيعة الحمولة على سلوك هذه المواد المركبة. النتائج المتحصل عليها بتقنية الطبقة الزمنية في مجموع العينات تظهر بان تطور السماحية يتأثر بطبيعة مكونات المزيج. تحليل الترددات المنخفضة (500 ميغاهرتز) مكن من دراسة ناقلية المواد المركبة المرتبطة بظاهرة الترابط. المقارنة بين نتائج التجارب والنماذج النظرية بينت ان قانون Lichtenecker ينطبق على المزيج الثلاثي بالتحقق من النهج التي ينسبها قانون Bottreau

المفاتيح: العازل الكهربائي، السماحية، الطبقة الزمنية، اسود الكربون، تيتانات المغنيزيوم، قوانين الخليط.

Résumé

L'objectif de cette thèse consiste à étudier le comportement diélectrique (ϵ , σ) dans le domaine des micro-ondes sur une large bande de fréquences de deux matériaux composites binaires (RE-NC) et ternaires (RE-NC-TM) formés d'époxyde (RE) chargés par du Noir de Carbone (NC) et de Titanate de Magnésium (TM) en fonction des fractions volumiques, pour des applications en électronique hyperfréquence, miniaturisation des composants de circuits (cavités, antennes, substrats, etc.). Le but est d'étudier l'effet de la nature des charges et de leurs concentrations sur le comportement de ces composites. Les résultats obtenus par la spectroscopie en domaine temporel (SDT) ont dévoilé que la permittivité complexe des matériaux composites dépend fortement de la nature et de la concentration du milieu conducteur. L'analyse en basses fréquences (500MHz) sert à déterminer la conductivité des composites qui est relative au phénomène de percolation. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques montrent que la loi de Lichtenecker est applicable aux mélanges ternaires et que cette modélisation pouvait s'appliquer quelle que soit la fréquence, en vérifiant avec l'approche postulait par Bottreau.

Mots clefs : Diélectriques, Permittivité, Spectroscopie En Domaine Temporel, Noir de Carbone, Titanates de Magnésium, Lois de Mélanges.

Abstract

The aim of this thesis is to study the dielectric behavior (ϵ , σ) in microwaves domain of two materials composites binary (RE-CB) and ternary (RE-CB-MT) made with Epoxy Resin (RE), Carbon Black (CB) and Magnesium Titanate (MT) on a large band of frequency. This kind of composites is very solicited for applications and miniaturization of the components circuits (cavities, antennas, substrates, etc.) in hyper-frequency electronic. In this study, we have also highlighted the effect of the fillers nature and their concentrations on the behavior of these composites. The results obtained by Time domain spectroscopy (TDS) has revealed the strong dependence of complex permittivity of the composite materials on both the nature and the concentration of conductive environment. Low frequency analysis (500MHz) has been investigated to determining the conductivity of composites, which is related to the percolation phenomenon. Moreover, the comparison between experimental results and theoretical models shows that the modeling Lichtenecker law is applicable to the ternary mixture in this frequency range, and is in accordance with the approach postulated by Bottreau.

Keywords: Dielectrics, Permittivity, Time Domain Spectroscopy, Carbone Black, Magnesium Titanate, Mixture Law.