

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Electronique

Option: Microélectronique

Par

Mr. BRAHIMI Abdelhalim

THÈME

Élaboration et validation expérimentale de modèles prédictifs du comportement diélectrique des composites à base de titanate multi-phases en hyperfréquence

Soutenue le 14 / 03 / 2022 devant le Jury:

AMARDJIA Nourredine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Président
BOUROUBA Nacerdine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Directeur de thèse
KHEDROUCHE Djamel	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur
KHOUNI Habib	MCA	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Examineur
AIT KAKI Abdelaziz	MCA	Univ. Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi	Examineur
BOUZIT Nacerdine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Invité
JUAN PABLO Martinez Jimenez	Professeur	Univ. Zaragoza - Espagne	Invité

Laboratoire d'Instrumentation Scientifique "LIS"

REMERCIEMENT

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 **BOUROUBA 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.*

*Je remercie aussi Monsieur **JUAN PABLO Martinez Jimenez** Professeur et directeur du laboratoire de caractérisation électromagnétique au département de physique appliquée à l'université de Saragosse-Espagne. Merci professeur pour votre générosité et votre précieuse aide et conseils.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **BOUZIT Nacerdine** Professeur et directeur du laboratoire d'instrumentation scientifique (LIS) au département d'électronique à l'université Ferhat Abbas Sétif -1- pour ses conseils avisés concernant les différentes techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux, et son encouragement tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance pour l'aide qui m'a accordée pour l'accomplissement de mon travail.*

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

*Je remercie aussi Monsieur **KHEDROUCHE Djamel**, Professeur à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, Monsieur **AIT KAKI Abdelaziz**, Maitre de conférences classe A à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi et Monsieur **KHOUNI Habib** Maitre de conférences classe A à l'université Ferhat Abbas Sétif -1- 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 (LIS)(Delfouf, Djouada, Kouachi, Arab, Kouzrit, Merabet, Arabi, Laidani.....) 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.



DEDICACE

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leurs aides et leurs sacrifices et qui me doivent tant

Aux supports de mon âme, vous mes très chers frères et sœurs

et tous qui me sont chers

A ma grande famille

*A tous les enseignants qui m'ont aidé de proche ou de loin pour être un jour un
docteur en microélectronique*

*A tous les membres du laboratoire d'instrumentation scientifique (LIS) du
département d'électronique de l'université de Sétif -1-*

Je vous remercie tous

Brahimi Abdelhalim.





*Table des
matières*

Table des matières

Remerciements.....	
Dédicaces.....	
Table des matières.....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des abréviations.....	
Introduction générale.....	1

CHAPITRE 01

Généralités sur les matériaux diélectriques

1.1	Introduction:	4
1.2	Matériaux diélectriques:	4
1.3	Les dipôles électriques :	5
1.4	Phénomène de polarisation dans la matière :.....	6
1.4.1	La polarisation électronique :	7
1.4.2	La polarisation ionique :.....	7
1.4.3	La polarisation dipolaire :.....	8
1.4.4	La polarisation interfaciale ou de charges d'espace:	9
1.5	Théorie du champ électrique local :	10
1.6	Les équations de Maxwell :	12
1.7	Propriétés diélectriques :	14
1.7.1	La permittivité et les pertes diélectriques :.....	14
1.7.2	Conductivité électrique :.....	16
1.7.3	Susceptibilité électrique :	17
1.7.4	La relation entre la permittivité et la susceptibilité :	17
1.7.5	Rigidité diélectrique :	18
1.7.6	Phénomènes de relaxation et de résonance :	18
1.8	Propriétés magnétiques :	20
1.8.1	Perméabilité magnétique :	20
1.9	Facteurs influençant sur les propriétés diélectriques des matériaux :.....	21

1.9.1	La fréquence :	21
1.9.2	La température :	22
1.9.3	L'humidité et autres impuretés :	22
1.9.4	La structure physique et chimique :	22
1.9.5	L'intensité du champ électrique :	22
1.10	Conclusion :	23

CHAPITRE 02

Modélisation des propriétés diélectriques de matériaux composites par les lois de mélange

2.1	Introduction :	24
2.2	Aperçu sur les mélanges hétérogènes :	24
2.2.1	Le mélange :	24
2.2.2	Mécanismes de mélange :	25
2.2.2.1	Mélange par diffusion :	25
2.2.2.2	Mélange par convection :	25
2.2.2.3	Mélange par cisaillement :	25
2.2.3	Mélanges homogènes et hétérogènes :	26
2.2.3.1	Mélange homogène :	26
2.2.3.2	Mélange hétérogène :	26
2.2.4	Types de mélanges :	26
2.2.4.1	Mélanges réseaux :	26
2.2.4.2	Mélanges statistiques :	26
2.3	L'homogénéisation :	27
2.4	Théorie moléculaire des milieux hétérogènes :	28
2.5	Théories du milieu effectif :	28
2.6	Les lois de mélange :	29
2.6.1	Loi de Maxwell Garnett :	29
2.6.2	Loi de Bruggeman :	30
2.6.3	Loi de Böttcher :	31
2.6.4	Loi de Birchak :	31
2.6.5	Loi de Looyenga :	31
2.6.6	Lois de Wiener :	31
2.6.7	Loi de Lichtenecker-Rother :	32
2.6.8	Loi de Bottreau :	32
2.6.9	Loi de Lichtenecker modifiée :	34

2.7	Modélisation de la variation en fréquence de la permittivité :	34
2.7.1	Modèle de Debye :	34
2.7.2	Modèle de Cole-Cole :	35
2.7.3	Modèle de Davidson-Cole :	35
2.7.4	Modèle de Havriliak-Negami :	35
2.8	Théorie de la percolation :	35
2.9	Conclusion :	37

CHAPITRE 03

Protocole expérimental de préparation et mesure

3.1	Introduction :	38
3.2	Les matériaux utilisés :	38
3.2.1	Les composites :	38
3.2.2	Les matériaux ferroélectriques :	38
3.2.3	Les titanates :	39
3.2.3.1	Généralités :	39
3.2.3.1.a	Le titanate de baryum : BaTiO ₃ :	39
3.2.3.1.b	Le titanate de calcium : CaTiO ₃ :	41
3.2.3.1.c	Le titanate de magnésium : MgTiO ₃ :	41
3.2.3.2	Etude cristallographique :	41
3.2.4	Le dioxyde de manganèse : MnO ₂ :	43
3.2.4.1	Généralités :	43
3.2.4.2	Etude cristallographique :	43
3.2.5	La résine époxy :	44
3.3	Protocole de préparation des échantillons :	44
3.3.1	Détermination des fractions volumiques :	45
3.3.2	Procédé de préparation :	45
3.3.3	Usinage des échantillons :	46
3.4	Procédé de mesure par réflectométrie temporelle (RDT) :	47
3.4.1	Principe de mesure par réflectométrie temporelle (RDT):	47
3.4.2	Méthodes expérimentales utilisées en RDT :	48
3.4.2.1	Méthode de la première réflexion :	48
3.4.2.2	Méthodes des réflexions multiples :	50
3.4.2.2.a	La méthode de la ligne court-circuitée :	51
3.4.2.2.b	La méthode de la ligne ouverte :	53

3.4.2.2.c	La méthode de la ligne adaptée :	55
3.4.2.3	Choix de la méthode la mieux adaptée à notre travail :	58
3.4.3	Procédure expérimentale de mesure par RDT :	58
3.4.3.1	Traitements des signaux acquis :	60
3.4.3.2	Calcul du coefficient de réflexion :	60
3.4.3.2.a	Extraction du signal réfléchi :	60
3.4.3.2.b	La fonction d'appareil :	60
3.4.3.3	Calcul de l'admittance :	61
3.4.3.4	Calcul de la permittivité complexe :	61
3.4.3.5	Calcul de la transformée de Fourier discrète (TFD) :	62
3.4.3.5.a	Méthode de Samulon :	62
3.5	Conclusion :	63

CHAPITRE 04

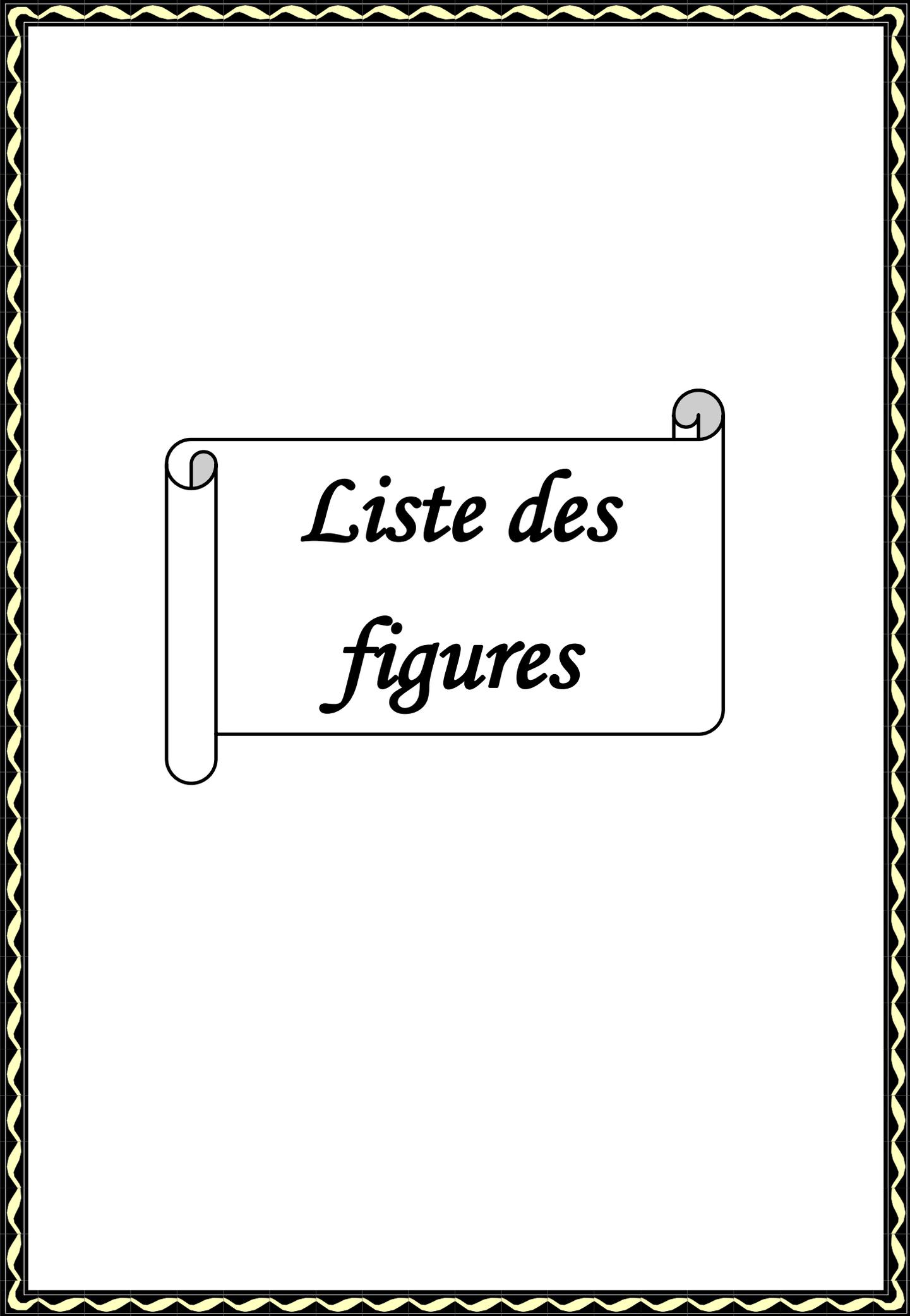
Modélisation des composites ternaires

4.1	Introduction :	64
4.2	Résultats de mesure de TDR sur des mélanges ternaires :	64
4.3	Comportement diélectrique en fonction de la fréquence :	64
4.3.1	Exploration des figures de quelques échantillons : Epoxyde, titanate de baryum et ferrite :	64
4.3.2	Exploration des figures de quelques échantillons du 2 ^{ème} composite : Epoxyde, titanate de baryum et oxyde de calcium :	67
4.4	Evolution de la permittivité réelle et évaluation du facteur de forme :	68
4.4.1	Cas du (RE-TBa-Fe ₂ O ₃) :	69
4.4.1.1	Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale et calcul d'erreurs :	70
4.4.1.2	Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale :	74
4.4.2	Cas du (RE-TBa-CaO) :	76
4.4.2.1	Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale et calcul d'erreurs :	77
4.4.2.2	Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale :	80
4.5	Analyse de la conductivité :	82
4.5.1	Cas du (RE-TBa-Fe ₂ O ₃) :	82
4.5.2	Cas du (RE-TBa-CaO) :	83
4.6	Conclusion :	83

CHAPITRE 05

Modélisation du comportement diélectrique d'un composite ternaire Re_xTiMnO_2 en tant que mélange binaire équivalent

5.1	Introduction :	84
5.2	Comportement diélectrique en fonction de la fréquence dans la bande (DC-30 GHz) :	84
5.3	Etude et modélisation du comportement diélectrique des composites ternaires :	86
5.3.1	Evaluation et optimisation du facteur de forme du composite ternaire :	86
5.3.2	Etude numérique de l'effet du MnO_2 sur le modèle du composite ternaire :	90
5.3.3	Analyse de la conductivité :	92
5.4	Validation du modèle proposé des nouveaux binaires:	93
5.4.1	Approche de conception du modèle binaire :	94
5.4.2	Evaluation du facteur de forme et optimisation du nouveau modèle binaire :	95
5.5	Conclusion :	104
Conclusion générale.....		105
Bibliographie.....		107
Travaux scientifiques réalisés.....		114



*Liste des
figures*

Liste des figures

Figure 1: Croissance exponentielle du nombre annuel d'articles scientifiques publiés relatifs aux composites diélectriques (Source: Base de données Scopus, Mot clé : dielectric composites (06 Mai 2016)) 1

Chapitre 01

Figure 1.1: Dipôle électrique	5
Figure 1.2: Moment dipolaire	6
Figure 1.3: Types de polarisation en fonction de la fréquence	6
Figure 1.4: Représentation schématique de la polarisation électronique.....	7
Figure 1.5: Représentation schématique de la polarisation ionique.....	8
Figure 1.6: Représentation schématique de la polarisation dipolaire	8
Figure 1.7: Représentation schématique de la polarisation interfaciale.....	9
Figure 1.8: Induction d'un dipôle sur un point matériel M.....	10
Figure 1.9: Représentation d'un point matériel M entouré par 3 dipôles ponctuels	11
Figure 1.10: Application d'un champ externe sur un point matériel M entouré de 3 dipôles	11
Figure 1.11: Évolution de la permittivité relative réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' en fonction de la fréquence.....	15
Figure 1.12: Diagramme de Fresnel	16
Figure 1.13: Phénomènes de dispersion diélectrique.....	18
Figure 1.14: Variation de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence et de ϵ_r'' en fonction de ϵ_r' (Loi de Debye).....	19
Figure 1.15: Variation de ϵ_r' et ϵ_r'' en fonction de la fréquence dans le cas d'une résonance	20

Chapitre 02

Figure 2.1: Représentation d'un milieu hétérogène et de son équivalent homogène.....	28
Figure 2.2: Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett	29
Figure 2.3: Cellule unité décrit par la théorie de Bruggeman	30
Figure 2.4: Apparition d'une connexion du système d'un bout à l'autre à partir d'une certaine proportion (ici $f_c = 0,5$) des liens	36
Figure 2.5: Exemple des deux types de percolation	37

Chapitre 03

Figure 3.1: Evolution de la polarisation P en fonction du champ E appliqué dans le cas d'un matériau ferroélectrique.....	39
Figure 3.2: Les différentes phases du BaTiO ₃	40
Figure 3.3: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BaTiO ₃ ..	40
Figure 3.4: Deux façons de représenter la structure pérovskite.....	42
Figure 3.5: (a) Maille à base losange du système hexagonal à l'intérieur du prisme hexagonal (b) Maille rhomboédrique.....	43
Figure 3.6: Représentation des structures cristallines a) la pyrolusite (β -MnO ₂) et b) la hollandite (α -MnO ₂) ..	44
Figure 3.7: Eventail des applications de résines époxy	44
Figure 3.8: La forme du guide et de l'échantillon	46
Figure 3.9: Le banc de réflectométrie utilisé.	47
Figure 3.10: Dispositif expérimental pour la première réflexion.....	48
Figure 3.11: Les réflexions dans le cas d'un long échantillon.....	49
Figure 3.12: Réflexions multiples dans un échantillon.....	50

Figure 3.13: Dispositif expérimental en ligne court-circuitée	51
Figure 3.14: Les impédances dans la ligne de mesure court-circuitée.....	52
Figure 3.15: Dispositif expérimental en ligne ouverte.....	54
Figure 3.16: Les impédances dans la ligne de mesure ouverte.....	54
Figure 3.17: Dispositif expérimental en ligne adaptée	55
Figure 3.18: Système de réflectométrie temporelle en ligne adaptée	59
Figure 3.19: Le court-circuit placé dans l'extrémité de la cellule de mesure	59
Figure 3.20: L'échantillon placé dans l'extrémité de la cellule de mesure.....	59

Chapitre 04

Figure 4.1: Comportement diélectrique de RE-TBa-Fe ₂ O ₃ (70-7.5-22.5) en fonction de la fréquence.....	65
Figure 4.2: Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (à gauche) et leurs valeurs statistiques (à droite) du composite RE-TBa-Fe ₂ O ₃ à (70-25-5) %	66
Figure 4.3: Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (à gauche) et leurs valeurs statistiques (à droite) du composite RE-TBa-Fe ₂ O ₃ à (70-30-00) %	66
Figure 4.4: Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (à gauche) et leurs valeurs statistiques (à droite) du composite RE-TBa-CaO à (70-30- 00) %	68
Figure 4.5: Variation du facteur de forme en fonction de la fraction volumique du TBa	70
Figure 4.6: Variation du facteur de forme par la régression polynomiale en fonction de la fraction volumique du TBa	70
Figure 4.7: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	71
Figure 4.8: Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa	71
Figure 4.9: Variation du facteur de forme par régression linéaire en fonction de la fraction volumique du TBa	72
Figure 4.10: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	72
Figure 4.11: Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa	73
Figure 4.12: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	73
Figure 4.13: Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa	74
Figure 4.14: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	75
Figure 4.15: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	76
Figure 4.16: Variation du facteur de forme en fonction de la fraction volumique du TBa	76
Figure 4.17: Variation du facteur de forme par la régression polynomiale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	77
Figure 4.18: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	78
Figure 4.19: Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa	78
Figure 4.20: Variation du facteur de forme par la régression linéaire en fonction de la fraction volumique du TBa	79

Figure 4.21: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	79
Figure 4.22: Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa	79
Figure 4.23: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	80
Figure 4.24: Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa	80
Figure 4.25: Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.....	81
Figure 4.26: Validation du modèle proposé en utilisant des lois de mélange.....	82
Figure 4.27: Variation de la conductivité statique en fonction de la concentration du TBa pour le composite ternaire (RE-TBa-Fe ₂ O ₃).....	82
Figure 4.28: Variation de la conductivité statique en fonction de la concentration du TBa pour le composite ternaire (RE-TBa-CaO).....	83

Chapitre 05

Figure 5.1: Modélisation de la représentation spectrale de la permittivité réelle et imaginaire du composite (RE-BaTiO ₃ -MnO ₂) (70-00-30) en large bande.....	85
Figure 5.2: Modélisation de la représentation spectrale de la permittivité réelle et imaginaire du composite (RE-BaTiO ₃ -MnO ₂) (70-15-15) en large bande	85
Figure 5.3: L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la fraction volumique des titanates.....	86
Figure 5.4: Les valeurs des facteurs de forme pour les différents composites	87
Figure 5.5: Les valeurs des facteurs de forme estimés pour les différents composites en utilisant les trois types d'approximation.....	87
Figure 5.6: Comparaison entre les valeurs prédites théoriquement en utilisant les trois approximations et ceux trouvés expérimentalement	89
Figure 5.7: Variation de la permittivité en fonction de la fraction volumique du MnO ₂	91
Figure 5.8: Variation de la conductivité des composites ternaires en fonction de la fraction volumique du dioxyde de manganèse.....	93
Figure 5.9: Les valeurs des facteurs de forme pour les différents composites binaires.....	96
Figure 5.10: Les valeurs des facteurs de forme estimés pour les différents composites en utilisant les trois types d'approximation.....	97
Figure 5.11: Evolution de la permittivité pour les composites binaires (70% RE + 30% composite ternaire) .	100
Figure 5.12: Evolution de la permittivité pour les composites binaires (80% RE + 20% composite ternaire) .	101
Figure 5.13: Evolution de la permittivité pour les composites binaires (90% RE + 10% composite ternaire) .	102



*Liste des
tableaux*

Liste des tableaux

Chapitre 01

Tableau 1.1: Synthèse des différents types de polarisation en fonction du domaine de fréquence	10
---	----

Chapitre 04

Tableau 4.1: Les permittivités moyennes réelle et imaginaire du composite (RE-TBa-Fe ₂ O ₃) en fonction de la fraction volumique du TBa	67
---	----

Tableau 4.2: Les permittivités moyennes réelle et imaginaire du composite (RE-TBa-CaO) en fonction de la fraction volumique du TBa	68
---	----

Chapitre 05

Tableau 5.1: L'erreur relative de la permittivité réelle obtenue en utilisant les trois approximations	90
---	----

Tableau 5.2: Les paramètres de la loi de Bottreau.....	98
---	----

Tableau 5.3: L'erreur relative de la permittivité réelle obtenue en utilisant les trois approximations	102
---	-----

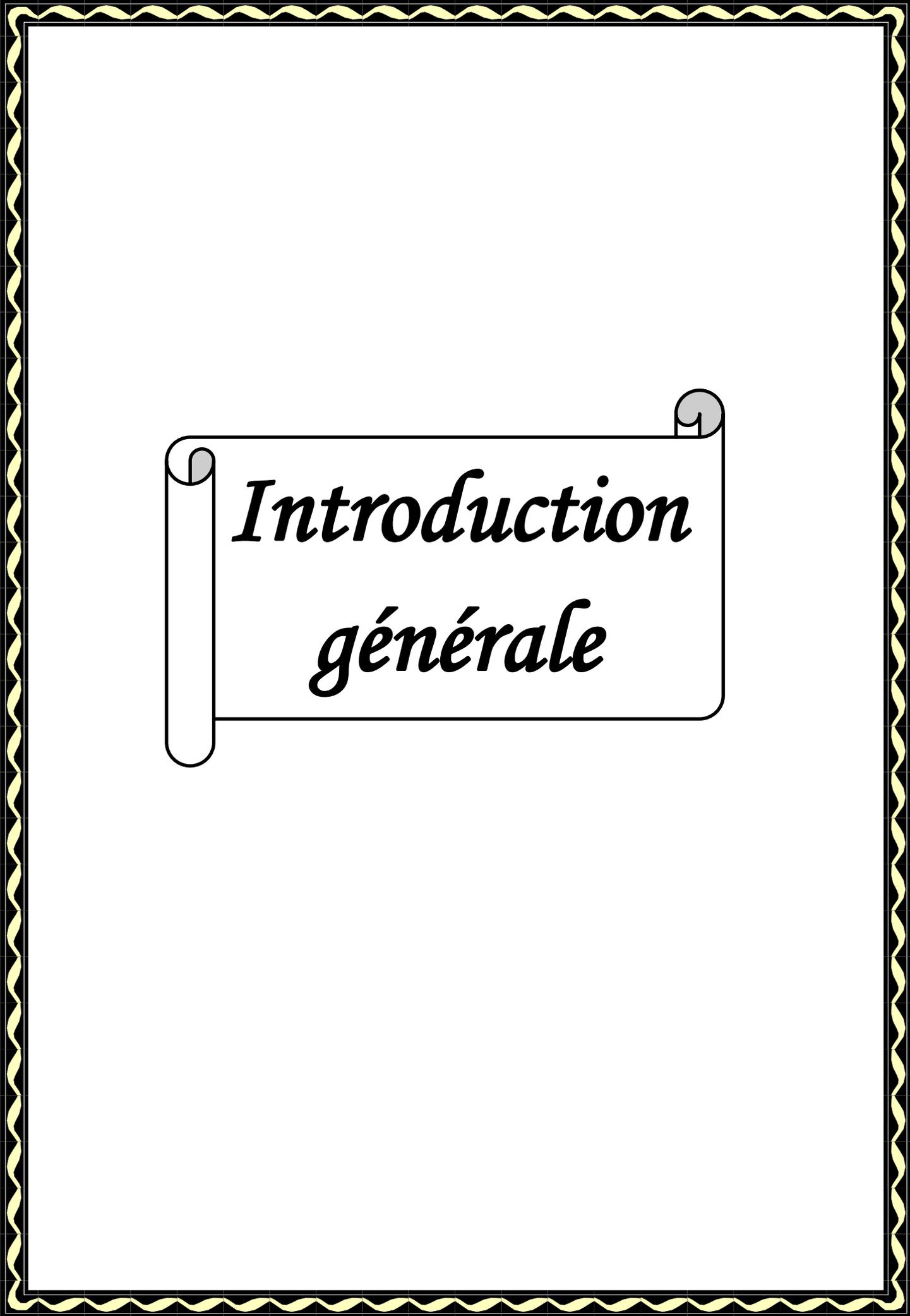
Tableau 5.4: L'erreur relative de la permittivité réelle obtenue en utilisant les autres lois de mélange.....	103
--	-----



*Liste des
abréviations*

Liste des abréviations

GPS	Global Positioning System.
DBS TV	Direct Broadcast Satellite television.
RE	Résine époxy.
SDT	Spectroscopie en Domaine Temporel.
LLM	Loi de Lichtenecker Modifiée.
RDT	Réflexométrie en Domaine Temporel.
STI	Systèmes de Transport Intelligents.
RD	Résonateurs Diélectriques.
MOS	Metal Oxide Semiconductor.
CEM	Compatibilité électromagnétique.
TME	Théories du Milieu Effectif.
CRIM	Complex Refractive Index Method.
DRT	Distribution of Relaxation Time.
Zn-Cd	Zinc- Cadmium.
TDR	Time Domain Reflectometry.
TFD	Transformée de Fourier Discrète.
TBa	Titanate de baryum.
DC	Direct Current.
BT	Barium Titanate.
HF	Hautes Fréquences.
CT	Calcium Titanate.
MT	Magnesium Titanate.
LLC	Loi de Lichtenecker Conventionnelle.



*Introduction
générale*

Les matériaux diélectriques hyperfréquences jouent un rôle clé dans de nombreux domaines de sciences et de technologie et plus particulièrement dans l'industrie de l'électronique avec un large champ d'applications allant des communications terrestres et par satellite, y compris les logiciels de radio, GPS et DBS TV, à la surveillance de l'environnement via des satellites. Ce sont des matériaux très prometteurs pour l'avenir. C'est pour cette raison que beaucoup d'efforts ont été déployés afin de répondre aux exigences des systèmes actuels et futurs. Nous pouvons ajouter dans le même ordre d'idées que des composants hyperfréquences améliorés ou nouveaux basés sur des matériaux diélectriques dédiés et de nouvelles conceptions sont nécessaires. Chaque matériau possède un ensemble unique de caractéristiques qui dépendent de ces propriétés diélectriques. Le mélange de deux matériaux ou plus lui permet d'acquérir plus de propriétés que les matériaux pris individuellement n'en possèdent. Le succès des matériaux composites provient de cette possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes. Les matériaux composites constituent alors un axe de recherche hautement stratégique pour différentes industries. En effet, fortement corrélés aux exigences d'allègement des structures, ces matériaux sont couramment utilisés dans l'industrie (principalement dans l'aéronautique et l'automobile, mais aussi dans le médical, l'électronique, le bâtiment et le matériel électrique) [1].

Suite aux évolutions technologiques, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées au développement de nombreux composites diélectriques répondant aux exigences des différentes applications. En effet, les statistiques des études menées entre les années 1970 et 2015 (Figure 1) montrent une croissance exponentielle du nombre d'articles scientifiques publiés relatifs aux composites diélectriques.

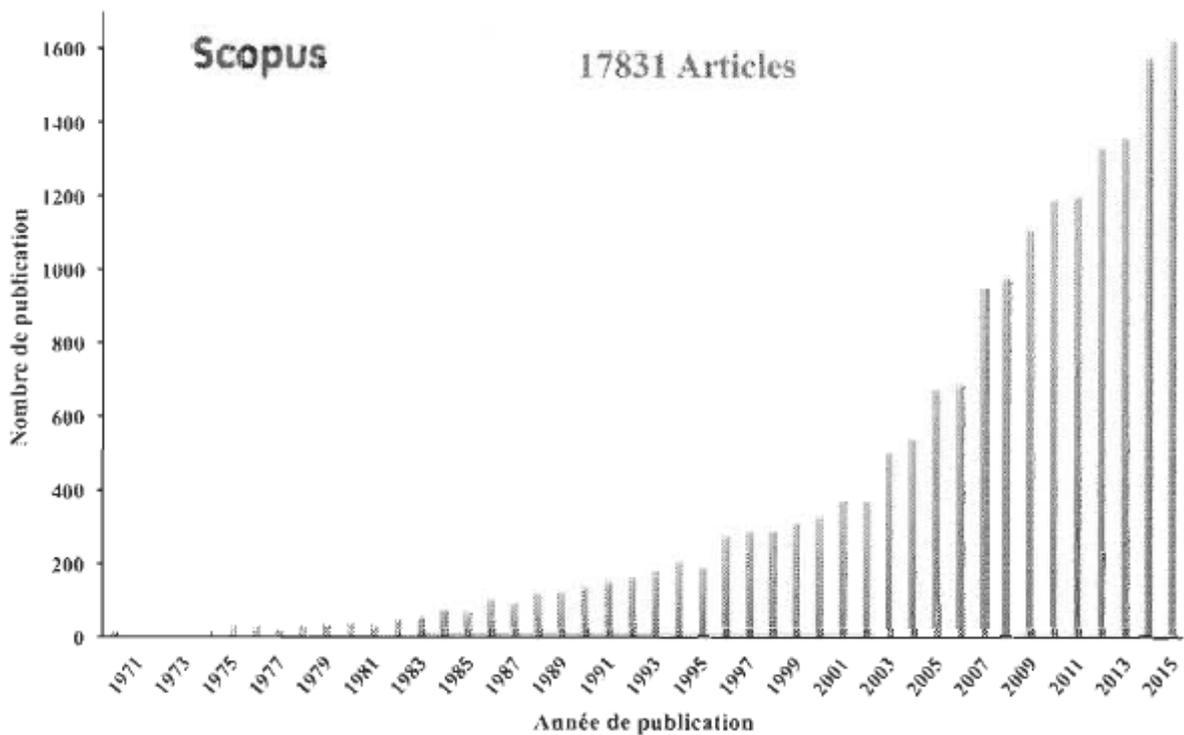


Figure 1 : Croissance exponentielle du nombre annuel d'articles scientifiques publiés relatifs aux composites diélectriques (Source: Base de données Scopus, Mot clé : dielectric composites (06 Mai 2016)) [2].

Les travaux de recherche ne peuvent pas prendre en compte la totalité de ces considérations demandant toujours une perpétuelle recherche et nécessitant de grands moyens. Donc, on s'est limité au

comportement diélectrique de nouveaux matériaux, que nous avons élaboré nous-mêmes à partir des diélectriques dignes d'intérêt qui sont trois types de composites ternaires composés de résine époxy (RE), de dioxyde de manganèse (MnO_2) avec un des trois titanates différents (XT) à savoir le titanate de baryum (BT), le titanate de calcium (CT) et le titanate de magnésium (MT). La résine époxy (RE) jouant le rôle d'une matrice est maintenue à un niveau de concentration constant (70% en fraction volumique). Quant à ceux des autres constituants (les titanates et le dioxyde de manganèse), ils sont variables au pas de 7.5% et se complètent de manière à atteindre la proportion restante, soit 30%.

Notre travail est une suite des travaux de recherche effectués [3-6] au Laboratoire d'Instrumentation Scientifique "LIS", département d'électronique, faculté de technologie, université de Ferhat Abbas Sétif-1 sous la direction du Pr Nacerdine Bourouba en collaboration avec le département de physique appliquée de la faculté des sciences à l'université de Zaragoza en Espagne sous la direction du Pr Juan Pablo Martinez Jiménez dans le domaine de caractérisation des matériaux en hyperfréquence.

On s'intéresse également à l'étude et la modélisation du comportement diélectrique, dans le domaine des hyperfréquences, de divers composites ternaires préparés à température ambiante et sous pression atmosphérique. Il s'agit ici plus précisément d'une simplification des modèles ternaires en modèles binaires en utilisant la spectroscopie en domaine temporel (SDT). La modélisation des matériaux composites permet leur analyse d'une manière universelle et une économie de temps et de coût, ce qui est d'une immense importance du point de vue scientifique et industriel.

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse vise à instaurer une approche d'optimisation du modèle prédictif fondée sur la loi de Lichtenecker modifiée à travers un meilleur lissage du facteur de forme afin de permettre un rapprochement entre les résultats théoriques et expérimentaux. La comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique montre que la loi de Lichtenecker modifiée (LLM) est applicable aux mélanges ternaires avec un degré de précision fort appréciable. En plus, une autre tentative d'approche numérique fut abordée pour modéliser ce mélange ternaire en un modèle équivalent à un mélange binaire avec une expression simplifiée de la loi de Lichtenecker modifiée dont les constituants sont les mêmes. Cette même loi est appliquée pour ce nouveau composite constitué de 10%, 20% et 30% d'un de ces trois composites ternaires mentionnés ci-dessus associé à 90%, 80%, et 70% de résine époxy, respectivement. La performance du nouveau modèle proposé a été confirmée et validée par comparaison avec celui des ternaires trouvé par cette même loi ainsi que ceux des autres lois de mélange fortement appréciés avec des composites binaires.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est dédié aux matériaux diélectriques et leurs propriétés. Une étude théorique détaillée est réservée aux phénomènes de polarisation et à la théorie du champ local en se basant sur les équations de Maxwell. En outre, on va exposer quelques propriétés diélectriques et magnétiques ainsi que les facteurs influençant sur les propriétés diélectriques des matériaux.

Dans le deuxième chapitre, on va aborder les différents modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de l'approximation quasi-statique. Nous présenterons aussi les différentes lois de mélange rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites. Ensuite, l'accent va être mis sur le caractère fréquentiel de la permittivité complexe en

exposant le modèle de Debye et même quelques autres modèles de la variation fréquentielle de la permittivité qui sont dérivés du dit modèle pour terminer finalement par la théorie de percolation.

Le troisième chapitre donne un aperçu sur les différents matériaux utilisés dans l'élaboration de nos échantillons. Une présentation des propriétés physiques et cristallographiques des matériaux utilisés dans leurs fabrications va être évoquée. Ensuite, on va présenter le système de caractérisation des matériaux composites en hyperfréquence, qui est la réflectométrie dans le domaine temporel (RDT). Nous aborderons également le protocole expérimental de préparation des échantillons, pour détailler enfin le procédé de mesure par réflectométrie temporelle (RDT).

Dans le quatrième chapitre, nous exposons des résultats expérimentaux obtenus en calculant les différents paramètres diélectriques du composite ternaire (résine époxy et titanate de baryum (BaTiO_3) avec ferrite (Fe_2O_3) / oxyde de calcium (CaO)). Ensuite, une évaluation du facteur de forme est effectuée pour chaque concentration du TBa qu'on a utilisé pour réaliser le modèle de Lichtenecker modifié selon différentes approximations à savoir la régression linéaire, le lissage polynomial et par valeur moyenne. Une étude comparative va être établie entre les différents modèles et les valeurs expérimentales tout en soulignant les avantages des uns et les inconvénients des autres. Finalement, on va procéder à une analyse de la conductivité statique pour avoir une idée sur les pertes diélectriques de nos composites.

On présente dans le dernier chapitre les résultats de modélisation obtenus en utilisant un nouveau modèle basé sur la loi de Lichtenecker modifiée (LLM), qui a pour objectif le traitement des composites ternaires comme composites binaires. Le modèle proposé va être validé à partir d'une comparaison avec ceux des autres lois de mélange spécifiques aux composites binaires et qui sont considérées comme très efficaces pour la prédiction du comportement diélectrique des mélanges binaires.

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

1.1 Introduction:

Les matériaux diélectriques connaissent une évolution de plus en plus croissante dans tous les domaines et plus particulièrement dans l'industrie de l'électronique. Les développements technologiques récents imposent une recherche, sans relâche, sur de nouveaux matériaux avec des caractéristiques spécifiques (permittivité élevée, perte diélectrique le moindre possible, stabilité,...) pour satisfaire des besoins spécifiques dans de nombreux domaines tels que la télécommunication (Les progrès récents des télécommunications par micro-ondes, de la diffusion par satellite et des systèmes de transport intelligents (STI) ont entraîné une demande croissante de résonateurs diélectriques (RD), des rondelles de céramique à faibles pertes utilisées principalement dans les dispositifs de communication sans fil) et la microélectronique (les condensateurs hyperfréquences et les transistors MOS).

Actuellement, les matériaux diélectriques hyperfréquences jouent un rôle clé dans la société mondiale. Ce sont des matériaux très prometteurs pour l'avenir. C'est pour ça, et afin de répondre aux exigences des systèmes actuels et futurs, des composants hyperfréquences améliorés ou nouveaux basés sur des matériaux diélectriques dédiés et de nouvelles conceptions sont nécessaires.

Ce chapitre fournit une brève introduction sur les matériaux diélectriques et ses propriétés. D'abord, on va donner une brève étude théorique qui est réservée aux phénomènes de polarisation et à la théorie du champ local en se basant sur les équations de Maxwell. Par la suite, on va présenter les propriétés et les spécificités des matériaux diélectriques afin de connaître les paramètres à ajuster pour améliorer les caractéristiques diélectriques et plus particulièrement la permittivité diélectrique.

1.2 Matériaux diélectriques:

Un matériau est qualifié de diélectrique s'il ne contient que très peu, ou pas du tout de charges électriques libres. Autrement dit, les diélectriques, en général, ne peuvent pas conduire le courant électrique. À ce titre, ces matériaux peuvent être assimilés aux matériaux isolants. On compte parmi ces milieux : le verre, le polypropylène, la céramique, la plupart des plastiques, de nombreux fluides, des milieux peu denses, incluant une majorité de gaz, etc. Les matériaux diélectriques sont donc constitués essentiellement de charges électriques liées (elles y sont piégées), qui, en présence d'un champ électrique, ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre (le déplacement de ces charges est de l'ordre de l'angström) [7].

Les diélectriques ne sont cependant pas inertes électriquement et ils présentent plusieurs propriétés électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique. Un matériau diélectrique est une substance dont la propriété électromagnétique principale est d'être polarisable dans un champ électrique. De plus, un diélectrique est capable de stocker l'énergie électrique lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe, puisque il permet au champ électrique de le pénétrer, cette aptitude de pénétration est caractérisée par la permittivité diélectrique [8].

En génie électrique les matériaux diélectriques jouent, en général, le rôle d'isolant dans tout dispositif soumis à une tension électrique. Mais en réalité les matériaux diélectriques peuvent contenir un certain volume de charges libres, provenant des impuretés, provoquant une très légère conduction détectable surtout en basses fréquences [2].

1.3 Les dipôles électriques :

A l'intérieur des matériaux diélectriques, les porteurs de charges électriques ne participent pas dans la conduction électrique. Toutefois, en présence d'un champ électrique externe ils vont se déplacer tout en créant une nouvelle configuration électrique. Celle-ci est due à une modification de la répartition des charges (positives et négatives) dans le matériau, qui donne naissance à ce qu'on appelle : dipôles électriques [9]. Un dipôle électrique est donc un système formé de deux charges ponctuelles de même valeur mais de signes opposés, espacée l'une de l'autre par une distance 'd'. C'est le déplacement des porteurs de charges qui est à l'origine de l'énergie stockée. La Figure 1.1 montre un dipôle électrique composé de deux charges électriques de signes différents +q et -q.

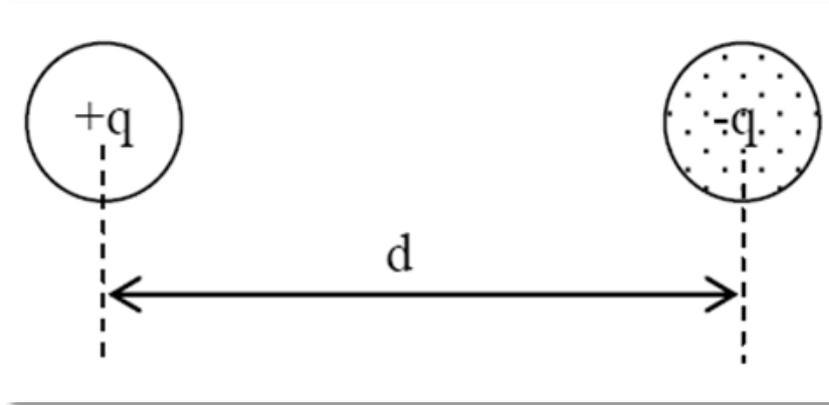


Figure 1.1 : Dipôle électrique.

Il existe deux types de dipôles: permanents et induits. Les premiers sont toujours présents même à l'état de repos (absence d'excitation externe). Ils se trouvent dans certains matériaux caractérisés par une dissymétrie au niveau moléculaire où les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Ceux appartenant au deuxième type n'apparaissent que sous l'effet d'un champ électrique externe appliqué sur le matériau diélectrique.

Si on applique un champ électrique externe à un dipôle, il y a création d'un moment dipolaire causé par un couple de forces (F_1 et F_2) qui mène la molécule à s'orienter selon les lignes du champ E (Figure 1.2). Chaque dipôle électrique est caractérisé par son moment dipolaire m donné par :

$$\vec{m} = q \cdot d \cdot \vec{r} \quad (1.1)$$

q : la charge portée par des atomes.

d : la longueur de la liaison.

\vec{r} : vecteur unitaire.

Le moment dipolaire est un vecteur parallèle à la liaison; par convention il est orienté du pôle négatif $-q$ vers le pôle positif $+q$.

L'unité du moment dipolaire est le Debye :

$$[m] = D \quad (1D = 3,335640 \cdot 10^{-30} \text{ Coulomb-mètre}) \quad (1.2)$$

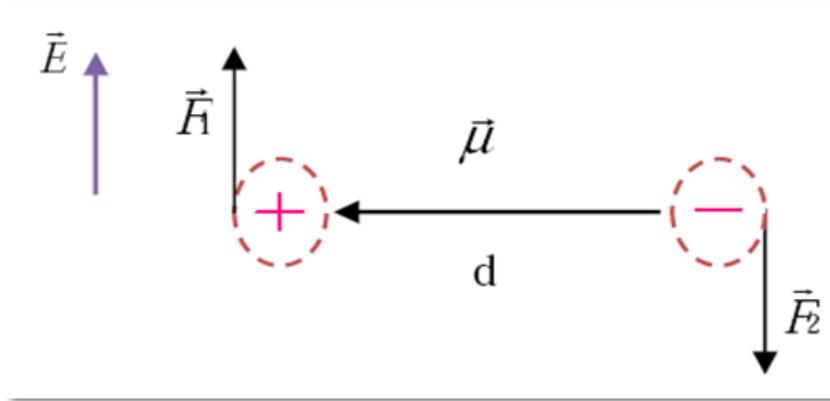


Figure 1.2: Moment dipolaire.

1.4 Phénomène de polarisation dans la matière :

Lors de l’application d’un champ électrique sur un matériau diélectrique, les charges liées qui constituent la matière se déplacent et provoquent ainsi un mécanisme de polarisation au sein du matériau [10, 11].

L’effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. En effet, On peut distinguer principalement quatre types principaux de polarisation qui sont (Tableau 1.1) : électronique, ionique, dipolaire et interfaciale ou de charges d’espace. Ces différentes polarisations peuvent coexister ou apparaître séparément, être spontanées ou induites. La polarisation totale est la contribution de plusieurs mécanismes distincts dus à des types de charge différents, qui se mettent en place sur des gammes de fréquence différentes. Autrement dit, la polarisation totale est la somme des différents types de polarisation telle que :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \tag{1.3}$$

où P_e représente la polarisation électronique, P_i la polarisation ionique, P_o la polarisation d’orientation (ou dipolaire) et P_c la polarisation de charges d’espace ou inter-faciale.

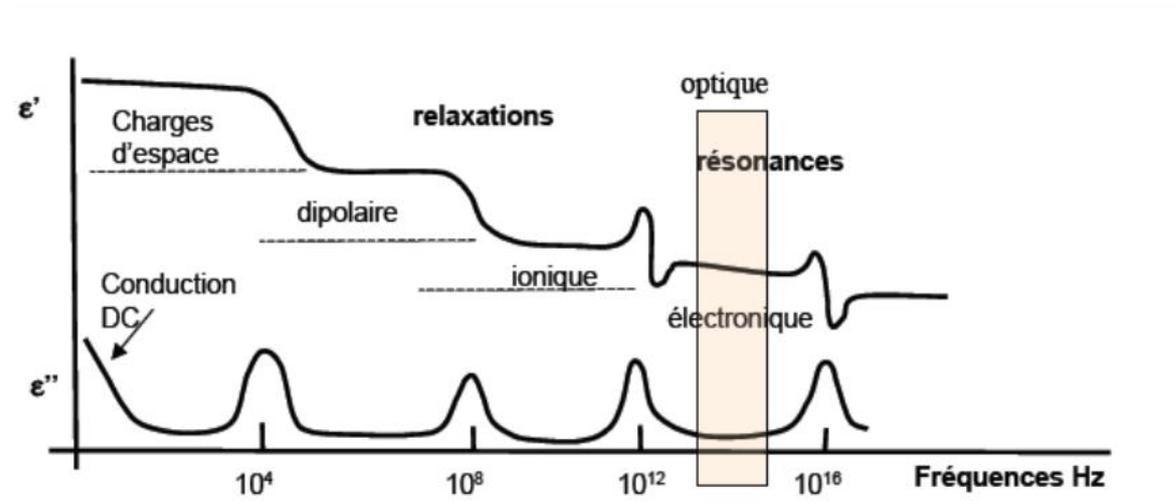


Figure 1.3 : Types de polarisation en fonction de la fréquence.

1.4.1 La polarisation électronique :

Elle caractérise tous les diélectriques, sans exception. Elle est due au déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau sous l'effet du champ électrique (Figure 1.4). La polarisation s'établit rapidement durant un bref moment, de l'ordre de 10^{-15} secondes, elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. L'application d'un champ électrique E sur le diélectrique, induit un léger déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes, créant ainsi un dipôle. La polarisation électronique se produit dans la gamme des fréquences des ultra-violets (entre 10^{14} et 10^{16} Hz). La déformation générée 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 suppression du champ électrique entraîne une disparition de la polarisation électronique ainsi que les dipôles induits.

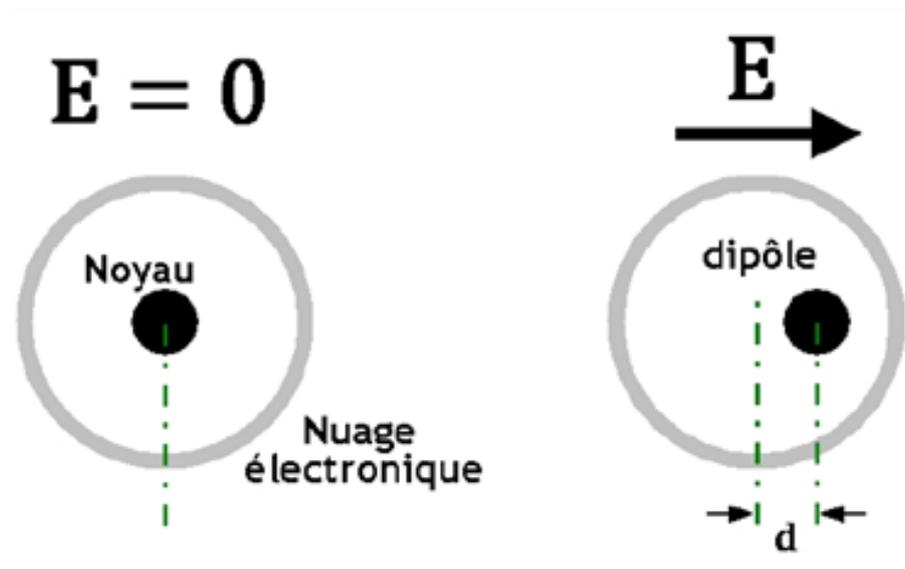


Figure 1.4 : Représentation schématique de la polarisation électronique.

1.4.2 La polarisation ionique :

La polarisation ionique (ou atomique) résulte du déplacement des atomes liés au sein des molécules par des liaisons ioniques sous l'action d'un champ électrique. Les liaisons ioniques sont rencontrées dans la plupart des diélectriques solides non organiques avec une structure cristalline (exemple: un monocristal ionique de structure cubique simple). Par rapport aux électrons, les ions étant relativement lourds, la polarisation ionique s'établit en environ 10^{-13} s, donc plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion ainsi que des forces de liaisons ioniques mutuelles (Figure 1.5). Ce processus se produit dans la gamme des fréquences des infrarouges (10^{12} - 10^{14} Hz). De même que la polarisation électronique, il y a donc naissance de dipôles induits. Ainsi, la polarisation ionique ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ électrique.

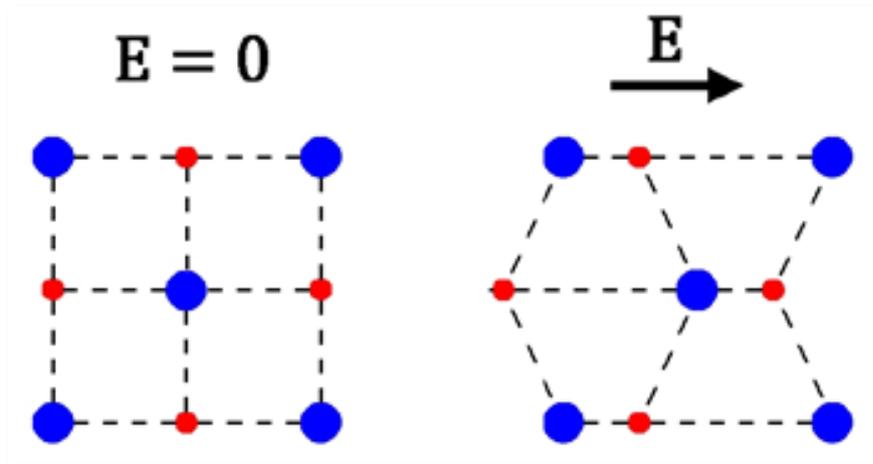


Figure 1.5 : Représentation schématique de la polarisation ionique.

1.4.3 La polarisation dipolaire :

La polarisation dipolaire (dite aussi d'orientation) consiste en l'orientation des molécules dipolaires sous l'action d'un champ électrique (c'est-à-dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent). En l'absence de champ électrique externe, les dipôles sont orientés aléatoirement, de telle façon que la polarisation globale soit pratiquement nulle. Mais, en présence d'une excitation, il y a une orientation privilégiée de ces derniers et la résultante n'est pas nulle. Dans ce cas il n'y a pas un déplacement mais tout simplement une orientation des dipôles. 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. Ce processus montre une forte dépendance avec la température car l'aspect aléatoire de l'orientation des dipôles est fonction des agitations thermiques. Le temps d'établissement de la polarisation dépend de la fréquence du champ appliqué et de la viscosité du milieu. La polarisation dipolaire peut exister seulement dans les gaz, les liquides et les corps amorphes très visqueux (dans lesquels les dipôles peuvent se mouvoir). Dans les matières solides, les dipôles sont « figés » et ne peuvent être orientés. Ce type de polarisation se produit dans la gamme des hautes fréquences, entre 10^8 et 10^{11} Hz (Figure 1.6).

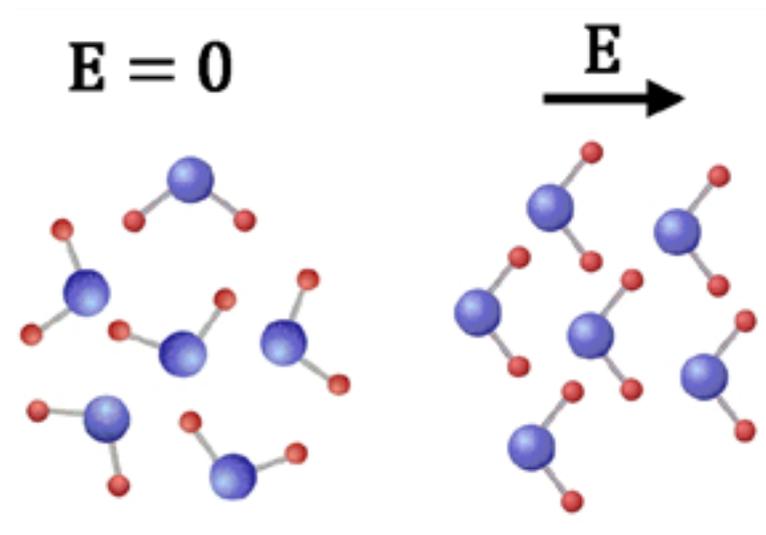


Figure 1.6 : Représentation schématique de la polarisation dipolaire.

1.4.4 La polarisation interfaciale ou de charges d'espace:

La polarisation interfaciale ou de charges d'espace se produit lors d'une accumulation de charges à l'interface de deux matériaux ou au sein d'un même matériau, c'est-à-dire à la frontière des deux milieux présentant une conductivité et/ou une permittivité diélectrique différentes (Figure 1.7). On parle de polarisation de charges d'espace lorsque les électrons ou les trous sont piégés autour des défauts (lacunes) dans le diélectrique. Lorsque le piégeage s'effectue à l'interface matériau / électrode, on parle plutôt de polarisation interfaciale. Ce type de polarisation est caractérisé par le temps d'établissement le plus long, allant jusqu'à 10^{+3} s. Généralement, la polarisation inter-faciale s'affaiblit au voisinage des fréquences supérieures aux fréquences acoustiques dans les basses et moyennes fréquences, en dessous de 10^8 Hz. 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.

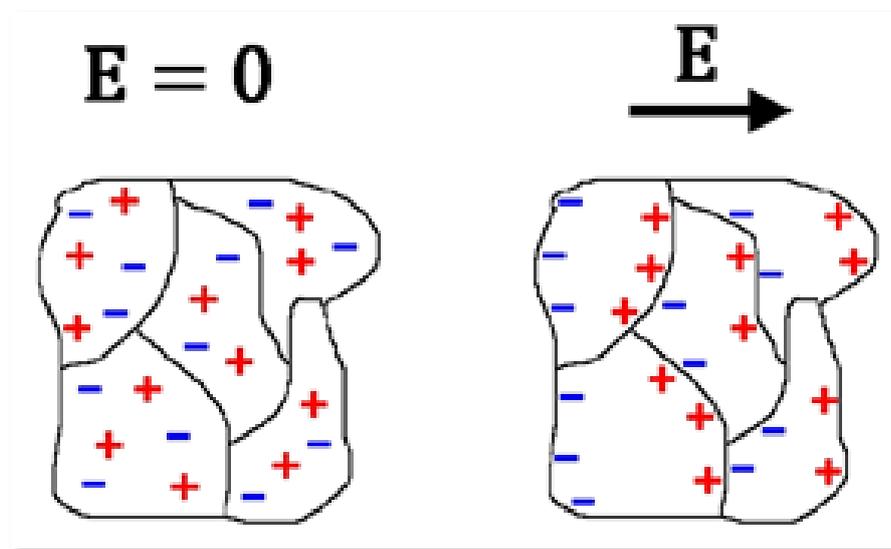


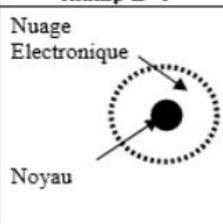
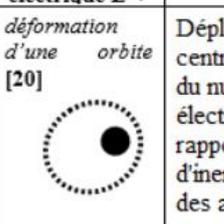
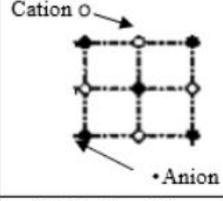
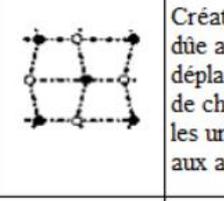
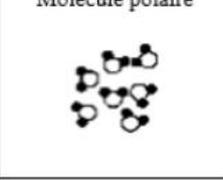
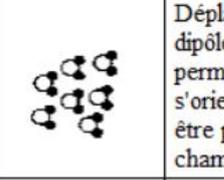
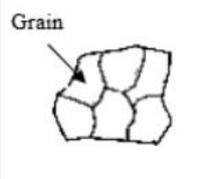
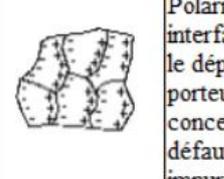
Figure 1.7 : Représentation schématique de la polarisation interfaciale.

Remarques :

- En basses fréquences, tous les 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.

Ces différentes polarisations et leur domaine d'application sont présentés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1: Synthèse des différents types de polarisation en fonction du domaine de fréquence.

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En absence de champ E=0	Sous champ électrique E→	Description	Fréquences
10 ⁻¹⁴ à 10 ⁻¹⁶ s	Electronique	Nuage Electronique Noyau 	déformation d'une orbite [20] 	Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes	↑ Domaine de l'UV 10 ¹⁵ Hz
10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻¹³ s	Ionique ou Atomique	Cation O Anion 		Création de dipôles due au déplacement d'ions de charge opposée les uns par rapport aux autres	Domaine de l'I.R. 10 ¹¹ à 10 ¹² Hz
10 ⁻⁹ à 10 ⁻³ s	Dipolaire	Molécule polaire 		Déplacement de dipôles permanents s'orientant pour être parallèles au champ	Domaine de l'M.W. 10 ⁸ Hz (microonde)
10 ⁻⁵ à 10 ⁺³ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain 		Polarisations au interfaces crée par le déplacement de porteurs libres se concentrant aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces ...	Domaine de l'RH 1Hz à 10 ³ Hz (Ondes radio)

1.5 Théorie du champ électrique local :

Le champ électrique sur un point matériel M, dû à la présence d'un dipôle ponctuel de moment polaire \vec{m} et qui forme avec ce point un vecteur \vec{r} , est défini par :

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{r} \cdot \vec{m})\vec{r} - r^2 \cdot \vec{m}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \tag{1.4}$$

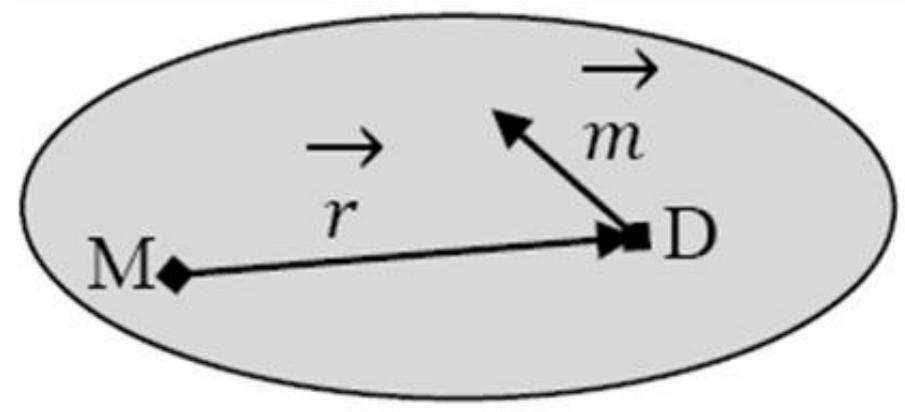


Figure 1.8 : Induction d'un dipôle sur un point matériel M.

Lorsque ce point matériel est entouré par n dipôles caractérisés chacun par son moment dipolaire \vec{m}_i et son vecteur \vec{r}_i , Le champ total appliqué sur ce point sera :

$$\vec{E}_{dipôles} = \sum_{i=1}^n \frac{3(\vec{r}_i \cdot \vec{m}_i)\vec{r}_i - r_i^2 \cdot \vec{m}_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^5} \tag{1.5}$$

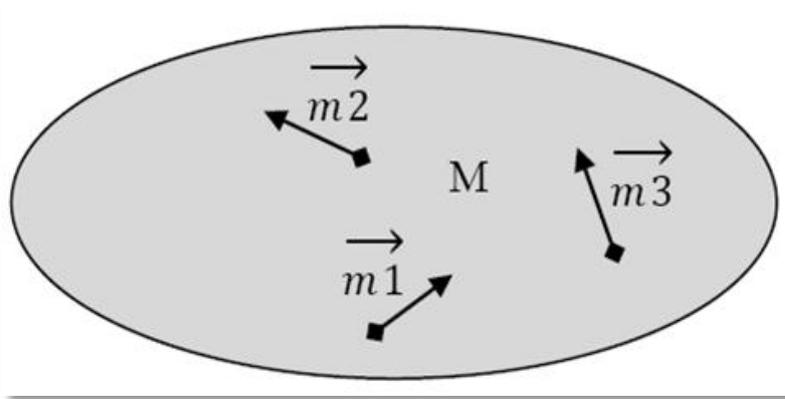


Figure 1.9 : Représentation d'un point matériel M entouré par 3 dipôles ponctuels.

En présence d'un champ électrique externe appliqué, ce point matériel sera alors sous l'effet de deux sources de champ électrique: l'une causée par les dipôles permanents, et l'autre par le champ externe. Le champ affectant le point matériel est celui résultant des deux sources. On l'appelle : champ électrique local [12]. Ce dernier est la somme du champ externe appliqué \vec{E}_{ext} et du champ $\vec{E}_{dipôles}$ créé par tous les autres dipôles qui l'entourent. On peut écrire :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dipôles} \tag{1.6}$$

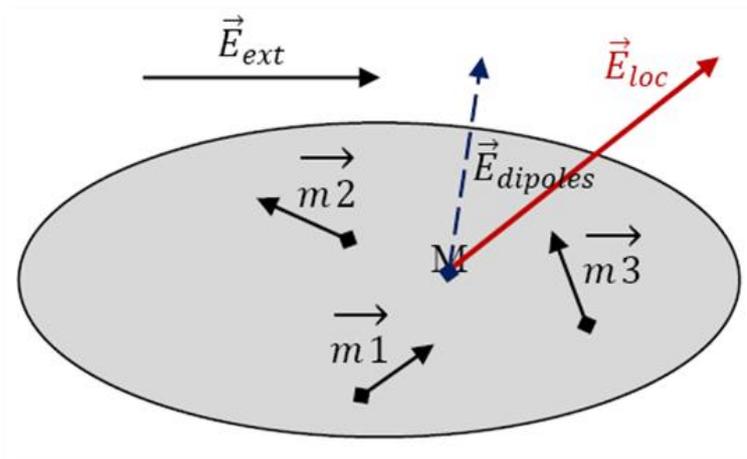


Figure 1.10 : Application d'un champ externe sur un point matériel M entouré de 3 dipôles.

Pour les milieux peu denses (gaz), les distances qui séparent les différentes particules sont importantes, par conséquent l'influence de ces particules sur un point donné sera négligeable devant l'effet qu'exerce un champ externe sur ce point. Le champ local se réduit dans ce cas au champ appliqué : $\vec{E}_{loc} \approx \vec{E}_{ext}$.

Dans le cas des milieux denses (liquides ou solides), les particules sont assez proches les unes des autres. Le champ qu'exercent les dipôles sur un point matériel est donc important et ne peut être négligé. Pour un milieu cristallin linéaire, homogène et isotrope, le champ local est donné par l'expression :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.7)$$

Où $\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$ est le champ créé par les dipôles et qu'on appelle : champ de Lorentz.

1.6 Les équations de Maxwell :

Pourquoi les équations de Maxwell sont considérées comme un monument de la physique ?

Les équations de Maxwell fascinent par leur symbolisme abstrait, élégant et concis, par la multiplicité des phénomènes qu'elles expliquent et par leur stabilité à travers l'histoire souvent mouvementée de la physique post-maxwellienne [13]. Les équations de Maxwell sont des lois fondamentales de la physique. Elles constituent les postulats de base de l'électromagnétisme. Elles traduisent sous forme locale différents théorèmes (Gauss, Ampère, Faraday) qui existaient de manière indépendante avant que Maxwell ne les réunisse sous la forme d'équations intégrales [7]. Tous les phénomènes électromagnétiques peuvent être résumés en quatre équations :

a. Équation de Maxwell-Gauss :

L'équation de Maxwell-Gauss exprime le fait que le flux de champ électrique à travers une surface fermée est relié à la charge électrique contenue à l'intérieur de cette surface. Cette équation locale décrit comment un champ électrique E est généré par des charges électriques.

$$\text{div}\vec{D} = \rho \quad (1.8)$$

b. Équation de Maxwell-Flux magnétique :

Cette équation exprime que le flux du champ magnétique à travers n'importe quelle surface fermée est nul. Il n'existe pas de monopôles magnétiques. Autrement dit, les lignes de champ magnétique B sont obligatoirement fermées, il n'existe aucune « charge magnétique » analogue à une charge électrique.

$$\text{div}\vec{B} = 0 \quad (1.9)$$

c. Équation de Maxwell-Faraday :

Cette équation, dite de Maxwell-Faraday, donne la relation entre la circulation du champ électrique sur un contour fermé et la variation temporelle du flux du champ magnétique à travers une surface qui s'appuie sur ce contour. C'est le phénomène d'induction. Cette équation décrit comment la variation d'un champ magnétique peut créer un champ électrique. Par exemple, un aimant en rotation crée un champ magnétique variable qui génère un champ électrique.

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (1.10)$$

d. Équation de Maxwell-Ampère :

La quatrième équation, dite de Maxwell-Ampère, exprime la relation entre la circulation du champ magnétique sur un contour fermé et le flux de courant à travers une surface s'appuyant sur ce contour. Cette équation énonce que les champs magnétiques peuvent être générés de deux manières : par les courants électriques (c'est le théorème d'Ampère), ou par la variation d'un champ électrique (c'est l'apport de Maxwell sur cette loi).

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (1.11)$$

Ainsi, les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère, énoncent respectivement que la variation d'un champ magnétique crée un champ électrique et que la variation d'un champ électrique crée un champ magnétique. Par conséquent, ces deux équations permettent la propagation d'ondes électromagnétiques auto-entretenues, y compris dans le vide (en l'absence de charges et de courants).

Les équations de Maxwell font intervenir les grandeurs physiques suivantes :

- Le champ électrique E , qui s'exprime en V.m^{-1} ;
- Le champ d'induction magnétique B , qui s'exprime en T ou Wb.m^{-2} ;
- La densité de charge électrique ρ , qui s'exprime en C.m^{-3} ;
- La densité de courant électrique J , qui s'exprime en A.m^{-2} ;
- Le vecteur de déplacement D , qui s'exprime en C.m^{-2} ;
- Le vecteur d'induction magnétique H , qui s'exprime en A.m^{-1} ;

Les densités de flux électrique et magnétique D , B sont liées aux intensités de champ E , H via les relations dites constitutives, dont la forme précise dépend du matériau dans lequel les champs existent. Les relations constitutives entre D et E , H et B , J et E sont définies par [14] :

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

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

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} \quad (1.14)$$

où ε , σ et μ sont respectivement la permittivité diélectrique, la conductivité électrique et la perméabilité magnétique. La théorie microscopique peut déduire les propriétés physiques d'un matériau à partir de sa structure atomique, qui peut être représentée par ces trois paramètres: ε , σ et μ . La nature de ces paramètres est directement associée à l'effet global de la déformation de la structure atomique et du mouvement des charges électriques provoqués par le champ électromagnétique, principalement dû à l'aimantation, à la polarisation et à la conduction électrique.

Dans le vide, ces dernières relations s'écrivent :

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

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} \quad (1.16)$$

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

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0} \approx 8.854 \times 10^{-12} [F.m^{-1}] \quad (1.17)$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [H.m^{-1}] \quad (1.18)$$

1.7 Propriétés diélectriques :

1.7.1 La permittivité et les pertes diélectriques :

Chaque mécanisme de polarisation se traduit par une réponse en fréquence du matériau diélectrique. Cette réponse en fréquence s'exprime par la permittivité diélectrique reliant la polarisation P et le champ électrique E suivant la formule suivante :

$$P = \varepsilon \cdot E \quad (1.19)$$

La permittivité est donc une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné sous l'action d'un champ électrique. Elle peut être exprimée par une quantité adimensionnelle : la permittivité relative ε_r normalisée par rapport à la permittivité du vide ε_0 :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (1.20)$$

Avec $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$

Dans la littérature [15, 16, 17], on parle souvent de la permittivité diélectrique relative :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (1.21)$$

C'est à dire du rapport entre la permittivité absolu du matériau et la permittivité diélectrique du vide prise comme référence.

Dans un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée et le retard se traduit par une perte d'énergie. Ainsi, la permittivité relative peut être remplacée par une grandeur complexe appelée « la permittivité relative complexe ». Elle est donnée comme suit :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (1.22)$$

Avec :

- La partie réelle ε_r' est appelée constante diélectrique, elle joue le rôle qu'avait ε_r dans le cas des diélectriques parfaits.
- La partie imaginaire ε_r'' est appelée facteur de perte qui représente la dissipation dans le diélectrique.

Par conséquent, il existe deux types d'interactions entre le matériau diélectrique et le champ électrique, à savoir l'absorption de l'énergie électromagnétique sous la forme d'une polarisation à l'intérieur du diélectrique et la dissipation d'une partie de l'énergie sous forme de chaleur. La capacité d'un matériau à absorber et emmagasiner l'énergie électrique est exprimée quantitativement par la constante diélectrique (ε_r'), et le taux de dissipation d'énergie dans le matériau est donné par le facteur de perte diélectrique (ε_r'').

Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique.

La Figure 1.11 représente schématiquement la dépendance fréquentielle de chacune de ces composantes ϵ_r' et ϵ_r'' .

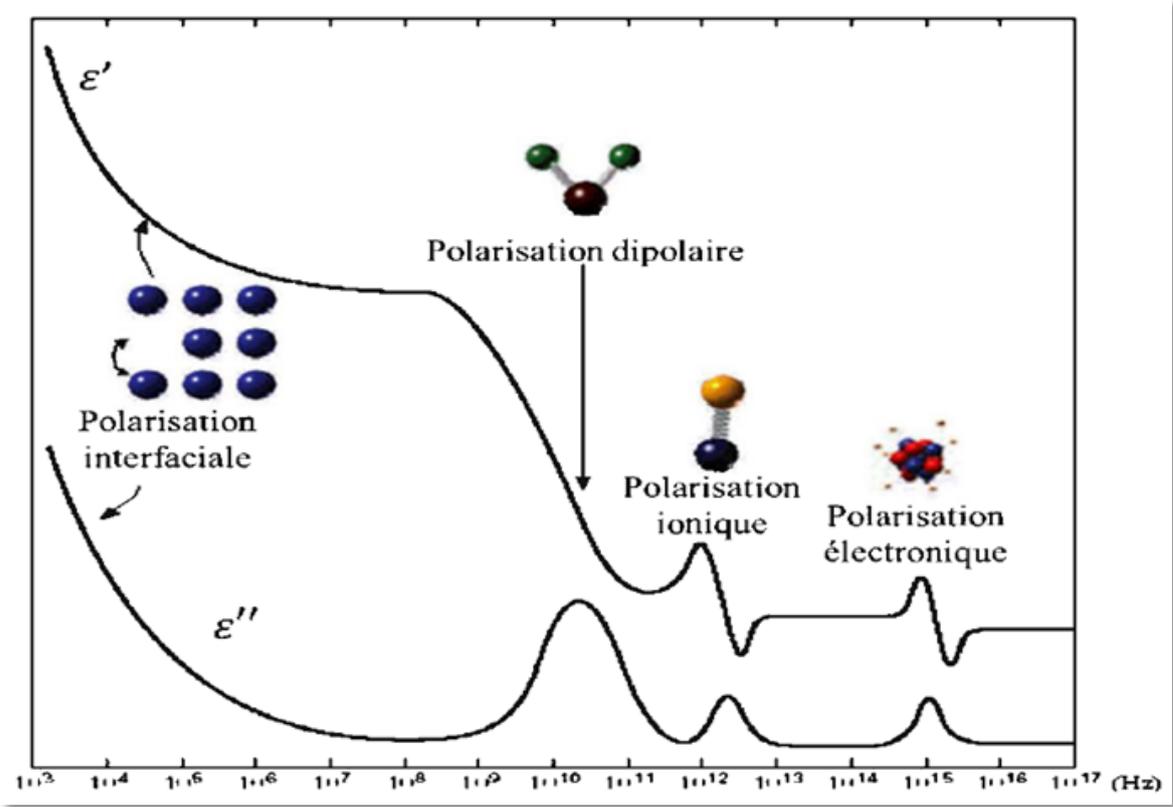


Figure 1.11 : Évolution de la permittivité relative réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' en fonction de la fréquence.

La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (Figure 1.12). Lorsqu'on applique une tension alternative $U = U_0 \cdot e^{i\omega t}$ aux bornes d'un condensateur parfait, le courant est en quadrature avancée sur la tension et s'écrit sous la forme suivante :

$$I = \omega \epsilon_r C_0 U_0 \cdot e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} = i\omega \epsilon_r C_0 U \tag{1.23}$$

Tenant compte du phénomène des pertes diélectriques qui réduisent le pouvoir du condensateur à emmagasiner les charges électriques et en intégrant l'équation (1.22), on obtient :

$$I = i\omega \epsilon_r C_0 U = i\omega(\epsilon_r' - i\epsilon_r'')C_0 U = \omega \epsilon_r'' C_0 U + i\omega \epsilon_r' C_0 U \tag{1.24}$$

Selon cette expression, le circuit est traversé par un courant qui possède deux composantes :

- Une composante I_p appelée courant de perte [A]: $I_p = \omega \epsilon_r'' C_0 U$
- Une composante I_c appelée courant de charge [A] : $I_c = i\omega \epsilon_r' C_0 U$

Ce diagramme met en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

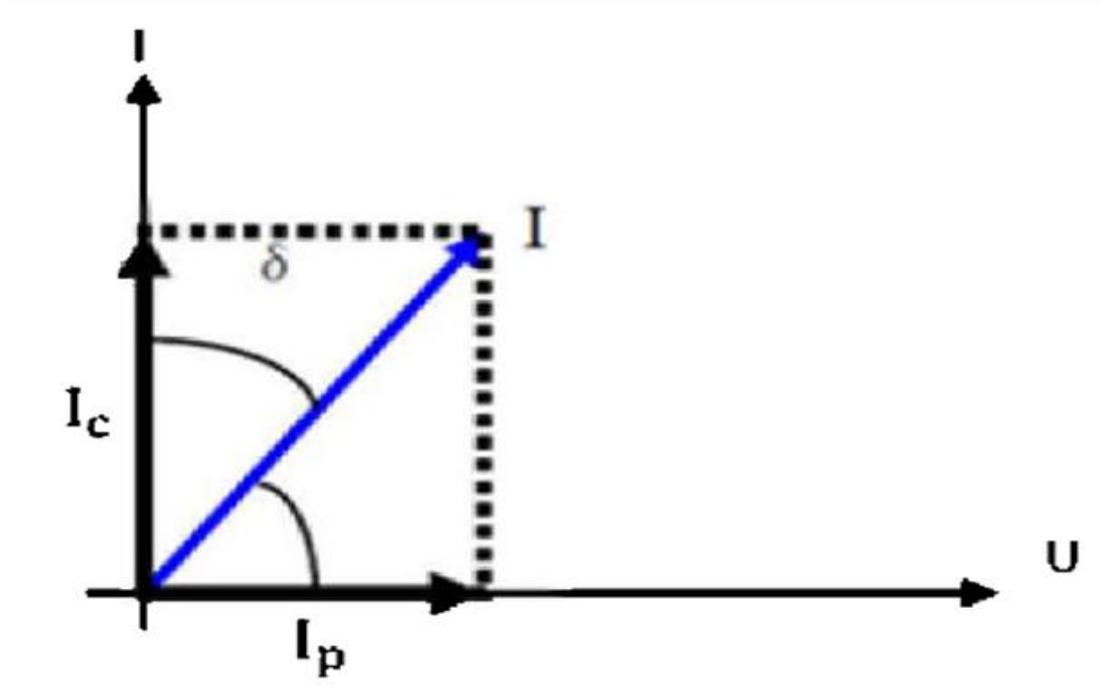


Figure 1.12 : Diagramme de Fresnel.

L'angle δ , appelé angle de perte diélectrique, constitue l'écart angulaire entre les courants pour un diélectrique parfait et pour un diélectrique réel. La tangente de l'angle de perte est appelée le facteur de dissipation diélectrique ou bien la tangente de perte diélectrique. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\tan\delta = \frac{|I_p|}{|I_c|} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (1.25)$$

Ce terme définit le degré d'absorption de l'énergie électrique convertie en chaleur d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée. Il représente le rapport de l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée et qui nous donne enfin le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité relative complexe.

Ces pertes peuvent être exprimées aussi par le facteur de qualité Q comme suit :

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

1.7.2 Conductivité électrique :

La conductivité électrique σ [18] est la grandeur caractérisant l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique, c'est-à-dire à permettre aux charges électriques (charges libres) de se déplacer dans un sens donné au sein de ce dernier lors de l'application d'un champ électrique. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' par la relation suivante :

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega \quad (1.27)$$

avec ω : pulsation.

1.7.3 Susceptibilité électrique :

En électromagnétisme, la susceptibilité électrique χ est une grandeur caractérisant la création d'une polarisation par un champ électrique [19]. Ce phénomène se produit uniquement par l'intermédiaire d'un milieu matériel (souvent un matériau diélectrique), et dans de nombreux cas, l'intensité du champ électrique utilisé est suffisamment faible pour que la polarisation vérifie la relation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (1.28)$$

où ε_0 est la constante diélectrique, et où la susceptibilité électrique χ est un nombre complexe sans dimension. Ce cas est dit linéaire car il s'agit d'une relation de proportionnalité. Il permet d'interpréter le phénomène de réfraction. En effet, la susceptibilité est reliée, d'après les équations de Maxwell, à l'indice de réfraction n par la relation :

$$n = \sqrt{1 + Re(\chi)} \quad (1.29)$$

où $Re(\chi)$ désigne la partie réelle de la susceptibilité électrique.

1.7.4 La relation entre la permittivité et la susceptibilité :

La permittivité caractérise la réponse du milieu considéré à un champ électrique appliqué [20]. Elle décrit donc l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges. Pour un matériau linéaire, homogène et isotrope, la polarisation macroscopique s'écrit:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (1.30)$$

où χ est la susceptibilité électrique et ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

Les équations de Maxwell permettent de relier le champ électrique externe au vecteur d'induction électrique D comme suit :

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E}_{ext} \quad (1.31)$$

Et comme:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_{ext} + \vec{P} \quad (1.32)$$

En remplaçant le vecteur de polarisation par son expression donnée par l'équation (1.30), on trouve:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_{ext} + \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}_{ext} \quad (1.33)$$

Ou encore:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}_{ext} \quad (1.34)$$

Par identification, on obtient :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) \quad (1.35)$$

La permittivité diélectrique relative est définie comme le rapport entre la permittivité absolue et la permittivité du vide, donc :

$$\epsilon_r = 1 + \chi \tag{1.36}$$

1.7.5 Rigidité diélectrique :

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd ces propriétés d'isolation. Si on augmente la tension à laquelle est soumis un diélectrique au-delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparaît un arc électrique dans le diélectrique : un courant intense traversant ce dernier en suivant un chemin formé par l'arc lui-même. Dans ce cas, le diélectrique est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage et destruction du diélectrique, irréversible pour les diélectriques solides (carbonisation), réversible pour les diélectriques gazeux et liquides (recombinaison des ions avec des électrons). Par rapport aux positions relatives de la direction du champ électrique et des surfaces principales du diélectrique, la rigidité diélectrique peut être transversale ou longitudinale [21].

La rigidité diélectrique est le gradient de la tension de claquage, exprimé comme une tension par unité de longueur, elle permet de déterminer l'épaisseur minimale du diélectrique à utiliser sous une tension donnée pour éviter le phénomène de claquage.

La rigidité diélectrique dépend de :

- la fréquence, la forme et la durée d'application de la tension ;
- la température, la pression et l'humidité de l'atmosphère ;
- la porosité, la taille et l'homogénéité des grains ;
- la présence d'impuretés dans le diélectrique (bulles d'air, humidité, ...).

1.7.6 Phénomènes de relaxation et de résonance :

Des informations importantes peuvent être obtenues en étudiant les interactions entre une onde électromagnétique de fréquence variable et le matériau. En particulier les variations de la permittivité complexe avec la fréquence (Figure 1.13).

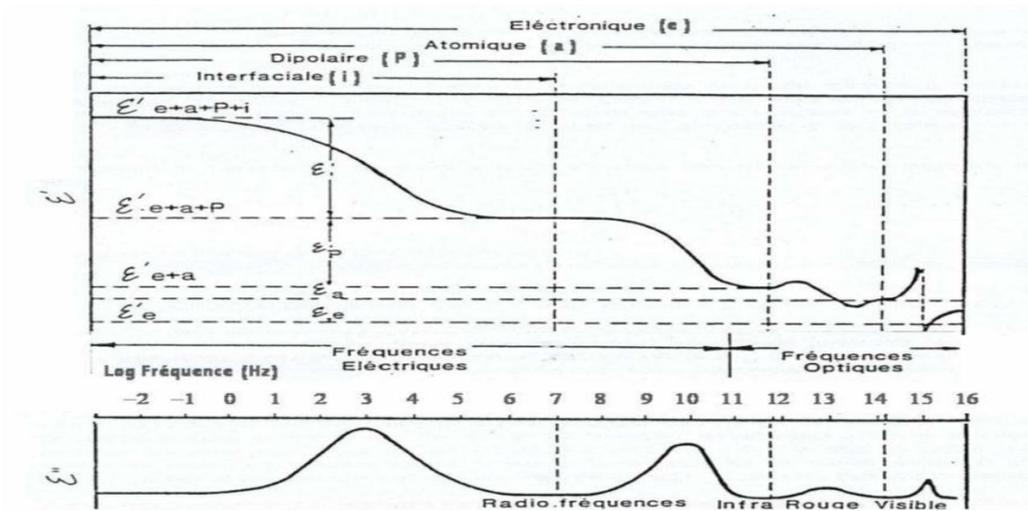


Figure 1.13: Phénomènes de dispersion diélectrique.

Dans le cas de la polarisation électronique et ionique, les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements, sont considérées comme des oscillateurs harmoniques. Les dispersions, associées à ces déplacements localisés de charges, sont des résonances. Par contre dans les deux autres processus de polarisation : dipolaire et interfaciale ou de charges d'espace, les mouvements auxquels sont soumises les particules sont en outre soumis à des forces de frottement de type visqueux. Les dispersions associées s'étalent ainsi dans un domaine de fréquence plus large et portent le nom de relaxation [22].

Le phénomène de relaxation diélectrique est dû aux vibrations des dipôles ou des charges d'espace [23]. La relaxation diélectrique de type Debye est caractérisée par une valeur constante de ϵ'_r suivie d'une chute brutale, alors que ϵ''_r présente un pic large qui passe par un maximum à la fréquence de relaxation f_r . Le diagramme de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r est un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses (Figure 1.14).

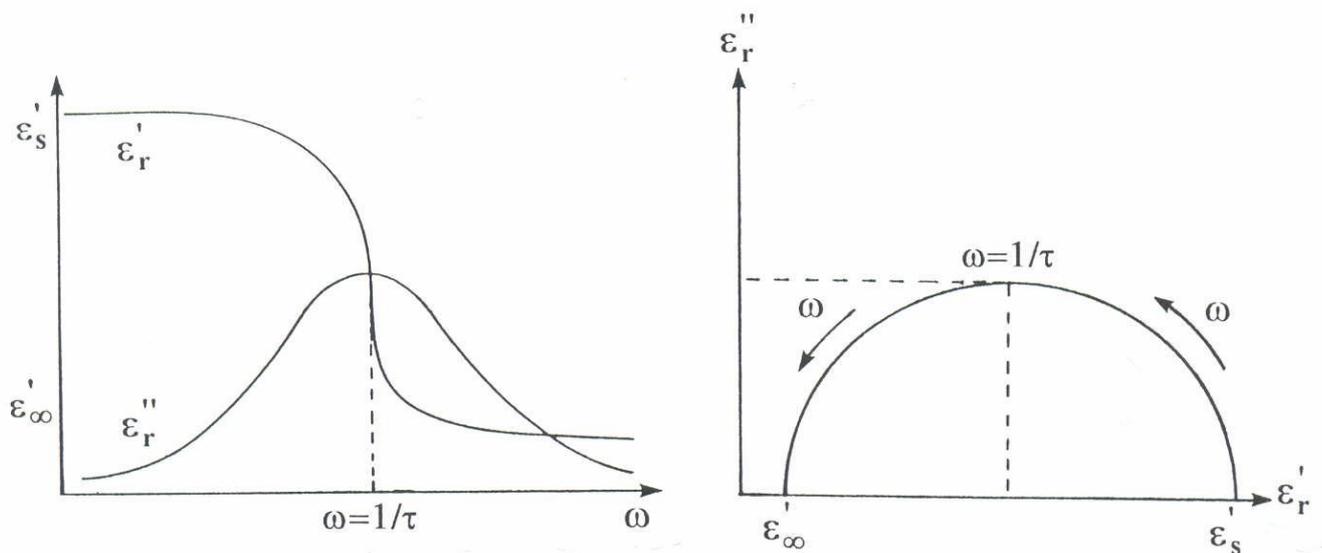


Figure 1.14 : Variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence et de ϵ''_r en fonction de ϵ'_r (Loi de Debye).

Dans la plupart des diélectriques, un écart à la loi de Debye est observé. Plusieurs corrections empiriques ont été donc proposées afin d'obtenir des formulations conformes aux résultats expérimentaux (loi de Cole – Cole, loi de Cole – Davidson). Ce phénomène de relaxation diélectrique, appelé aussi dispersion normale, est observé dans quelques oxydes de type pérovskite tel que BaTiO_3 et les phases dérivées de ce matériau. La fréquence de relaxation f_r peut être modulée par diverses substitutions ioniques.

Le phénomène de résonance est dû aux vibrations des électrons, des atomes ou des ions dans le réseau cristallin. Un tel phénomène est appelé aussi dispersion anormale de la constante diélectrique. Une courbe de résonance est caractérisée par un pic étroit de ϵ''_r dont le maximum correspond à la fréquence de résonance. Quant à la variation de ϵ'_r avec la fréquence, la courbe augmente hyperboliquement en passant par un maximum, puis chute brutalement, atteint un minimum avec une valeur négative puis croît de nouveau de manière asymptotique (Figure 1.15).

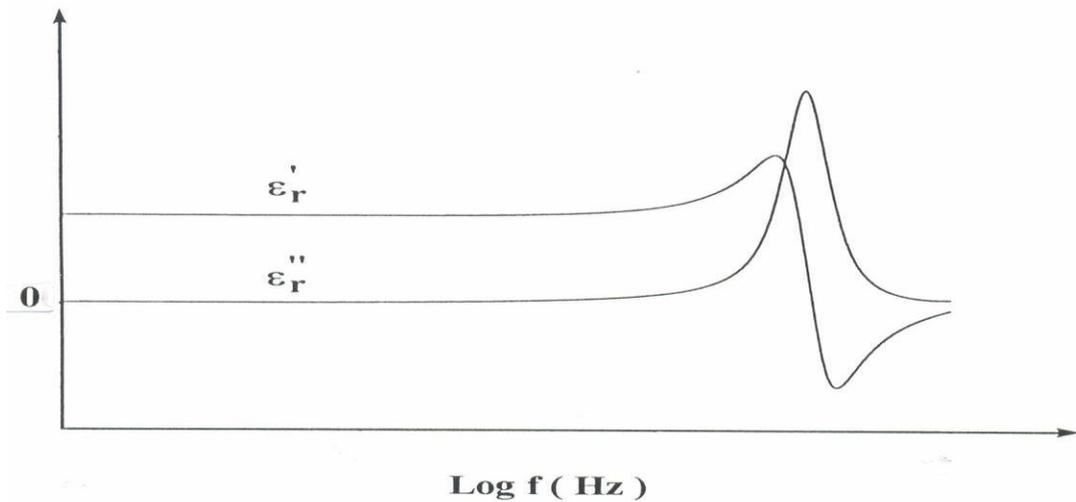


Figure 1.15: Variation de ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de la fréquence dans le cas d'une résonance.

1.8 Propriétés magnétiques :

1.8.1 Perméabilité magnétique :

En plus de la permittivité diélectrique et la conductivité électrique, la perméabilité magnétique est l'un des trois paramètres à définir les propriétés électromagnétiques d'un matériau diélectrique [24]. De la même manière comme la permittivité diélectrique avec l'apparition d'un moment magnétique par unité de volume, \vec{M} , à l'intérieur d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ magnétique extérieure traduisant la polarisation magnétique du milieu.

Par définition on écrit :

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \tag{1.37}$$

\vec{H} : vecteur excitation magnétique [A/m].

\vec{B} : champ magnétique [T].

μ_0 : perméabilité magnétique du vide [H/m] ; $\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7}$.

\vec{M} : moment magnétique par unité de volume [A/m].

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

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \tag{1.38}$$

χ_m : susceptibilité magnétique [sans dimension].

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

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} = \mu\vec{H} \tag{1.39}$$

μ_r : perméabilité magnétique relative du milieu de propagation [sans dimension].

μ : perméabilité magnétique du milieu de propagation [H/m].

1.9 Facteurs influençant sur les propriétés diélectriques des matériaux :

Les propriétés diélectriques mesurées d'un matériau peuvent être affectées par divers paramètres physiques externes ou internes tels que la fréquence, la température, l'humidité et autres impuretés, la structure physique et chimique et l'intensité du champ électrique [25, 26].

1.9.1 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 permittivité 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). Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où la 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 :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (1.40)$$

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 :

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (1.41)$$

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.

1.9.2 La température :

La température est un autre facteur important qui a des effets significatifs sur le comportement diélectrique des matériaux. En effet, l'aptitude d'un matériau diélectrique à être polarisé dépend également de la température. La polarisation électronique est faiblement affectée par la température. Cependant, la polarisation ionique est affectée puisque les forces de liaisons ioniques changent avec la température. L'habilité d'un dipôle de tourner lors de l'application d'un champ dépend également de la température et donc, la polarisation d'orientation sera affectée. Enfin, puisque la mobilité des charges dépend de la température, la polarisation interfaciale sera également affectée par 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.

1.9.3 L'humidité et autres impuretés :

La polarisation augmente 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, ayant 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.

1.9.4 La structure physique et chimique :

La direction du vecteur de 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 identifiable 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.

1.9.5 L'intensité du champ électrique :

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.

1.10 Conclusion :

Dans ce chapitre, les concepts de base nécessaires à la compréhension de l'origine de la permittivité diélectrique ont été introduits. D'abord, les différents mécanismes intervenant dans le phénomène de polarisation des diélectriques ont été décrits. Par la suite, les différents modèles et théories de calcul du champ électrique local, dans le cadre de l'hypothèse du champ électrique de Lorentz quasi-statique, ainsi que la théorie du champ d'excitation ont été établis. Aussi, quelques propriétés diélectriques et magnétiques ainsi que les facteurs influençant sur les propriétés diélectriques de matériaux ont été exposés.

Dans le chapitre suivant, on va aborder les différents modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de l'approximation quasi-statique. Nous présenterons aussi les différentes lois de mélange rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites, ainsi que le caractère fréquentielle de la permittivité complexe en exposant le modèle de Debye et même quelques autres modèles de la variation fréquentielle de la permittivité qui sont dérivées du dit modèle pour terminer finalement par la théorie de percolation.

2.1 Introduction :

Les propriétés diélectriques des matériaux hétérogènes aléatoires ont reçu une attention de plus en plus croissante et ces recherches continuent d'être d'une importance centrale afin de développer une compréhension plus profonde menant à des applications technologiques innovantes pour satisfaire des besoins spécifiques selon l'exigence des domaines de leur application en électronique, en automobile et en aérospatiale, etc. La permittivité effective d'un composite est une fonction très complexe qui dépend des permittivités des matériaux constitutifs, de leurs fractions volumiques et de la forme des inclusions. La détermination de la permittivité effective dépend du degré de complexité de la structure composite. Si le mélange a une structure unique et périodique, la permittivité ne dépend pas des variables d'espace mais elle reste constante en tout point du mélange, ce qui permet d'évaluer la permittivité analytiquement par des lois dites de mélange. Mais, Ce n'est plus le cas pour un mélange dont la structure est aléatoire où la permittivité varie d'un endroit à l'autre de ce dernier, il n'existe pas de solutions rigoureuses, ni de méthode systématique pour calculer la permittivité effective. L'évaluation de la permittivité des mélanges hétérogènes a montré des difficultés en termes de modélisation et d'expérimentation et la multitude de lois de mélange rencontrées dans la littérature reflète ces difficultés.

Dans la première partie de ce chapitre, après l'introduction de la notion d'homogénéisation, on va rappeler brièvement la théorie moléculaire de Clausius-Mossotti qui tente d'expliquer le comportement diélectrique macroscopique à partir des considérations moléculaires. Ensuite, nous exposerons les théories du milieu effectif qui se basent sur l'étude du champ électrique local. Dans la seconde partie, nous allons décrire les lois de mélanges les plus utilisées dans la modélisation des matériaux composites, ainsi que les limites de la permittivité effective. Par ailleurs, on va présenter les quatre modèles les plus connus pour la modélisation de la variation fréquentielle de la permittivité, pour terminer finalement par la théorie de percolation.

2.2 Aperçu sur les mélanges hétérogènes :

2.2.1 Le mélange :

Le mélange [27] des solides divisés (poudres, milieux granulaires) est une opération clé pour de nombreux domaines industriels (pharmacie, agro-alimentaire, ciments, matières plastiques. . .) réglant l'homogénéité à l'échelle requise, qui est souvent celle du conditionnement, elle est en effet la première responsable de l'atteinte des spécifications et propriétés d'usage des produits formulés. Mais la notion d'homogénéité d'un mélange des solides, indissociable de celles à l'échelle d'observation et de ségrégation, reste difficile à atteindre par la mesure.

Dans la plupart des cas, on doit en effet avoir recours à une estimation par le biais du prélèvement d'échantillons, ce qui pose des problèmes d'ordres techniques et statistiques. Le développement actuel des méthodes de mesure en ligne, non intrusives, devrait toutefois permettre prochainement une meilleure définition, et un meilleur contrôle, de l'homogénéité. L'atteinte d'une certaine qualité de mélange est essentiellement due à des aspects dynamiques, eux-mêmes liés aux mécanismes qui président à la mise en mouvement des particules : convection, cisaillement et diffusion.

Ces mécanismes sont le fait, non seulement des propriétés d'écoulement des produits, mais aussi des possibilités technologiques des appareils de mélange. De ce point de vue, les mélangeurs utilisés dans l'industrie sont de trois principaux types, selon que l'agitation est produite par un mobile interne

(mélangeurs convectifs), par la mise en rotation de la cuve (mélangeurs à tambour), ou bien encore par le propre écoulement du matériau (mélangeurs statiques). On peut employer aussi bien des procédés de mélange en continu qu'en discontinu, le choix s'effectuant selon les contraintes de production et l'usage des différents secteurs d'activité.

Comme c'est le cas pour d'autres opérations unitaires mettant en jeu des solides divisés, les connaissances scientifiques de base font encore défaut pour expliciter clairement la phénoménologie du mélange, ceci étant probablement le fait de la nature mésoscopique de ces milieux et notamment du manque de modèles pour décrire ces milieux à cette échelle. Dans le cadre d'une approche systémique de cette opération et donc macroscopique, puisqu'à l'échelle du réacteur, il est cependant possible de prendre en compte certains aspects dynamiques classiques en génie des procédés (cinétique de mélange, distribution des temps de séjour, puissance consommée, etc.) et de modéliser globalement l'opération. Enfin, il est nécessaire de considérer que la notion de qualité de mélange doit être intégrée au niveau de l'ensemble d'un procédé, la présence d'étapes induisant la ségrégation (transports, stockages) pouvant faire évoluer l'homogénéité d'un mélange au-delà du mélangeur.

2.2.2 Mécanismes de mélange :

Il existe trois catégories de mécanismes de mélange [28]:

2.2.2.1 Mélange par diffusion :

Il s'agit d'un déplacement individuel des particules initié par des chocs et aboutissant à une redistribution individuelle des particules. Ce mécanisme est donc assez lent. Le terme « diffusion », par analogie avec le terme de diffusion moléculaire, est un peu impropre car dans le cas des poudres un apport d'énergie est indispensable.

2.2.2.2 Mélange par convection :

Dans ce cas, un ensemble de particules est mis en mouvement par un mobile au sein du mélangeur. Ceci nécessite le plus souvent l'intervention d'une force extérieure telle qu'une pale d'agitation pour amener une forte énergie au solide divisé.

2.2.2.3 Mélange par cisaillement :

Dans ce cas, apparaissent des plans de glissement de couches de particules dans le mélange sous une action mécanique. Le mouvement relatif de ces plans implique un brassage des particules avec une efficacité intermédiaire entre les deux mécanismes précédents. Il est souvent difficile de dissocier ces trois mécanismes. La prépondérance de l'un ou l'autre de ces mécanismes est imposée par le type de mélangeur utilisé mais aussi par la nature des particules. Le mélangeur privilégie un mécanisme selon son action mécanique. Seules des notions qualitatives peuvent être émises pour évaluer l'action des caractéristiques des poudres sur le type de mécanisme.

2.2.3 Mélanges homogènes et hétérogènes :

2.2.3.1 Mélange homogène :

Les mélanges homogènes [29] sont des mélanges dont on ne peut pas distinguer les constituants du mélange. Les mélanges homogènes ont une composition uniforme et ces propriétés ne dépendent pas des variables d'espace mais elle reste constante en tout point du mélange. Ce type de mélange a une structure unique et périodique, et les substances sont physiquement combinées, et non chimiquement combinées ou liées les unes aux autres.

2.2.3.2 Mélange hétérogène :

Un mélange hétérogène [30] est un agrégat formé de grains d'un ou plusieurs constituants répartis dans un milieu continu. Il est caractérisé par sa compacité ou fraction volumiques des grains P donnée par la relation :

$$P = \frac{V_{\text{grain}}}{V_{\text{agrégat}}} \quad (2.1)$$

Où :

P : La fraction volumiques des grains, V_{grain} : volume des grains, $V_{\text{agrégat}}$: volume d'agrégat.

Un tel mélange dépend du point de vue de sa réponse diélectrique de plusieurs paramètres qui sont :

- La permittivité propre des constituants.
- Leur compacité.
- La forme des grains et leur orientation dans la charge.
- La répartition spatiale des inclusions.

2.2.4 Types de mélanges :

La permittivité d'un tel mélange dépend de la permittivité propre des constituants, leurs proportions en volume, la forme de grains et leurs orientations. Les mélanges peuvent être classés en deux catégories [12] :

2.2.4.1 Mélanges réseaux :

Ce sont des mélanges formés de grains ayant la même forme, même dimension et la même orientation. Pour que les interactions restent faibles il faut que la forme des grains soit simple et les mélanges soient suffisamment dilués, ces milieux présentent un bénéfice purement théorique.

2.2.4.2 Mélanges statistiques :

Ce sont des mélanges dans lesquels les grains sont de forme et de dimension quelconques et sont répartis d'une façon hasardeuse. Ces mélanges présentent un intérêt très captivant dans presque tous les domaines. Ces mélanges sont en majorité synthétisés afin de produire des matériaux répondant aux exigences diélectriques d'un cahier charge établi par le domaine d'application les concernant. Seulement, le

manque d'information sur ce type de matériau nous empêche de mener une aventure déplaisante au préalable lors d'une éventuelle fabrication de ce mélange. Il est alors nécessaire de recourir aux lois prédictives qui décrivent les comportements diélectriques de ces mélanges et d'en choisir celles qui conviennent le mieux pour un besoin spécifique. De nombreuses lois de mélange ont été développées dans ce sens, pour une modélisation du comportement diélectrique et prendre en charge les problèmes liés à l'hétérogénéité, la granulométrie aléatoire et autres. Seulement, certaines lois sont considérées plus efficaces que d'autres, alors on se limite dans ce qui suit aux plus répondues.

2.3 L'homogénéisation :

Les méthodes d'homogénéisation sont très utilisées dans le domaine des matériaux pour établir efficacement leurs caractéristiques (notamment diélectriques) pour des besoins macroscopiques. De nombreux domaines sont demandeurs quant à la mise en œuvre d'outils expérimentaux et/ou numériques pour le dimensionnement des matériaux : on peut naturellement penser aux applications en métrologie, géosciences, antennes et propagation, et à la compatibilité électromagnétique (CEM). Dans ce cadre, les travaux proposés sont attachés à décrire par différents formalismes les propriétés intéressantes de matériaux composites, respectivement pour des mélanges solide/gaz, solide/liquide, et solide/solide. Il existe de nombreuses méthodes pour décrire les propriétés effectives basées sur les théories du milieu effectif (TME) ; des détails sur les formalismes disponibles sont accessibles avec des éléments sur la difficulté à établir leurs limites de validité [31].

Les matériaux cristallins sont composés d'atomes régulièrement espacés qui se répètent périodiquement dans l'espace et formant une maille particulière. Dans la plupart des cristaux, la distance entre les nœuds voisins les plus proches est de l'ordre d'angströms ou de dizaines d'angströms. Pour avoir une idée sur la gamme spectrale dans laquelle les équations de Maxwell macroscopiques décrivent correctement le comportement électromagnétique d'un cristal, on peut évaluer le nombre d'atomes du cristal par longueur d'onde. Prenons l'exemple d'un cristal commun, le sel (ou chlorure de sodium), la distance entre les plus proches voisins est de $a = 5.6 \text{ \AA}$. Le nombre d'atomes par longueur d'onde, pour une illumination dans le bleu ($\lambda = 500 \text{ nm}$), est :

$$\frac{\lambda}{a} \approx \frac{500 \times 10^{-9}}{5 \times 10^{-10}} = 1000 \quad (2.2)$$

Ainsi, chaque longueur d'onde incidente excite la réponse d'environ 1000 atomes. Une telle réponse va donc être une réponse collective et justifie l'utilisation des équations de Maxwell macroscopiques. La limite supérieure généralement acceptée pour considérer un milieu homogène moyen en lui appliquant les équations de Maxwell macroscopiques est $d < \frac{\lambda}{10}$ (avec d la taille des particules ou la distance inter-particulaire). Pour les cristaux usuels, cela correspond à des longueurs d'onde minimales d'environ 10 nm (rayons X). En-deçà de cette limite, les détails microscopiques (comme la structure du champ électromagnétique entre les atomes) et les phénomènes de diffraction doivent être pris en compte (l'étude de la structure des cristaux par diffraction X en est un exemple connu) [32].

La caractérisation d'un milieu hétérogène par ces fonctions diélectriques n'est pas si évidente, puisque l'on doit connaître l'arrangement géométrique exact des constituants du matériau. Cependant, si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est beaucoup plus grande que la dimension de la

particule, les théories classiques des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme une substance homogène avec une fonction diélectrique effective (Figure 2.1). Le problème qui se pose alors est de relier la permittivité moyenne, dite effective, à celles des différents constituants. Cette quantité dépend des propriétés des constituants, aussi bien que de leurs fractions volumiques, de leurs formes et de leurs tailles. L'homogénéisation consiste donc à remplacer le milieu hétérogène par un milieu effectif qui a les mêmes propriétés diélectriques [33].

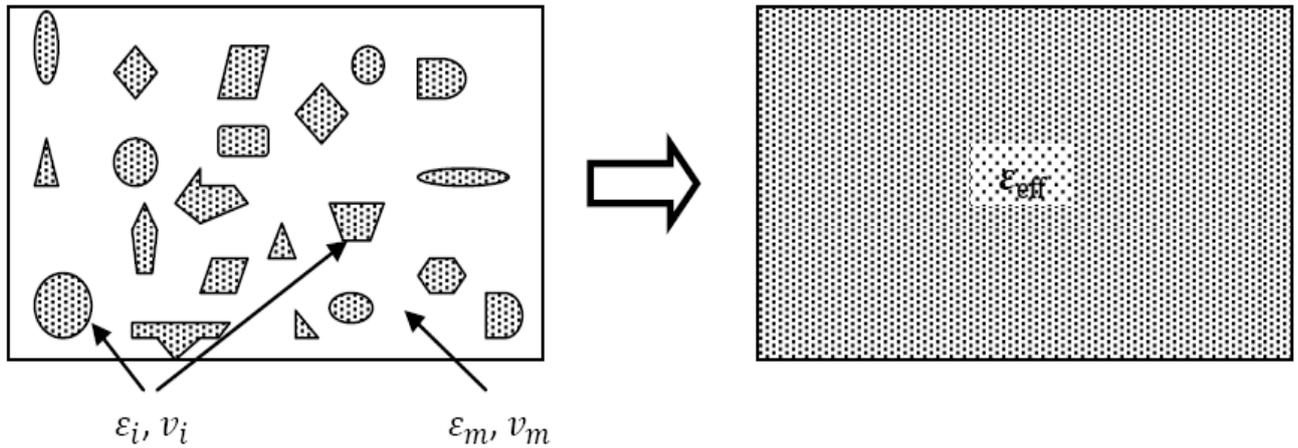


Figure 2.1 : Représentation d'un milieu hétérogène et de son équivalent homogène.

2.4 Théorie moléculaire des milieux hétérogènes :

La première version du modèle diélectrique d'un mélange hétérogène à deux phases a été proposée par Mossotti et Clausius. En 1848, l'astronome Mossotti [34] a constaté que le comportement de la poussière constituée de particules identiques peut être décrit par la quantité $N_k \alpha_k / 3\epsilon_0$ proportionnelle à la densité de la poussière (N_k est le nombre de particules par unité de volume et α_k est la polarisabilité de chaque particule). En 1879, le thermodynamicien Clausius [35] a montré que le rapport $(\epsilon - \epsilon_0) / (\epsilon + 2\epsilon_0)$ était proportionnel à la densité, ϵ étant la permittivité macroscopique. Finalement les deux descriptions, microscopique (Mossotti) et macroscopique (Clausius), ont été réunies en une seule, appelée aujourd'hui relation de Clausius-Mossotti [36]:

$$\frac{\sum_k N_k \alpha_k}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \tag{2.3}$$

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

2.5 Théories du milieu effectif :

Les théories du milieu effectif sont des théories d'homogénéisation, permettant d'estimer le comportement macroscopique moyen d'un matériau (le comportement diélectrique de la totalité d'un matériau composite), connaissant sa réponse microscopique (les propriétés des différentes phases le

constituant). Les théories du milieu effectif les plus célèbres sont ceux de Bruggeman [37] et de Maxwell Garnett [27]. La théorie de Bruggeman est une théorie du milieu effectif essentiellement utilisée pour décrire le comportement de milieux composites biphasiques, en traitant de manière symétrique les deux phases. La théorie de Maxwell Garnett quant à elle est utilisée pour décrire les milieux composites formés d'inclusions discrètes dans un milieu hôte ; ce modèle introduit une asymétrie entre inclusions et milieu-hôte. L'hypothèse de milieu effectif signifie que chaque particule est en interaction avec toutes les autres (même avec les plus éloignées), et l'ensemble des interactions est représenté par un calcul de champ moyen.

2.6 Les lois de mélange :

Le comportement diélectrique des matériaux hétérogènes et notamment l'évolution de leur permittivité en fonction de leur composition et de leur propriétés microscopiques et macroscopiques a été étudié dans de nombreux travaux en utilisant des lois de mélange. Cependant, ces lois qui ont été développées en se basant sur diverses théories, sont utilisées pour prédire les propriétés électriques de certains milieux composites particuliers seulement et pour certains cas spécifiques. Donc, leur application à des matériaux composites contenant une grande concentration de charges dans la matrice et/ou contenant des inclusions ayant des formes géométriques et répartitions diversifiées, nécessitent beaucoup de discussions et des investigations scientifiques.

Dans cette partie, nous avons rassemblé quelques lois de mélanges usuellement utilisées pour le calcul de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la concentration des constituants dans les matériaux composites multi-phases.

2.6.1 Loi de Maxwell Garnett :

Le modèle de Maxwell-Garnett [27] est dérivé de la relation de Clausius- Mossotti. Il fut établi en 1904 pour rendre compte de la coloration des verres par dispersion d'une très faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue de permittivité ϵ_m . 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.

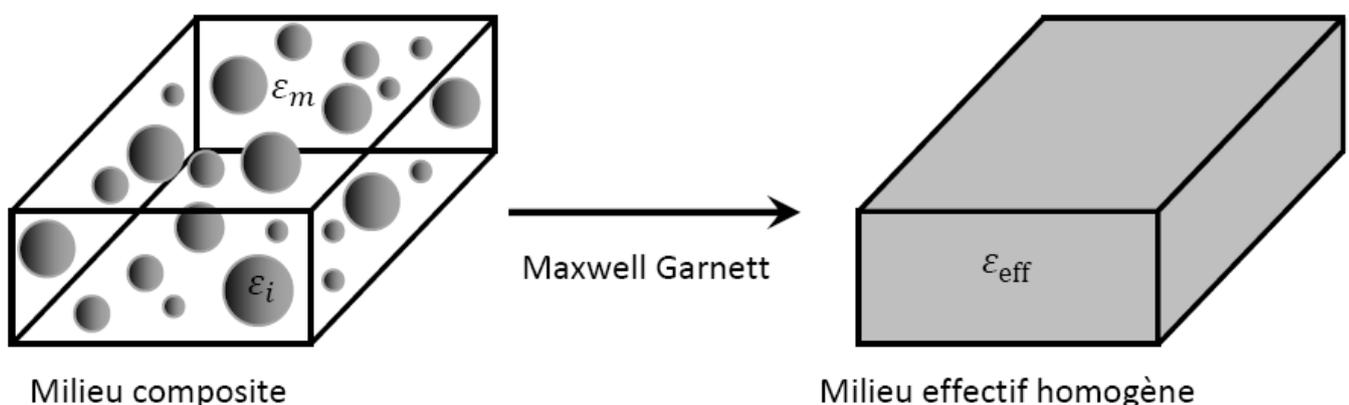


Figure 2.2: Le milieu composite décrit par la théorie de Maxwell Garnett.

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. Cette loi s'écrit en fonction des permittivités individuelles ε_i des particules (de fraction volumique f), et de la permittivité ε_m de la matrice sous la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon_m + 3f \cdot \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - f(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2.4)$$

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

2.6.2 Loi de Bruggeman :

Pour pallier au problème d'incertitude rencontré pour les fortes concentrations d'inclusions en utilisant le modèle de Maxwell Garnett, une autre théorie a été proposée par Bruggeman en 1935 [37]. Dans ce modèle, l'hypothèse de l'existence du matériau hôte explicite n'est plus considérée. Au lieu de cela, les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées encastrées dans un milieu effectif dont la permittivité égale à la permittivité du mélange ε_{eff} que l'on essaye de trouver (Figure 2.3). Ainsi ε_{eff} peut être déterminé à partir de la relation:

$$(1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (2.5)$$

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

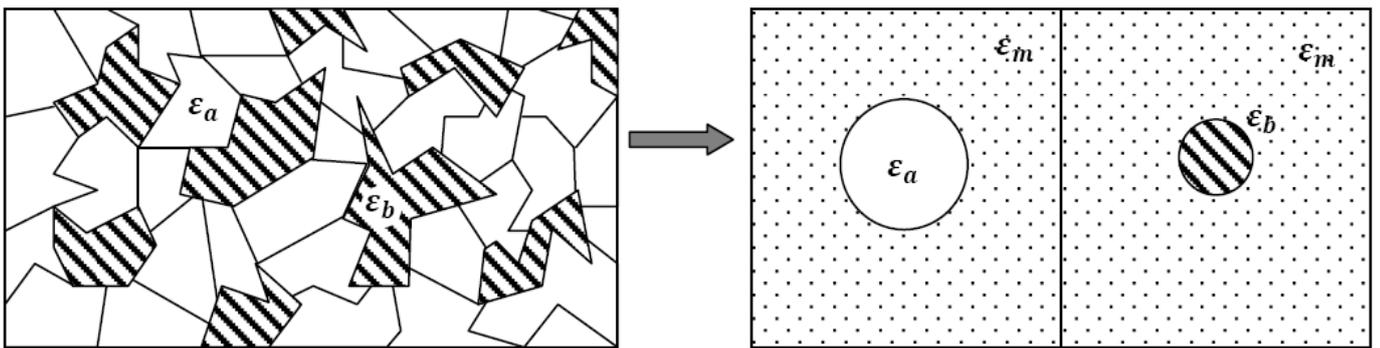


Figure 2.3: Cellule unité décrite par la théorie de Bruggeman.

Pour les faibles fractions volumiques, les deux théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman donnent des résultats très proches pour les permittivités diélectriques effectives. Cependant, le modèle de Bruggeman assure la validité aux fractions volumiques plus élevées puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique ce qui fait une distinction radicale avec la loi de Maxwell Garnett, qui est intrinsèquement non symétrique [38].

2.6.3 Loi de Böttcher :

Dans cette approche, la matrice hôte et les inclusions sont symétrisées. La formule proposée par Böttcher [39] est destinée au calcul de la permittivité effective des milieux pour lesquels la concentration des particules est si forte que chaque particule est entourée par le mélange plutôt que par un composant donné. Les inclusions pour ce modèle sont supposées sphériques. Cette relation est donnée par:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{eff}} = 3f \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \quad (2.6)$$

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

2.6.4 Loi de Birchak :

Birchak [40] proposa la méthode dite CRIM (Complex Refractive Index Method ou bien méthode de l'indice de réfraction complexe) pour le calcul de la permittivité diélectrique d'un mélange binaire, en supposant que la taille des inclusions est assez petite devant la longueur d'onde. Cette méthode est donnée par la formule:

$$\sqrt{\varepsilon_{eff}} = f\sqrt{\varepsilon_i} + (1-f)\sqrt{\varepsilon_m} \quad (2.7)$$

2.6.5 Loi de Looyenga :

Dans la formulation de cette loi de mélange, Looyenga [41] a supposé qu'en mélangeant deux constituants peu contrastés dont les permittivités sont proches l'une de l'autre et sont telles que $\varepsilon_i = \varepsilon_{eff} - \Delta\varepsilon_{eff}$ et $\varepsilon_m = \varepsilon_{eff} + \Delta\varepsilon_{eff}$ et vice versa, la permittivité effective ε_{eff} du mélange peut être écrite sous la forme suivante:

$$\sqrt[3]{\varepsilon_{eff}} = f\sqrt[3]{\varepsilon_i} + (1-f)\sqrt[3]{\varepsilon_m} \quad (2.8)$$

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

2.6.6 Lois de Wiener :

Indépendamment de la forme, de la taille, de l'état physique, de la concentration volumique, ou de l'orientation de différentes phases, la réponse diélectrique effective du mélange se trouve toujours entre deux limites connues sous le nom de frontières de Wiener, Cette théorie suppose qu'une émulsion est formée par des couches parallèles et superposées des phases continue et dispersée à l'état pur. Wiener [42] propose deux équations, la première (loi de Wiener inférieure) considère que les couches sont parallèles aux armatures du condensateur de mesure, le système se comporte alors comme deux condensateurs en série, dont la permittivité est donnée par:

$$\frac{1}{\varepsilon_{w inf}} = \frac{f}{\varepsilon_i} + \frac{(1-f)}{\varepsilon_m} \quad (2.9)$$

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

$$\varepsilon_{w\ sup} = f \varepsilon_i + (1 - f) \varepsilon_m \quad (2.10)$$

2.6.7 Loi de Lichtenecker-Rother :

Cette loi est basée sur des considérations statiques des mélanges diélectriques. Les études expérimentales utilisent la formule de Lichtenecker même dans le cas des milieux anisotropes. Cette loi est particulièrement mieux adaptée pour la description du comportement diélectrique (statique ou dynamique) des mélanges statistiques pour toutes les fractions volumiques.

Lichtenecker et Rother [43] considèrent que la permittivité effective est donnée par une fonction G des différentes permittivités de chaque constituant et de leur fraction volumique. Dans le cas d'un mélange à N phases :

$$\varepsilon_{eff} = G(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots \dots \varepsilon_N, f_1, f_2, \dots \dots f_N) \quad (2.11)$$

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

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1^{f_1} \varepsilon_2^{f_2} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = (f_1 \varepsilon_1^\alpha f_2 \varepsilon_2^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}} \text{ avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \quad (2.13)$$

La généralisation à un mélange de N phases conduit à :

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = \sum_{i=1}^N f_i \varepsilon_i^\alpha \text{ avec } (-1 \leq \alpha \leq 1) \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_{eff}^\alpha = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i^{f_i} \quad (2.15)$$

2.6.8 Loi de Bottreau :

C'est à partir de très nombreuses mesures effectuées sur certains composites diélectriques qui ne répondaient pas à la loi de Lichtenecker conventionnelle (ces composites présentent le phénomène de percolation ou ayant une structure granulaire non sphérique), que Bottreau [44] a eu l'idée de faire une représentation graphique du logarithme de la permittivité en fonction non pas de la fraction volumique de la charge et la matrice, mais en fonction du logarithme de ces derniers. En définissant par f_i la fraction volumique de la charge au point d'inflexion de ces représentations. Il a d'abord proposé de faire un premier changement d'origine en prenant $\ln(f_i)$ comme origine, les courbes obtenues s'apparentent à des tangentes hyperboliques à la condition d'utiliser d'une part, dans le premier cas $\ln(f_2/f_i)$ et d'autre part, dans le second cas $-\ln(f_1/(1-f_i))$, alors en définissant :

$$\ln(f_0) = \ln \sqrt{\frac{f_2 f_1}{f_i (1-f_i)}} \quad (2.16)$$

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

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

$$\ln\left(\frac{f_2}{f_i}\right) - \ln\sqrt{\frac{f_2 f_1}{f_i(1-f_i)}} = \ln\sqrt{\frac{f_2(1-f_i)}{f_1 f_i}} \quad (2.17)$$

Alors qu'en fonction de $\ln((1-f_i)/f_1)$, on a :

$$\ln\left(\frac{1-f_i}{f_1}\right) - \ln\sqrt{\frac{f_2 f_1}{f_i(1-f_i)}} = \ln\sqrt{\frac{f_2(1-f_i)}{f_1 f_i}} \quad (2.18)$$

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

$$\ln(\varepsilon_N) = \frac{2\ln(\varepsilon) - \ln(\varepsilon_1 \varepsilon_2)}{\ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)} = \tanh\left(\frac{\alpha}{2} \ln f_N\right) \quad (2.19)$$

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

$$\ln(\varepsilon_N) = \frac{f_N^\alpha - 1}{f_N^\alpha + 1} \quad (2.20)$$

Alors on aura :

$$f_N^\alpha = \frac{\ln(\varepsilon) - \ln(\varepsilon_1)}{\ln(\varepsilon_2) - \ln(\varepsilon)} \quad (2.21)$$

Après le développement nous obtenons :

$$\ln(\varepsilon) = p_1 \ln(\varepsilon_1) + p_2 \ln(\varepsilon_2) \quad (2.22)$$

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

$$p_1 = \frac{\left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha + \left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha} = \frac{1}{1+f_N^\alpha} \quad (2.23)$$

Et :

$$p_2 = \frac{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha + \left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha} = \frac{f_N^\alpha}{1+f_N^\alpha} \quad (2.24)$$

2.6.9 Loi de Lichtenecker modifiée :

La Loi de Lichtenecker modifiée [45] est utilisée pour modéliser le comportement diélectrique d'un mélange composé de deux phases ou plus. Un tel composite n'a pas été traité par d'autres lois récentes comme la loi de Bottreau, qui est toujours limitée au mélange binaire. En outre, de nombreuses lois prédictives telles que Wiener, Birchak, Looyenga et Böttcher ont rencontrées de nombreuses difficultés dans la prévision de la permittivité des mélanges aléatoires multi-phases. C'est pour cette raison que ce modèle-là fut développé comme un outil de prédiction efficace pour évaluer la partie réelle de la permittivité des mélanges multi-phases. Les valeurs prédites résultant de ce modèle étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cette bonne concordance est due à l'introduction du facteur de forme au modèle de Lichtenecker, qui a par conséquent amélioré la prédiction de la permittivité diélectrique effective pour ce type de mélange. La Loi de Lichtenecker modifiée peut être donnée par la relation générale suivante :

$$\varepsilon_{eff} = A \prod_{n=1}^N \varepsilon_n^{f_n} \text{ avec } \sum_{n=1}^N f_n = 1 \quad (2.25)$$

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

2.7 Modélisation de la variation en fréquence de la permittivité :

2.7.1 Modèle de Debye :

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre, la permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter. Au début du XX^{ème} siècle, en s'inspirant des diélectriques liquides, Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux [46], la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad (2.26)$$

avec : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{BF} - \varepsilon_{HF}$

ε_{BF} est la permittivité à basse fréquence, ε_{HF} est la permittivité à haute fréquence, τ est le temps caractéristique de relaxation et ω est la pulsation (en rad/s).

Cette réponse est dite idéale, car tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ . Ce comportement a été principalement observé dans des diélectriques liquides tels que l'eau [47]. En pratique, il est assez rare d'observer une telle relaxation dans des diélectriques solides. En effet, généralement les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées dans ces matériaux, ce qui induit une dispersion du temps de relaxation τ .

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

2.7.2 Modèle de Cole-Cole :

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.27)$$

avec : $0 < \alpha \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Il est la plupart du temps utilisé dans des diélectriques solides amorphes [48].

2.7.3 Modèle de Davidson-Cole :

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+i\omega\tau]^\beta} \quad (2.28)$$

avec : $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Il est assez souvent utilisé dans des diélectriques liquides. [49].

2.7.4 Modèle de Havriliak-Negami :

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (2.29)$$

avec : $0 < \alpha \leq 1$ et $\alpha \cdot \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha = \beta = 1$ on retrouve une réponse du type Debye. [50].

2.8 Théorie de la percolation :

L'étude expérimentale de la conductance d'un milieu statistiquement aléatoire, avec des inclusions conductrices ou non conductrices, indique qu'en dessous d'une certaine concentration de ses inclusions, le milieu est isolant, et au-dessus de cette concentration, le système est conducteur. Pour une fraction f d'inclusions conductrices, plus faible que la fraction critique du dopage f_c , il peut y apparaître seulement des amas conducteurs localisés, isolés les uns des autres. Lorsque le dopage atteint la valeur critique f_c , appelée "seuil de conduction ou de percolation", déterminé expérimentalement, un amas conducteur continu apparaît [51].

Ce concept a été introduit en 1956 par J. M. Hammersley et S. R. Broadbent [52]; il permet une description statistique des systèmes formés d'objets pouvant être reliés entre eux. La théorie de percolation a

trouvée des applications dans divers domaines comme ceux des sciences humaines, notamment l'étude du comportement des groupes sociaux, de la physique moléculaire, de la physique des semi-conducteurs, etc. Elle est appliquée chaque fois que le problème implique des connexions dans des systèmes hétérogènes et désordonnés. En effet, soit f un paramètre définissant le degré moyen de connexion entre plusieurs sous unités d'un système quelconque. Lorsque $f=0$, toutes les sous unités sont totalement isolées les unes des autres. Par contre, lorsque $f=1$, toutes les sous unités sont connectées à leurs voisines; il y a donc connexion du système d'un bout à l'autre.

En commençant par $f=0$, on crée des connexions de telle sorte qu'on augmente la valeur de f . La valeur critique f_c de f est définie au point où il y a une première connexion d'un bout à l'autre du système. Pour $f < f_c$, il n'existe aucune connexion continue. Pour $f > f_c$, il existe au moins une connexion continue des sous unités d'un point à l'autre du système (Figure 2.4).

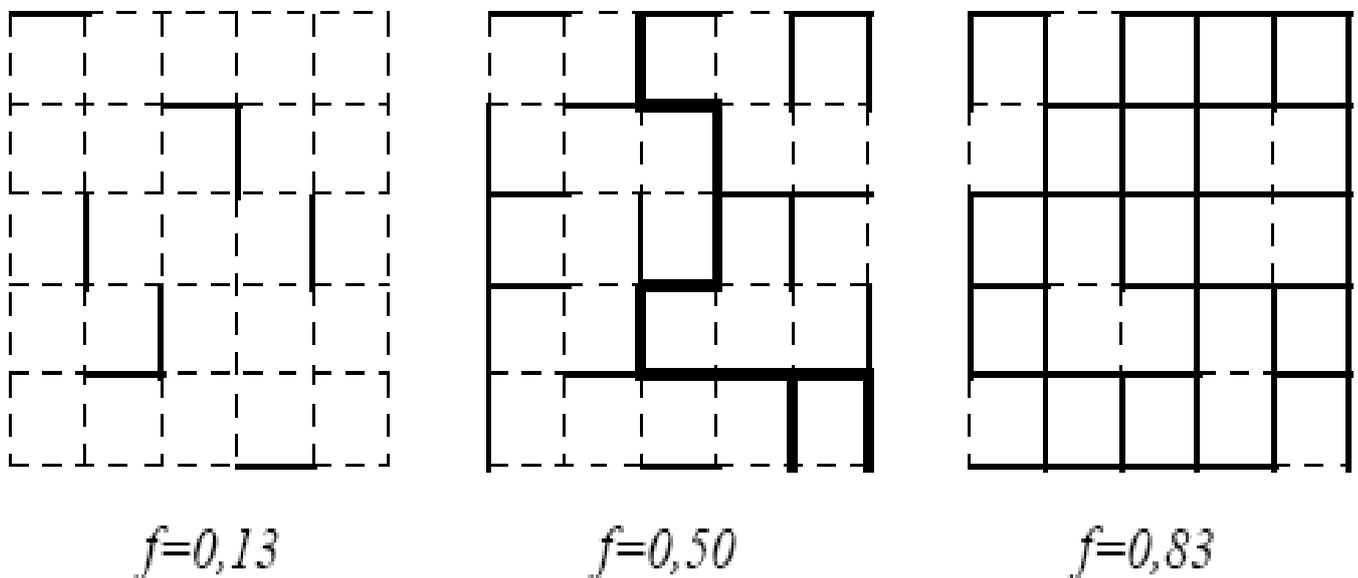


Figure 2.4: Apparition d'une connexion du système d'un bout à l'autre à partir d'une certaine proportion (ici $f_c=0,5$) des liens.

Il existe deux types de percolations: La percolation de liens et la percolation de sites. La première concerne des structures en grille et où le contact entre deux mailles voisines s'établit à l'aide d'un lien (Figure 2.5.a). La deuxième concerne les structures qu'on peut assimiler à un cadre carré (ou cube) divisé en autant de cases qu'on le désire; les particules sont représentées par des carrés (ou cubes) et le contact entre les carrés (ou cubes) a lieu dès que deux cases voisines sont remplies. On peut donc dire que la percolation de sites est une percolation de lien où, dès qu'une case se remplit, les quatre liens issus de cette case sont disponibles (Figure 2.5.b) [53].

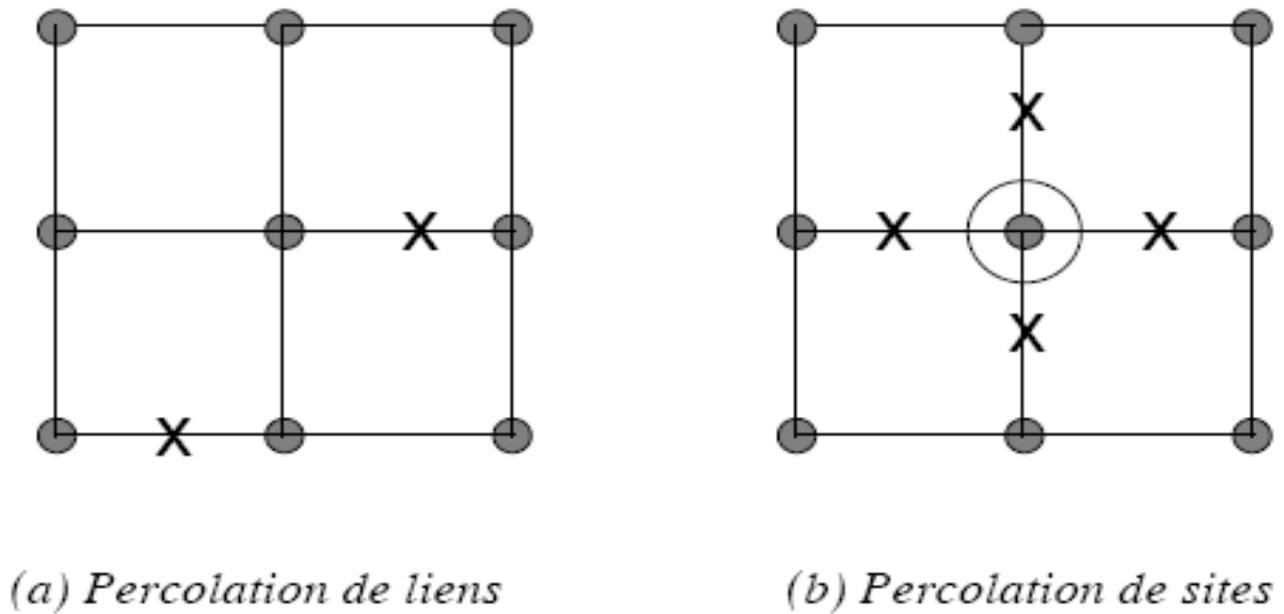


Figure 2.5: Exemple des deux types de percolation.

2.9 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons tenté de présenter brièvement quelques lois de mélange les plus utilisées pour la prédiction de la permittivité effective d'un milieu matériel. Ensuite, les modèles de la variation fréquentielle de la permittivité ont été décrits. Enfin, la théorie de percolation a été présentée. 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. Les différentes lois, modèles et théories de calcul de la permittivité effective des mélanges, établis dans le cadre de l'approximation quasi-statique, ainsi que la théorie de percolation exposés ci-dessus, présentent chacun et chacune ses avantages et ses faiblesses.

Dans le chapitre suivant, on va détailler les matériaux objets de notre travail, ainsi que les procédés de préparation des échantillons. Ensuite, on va présenter le dispositif expérimental utilisé pour les mesures expérimentales, où différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux diélectriques, notamment les techniques de la réflectométrie temporelle (RDT), sont décrites.

3.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons le volet expérimental de cette étude. On va donner tout d'abord des généralités sur les matériaux composites utilisés dans notre travail, leurs caractéristiques et leurs domaines d'applications ainsi que leurs cristallographies. Puis, on va présenter le protocole de préparation des échantillons. Enfin, on va détailler le procédé de mesure par réflectométrie temporelle (RDT). Cette tâche de mesure constitue la pierre angulaire de notre sujet d'étude. Elle nous a servi de moyen d'approvisionnement en données expérimentales pour donner plus de crédibilité au développement de notre modèle prédictif du comportement diélectrique des matériaux composites.

3.2 Les matériaux utilisés :

3.2.1 Les composites :

Un matériau composite [54] résulte par définition de l'association, à l'échelle microscopique, d'au moins deux constituants de natures différentes non miscibles avec une forte capacité de pénétration dont les propriétés physiques intrinsèques respectives se complètent avec diffusion. Les matériaux composites sont constitués principalement :

- d'une matrice à laquelle sont ajoutés, des charges et adjuvants. La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres.
- d'un renfort constituant les inclusions. Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques).

Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Le nouveau matériau à microstructure hétérogène ainsi constitué, possède à l'échelle macroscopique un ensemble de propriétés physiques, qu'il serait impossible d'obtenir avec chacun de ces constituants pris séparément. Les matériaux composites apportent de nombreux avantages fonctionnels:

- légèreté ;
- grande résistance à la fatigue ;
- liberté de formes ;
- maintenance réduite ;
- faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion (sauf alu carbone) ;
- insensibles aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines ;
- une bonne isolation électrique.

Remarque : leur faible taux d'utilisation vient de leur coût.

3.2.2 Les matériaux ferroélectriques :

On désigne par le terme « ferroélectrique » un matériau qui possède une polarisation spontanée, dont la direction de polarisation peut être renversée sous l'action d'un champ électrique (comme les titanates) [55]. Expérimentalement, il est possible de mettre en évidence le caractère ferroélectrique d'un matériau en

mesurant l'évolution de sa polarisation en fonction d'un champ électrique variable. Si le matériau est ferroélectrique, on obtient un cycle d'hystérésis caractéristique tel que celui représenté sur la Figure 3.1.

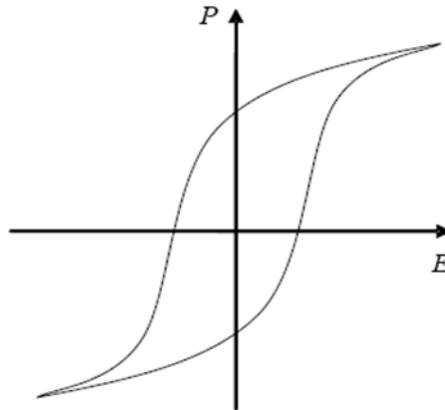


Figure 3.1 : Evolution de la polarisation P en fonction du champ E appliqué dans le cas d'un matériau ferroélectrique.

3.2.3 Les titanates :

3.2.3.1 Généralités :

3.2.3.1.a Le titanate de baryum : BaTiO_3 :

Le titanate de baryum est certainement le matériau le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques ont trouvé de multiples applications techniques dans différents domaines de la technologie. Par ailleurs, le BaTiO_3 est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [56]. Il est relativement simple à élaborer et peut être préparé sous forme de monocristaux ou de céramiques.

Le BaTiO_3 fait partie de la famille des pérovskites ABO_3 . Il est ferroélectrique à la température ambiante et jusqu'à la température de curie (T_C), avoisinant 134°C pour les cristaux purs, mais qui dépend fortement de la qualité cristalline.

Le point de curie d'un polycristal du BaTiO_3 est d'environ 120°C [57]. Au-dessus de cette température le BaTiO_3 devient paraélectrique et se présente sous forme d'une phase de structure cubique ($a = 4,009 \text{ \AA}$) de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ centro-symétrique, non polaire et non-piézoélectrique.

En dessous du point de curie le BaTiO_3 est ferroélectrique et se présente sous forme d'une phase polaire tétragonale ($a = 3,992 \text{ \AA}$ et $c = 4,032 \text{ \AA}$), stable jusqu'aux environs de 5°C . Dans une géométrie à plus de trois (3) dimensions, le quatrième axe de rotation est donc la direction polaire, assimilé à l'axe quadratique c de la maille cristalline. La direction de polarisation est donc parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ du cube de départ. Comme il existe six axes $\langle 100 \rangle$ équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être parallèle à n'importe laquelle de ces six directions équivalentes. La maille quadratique résulte de l'élongation d'un axe du cube de départ pour devenir l'axe c , les deux autres axes étant comprimés. C'est le décalage du cation Ti^{4+} par rapport au centre de l'octaèdre constitué par les six anions d'oxygène qui donne naissance à une polarisation spontanée. Cette polarisation peut être inversée par l'application d'un champ électrique.

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

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

La Figure 3.2 représente les quatre phases du BaTiO_3 ainsi que les températures de transition de phase correspondantes.

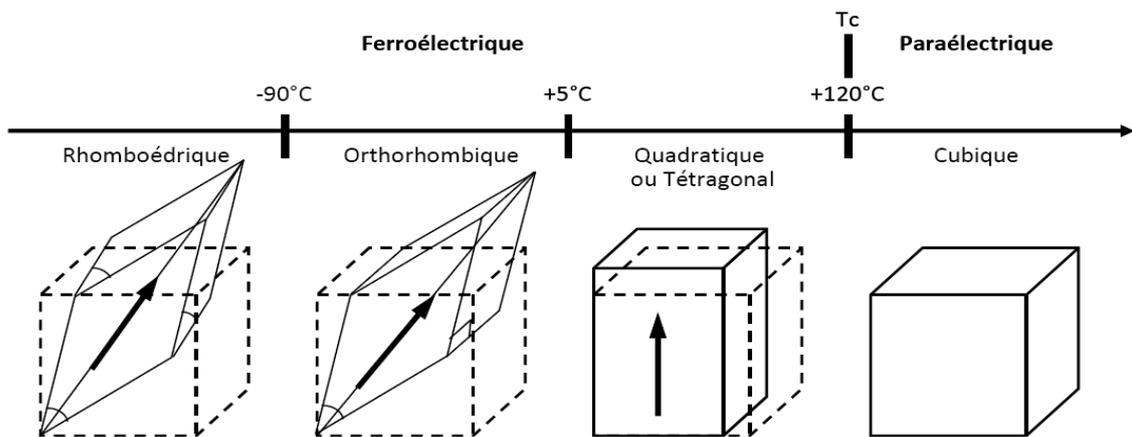


Figure 3.2 : Les différentes phases du BaTiO_3 .

Chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu dans l'évolution thermique de la permittivité diélectrique à un maximum local (Figure 3.3).

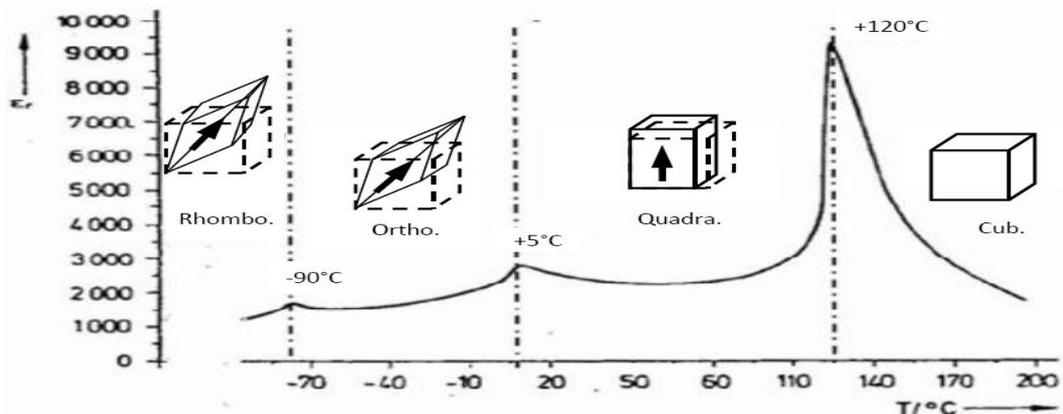


Figure 3.3 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température dans un cristal de BaTiO_3 .

3.2.3.1.b Le titanate de calcium : CaTiO_3 :

Les matériaux à base de CaTiO_3 sont très utilisés dans les dispositifs et les émetteurs micro-ondes. Ils sont également utilisés pour moduler les propriétés diélectriques d'autres matériaux pérovskites comme PbTiO_3 ou BaTiO_3 afin de les adapter à différentes applications. Le CaTiO_3 est un matériau de type pérovskite de structure orthorhombique avec $a = 5.3789 \text{ \AA}$, $b = 5.4361 \text{ \AA}$ et $c = 7.6388 \text{ \AA}$. Sa permittivité relative est d'environ 183 à la température ambiante et 20 à 77 K [58, 59]. Les principales caractéristiques de ce matériau sont :

- sa permittivité diélectrique à température ambiante relativement élevée, bien que beaucoup plus faible par rapport à celle du BaTiO_3 ;
- son point de curie (correspondant à la transformation ferro- para) assez élevé, d'où une stabilité remarquable dans les propriétés diélectriques dans un large domaine de température ;
- des pertes diélectriques relativement élevées mais qui pourraient être diminuées par des substitutions du cation Ca^{++} (dans le site A) avec des ions trivalents.

3.2.3.1.c Le titanate de magnésium : MgTiO_3 :

Le titanate de magnésium (MgTiO_3) est l'un des matériaux diélectriques micro-ondes les plus populaires. Il joue un rôle important dans des technologies à cette gamme de fréquence 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. Le MgTiO_3 peut également être utilisé pour la communication optique dans les circuits à ondes lumineuses planaires comme couche tampon pour le saphir. Il s'agit d'un matériau polyvalent de faible perte diélectrique avec un facteur de qualité élevé (Q au-dessus de 20000 à 8 GHz) et de permittivité diélectrique relative de l'ordre de 19. Le titanate de magnésium est généralement synthétisé à des températures élevées de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ par réaction à l'état solide entre MgO et TiO_2 . La réaction à l'état solide par broyage en broyeur est une méthode souvent utilisée en raison de sa simplicité, son faible coût et son applicabilité [60].

3.2.3.2 Etude cristallographique :

Les titanates peuvent présenter différentes formes cristallines. La structure cristalline de base est la « pérovskite ». La pérovskite [61, 62], du nom du minéralogiste russe L. A. Perowski, est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (SrTiO_3), ferroélectricité (BaTiO_3), antiferroélectricité (PbZrO_3), ferromagnétisme (YTiO_3), antiferromagnétisme (LaTiO_3) et autres. La pérovskite désigne à l'origine le minéral CaTiO_3 (titanate de calcium). Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural, et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe Lew Alexejewitch Perowski (1792–1856).

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. C'est par exemple la structure du titanate de baryum BaTiO_3 à hautes températures.

Dans la structure pérovskite cubique, les anions forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation. Ce cation, de coordinence 6, est

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

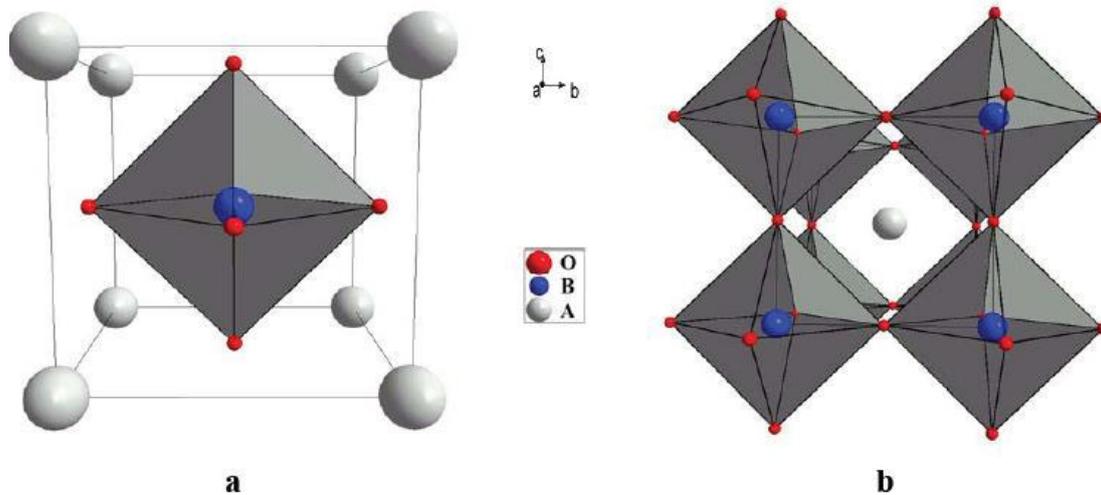


Figure 3.4 : Deux façons de représenter la structure pérovskite.

Le BaTiO_3 et le CaTiO_3 ont tous les deux une structure pérovskite. Par ailleurs, le MgTiO_3 présente une structure dite ilménite [63]. Ce mot est celui d'un oxyde minéral de fer et de titane de formule chimique FeTiO_3 qui appartient au système cristallin trigonal. Son réseau est rhomboédrique. Il se trouve dans les roches métamorphiques et plutoniques basiques.

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. Les paramètres primitifs de la maille cristalline sont $a=b=5,0547826 \text{ \AA}$, $c= 13,89927 \text{ \AA}$ correspondant à un volume de $307,567 \text{ \AA}^3$.

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) alors que la maille hexagonale est 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 (sinaire : rotation de $2\pi/6 = 60^\circ$) et d'un miroir M perpendiculaire à celui-ci. La maille du système rhomboédrique, ou cube incliné, est caractérisée par trois paramètres de longueurs égales, $a = b = c$, et trois angles α, β, γ égaux, mais différents de $\pi/2$ (90°).

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.

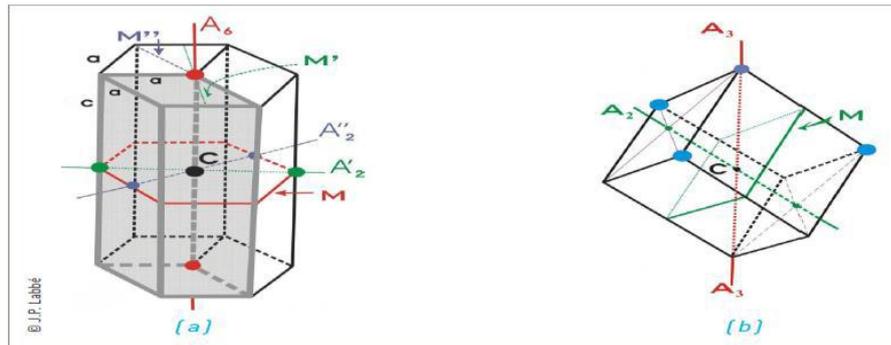


Figure 3.5 : (a) Maille à base losange du système hexagonal à l'intérieur du prisme hexagonal (b) Maille rhomboédrique.

3.2.4 Le dioxyde de manganèse : MnO_2 :

3.2.4.1 Généralités :

L'oxyde de manganèse MnO_2 [64] est un composé chimique aussi connu comme dioxyde de manganèse. Il est de couleur noire ou brun. On le trouve naturellement dans la pyrolusite, principale source de manganèse métallique, il est également présent dans les nodules de manganèse.

Le dioxyde de manganèse est utilisé pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse. Les applications du MnO_2 sont diverses, parmi elles, nous citons :

- matière première pour la fabrication de manganèse métallique et d'alliages manganésiens employés en métallurgie (élaboration de ferromanganèse pour la fabrication des fontes et des aciers ; métallurgie de l'aluminium, du cuivre, du nickel...)
- constituant des piles sèches comme les piles alcalines et les piles Zn-Cd ;
- oxydant ou catalyseur d'oxydation en synthèse organique ;
- agent de coloration pour verre, porcelaine, faïence, céramique, briques et tuiles ;
- constituant d'électrodes de soudage ;
- siccatif pour peintures et vernis (catalyseur d'oxydation de l'huile de lin).

3.2.4.2 Etude cristallographique :

Le MnO_2 existe sous plusieurs formes cristallographiques : α , β , γ , χ , δ et λ . Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de Mn est entouré par 6 atomes d'oxygène (MnO_6). Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuillets sont constitués d'octaèdres partageant des bords. La structure avec la plus petite taille de tunnel, la pyrolusite est la forme la plus stable thermodynamiquement (Figure 3.6 a) [65].

Une autre forme couramment rencontrée est la hollandite (α - MnO_2) (Figure 3.6 b). Celle-ci est constituée de doubles chaînes d'octaèdre (MnO_6) partageant des coins et formant des tunnels ayant une largeur de deux octaèdres. Ces tunnels sont remplis de cations monovalents ou divalents et dans certains cas la charge des cations est contrebalancée par la présence d'ions manganèse d'états d'oxydation inférieurs (Mn +II ou +III) [65].

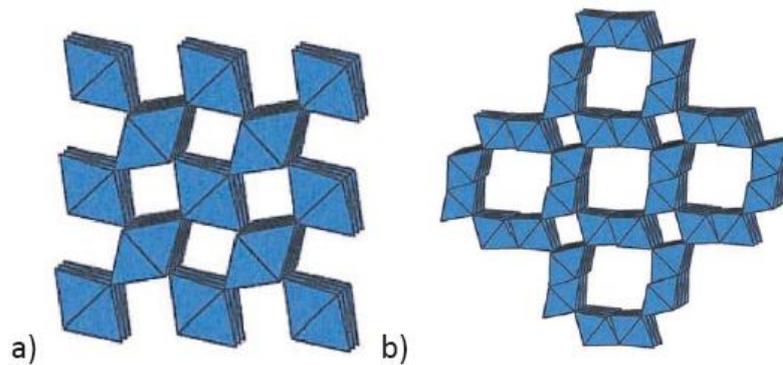


Figure 3.6 : Représentation des structures cristallines de a) la pyrolusite (β -MnO₂) et b) la hollandite (α -MnO₂).

3.2.5 La résine époxy :

Parmi les matières plastiques courantes, les résines époxy [66] ont une place à part en raison de leur polyvalence dans les applications industrielles. Elles sont employées en tant que matériau de surface ou de structure. De nombreuses applications font appel aux propriétés particulières de ces résines comme leur résistance à la corrosion ou leur caractère adhésif.

Les résines époxy sont des polymères thermodurcissables ayant la particularité de durcir irréversiblement sous l'effet de la température ou par adjonction d'un réactif. Le diagramme suivant résume les applications industrielles diverses des résines époxy dans l'industrie :

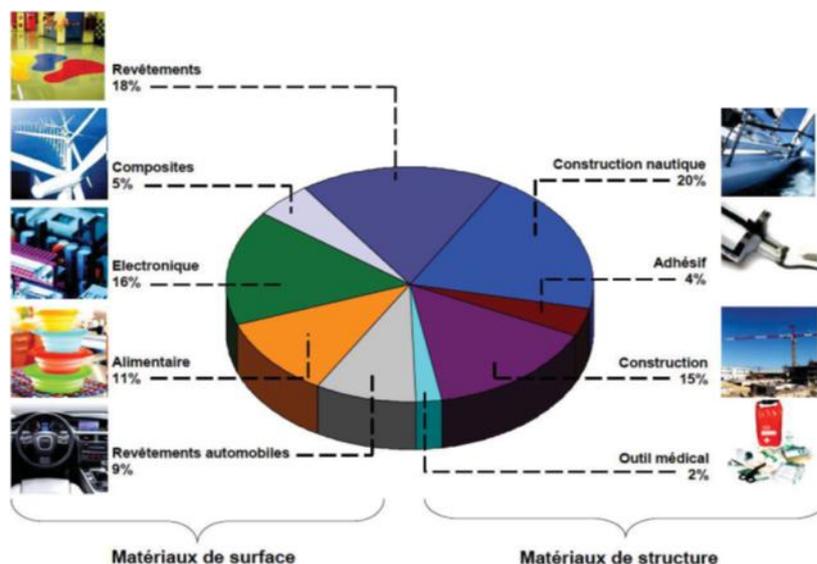


Figure 3.7: Eventail des applications de résines époxy.

3.3 Protocole de préparation des échantillons :

Pour notre étude, nous avons réalisé des échantillons de matériaux composites ternaires. Comme matériau hôte, nous avons choisi la résine époxy, pour ses qualités très indiquées dans les applications micro-ondes. Les matériaux à base de résine époxy sont en général exempts de micro pores à l'interface entre la matrice et l'inclusion du fait de la faible contraction de cette résine. Aussi, la résine époxy mouille mieux les surfaces des inclusions, ce qui donne une meilleure adhérence entre les constituants. Elle était donc

préférable dans notre cas parce qu'elle permet d'éviter toute source d'apparition éventuelle de cavités d'air pouvant induire une détérioration des caractéristiques diélectriques des échantillons.

3.3.1 Détermination des fractions volumiques :

Etant donné que les lois de mélange permettent l'estimation du comportement diélectrique de la totalité d'un matériau composite, connaissant les permittivités des matériaux constitutifs, et leurs fractions volumiques. Donc, on doit impérativement travailler avec des volumes. En ce qui concerne la matrice qui est dans notre cas la résine époxy, on ne trouve aucun problème puisque cette dernière se trouve au début à l'état liquide. Quant aux charges (les titanates et les oxydes) qui se présentent sous forme de poudre, la mesure directe du volume n'est pas possible, on est donc amené à peser les masses exactes qui correspondent à des volumes bien déterminés. Le passage d'un volume vers sa masse [67] est réalisé de la manière suivante :

- On fixe d'abord le volume total V_{tot} de l'échantillon (selon les dimensions du moule).
- Ensuite, on fixe la fraction volumique F_{matrice} de la matrice (résine époxy).
- On déduit le volume nécessaire de la matrice : $V_{\text{matrice}} = V_{\text{tot}} \cdot F_{\text{matrice}}$.
- On fixe la fraction volumique F_{charge} d'une charge donnée.
- On calcule le volume V_{charge} correspondant à cette fraction volumique : $V_{\text{charge}} = V_{\text{tot}} \cdot F_{\text{charge}}$.
- Finalement, on calcule la masse M_{charge} de ce volume, en utilisant la densité de la charge D_{charge} :

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

Pour la pesée des différentes poudres, nous avons utilisé une balance électronique dont la précision est de l'ordre de 1 mg.

3.3.2 Procédé de préparation :

Les échantillons préparés sont des combinaisons ternaires de trois types de matériaux: résine époxy (RE), un des trois titanates (MgTiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3) et dioxyde de manganèse (MnO_2) réalisées en utilisant un protocole de fabrication permettant d'avoir des matériaux composites ayant des caractéristiques diélectriques reproductibles [68].

D'abord, on verse dans un récipient la résine époxy qui est constituée d'un volume de résine époxyde pure et d'un même volume de durcisseur (selon les recommandations du fabricant de la résine utilisée). On mélange les deux produits jusqu'à ce qu'ils forment un seul liquide visqueux. On remarque l'apparition des bulles d'air qui sont évacuées par la résine.

Ensuite, on ajoute les charges voulues dont la taille des grains est inférieure à $3 \mu\text{m}$ (selon la notice SIGMA) et on commence à bien mélanger le tout soigneusement, jusqu'à ce qu'il ne reste aucun grain isolé dans le mélange. La résine doit enrober toute la poudre. On continue à mélanger encore afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible. Il faut signaler que la phase de mélange détermine la qualité de l'homogénéité du produit final.

Après cela, on commence à couler doucement le mélange dans un moule de forme parallélépipédique, après avoir essuyé ses parois intérieures par de la cire, afin de faciliter le démoulage ultérieur.

Chaque échantillon est composé donc de 70% de résine et de 30% de charge. Cette charge est un mélange de titanates et de dioxyde de manganèse selon des fractions volumiques bien définies (0%, 7.5%, 15%, 22.5% et 30%).

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 est coulé, on le laisse pendant plus de seize heures jusqu'à polymérisation complète de la résine. Dans ce temps, on peut observer le phénomène de dégazage des bulles d'air. L'utilisation d'un vibreur aurait aidé à éliminer ces bulles de l'intérieur du mélange. Une fois que la résine est complètement polymérisée et le mélange devenu ferme, on commence à le démouler soigneusement. On obtient ainsi, un matériau composite relativement dur, de couleur qui varie du crème au blanc jaunâtre, selon la concentration des charges.

Remarque :

Plus on augmente la fraction volumique de la charge, plus on trouve une difficulté pour maintenir les grains collatifs par la résine, car elle devient saturée. La viscosité du mélange augmente, et on rencontre alors une autre difficulté dans l'écoulement du mélange dans le moule. C'est essentiellement à cause de cette contrainte qu'on doit déterminer la fraction des charges maximale qu'on ne peut pas dépasser. Dans notre cas, la résine époxy participe avec un niveau de concentration fixe de 70% qui est considéré comme la fraction volumique minimale qui peut conduire à des échantillons sans rétrécir après polymérisation et avec une meilleure densification. Ces mélanges sont réalisés à température ambiante et sous pression atmosphérique selon les rapports stœchiométriques précités et en tenant compte de l'effet de rétrécissement lors du processus de polymérisation.

3.3.3 Usinage des échantillons :

Pour la caractérisation sur un banc de TDR, on a besoin d'échantillons tubulaires. Cette forme est obtenue en faisant une extraction par le biais d'un foret cylindrique creux doté de dents de carottage, de dimensions adéquates (7 mm de diamètre), à partir des échantillons parallélépipèdes (on peut extraire deux cylindres de chaque parallélépipède). On effectue ensuite un perçage d'un trou au centre de chaque cylindre en utilisant une mèche de 3 mm de diamètre. Un polissage est nécessaire pour ajuster les échantillons aux dimensions du guide coaxial utilisé en TDR ($a=3$ mm et $b=7$ mm), et obtenir des surfaces planes et perpendiculaires. L'échantillon, une fois préparé et usiné, ressemble à celui de la Figure 3.8.

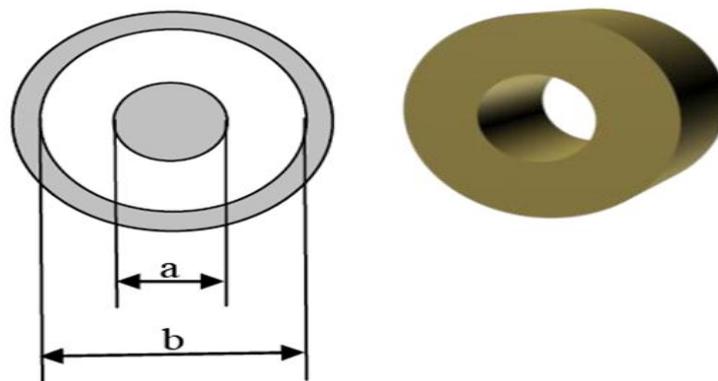


Figure 3.8: La forme du guide et de l'échantillon.

3.4 Procédé de mesure par réflectométrie temporelle (RDT) :

Après la phase de préparation des échantillons, on arrive à l'étape de mesure. Cette dernière s'est effectuée sur plusieurs étapes au laboratoire de caractérisation électromagnétique, au département de physique à l'université de Saragosse : la mesure et acquisition des signaux incident et réfléchi par le banc de mesure réflectométrique en domaine temporel (TDR). Cette action sera suivie par autres actions utiles à l'étude à savoir l'extraction des paramètres diélectriques dans le domaine fréquentiel, en terme de fractions volumiques des différents constituants.

3.4.1 Principe de mesure par réflectométrie temporelle (RDT):

La technique de caractérisation adoptée dans notre étude est la réflectométrie en domaine temporel (RDT). C'est une méthode de mesure hyperfréquence large bande, simple et rapide. Elle a prouvé sa crédibilité depuis des décennies, elle repose 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. Le banc de réflectométrie temporelle utilisé dans notre travail est composé d'un générateur d'échelon (modèle HP 54111) ayant un niveau d'amplitude de 200 mV et un temps de montée de 35 ps avec une tête d'échantillonnage incorporée, associée à un oscilloscope numérique ultra-rapide (modèle HP54120B) [69].

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 (le choix de la méthode de la ligne adaptée). Cet équipement nécessite en plus un système numérique d'acquisition, de stockage et de traitement des données temporelles mesurées. Un simple micro-ordinateur avec les logiciels appropriés [70] peut assurer les différentes tâches. Le banc de mesure par réflectométrie temporelle est indiqué sur la Figure 3.9.



Figure 3.9: Le banc de réflectométrie utilisé.

3.4.2 Méthodes expérimentales utilisées en RDT :

Expérimentalement, il existe quatre principales méthodes [9, 67, 71] souvent utilisées dans la réflectométrie temporelle et qui reposent toutes sur l'étude et l'analyse du coefficient de réflexion. Ces méthodes sont:

- la méthode de la première réflexion;
- les méthodes des réflexions multiples, qui regroupent:
 - a) la méthode de la ligne court-circuitée;
 - b) la méthode de la ligne ouverte;
 - c) la méthode de la ligne adaptée.

Chacune de ces quatre méthodes a ses propres spécificités qui orientent le choix selon les conditions expérimentales.

3.4.2.1 Méthode de la première réflexion :

Dans cette méthode on ne s'intéresse qu'à l'onde réfléchi engendrée par la première réflexion qui surgit au niveau du premier dioptré formé par les deux milieux : air - échantillon (la ligne coaxiale avec laquelle on travaille est une ligne à air). Dans la réalité et comme on va le voir dans le cas des réflexions multiples, l'onde réfléchi totale est la superposition de la première réflexion issue du premier dioptré avec d'autres réflexions générées par le deuxième dioptré.

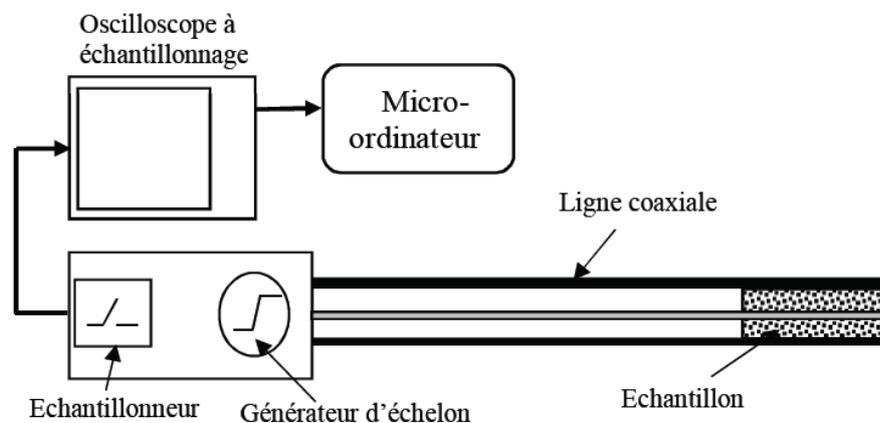


Figure 3.10: Dispositif expérimental pour la première réflexion.

Dans cette méthode, et pour que la contribution des réflexions résultantes du deuxième dioptré soit nulle, il faut que l'échantillon soit assez long. Dans ce cas, le coefficient de réflexion sur le premier dioptré est donné par la relation:

$$R(\omega) = \frac{Z_{cd} - Z_c}{Z_{cd} + Z_c} \quad (3.1)$$

Où:

Z_c et Z_{cd} sont respectivement l'impédance caractéristique de la ligne, et celle du tronçon de la ligne chargé par l'échantillon.

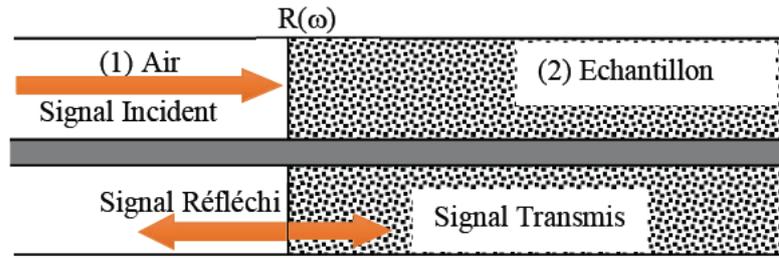


Figure 3.11: Les réflexions dans le cas d'un long échantillon.

Puisque: $Z_{cd} = Z_c \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ on obtient:

$$R(\omega) = \frac{1 - \sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{1 + \sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (3.2)$$

$$\sqrt{\epsilon_r \mu_r} = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega)} \quad (3.3)$$

ϵ_r et μ_r sont des grandeurs complexes qu'on peut écrire sous la forme:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (3.4)$$

$$\mu_r^* = \mu_r' - i\mu_r'' \quad (3.5)$$

Pour la simplicité et la lisibilité des équations, on a choisi d'omettre l'astérisque tout en gardant dans l'esprit que ce sont bien des valeurs complexes. Dans notre cas d'étude, les matériaux utilisés sont des diélectriques et leur perméabilité relative est proche de l'unité, donc on peut simplifier l'expression (3.3) en écrivant:

$$\sqrt{\epsilon_r} = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega)} \quad (3.6)$$

Et comme $R(\omega)$ est une grandeur complexe, on peut l'exprimer comme suit:

$$R(\omega) = R'(\omega) + iR''(\omega) \quad (3.7)$$

Dans ce cas ϵ_r devient:

$$\sqrt{\epsilon_r} = \frac{1 - R'(\omega) - iR''(\omega)}{1 + R'(\omega) + iR''(\omega)} \quad (3.8)$$

Si nous procédons à la séparation des deux parties, réelle et imaginaire, nous obtenons:

$$\sqrt{\epsilon_r} = a - ib = \frac{1 - R'(\omega) - iR''(\omega)}{1 + R'(\omega) + iR''(\omega)} \quad (3.9)$$

$$a = \frac{1 - (R'(\omega))^2 - (R''(\omega))^2}{1 + (R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \quad (3.10)$$

$$b = \frac{-2R''(\omega)^2}{1 + (R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \quad (3.11)$$

Puisque $\epsilon_r' = a^2 - b^2$ et $\epsilon_r'' = 2ab$, et si on remplace a et b par leurs expressions on va trouver:

$$\epsilon_r' = \left(\frac{1 - (R'(\omega))^2 - (R''(\omega))^2}{1 + (R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \right)^2 - \left(\frac{-2R''(\omega)^2}{1 + (R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \right)^2 \tag{3.12}$$

$$\epsilon_r'' = 2 \times \frac{1 - (R'(\omega))^2 - (R''(\omega))^2}{1 + (R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \times \frac{-2R''(\omega)^2}{1 + (R'(\omega))^2 + (R''(\omega))^2} \tag{3.13}$$

Les équations (3.12) et (3.13) expriment les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative de l'échantillon respectivement en fonction du coefficient de réflexion complexe. Il suffit donc de connaître celui-ci, ce qui est réalisé par la SDT, pour déterminer la permittivité complexe du matériau.

On constate alors la simplicité qu'offre cette méthode dans les calculs, néanmoins, elle nécessite des échantillons assez longs pour qu'on puisse négliger les réflexions multiples générées à l'intérieur de celui-ci. Donc cette méthode n'est applicable que pour de tels échantillons ce qui n'est pas notre cas.

3.4.2.2 Méthodes des réflexions multiples :

Ces méthodes et contrairement à la première méthode présentée ci-dessus, prennent en compte la totalité des réflexions générées entre les deux dioptries (air - échantillon et échantillon - charge terminale). Donc, le coefficient de réflexion total au niveau du premier dioptre va donc porter la contribution de toutes ces réflexions.

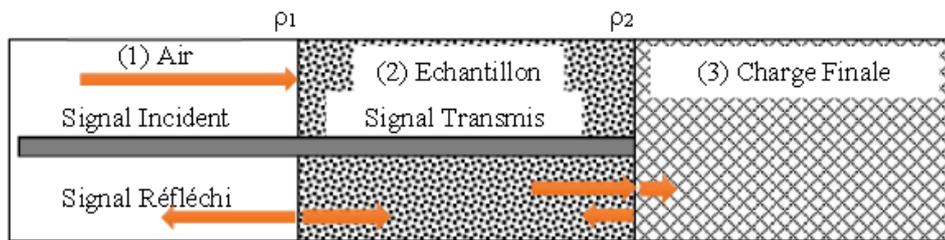


Figure 3.12: Réflexions multiples dans un échantillon.

Il s'avère très utile d'entamer cette étude par l'analyse de la réflexion produite par l'incidence normale d'une onde plane sur un échantillon de longueur d . D'après la Figure 3.12, on voit bien que lorsqu'une onde en incidence normale arrive au niveau du premier dioptre, une partie de cette onde va pénétrer à l'intérieur de l'échantillon tandis que l'autre partie va être réfléchi. La partie transmise va se propager avec une constante de propagation $\gamma_2 = i \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ le long de l'échantillon jusqu'à qu'elle rencontre le deuxième dioptre, à ce niveau elle va subir le même sort que celui de l'onde incidente fondamentale.

La partie réfléchi va cette fois ci retourner vers le premier dioptre et va générer aussi deux autres ondes : réfléchi et transmise. L'onde transmise du milieu (2) vers le milieu (1) va s'additionner à l'onde réfléchi fondamentale. Donc à la fin, l'onde réfléchi totale va être la somme de l'onde réfléchi fondamentale et les ondes réfléchies secondaires générées par les réflexions multiples, ce qui nous permet d'écrire:

$$E_r = E_{r1} + E_{r2} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} E_{ri} \tag{3.14}$$

Le coefficient de réflexion totale sera:

$$R(\omega) = \frac{\rho_1 - \rho_2 e^{-2\gamma_2 d}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.15}$$

Où ρ_1 et ρ_2 sont respectivement les coefficients de réflexion sur le premier et le second dioptré, et qui sont définis par les relations suivantes:

$$\rho_1(\omega) = \frac{Z_{cd} - Z_c}{Z_{cd} + Z_c} \tag{3.16}$$

$$\rho_2(\omega) = \frac{Z_c - Z_{cd}}{Z_c + Z_{cd}} \tag{3.17}$$

C'est à partir de ces expressions que vont se baser tous nos calculs pour les différentes méthodes.

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

Ces trois méthodes sont:

- la méthode de la ligne court-circuitée;
- la méthode de la ligne ouverte;
- la méthode de la ligne adaptée.

3.4.2.2.a La méthode de la ligne court-circuitée :

Dans cette méthode, la charge terminale est un court-circuit qui se place entre le conducteur central et le conducteur externe dans le cas d'une ligne coaxiale (Figure 3.13). Donc, dans ce cas nous avons $Z_t = 0$ ce qui conduit à écrire:

$$\rho_2(\omega) = \frac{-Z_{cd}}{Z_{cd}} = -1 \tag{3.18}$$

$$R(\omega) = \frac{\rho_1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 - \rho_1 e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.19}$$

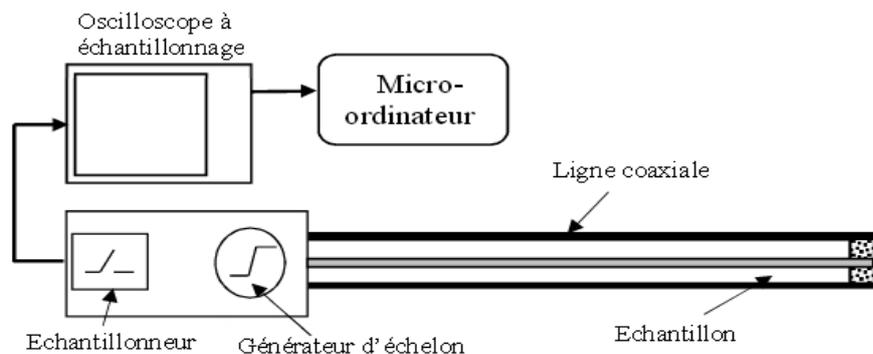


Figure 3.13: Dispositif expérimental en ligne court-circuitée.

Du point de vue impédance, le système (ligne - échantillon - charge terminale) peut être représenté par celui de la figure ci-dessous :

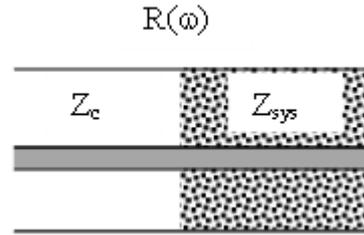


Figure 3.14: Les impédances dans la ligne de mesure court-circuitée.

$$R(\omega) = \frac{Z_{sys} - Z_c}{Z_{sys} + Z_c} \tag{3.20}$$

Nous pouvons simplifier cette expression en utilisant la notion de l'impédance normalisée (ou réduite) qui est définie par :

$$z(\omega) = \frac{Z_{sys}}{Z_c} \tag{3.21}$$

Ce qui mène à écrire :

$$R(\omega) = \frac{z(\omega) - 1}{z(\omega) + 1} \tag{3.22}$$

$$z(\omega) = \frac{1 + R(\omega)}{1 - R(\omega)} \tag{3.23}$$

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

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

$$z(\omega) = \frac{(1 + \rho_1)(1 + e^{-2\gamma_2 d})}{(1 - \rho_1)(1 + e^{-2\gamma_2 d})} \tag{3.25}$$

Sachant que: $\rho_1 = \frac{1 - \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}$

On déduit :

$$\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} = \frac{(1 + \rho_1)}{(1 - \rho_1)} \tag{3.26}$$

Et comme :

$$\tanh(\gamma_2 d) = \frac{1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 + e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.27}$$

On obtient à partir des équations (3.25), (3.26) et (3.27):

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh(\gamma_2 d) \quad (3.28)$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh\left(i \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} d\right) \quad (3.29)$$

Il suffit de résoudre l'équation (3.22) pour trouver les paramètres ε_r et μ_r .

Résolution de l'équation: $z(\omega) = f(\mu_r, \varepsilon_r)$:

Dans le cas où les matériaux à caractériser sont purement diélectriques ($\mu_r = 1$), l'équation précédente devient:

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r}} \tanh\left(i \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} d\right) \quad (3.30)$$

Cette équation peut être résolue numériquement par le biais des méthodes itératives classiques (par exemple la méthode de Newton).

Dans le cas où $\gamma_2 d \ll 1$, ce qui est le cas des basses fréquences, on peut faire une approximation de la tangente hyperbolique par son développement limité au voisinage de zéro.

$x \ll 1 \Rightarrow \tanh(x) \cong x$. Dans ce cas, on aura:

$$\tanh(\gamma_2 d) = \gamma_2 d \quad (3.31)$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \gamma_2 d \quad (3.32)$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} i \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} d \quad (3.33)$$

$$z(\omega) = i \frac{\omega}{c} d \mu_r \quad (3.34)$$

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

3.4.2.2.b La méthode de la ligne ouverte :

Dans cette méthode, on ne place que l'échantillon au bout de la ligne (aucune charge terminale ne sera placée au bout de la ligne). La configuration du montage est la suivante :

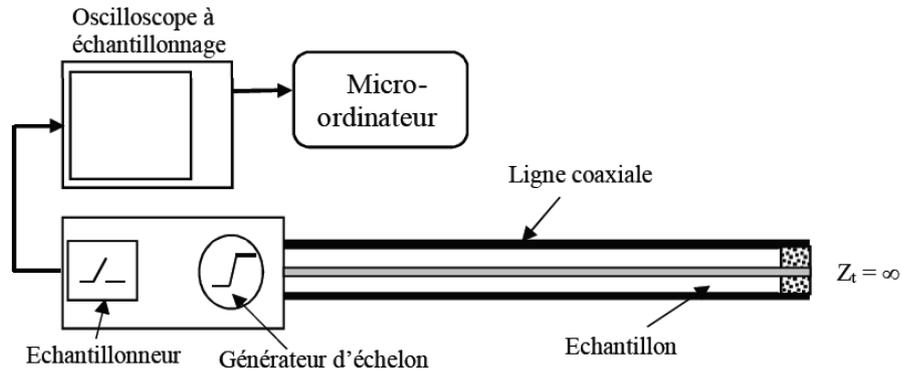


Figure 3.15: Dispositif expérimental en ligne ouverte.

Du point de vue impédance, un tel système peut être représenté par celui de la figure ci-dessous:

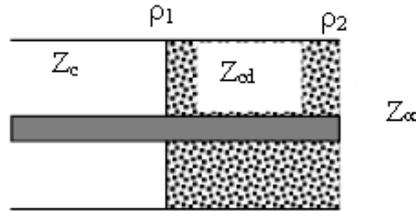


Figure 3.16: Les impédances dans la ligne de mesure ouverte.

Ce qui conduit à écrire:

$$\rho_1(\omega) = \frac{Z_{cd} - Z_c}{Z_{cd} + Z_c} \tag{3.35}$$

$$\rho_2(\omega) = \frac{Z_L - Z_{cd}}{Z_L + Z_{cd}} \cong 1 \tag{3.36}$$

Dans ce cas:

$$R(\omega) = \frac{\rho_1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 + \rho_1 e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.37}$$

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

$$z(\omega) = \frac{1 + \rho_1 + (1 + \rho_1)e^{-2\gamma_2 d}}{1 - \rho_1 + (1 - \rho_1)e^{-2\gamma_2 d}} \tag{3.38}$$

$$z(\omega) = \frac{(1 + \rho_1)(1 + e^{-2\gamma_2 d})}{(1 - \rho_1)(1 + e^{-2\gamma_2 d})} \tag{3.39}$$

Lorsque $\epsilon_r \cdot \mu_r \neq 0$, on peut écrire:

$$z(\omega) = \frac{1 + \rho_1}{1 - \rho_1} \tanh(\gamma_2 d) \tag{3.40}$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(i \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} d\right) \tag{3.41}$$

En basses fréquences et en faisant un développement limité de la tangente hyperbolique au voisinage de zéro, on va trouver:

$$\tanh(x) \cong x \Rightarrow z(\omega) = \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}}}{i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r \mu_r} d} \tag{3.42}$$

$$z(\omega) = \frac{1}{i\frac{\omega}{c}\epsilon_r d} \tag{3.43}$$

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r^*(\omega) = \frac{1}{i\frac{\omega}{c}z(\omega) d} \tag{3.44}$$

On peut dire que cette méthode est bien adaptée pour l'étude en basses fréquences des matériaux purement diélectriques, en revanche elle ne l'est pas lorsqu'il s'agit de matériaux magnétiques à cause de la disparition du paramètre μ_r .

Rappelons que lorsqu'un matériau diélectrique présente une conductivité électrique non nulle, l'expression de sa permittivité diélectrique aura la forme suivante :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i\left(\epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right) \tag{3.45}$$

Et comme : $\epsilon_r^*(\omega) = \frac{1}{i\frac{\omega}{c}z(\omega) d}$

$$\epsilon_r'(\omega) - i\left(\epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right) = \frac{1}{i\frac{\omega}{c}z(\omega) d} \tag{3.46}$$

Lorsque: $\omega \rightarrow 0 \Rightarrow z(\omega) \rightarrow z(0)$ et $z(0) = \frac{1+R(0)}{1-R(0)}$

$$\sigma = \frac{c.\epsilon_0}{z(0).d} \tag{3.47}$$

On voit bien que cette méthode permet de déterminer la conductivité électrique dans les matériaux diélectriques à faibles pertes.

3.4.2.2.c La méthode de la ligne adaptée :

La configuration du montage est donnée par la Figure 3.17:

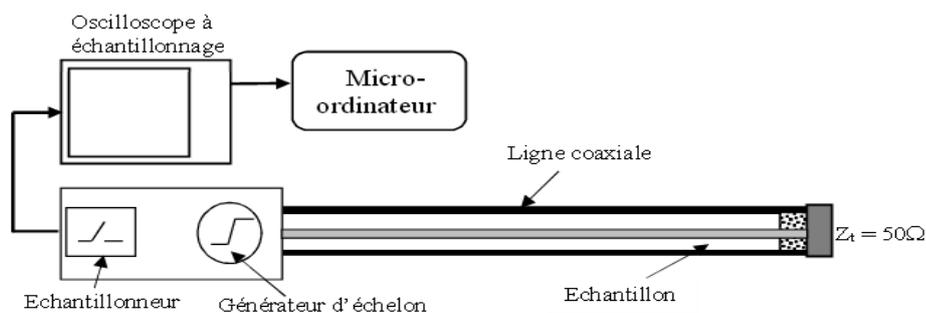


Figure 3.17: Dispositif expérimental en ligne adaptée.

Dans ce cas, la charge terminale est égale à l'impédance caractéristique du guide: $Z_t = Z_c$, on obtient donc:

$$\rho_1(\omega) = \frac{Z_{cd} - Z_c}{Z_{cd} + Z_c} \quad (3.48)$$

$$\rho_2(\omega) = \frac{Z_c - Z_{cd}}{Z_c + Z_{cd}} \quad (3.49)$$

$$\rho_2 = -\rho_1 \quad (3.50)$$

Le coefficient de réflexion donné par l'équation (3.37) deviendra dans ce cas:

$$R(\omega) = \frac{\rho_1(1 - \rho_1 e^{-2\gamma_2 d})}{1 - \rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d}} \quad (3.51)$$

En appliquant l'expression de l'impédance réduite donnée par (3.21) sur ce système, on aboutit à:

$$z(\omega) = \frac{\frac{1 + \rho_1(1 - e^{-2\gamma_2 d})}{1 - \rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d}}}{\frac{1 - \rho_1(1 - e^{-2\gamma_2 d})}{1 - \rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d}}} \quad (3.52)$$

$$z(\omega) = \frac{1 - \rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d} + \rho_1(1 - e^{-2\gamma_2 d})}{1 - \rho_1^2 e^{-2\gamma_2 d} - \rho_1(1 - e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.53)$$

$$z(\omega) = \frac{(1 + \rho_1)(1 - \rho_1 e^{-2\gamma_2 d})}{(1 + \rho_1)(1 + \rho_1 e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.54)$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \frac{\left(\frac{1 - \frac{\sqrt{\varepsilon_r}}{\sqrt{\mu_r}}}{1 + \frac{\sqrt{\varepsilon_r}}{\sqrt{\mu_r}}} e^{-2\gamma_2 d} \right)}{\left(\frac{1 - \frac{\sqrt{\varepsilon_r}}{\sqrt{\mu_r}}}{1 + \frac{\sqrt{\varepsilon_r}}{\sqrt{\mu_r}}} e^{-2\gamma_2 d} \right)} \quad (3.55)$$

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \frac{1 - e^{-2\gamma_2 d} + \sqrt{\varepsilon_r}(1 + e^{-2\gamma_2 d})}{\sqrt{\mu_r}(1 + e^{-2\gamma_2 d}) + \sqrt{\varepsilon_r}(1 + e^{-2\gamma_2 d})} \quad (3.56)$$

Et comme :

$$\tanh(\gamma_2 d) = \frac{1 - e^{-2\gamma_2 d}}{1 + e^{-2\gamma_2 d}} \quad (3.57)$$

On trouve :

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \frac{1 + \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh(\gamma_2 d)}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh(\gamma_2 d)} \quad (3.58)$$

Et puisque : $\gamma_2 = i \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ on obtient :

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \frac{1 + \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} \mu_r d\right)}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} \mu_r d\right)} \quad (3.59)$$

Dans le cas des matériaux purement diélectriques ($\mu_r = 1$) :

$$z(\omega) = \sqrt{\frac{1}{\epsilon_r}} \frac{1 + \sqrt{\frac{1}{\epsilon_r}} \tanh\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} d\right)}{\sqrt{\frac{1}{\epsilon_r}} \tanh\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} d\right)} \quad (3.60)$$

Pour simplifier les calculs on utilise l'admittance à la place de l'impédance. Donc :

$$y(\omega) = \frac{1}{z(\omega)} = \sqrt{\epsilon_r} \frac{1 + \sqrt{\epsilon_r} \tanh\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} d\right)}{\sqrt{\epsilon_r} \tanh\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} d\right)} \quad (3.61)$$

Afin de résoudre cette équation, on la décompose en partie réelle et partie imaginaire. On pose donc:

$$\sqrt{\epsilon_r} = a + ib \quad (3.62)$$

$$\tanh(\gamma_2 d) = c + id \quad (3.63)$$

$$y(\omega) = (a + ib) \frac{1 + (a+ib)(c+id)}{(a+ib) + (c+id)} \quad (3.64)$$

L'admittance réduite $y(\omega)$ peut être calculée, comme on l'a déjà vue, à partir des valeurs expérimentales de $R(\omega)$. En séparant ses 2 parties réelle et imaginaire, on trouve :

$$Re[y(\omega)] = \frac{(1+ac-bd)(c+a) - (ad+bc)(d+b)}{(c+a)^2 - (d+b)^2} \quad (3.65)$$

$$Im[y(\omega)] = \frac{(1+ac-bd)(d+b) + (ad+bc)(c+a)}{(c+a)^2 - (d+b)^2} \quad (3.66)$$

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

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

$$R(\omega \rightarrow 0) \cong \frac{2\rho_1 \gamma_2 d}{1 - \rho_1^2 + 2\rho_1^2 \gamma_2 d} \quad (3.67)$$

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

$$R(\omega \rightarrow 0) \cong \frac{2id\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r} \frac{1 - \sqrt{\epsilon_r}}{1 + \sqrt{\epsilon_r}}}{1 - \left[\frac{1 - \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}\right]^2 + 2\left[\frac{1 - \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}{1 + \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}}\right]^2 d \cdot i\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_r}} \quad (3.68)$$

En simplifiant l'expression (3.68) on obtient finalement :

$$R(\omega \rightarrow 0) \cong \frac{i.d.\frac{\omega}{c}(1-\varepsilon_r)}{2+i.d.\frac{\omega}{c}(1-\sqrt{\varepsilon_r})^2} \quad (3.69)$$

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

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i\left(\varepsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right) \Rightarrow R(0) = \frac{\frac{-\sigma.d}{c.\varepsilon_0}}{2+\frac{\sigma.d}{c.\varepsilon_0}} \quad (3.70)$$

$$\frac{\sigma.d}{c.\varepsilon_0}(R(0) - 1) = -2R(0) \quad (3.71)$$

$$\sigma = \frac{2c.\varepsilon_0}{d} \frac{R(0)}{1+R(0)} \quad (3.72)$$

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

3.4.2.3 Choix de la méthode la mieux adaptée à notre travail :

Le présent travail consiste à étudier le comportement des matériaux composites multi-phases en fonction de la fréquence et de la fraction volumique des charges afin d'aboutir à des résultats les plus précis possibles, il est nécessaire de choisir la méthode appropriée parmi ceux qui sont disponibles. Comme les échantillons à explorer sont à faibles épaisseurs (courts) donc la méthode de première réflexion est éliminée car elle nécessite des échantillons assez longs pour que seule la réflexion issue de l'interface air/échantillon soit prise en compte. En ce qui concerne les méthodes des réflexions multiples, la méthode de la ligne court-circuitée est également inadéquate pour des échantillons assez minces. La méthode de la ligne ouverte exige une mise en œuvre assez difficile (contacts parfaits entre l'échantillon, le plan de masse et l'âme coaxiale de la sonde) et une interprétation laborieuse. En effet, il est impossible d'avoir une impédance infinie. Donc, la méthode de la ligne adaptée reste la plus pratique parce qu'elle permet de déterminer directement la nature du matériau étudié à partir des courbes temporelles expérimentales et permet aussi le calcul de la conductivité électrique du matériau à partir de la valeur asymptotique du coefficient de réflexion [19].

3.4.3 Procédure expérimentale de mesure par RDT :

La méthode expérimentale choisie est celle de la ligne adaptée dont nous présentons le montage approprié dans la figure ci-dessous :

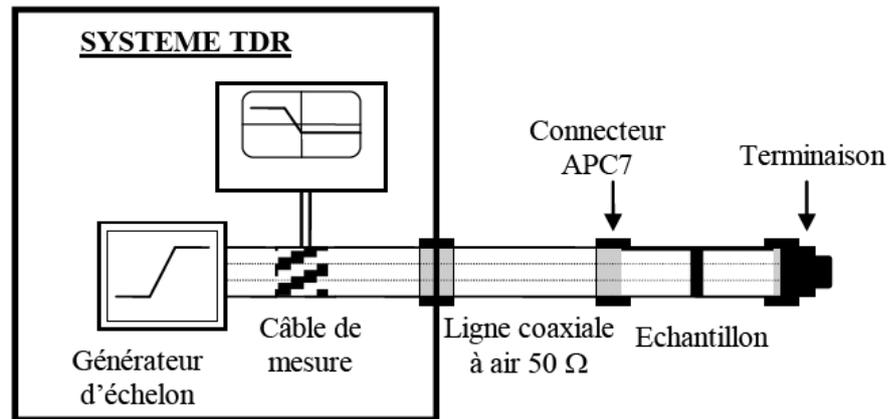


Figure 3.18: Système de réflectométrie temporelle en ligne adaptée.

Avant de commencer les mesures, le système est mis en marche pendant plus de quatre heures (warm up time), temps nécessaire pour avoir des mesures justes et précises. Pour réduire le rapport du signal-bruit, le signal réfléchi est obtenu à partir de plusieurs mesures dont on prend leur moyenne pour chaque échantillon [72, 73].

Les mesures par réflectométrie temporelle (RDT) pour chaque échantillon ont été réalisées comme suit :

- Nous fixons le court-circuit à la terminaison de la cellule de mesure.

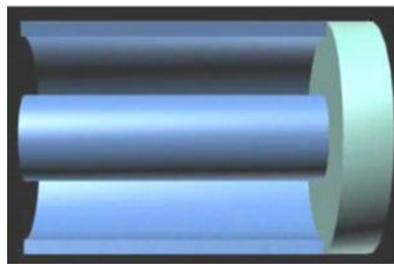


Figure 3.19: Le court-circuit placé dans l'extrémité de la cellule de mesure.

- Nous enregistrons la réponse TDR correspondante.
- Nous plaçons l'échantillon dans la cellule en ajoutant la charge adaptée comme charge terminale.

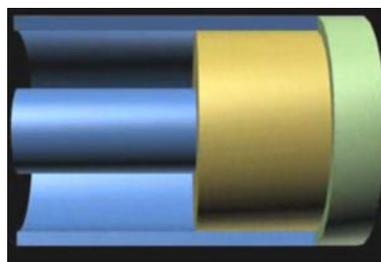


Figure 3.20: L'échantillon placé dans l'extrémité de la cellule de mesure.

- Nous enregistrons la réponse TDR correspondante.

Cette opération est répétée pour l'ensemble des échantillons.

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

1- On introduit un échelon de tension à temps de montée très bref de l'ordre de 35 ps dans une ligne coaxiale adaptée terminée par l'échantillon à caractériser. Le changement d'impédance causé par l'échantillon entraînera une réflexion.

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

3- Ce signal de nature temporelle sera enregistré sur un ordinateur puis traité afin d'obtenir les informations recherchées. Une suite de traitement est nécessaire afin d'arriver aux résultats désirés. Les sections suivantes vont présenter les différents traitements utilisés dans ce travail.

3.4.3.1 Traitements des signaux acquis :

A ce niveau, on possède déjà un signal temporel issu de l'oscilloscope numérique à échantillonnage, représentant la réponse du système de réflectométrie temporelle à l'échantillon testé. Lorsqu'on a exposé les méthodes expérimentales, on a vu que la grandeur sur laquelle tous les calculs sont basés est bien « le coefficient de réflexion ». Donc la première opération à faire est l'extraction de ce paramètre à partir des données expérimentales.

3.4.3.2 Calcul du coefficient de réflexion :

Ce paramètre est le rapport entre le signal réfléchi et le signal incident, donc pour le calculer il faut avoir d'abord ces deux signaux [74].

3.4.3.2.a Extraction du signal réfléchi :

Le signal mesuré [75] est la tension instantanée sur la ligne de transmission. Cette tension est la somme des deux signaux : réfléchi et incident. Ce signal s'écrit donc comme suit :

$$V(t)_{ech/m} = V(t)_{ech_r/m} + V(t)_{t/m} \quad (3.73)$$

Sachant que le signal incident est donné par:

$$V(t)_{t/m} = V(t)_{ca/m} \quad (3.74)$$

Où : $V(t)_{ca/m}$ représente la réponse du système dans le cas d'une charge adaptée (sans échantillon), qu'on peut facilement mesurer.

On peut déduire alors la valeur du signal réfléchi, cette dernière est donnée par :

$$V(t)_{ech_r/m} = V(t)_{ech/m} - V(t)_{ca/m} \quad (3.75)$$

3.4.3.2.b La fonction d'appareil :

Le signal mesuré reflète l'image du signal réel vue sur l'instrument de mesure. En langage mathématique, c'est le résultat d'une convolution entre le signal réel et la fonction de l'appareil de mesure [75, 76]. Cette relation peut s'exprimer comme suit :

$$V(t)_{/m} = V(t) * h(t) \quad (3.76)$$

Où l'indice « m » désigne la valeur mesurée.

Dans notre cas, le signal réel qu'on cherche est donné par :

$$V(t)_{ech_r/m} = V(t)_{ech_r} * h(t) \quad (3.77)$$

Pour obtenir ce signal, il faut faire généralement 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» [71], on peut facilement arriver à ce but. Ainsi, on a :

$$V(t) = A(t) * H(t) \Rightarrow V(\omega) = A(\omega).H(\omega) \quad (3.78)$$

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 [77, 78]. On utilise généralement un court-circuit dont le coefficient de réflexion théorique est égal à -1 . On écrit alors:

$$V(t)_{ech_r/m} = V(t)_{ech_r} * h(t) \Rightarrow V(\omega)_{ech_r/m} = V(\omega)_{ech_r} * H(\omega) \quad (3.79)$$

$$V(t)_{cc_r/m} = V(t)_{cc_r} * h(t) \Rightarrow V(\omega)_{cc_r/m} = V(\omega)_{cc_r} * H(\omega) \quad (3.80)$$

Il apparait clairement que le signal $V(t)_{cc-r/m}$ est obtenu de la même façon que $V(t)_{ech-r/m}$:

$$V(t)_{cc/m} = V(t)_{cc_r/m} + V(t)_{t/m} \Rightarrow V(\omega)_{cc_r/m} = V(\omega)_{cc/m} - V(\omega)_{ca/m} \quad (3.81)$$

On divise maintenant les deux équations par $V(\omega)_{ca}$ représentant le signal incident réel, puis on divise ces deux équations terme par terme.

Sachant que: $R(\omega)_{cc} = -1$, coefficient de réflexion théorique pour un court-circuit, on parvient à :

$$R(\omega)_{ech} = -\frac{V(\omega)_{ech_r/m}}{V(\omega)_{cc_r/m}} \quad (3.82)$$

Pour des raisons de lisibilité, on va noter par la suite $R(\omega) = R(\omega)_{ech}$. Le calcul de la TFD est réalisé en utilisant la méthode de Samulon [79] qu'on va aborder dans une prochaine section.

3.4.3.3 Calcul de l'admittance :

L'admittance $Y(\omega)$ peut être tirée du coefficient de réflexion $R(\omega)$ comme suit :

$$Y(\omega) = \frac{1-R(\omega)}{1+R(\omega)} \quad (3.83)$$

3.4.3.4 Calcul de la permittivité complexe :

A partir de cette équation (3.83), on peut établir une relation entre la permittivité complexe d'un milieu matériel (l'échantillon dans notre cas) et l'admittance réduite.

Sachant que:

$$R(\omega) = \rho \cdot \frac{1 - e^{-2\gamma d}}{1 - \rho^2 \cdot e^{-2\gamma d}} \text{ et } \rho = \frac{1 - \sqrt{\epsilon_r}}{1 + \sqrt{\epsilon_r}} \quad (3.84)$$

Et en employant l'indice de réfraction du milieu concerné, défini par: $n = \sqrt{\epsilon_r}$

On trouve :

$$Y(\omega) = n \cdot \frac{1 + n \cdot \tanh\left(\frac{i\omega d \cdot n}{c}\right)}{\tanh\left(\frac{i\omega d \cdot n}{c}\right) + n} \quad (3.85)$$

Une méthode numérique [80] a permis de trouver plusieurs solutions pour résoudre l'équation (3.85) dans un plan complexe et ainsi d'obtenir une valeur finale de la permittivité complexe ϵ^* .

3.4.3.5 Calcul de la transformée de Fourier discrète (TFD) :

Gans [81], Nicolson [82] et Samulon [79] 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.

3.4.3.5.a Méthode de Samulon :

Le calcul de la transformée de Fourier discrète (TFD) d'un signal numérique composé de N échantillons en utilisant la méthode de Samulon se fait en passant par la TFD de sa dérivée temporelle. Cette méthode est plus connue sous le nom de la méthode de la courbe dérivée [83]. Le calcul de la fonction dérivée est défini par l'expression suivante:

$$\Delta V(k, \Delta t) = V(k, \Delta t) - V((k - 1), \Delta t) \quad (3.86)$$

Avec k comprise entre 1 et N.

Calcul de la TFD :

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

$$V(i, \Delta t) = \Delta t \cdot \sum_{k=1}^N V(k, \Delta t) \cdot e^{-i\omega k \Delta t} \quad (3.87)$$

En utilisant la méthode de Samulon, on obtient :

$$TDF [V(k, \Delta t)] = \Delta t \cdot \sum_{k=1}^N V(k, \Delta t) \cdot e^{-i\omega k \Delta t} \quad (3.88)$$

$$V(i, \Delta f) = \Delta t \cdot \sum_{k=1}^N V(k, \Delta t) \cdot e^{-i\omega k \Delta t} \quad (3.89)$$

Où :

$$\Delta f = \frac{1}{N \cdot \Delta t} \quad (3.90)$$

Le développement de la somme donnée par l'équation (3.89) aboutit à :

$$\frac{V(i.\Delta f)}{\Delta t} = (1 - e^{-i\omega\Delta t}). TDF [V(k.\Delta t)] \quad (3.91)$$

$$TDF [V(k.\Delta t)] = \frac{(1-e^{-i\omega\Delta t})}{\Delta t} V(i.\Delta f) \quad (3.92)$$

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

$$V(\omega)_{ech_r/m} = \frac{(1-e^{-i\omega\Delta t})}{\Delta t} V(i.\Delta f)_{ech_r/m} \quad (3.93)$$

$$V(\omega)_{cc_r/m} = \frac{(1-e^{-i\omega\Delta t})}{\Delta t} V(i.\Delta f)_{cc_r/m} \quad (3.94)$$

$$R(\omega) = - \frac{\frac{(1-e^{-i\omega\Delta t})}{\Delta t} V(i.\Delta f)_{ech_r/m}}{\frac{(1-e^{-i\omega\Delta t})}{\Delta t} V(i.\Delta f)_{cc_r/m}} \quad (3.95)$$

$$R(\omega) = - \frac{V(i.\Delta f)_{ech_r/m}}{V(i.\Delta f)_{cc_r/m}} \quad (3.96)$$

Avec i variant de 1 à $N/2$.

Il faut noter que le calcul de la TFD est réalisé sur la totalité des N échantillons.

3.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, le protocole expérimental est exposé. Les matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse sont présentés. Nous avons également décrit les modes et phases de préparation des échantillons. Les procédés et méthodes de caractérisation des échantillons ont été traités dans ce chapitre. La caractérisation a été opérée sur la base de la réflectométrie temporelle (RDT). Nous avons sélectionné d'une façon explicite le choix de la méthode de la ligne adaptée qui nous semble la plus convenable à la caractérisation des composites multi-phases à base de résine époxy dans une large bande de fréquences. Enfin, ce chapitre fut clôturé par une explication sur la transformation des données du domaine temporel vers le domaine fréquentiel et donner les raisons de cette procédure ci.

4.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons le volet expérimental de cette étude, en passant par l'exposé des résultats expérimentaux obtenus en calculant les différents paramètres diélectriques du composite ternaire (résine époxy et titanate de baryum (BaTiO_3) avec (ferrite (Fe_2O_3) / oxyde de calcium (CaO)). Pour cela, on a étudié les lois de mélange pour nous aider à arriver aux résultats estimés. On a sélectionné une loi de mélange qui est la loi de Lichtenecker modifiée puisqu'elle a confirmé sa performance dans des travaux de recherche qu'on a cité au deuxième chapitre. Le recours à cette loi rentre dans le cadre du calcul du facteur de forme et d'en aboutir à un modèle probant afin de servir à d'éventuelle application de ces matériaux en électronique hyperfréquence.

4.2 Résultats de mesure de TDR sur des mélanges ternaires :

Les mélanges ternaires traités dans ce chapitre sont au nombre de deux matériaux composites dont l'un est un composite fait de titanate de baryum (TBa), de la ferrite (Fe_2O_3) et de la résine époxy (RE) servant de matrice pour ces charges ci. Quant au second diffère du premier par l'inclusion d'un oxyde différent du précédent, en l'occurrence l'oxyde de calcium (CaO). L'objectif à atteindre de ce travail est de valider le modèle de Lichtenecker modifié pour son application à ce type de mélange hétérogène et aléatoire à partir des mesures expérimentales. Par ailleurs, cette investigation concerne une série d'échantillons dont la composition volumique comprend 70% de résine et 30% répartie au pas de 2.5 % entre le TBa et l'oxyde (CaO ou Fe_2O_3) ce qui donnera en tout pour chaque composite 13 échantillons différents. Ces différentes compositions de matériaux soumis à l'échelon d'un temps de transition de quelques picosecondes permettront l'exploration de leur effet diélectrique et conducteur à des fréquences très élevées atteignant quelques GHz.

4.3 Comportement diélectrique en fonction de la fréquence :

La permittivité diélectrique est une propriété physique qui dépend généralement de la fréquence d'excitation. Nous rappelons à travers cette section l'obtention des résultats spectraux bruts sans aucun traitement, (sans élimination des effets des connecteurs, de la troncature, des faces de l'échantillon, des modes de propagation) de la permittivité des différentes séries d'échantillons que l'équipe de recherche a pu développer au laboratoire d'électromagnétisme de l'université de Zaragoza en Espagne.

Ces résultats sont les réponses du banc de mesure TDR de chaque échantillon observé avec différentes fenêtres de troncature au niveau d'un oscilloscope à échantillonnage numérique. Des figures sur ces réponses données ci-dessous nous permettent de voir l'évolution de la permittivité complexe d'un échantillon Époxyde - BaTiO_3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ sur le spectre fréquentiel. La partie imaginaire de cette permittivité (ϵ'') du composite servira au calcul de la conductivité. Tandis que la partie réelle de cette permittivité (ϵ') sert à la fois de déterminer l'influence du degré des inclusions sur ce paramètre diélectrique et d'en vérifier la validité du modèle de Lichtenecker modifié.

4.3.1 Exploration des figures de quelques échantillons : Epoxyde, titanate de baryum et ferrite :

Dans cette première série d'échantillons réalisées de résine, titanate de baryum et ferrite, on choisit 3 échantillons de concentrations de composants différents ((70-7.5-22.5), (70-25-5) et (70-30-00)) qu'on présente aux Figures 4.1, 4.2 et 4.3. Cette limite est décidée suite aux nombres d'échantillons et leurs paramètres diélectriques à examiner pour les 2 mélanges qui sont très importants et que leur étude rend le manuscrit très volumineux. Selon ces concentrations sélectionnées, nous notons que les permittivités

diélectriques réelle et imaginaire ϵ' et ϵ'' sont presque plates à l'exception des faibles ondulations. Sur la représentation graphique suivante, on illustre les permittivités réelle et imaginaire du composite ternaire réalisé à base de 70% résine époxy, de 7.5% titanate de baryum et de 22.5% ferrite.

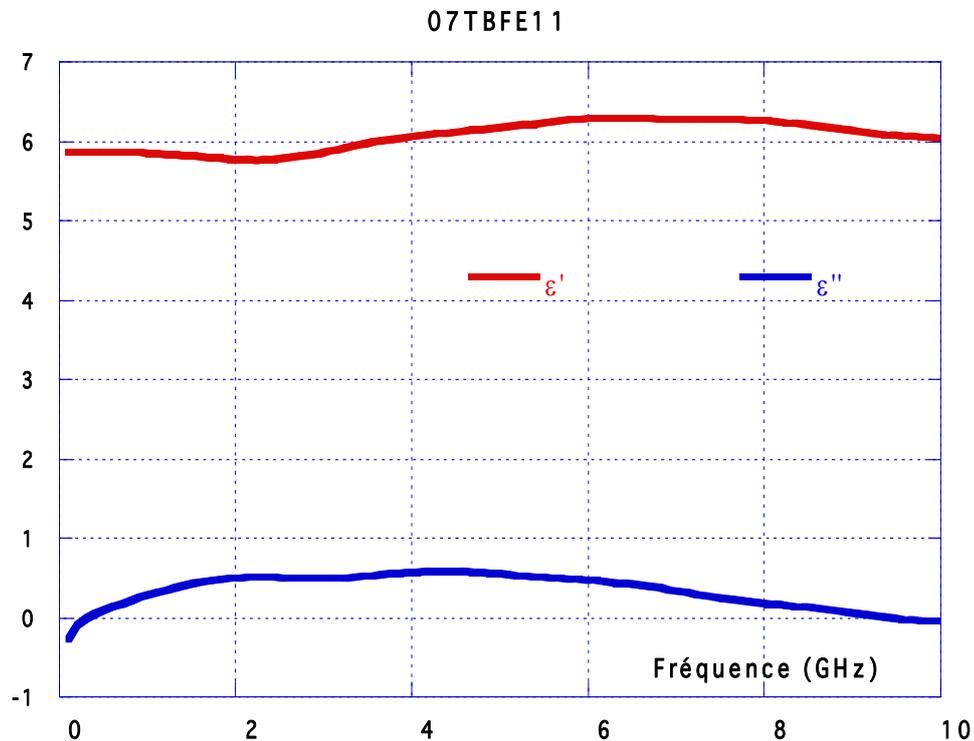
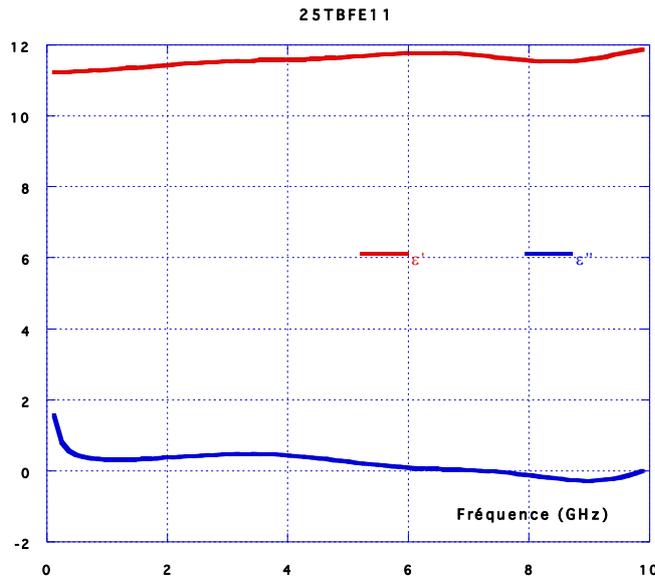


Figure 4.1 : Comportement diélectrique de RE-TBa- Fe_2O_3 (70-7.5-22.5) en fonction de la fréquence.

Nous remarquons que les valeurs de la permittivité imaginaire ϵ'' sont quasi constantes et presque nulles pour les hautes fréquences. Cela peut être interprété comme absence de pertes diélectriques. Seules certaines ondulations apparaissent sur les courbes de permittivités réelle et imaginaire qui pourraient être dues soit au mauvais usinage des échantillons caractérisés par leurs surfaces moins aplanies et mal arrondies, soit à la présence de pores d'air.

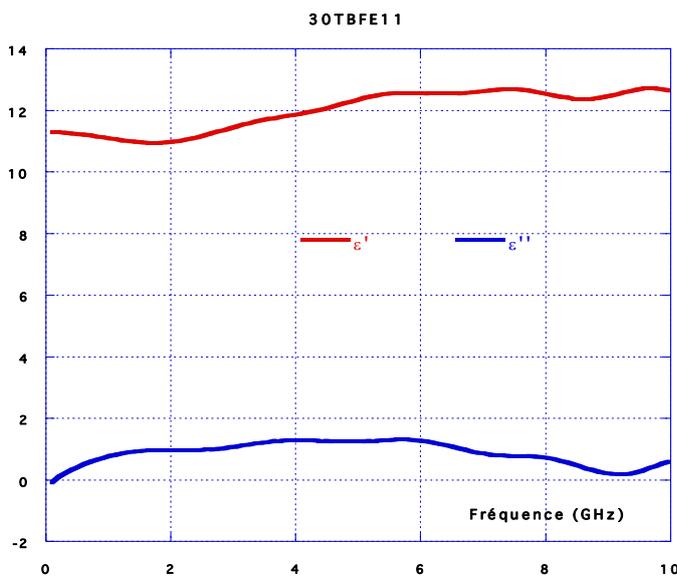
L'examen graphique des résultats des Figures 4.2, 4.3 concernent l'évolution du spectre fréquentiel du DC à 10 GHz des permittivités réelle et imaginaire pour les deux autres échantillons du composite ternaire (RE-TBa- Fe_2O_3) ayant respectivement les compositions (70-25-05) et (70-30-00). Il apparaît visiblement des ondulations plus ou moins importantes qui rendent la mesure des permittivités réelles et imaginaires peu précise. Ceci peut être dû aux influences instrumentales, à la préparation des échantillons et leur usinage.

Afin de palier à ce problème, on a procédé au calcul de la moyenne des valeurs de ces permittivités prises selon différentes fenêtres de troncature et sur plusieurs copies d'un même échantillon. Cette tâche a été exécutée sans aucune peine grâce à la mise en application du logiciel de traitement mathématique, en l'occurrence le Kaleida Graph. Cet outil informatique offre en plus des résolutions graphiques, des différents types de lissage de courbes (linéaire, polynomiale, exponentiel, ...etc.) des calculs statistiques (les valeurs limites, les valeurs moyenne et médiane, l'écart type, ...etc.) et d'incertitudes. A titre d'exemple, pour ces 2 échantillons on est arrivé à estimer statistiquement les valeurs moyennes (Mean) et autres paramètres pour leur permittivité réelle et imaginaire comme exhibées aux tableaux des Figures 4.2 et 4.3.



	e'	e''
Minimum	10.102	0.2121
Maximum	10.194	1.3886
Sum	121.66	4.8794
Points	12	12
Mean	10.138	0.40662
Median	10.132	0.2614
RMS	10.138	0.52213
Std Deviation	0.03105	0.3421
Variance	0.00096411	0.11703
Std Error	0.0089634	0.098755
Skewness	0.47199	2.2143
Kurtosis	-1.0917	3.8434

Figure 4.2 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (à gauche) et leurs valeurs statistiques (à droite) du composite RE-TBa-Fe₂O₃ à (70 -25-5) %.



	e'	e''
Minimum	10.155	-0.091792
Maximum	10.4	0.742
Sum	123.58	5.0365
Points	12	12
Mean	10.298	0.41971
Median	10.312	0.46724
RMS	10.298	0.49067
Std Deviation	0.084879	0.26548
Variance	0.0072044	0.070478
Std Error	0.024502	0.076637
Skewness	-0.35192	-0.54087
Kurtosis	-1.2333	-0.81538

Figure 4.3 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (à gauche) et leurs valeurs statistiques (à droite) du composite RE-TBa-Fe₂O₃ à (70-30-00) %.

Selon ces résultats tabulaires, il est clairement visible que les valeurs minimale, maximale ainsi que la valeur moyenne de ces permittivités sont très proches les unes des autres. Ce qui nous a conduit à prendre la valeur moyenne comme valeur optimale de ces composantes diélectriques et d'avancer l'hypothèse d'une permittivité réelle quasi constante le long du spectre fréquentiel exploré.

Cette opération s'est produite pour l'ensemble des échantillons afin de confirmer la constance de leur permittivité réelle et par ailleurs d'en examiner le degré d'influence des inclusions. On présente au tableau 4.1, les valeurs moyennes des permittivités réelle ($\bar{\epsilon}'$) et imaginaire ($\bar{\epsilon}''$) pour les échantillons du RE-TBa-Fe₂O₃ à différents pourcentages du titanate de baryum (% TBa).

Tableau 4.1 : Les permittivités moyennes réelle et imaginaire du composite (RE-TBa-Fe₂O₃) en fonction de la fraction volumique du TBa.

TBa (%)	$\bar{\epsilon}'$	$\bar{\epsilon}''$
0	2.9084	0.1012
2.5	4.3246	0.2639
7.5	5.399	0
10	6.2869	0
12.5	6.336	0
15	7.0137	0
17.5	7.8459	0.1425
20	7.9252	0.1809
22.5	8.9203	0.1557
25	10.102	0.2816
30	10.4	0.5483

4.3.2 Exploration des figures de quelques échantillons du 2^{ème} composite : Epoxyde, titanate de baryum et oxyde de calcium :

Identiquement à ce qui a été dit pour le premier composite, le second composite est fait de résine époxy, du titanate de baryum et d'oxyde de calcium selon des concentrations similaires à celles du (RE-TBa-Fe₂O₃). Seulement, certains de ces nouveaux échantillons ont été échoués lors de leur usinage, ce qui a contraint à une couverture de mesure assez restreinte sur la permittivité diélectrique complexe pour le 2^{ème} composite.

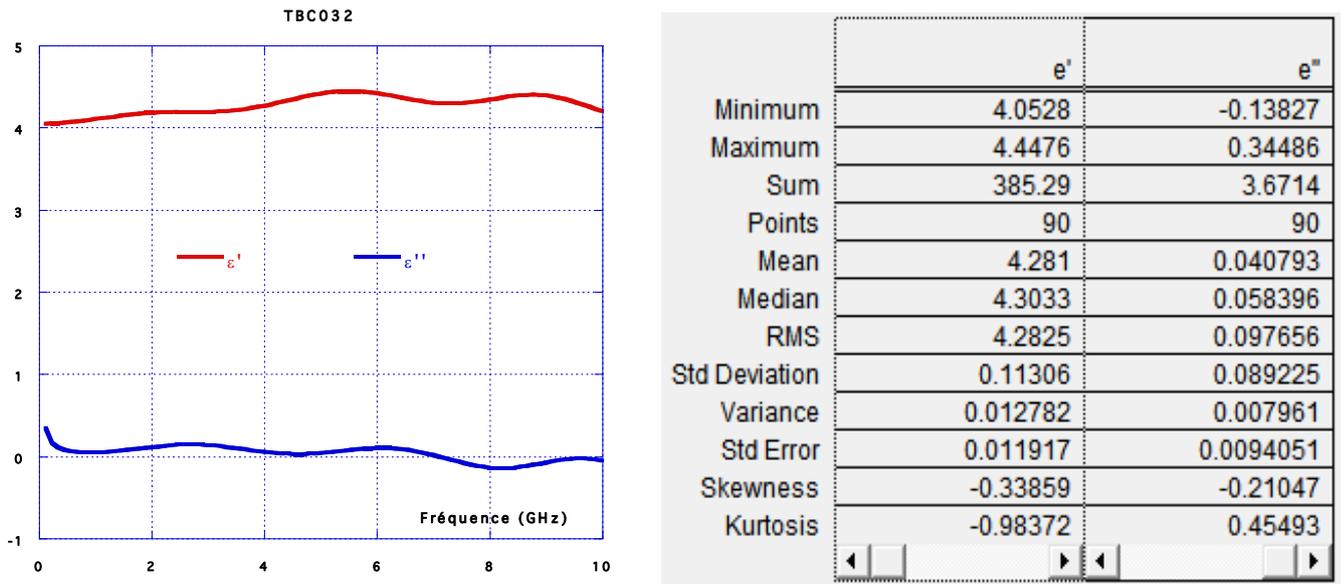


Figure 4.4 : Composantes réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (à gauche) et leurs valeurs statistiques (à droite) du composite RE-TBa-CaO à (70-30- 00) %.

Les valeurs moyennes obtenues pour la totalité des échantillons réussis dans la mesure se résument au tableau suivant :

Tableau 4.2 : Les permittivités moyennes réelle et imaginaire du composite (RE-TBa-CaO) en fonction de la fraction volumique du titanate de baryum.

TBa (%)	$\bar{\epsilon}'$	$\bar{\epsilon}''$
0	3.404	0.1932
7.5	4.289	0.2860
15	4.759	0.2650
22.5	5.945	0.3540
30	6.271	0.5280

4.4 Evolution de la permittivité réelle et évaluation du facteur de forme :

Dans le processus de modélisation basée sur la loi de Lichtenecker modifiée, il est essentiel de rechercher le facteur de forme associé au composite ternaire formé à partir de titanate de baryum, (ferrite / oxyde de calcium) et de résine époxy. Ce facteur est introduit pour trouver un bon accord entre le modèle théorique et les résultats obtenues pratiquement. Ce facteur est déterminé comme suit :

$$\epsilon'_{(R-T-(Fe/C))} = F[\epsilon'_R{}^X \cdot \epsilon'_T{}^Y \cdot \epsilon'_{Fe/C}{}^Z] \tag{4.1}$$

Où F est le facteur de forme lié à la forme des grains des constituants du mélange à savoir le titanate de baryum, et la ferrite / l'oxyde de calcium. Les paramètres $\varepsilon'_{(R-T-(Fe/C))}$, ε'_R , ε'_T , $\varepsilon'_{Fe/C}$ sont respectivement : la permittivité effective du composite, et les permittivités des constituants RE, BaTiO₃, et (Fe₂O₃/CaO). X , Y , et Z sont les fractions volumiques correspondantes à chaque constituant dans chaque mélange. La détermination du facteur de forme de notre composite, requiert la connaissance au préalable des données sur la permittivité effective du composite déterminée expérimentalement, les permittivités de la résine époxy ($\varepsilon'_R = 2.66$), du titanate de baryum ($\varepsilon'_T = 120$), et d'oxyde de calcium ($\varepsilon'_C = 16$) sont référenciées [19, 69], par contre, la permittivité de la ferrite est présumée être comprise entre 13 et 30 et alors trois de ces valeurs prises distinctement ont fait l'objet d'essai pour avoir la bonne valeur.

L'évaluation de ce facteur avec une bonne précision fait appel à une approche d'optimisation du modèle prédictif de cette loi fondée sur un meilleur lissage de ce facteur de forme. Cette optimisation qui permettra un rapprochement entre les résultats théoriques et expérimentaux pourra se concrétiser selon une des suppositions suivantes :

- par choisir une valeur moyenne du facteur de forme F_{moy} ;
- par un lissage linéaire de la courbe du facteur de forme selon la méthode de régression linéaire sous la forme $F(x) = Ax + B$;
- par un lissage polynomial du facteur de forme où celui-ci se met sous la forme : $F(x) = M_0 + M_1x + M_2x^2$.

L'exécution de cette étape devra passer par choisir d'abord la valeur adéquate de la permittivité réelle de la ferrite ε'_{Fe} pour le 1^{er} composite.

4.4.1 Cas du (RE-TBa-Fe₂O₃) :

L'évaluation du facteur de forme F pour le composite (RE-TBa-Fe₂O₃), est faite à partir des permittivités des constituants (RE, TBa) connues au préalable car elles ont fait l'objet d'utilisation dans des travaux antérieurs. Pour la ferrite (Fe₂O₃), il était recommandé de tenter le calcul du facteur avec 3 valeurs différentes de la permittivité de ce constituant ci (13.11, 15.46, 28) [84].

Nous rappelons que ce facteur est déduit de la loi de Lichtenecker modifiée et qui s'écrit comme :

$$\varepsilon'_{(R-T-Fe)} = F[\varepsilon'_R^X \cdot \varepsilon'_T^Y \cdot \varepsilon'_{Fe}^Z] \quad (4.2)$$

La résolution graphique de cette équation est assurée par Kaleida-Graph comme le précise la Figure 4.5; où le facteur de forme évoluant en termes de % de TBa suit la même tendance. Seulement, les courbes de tendance pour les valeurs de permittivité ε'_{Fe} égales à 13.11 et de 15.46 sont proches l'une de l'autre et éloignées par rapport à celle de 28. Pour connaître la valeur qui convient le mieux, une comparaison des courbes des permittivités diélectriques des composites propres à ces 3 facteurs doit s'effectuer avec la courbe expérimentale.

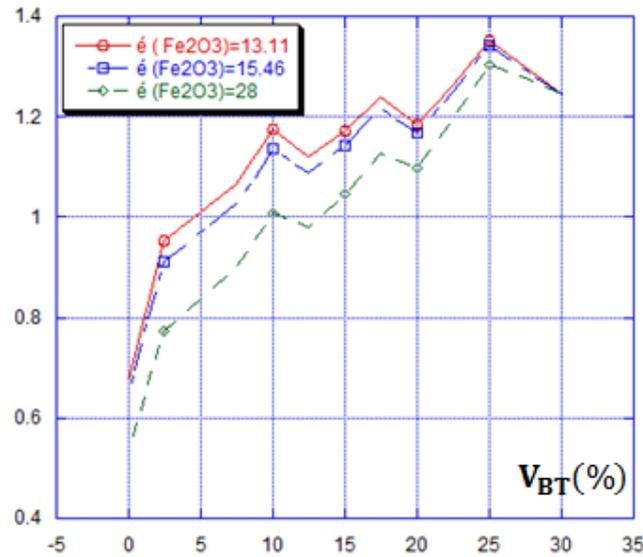


Figure 4.5 : Variation du facteur de forme en fonction de la fraction volumique du TBa.

4.4.1.1 Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale et calcul d’erreurs :

L’objectif de cette étude est de faire sortir non seulement avec le constituant donnant la meilleure approximation de sa permittivité diélectrique mais aussi avec une optimisation adéquate du facteur de forme pour une prédiction convenable du comportement diélectrique du composite. Nous procédons à cet effet à la considération au cas par cas des approches d’approximation citées auparavant :

✚ Pour une approximation polynomiale : $F = M_0 + M_1x + M_2x^2$:

Les résultats de la permittivité diélectrique réelle présentés au tableau 4.1 sont traités à l’aide des algorithmes mathématiques basés sur une régression non linéaire (polynomiale) que supporte le logiciel Kaleida-Graph. La résolution au meilleur lissage par cette méthode a fourni une approximation polynomiale avec les coefficients M_0 , M_1 et M_2 les mieux ajustés comme le montre la Figure 4.6.

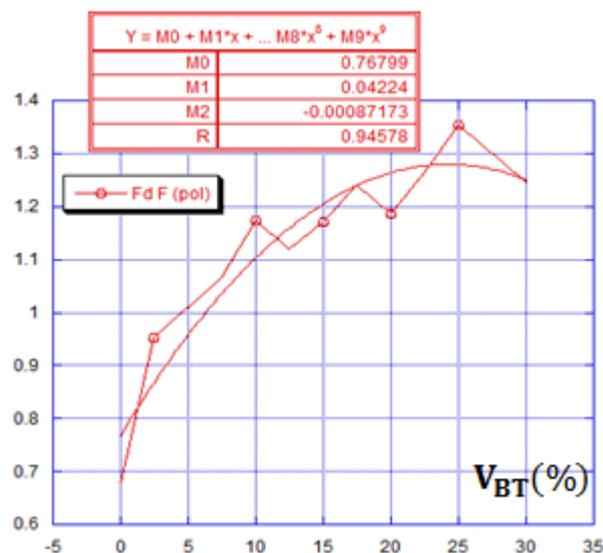


Figure 4.6 : Variation du facteur de forme par la régression polynomiale en fonction de la fraction volumique du TBa.

Selon les valeurs de ces coefficients, on aperçoit que M_0 est plus dominant qui laisse supposer une tendance vers un facteur constant. Cependant le coefficient M_1 ne manque pas d'importance ($M_1= 0.04$) et introduit un comportement quasi linéaire de ce paramètre. Quant au coefficient M_2 , sa valeur négative signifie son ajustement vis à vis des autres valeurs alors que son ordre de grandeur très faible (0.00087) laisse présager l'absence de comportement non linéaire.

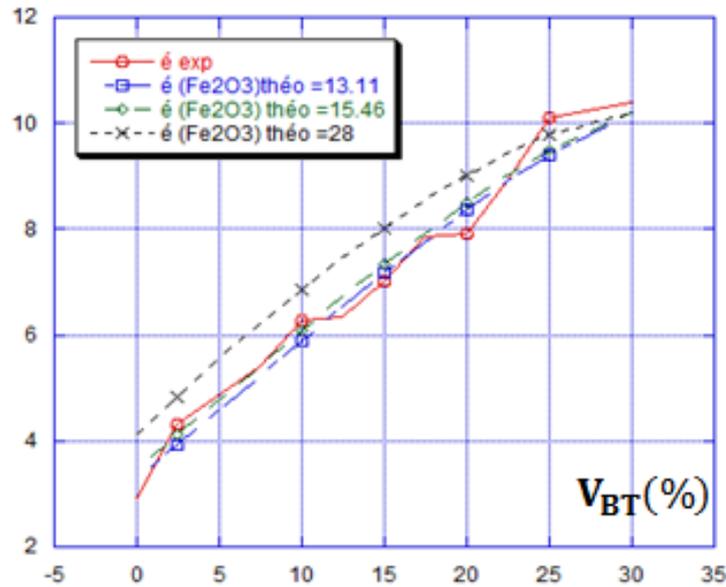


Figure 4.7 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

Selon la Figure 4.8, le calcul d'écart sur la permittivité diélectrique du composite (RE-TBa- Fe_2O_3) connu souvent comme l'excès sur la permittivité $\Delta\epsilon'$ et l'erreur relative $\Delta\epsilon'/\epsilon'$ montre que pour la plus part des échantillons la valeur de ϵ' égale à 15.46 convient le mieux.

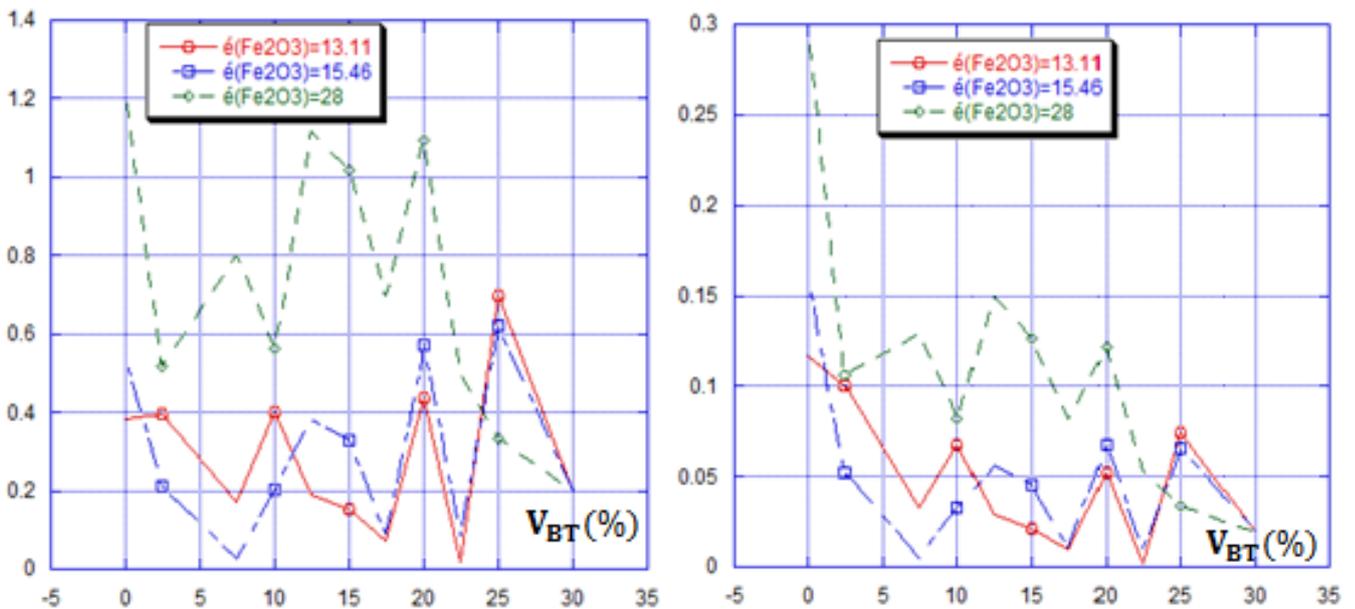


Figure 4.8 : Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa.

✚ Pour une approximation de type : $F=Ax+B$:

Dans cette forme d'approximation connue sous le nom de régression linéaire, il est à chercher les meilleurs coefficients A et B qui donneraient la meilleure droite avec le minimum d'erreur. Cette méthode de calcul est bel bien disponible au niveau du software cité en haut. Selon la résolution de ce problème, il en sort les meilleures valeurs de A et B donnant une meilleure droite de lissage avec une précision de 86% comme l'indique la Figure 4.9.

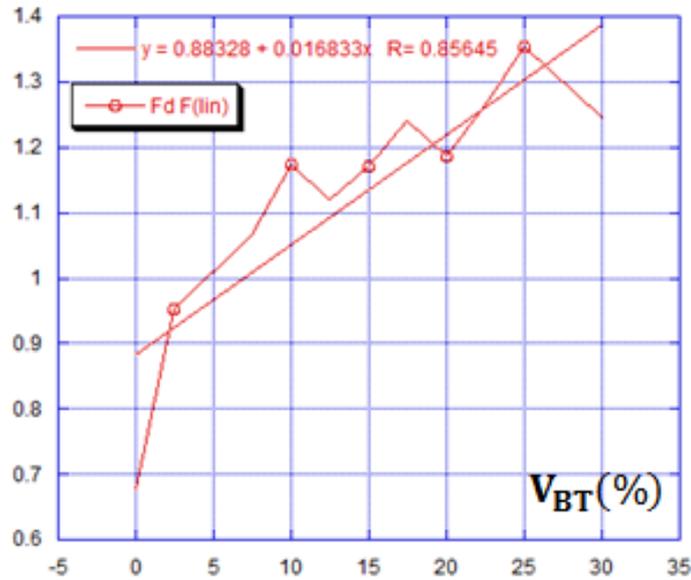


Figure 4.9 : Variation du facteur de forme par la régression linéaire en fonction de la fraction volumique du TBa.

En utilisant ce nouveau facteur de forme comme fonction linéaire de la concentration du TBa, il apparait clairement de la Figure 4.10 que la meilleure approximation provient des permittivités diélectriques du constituant (Fe_2O_3) ayant pour valeur 15.46 et d'un degré moindre celle de 13.11. A priori, selon ce graphique ces 2 valeurs fournissent avec ce type d'approximation une meilleure régression linéaire (meilleur lissage).

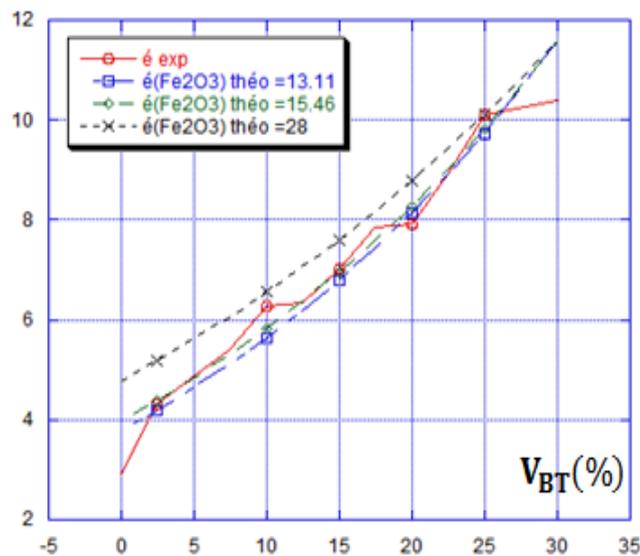


Figure 4.10 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

Afin de procéder au choix sélectif entre ces 2 valeurs de permittivité diélectrique de la ferrite, il était convenu d'évaluer l'excès ($\Delta\epsilon'$) ainsi que l'erreur relative ($\Delta\epsilon'/\epsilon'$) que commettent ces dernières. Il en sort du graphe de la Figure 4.11 que le faible excès et la faible erreur estimée à moins de 0.08 et 1% respectivement sont ceux pour une permittivité du Fe_2O_3 de 15.46.

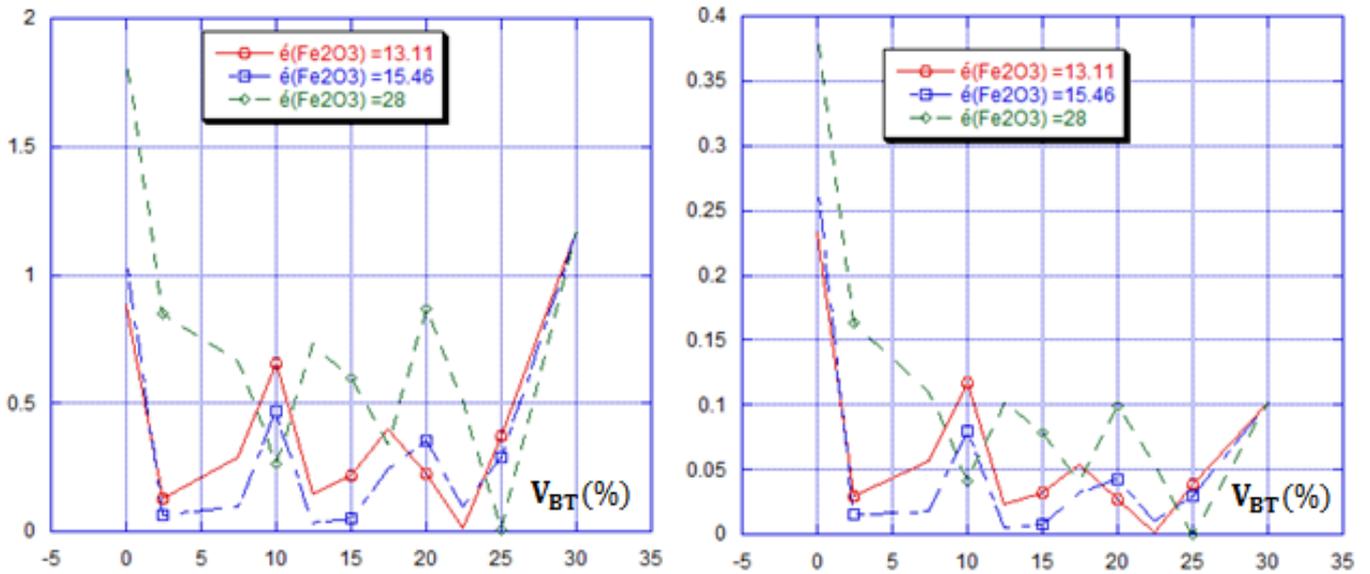


Figure 4.11 : Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa.

✚ Pour une approximation de type : $F = \bar{F} = Cte = 1.1319$:

Cette valeur est choisie comme la moyenne de toutes les valeurs de la permittivité diélectrique du composite. D'après la Figure 4.12, on remarque que la ferrite avec ses 2 valeurs de permittivité diélectriques (13.11 et 15.46) influe de la même façon sur la courbe résultante de la permittivité du composite. La meilleure approximation du facteur de forme est sentie aux concentrations entre 5% et 20% de TBa.

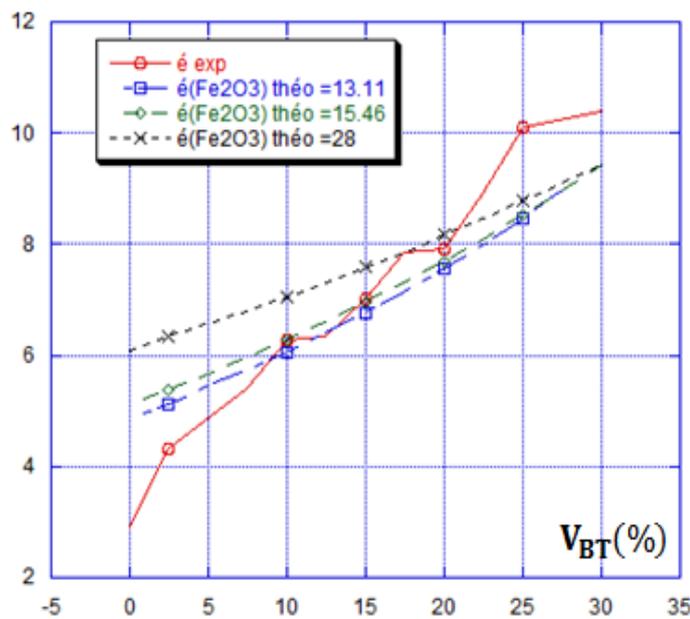


Figure 4.12 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

Ces constatations sur l'apport de la permittivité du constituant en question et du type d'approximation introduit pour l'optimisation du modèle sont confirmées à travers le calcul de l'excès de permittivité $\Delta\epsilon'$ et de l'erreur relative $\Delta\epsilon'/\epsilon'$ (Figure 4.13). A partir des résultats comparatifs, la valeur de ϵ' égale à 15.46 a permis moins d'excès de permittivité du composite et une faible erreur relative pour les concentrations de TBa inférieure à 25%.

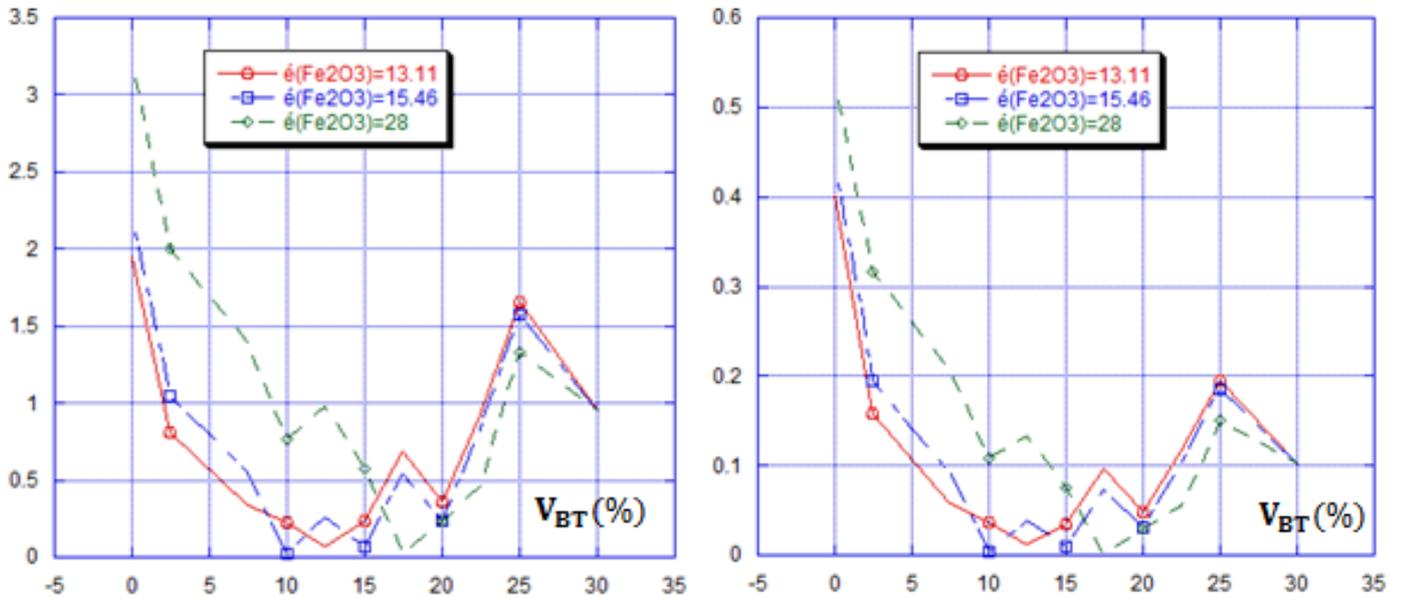


Figure 4.13: Représentation graphique de l’erreur absolue (à gauche) et l’erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa.

On conclue que les courbes expérimentale et théoriques de la permittivité diélectrique du composite sont en bonne concordance. Nous notons également que $\epsilon'_{Fe} = 15.46$ donne une meilleure précision par rapport aux 2 autres valeurs. Elle est plus proche de la courbe expérimentale et ses erreurs relative et absolue sont plus petites.

4.4.1.2 Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale :

Dans cette partie d’étude, on essaiera de comparer les différentes approximations opérées sur le facteur de forme afin d’aboutir à une meilleure optimisation du modèle de Lichtenecker modifié. Celle-ci s’effectue par rapport aux résultats trouvés expérimentalement. D’autre part, cette tâche est complétée par une évaluation de la performance du modèle obtenu vis à vis d’autre modèle existant tel que celui de Lichtenecker-Rother et d’en déduire sa validation par les lois de Winner.

✚ Pour les 3 types d'approximations : $F=M_0+M_1x+M_2x^2$ et $F=Ax+B$ et $F=\bar{F}=Cte$:

Selon la Figure 4.14, il en sort que les courbes de la permittivité diélectrique du composite obtenues par les approximations linéaire et polynomiale suivent en bonne concordance la courbe expérimentale et qu’une meilleure optimisation est atteinte avec le 1^{er} type d'approximation. Toutefois, l'approximation du facteur de forme par une valeur moyenne présente des écarts relativement considérables sur la valeur de la permittivité pour des concentrations extrêmes du TBa, ce qui rend cette approche peu pratique.

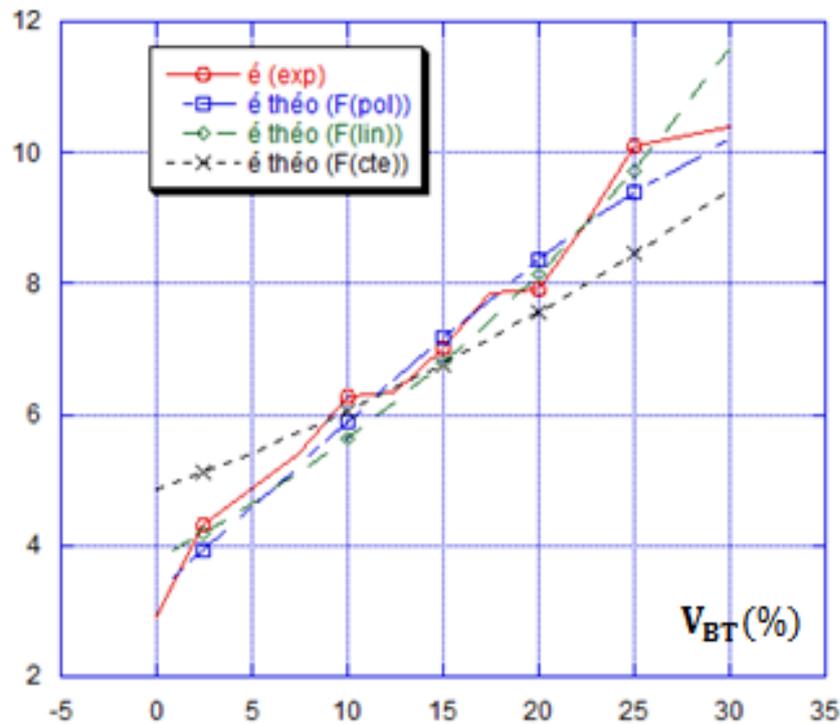


Figure 4.14 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBA.

✚ Pour la validation et la performance :

Il est constaté que le modèle de Lichtenecker modifié est mieux optimisé au moyen d'une approximation linéaire et pour une valeur de permittivité diélectrique du Fe_2O_3 de 15.46. Il est confirmé que ce type de modèle s'accommode convenablement avec des mélanges ternaires. Toutefois, il reste de prouver sa validité et sa performance vis à vis des lois de mélange telles que la loi de Lichtenecker-Rother et les lois de limites supérieure et inférieure de Winner.

A partir du graphe 4.15, il apparaît clairement que le modèle modifié obtenu selon l'approche proposée fourni des valeurs de permittivité qui suivent avec un bon accord les résultats expérimentaux. A l'opposée, la courbe théorique obtenue par la loi de Lichtenecker–Rother qui montre une concordance avec la courbe expérimentale pour des petites concentrations du TBA diverge lorsque ces dernières vont au-delà des 15%. Ce constat confirme bel et bien la bonne performance de notre modèle.

Quant à la validation du modèle basé sur l'approche proposé, il est montré graphiquement (Figure 4.15) que les valeurs de permittivité du composite se trouvent balisées entre les valeurs limites inférieure et supérieure fournies par les lois de Winner. Cette hypothèse confirme effectivement l'approbation de ce modèle prédictif.

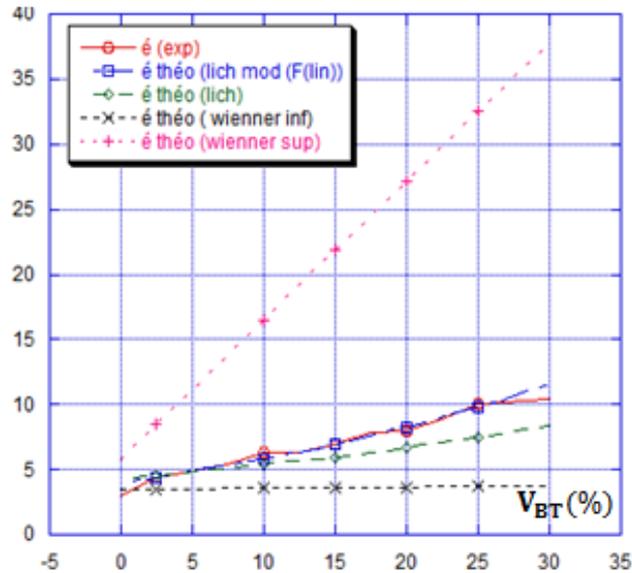


Figure 4.15 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

4.4.2 Cas du (RE-TBa-CaO) :

L'étude de la permittivité diélectrique du second composite (RE-TBa-CaO) s'est limitée à un nombre restreint d'échantillons (5 échantillons) puisqu'une partie assez importante de ces derniers fut écartée à cause de leurs imperfections. Cependant, cette situation n'a pas empêché l'évaluation du facteur de forme de se concrétiser en utilisant les valeurs des permittivités des constituants RE, TBa et CaO ayant fait l'objet d'étude antérieure et qui sont respectivement de 2.66, 120 et 16.

Ce facteur de forme est déduit de la loi de Lichtenecker modifiée décrite précédemment dont sa résolution graphique est assurée par Kaleida-Graph comme le précise la Figure 4.16. Le facteur de forme évoluant en termes de % du TBa montre des valeurs très proches les unes des autres variant entre 0.75 et 0.86. L'application de l'approche d'approximation sur tous ses facteurs de forme est recommandée pour aboutir à une meilleure optimisation.

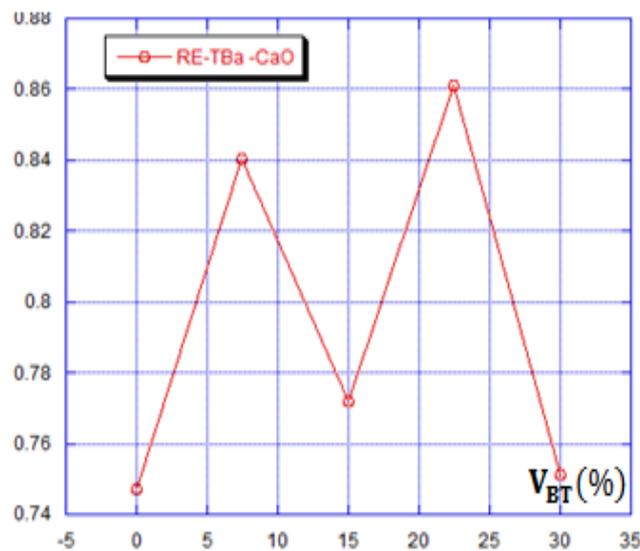


Figure 4.16 : Variation du facteur de forme en fonction de la fraction volumique du TBa.

4.4.2.1 Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale et calcul d’erreurs :

Dans cette étude d'approximation du facteur de forme, il en sort l'aboutissement d'une meilleure optimisation de ce paramètre donnant la meilleure approximation de la permittivité diélectrique du composite ternaire. Nous procédons à cet effet à la considération au cas par cas des approches d'approximation citées auparavant :

✚ Pour une approximation polynomiale : $F=M_0+M_1x+M_2x^2$:

Les résultats de la permittivité diélectrique réelle donnée au tableau 4.2 ont été obtenus à partir d'un traitement à l'aide d'algorithme mathématique basé sur une régression non linéaire (polynomiale) qu’implémente le logiciel Kaleida-Graph. Un meilleur lissage opéré par cette méthode a fourni une approximation polynomiale avec les coefficients M_0 , M_1 et M_2 les mieux ajustés comme le montre la Figure 4.17.

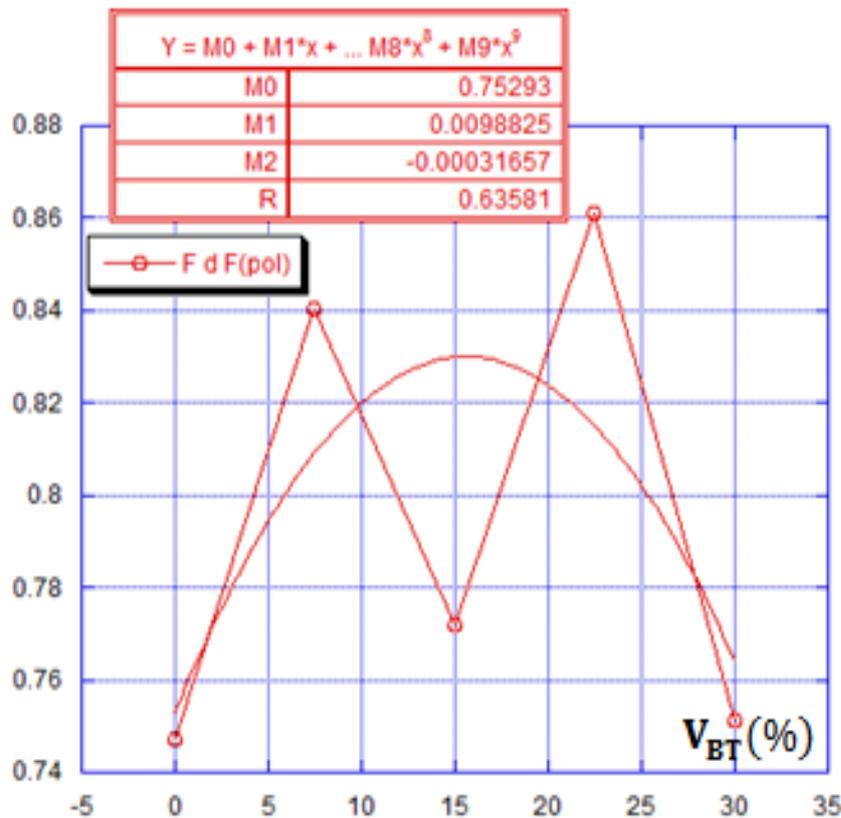


Figure 4.17 : Variation du facteur de forme par la régression polynomiale en fonction de la fraction volumique du TBa.

On aperçoit une nette domination de M_0 (0.7529) par rapport à M_1 (0.00988) et M_2 (- 0.0003). Il laisse présager un comportement fortement constant du facteur de forme F, néanmoins l'exclusion du coefficient M_1 amoindri la précision sur ce facteur en l'abaissant en deçà de 64%.

La représentation graphique (Figure 4.18) du modèle théorique basé sur cette approche montre un certain accord fragilisé pour certaines concentrations du TBa (15% et 25%) caractérisé par des écarts en permittivité ($\Delta\epsilon'$) plus ou moins importants et une perte en précision ($\Delta\epsilon'/\epsilon'$) comme le stipule le graphe de la Figure 4.19.

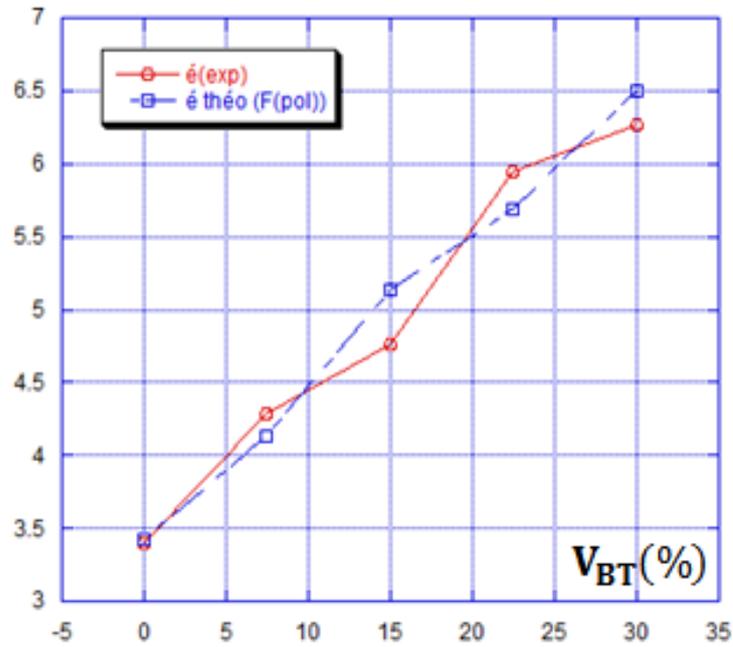


Figure 4.18 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

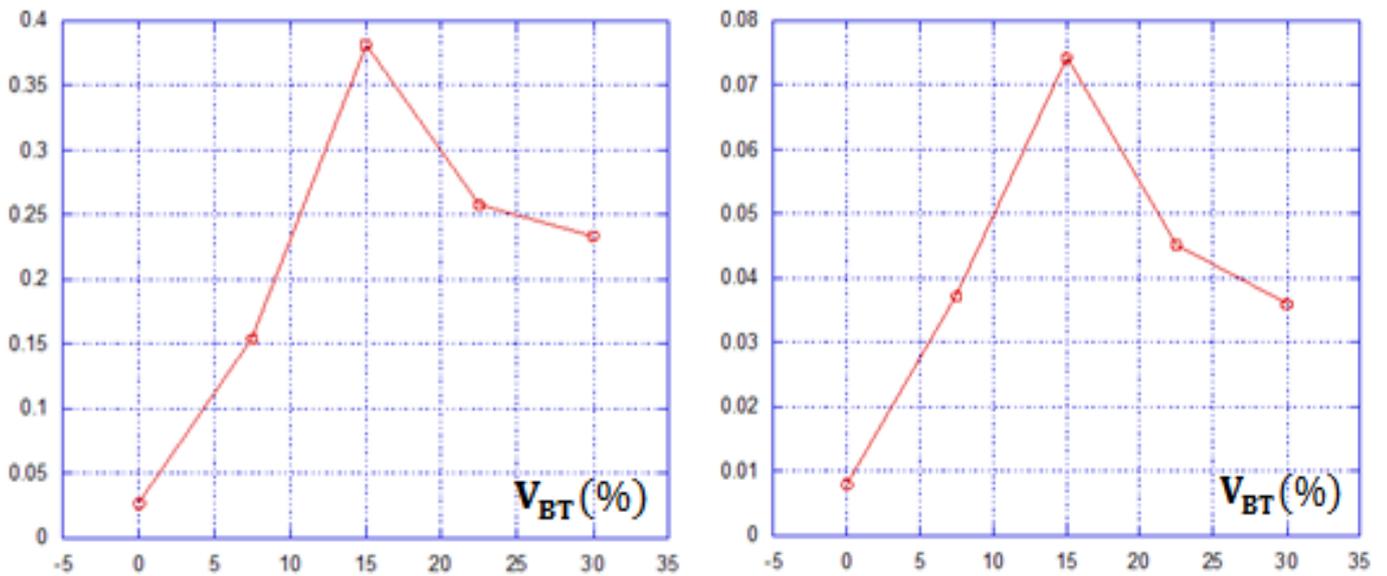


Figure 4.19 : Représentation graphique de l’erreur absolue (à gauche) et l’erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa.

✚ Pour une approximation du type : $F=Ax+B$:

Dans cette forme d’approximation, la méthode de régression linéaire disponible au niveau du software cité précédemment nous permet de chercher les meilleurs coefficients A et B pour une meilleure droite avec le minimum d’erreur. Selon la résolution de ce problème, il en sort les meilleures valeurs de A et B donnant une meilleure droite de lissage avec une précision de 86% comme l’indique la Figure 4.20. Les valeurs des coefficients montrent une fois de plus que B(0.7885) est très dominant devant A(0.00038≪1) et que par conséquent le facteur de forme est quasi constant.

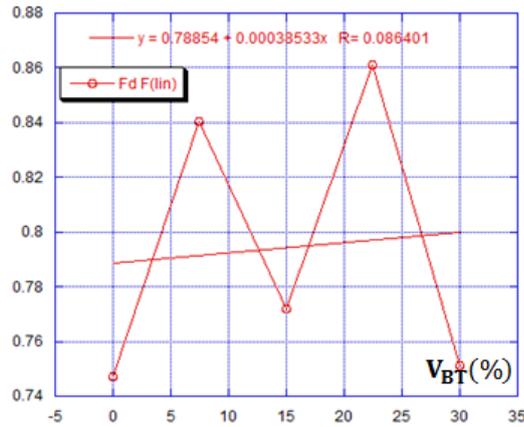


Figure 4.20 : Variation du facteur de forme par la régression linéaire en fonction de la fraction volumique du TBa.

Cette résolution conduit à une courbe théorique de la permittivité du composite (RE-TBa-CaO) concordante avec celle obtenue pratiquement (Figure 4.21) à l'exception des concentrations du TBa au-delà de 20 % où leur divergence devienne moyennement accentuée. L'évaluation de l'excès de la permittivité et l'estimation de l'imprécision la confirment à travers la Figure 4.22 où leurs valeurs maximales respectives sont de $\Delta\epsilon' = 0.44$ et $\Delta\epsilon'/\epsilon' = 8\%$.

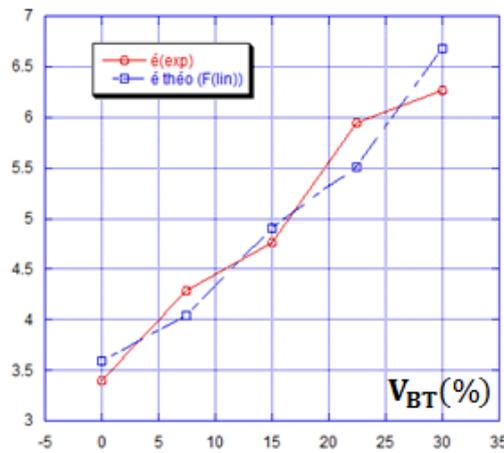


Figure 4.21 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

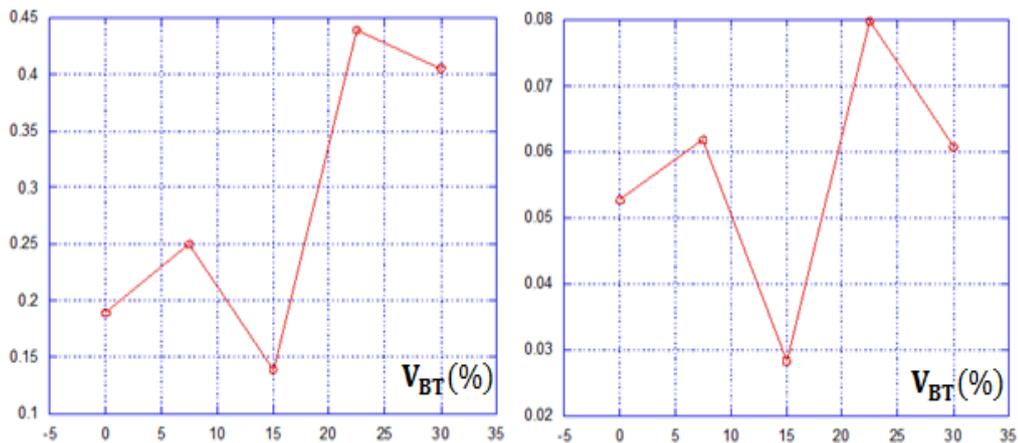


Figure 4.22 : Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa.

✚ Pour une approximation de type : $F = \bar{F} = Cte = 0.7943$:

Ce type d'approximation utilise la moyenne de toutes les valeurs (au nombre de 5) du facteur de forme et donne en conséquence un effet quasi semblable au cas précédent (approximation linéaire). Les courbes de tendance de la permittivité diélectrique du composite pour ce cas d'optimisation et de l'expérimental sont assez concordants (Figure 4.23). Du point de vue précision, même constat que le cas d'une régression linéaire, est noté pour ce dernier type d'approximation ($F = Cte$), où un excès de permittivité $\Delta\epsilon'$ assez élevé (0.45) ainsi qu'une imprécision de 8.5% sont enregistrés (Figure 4.24).

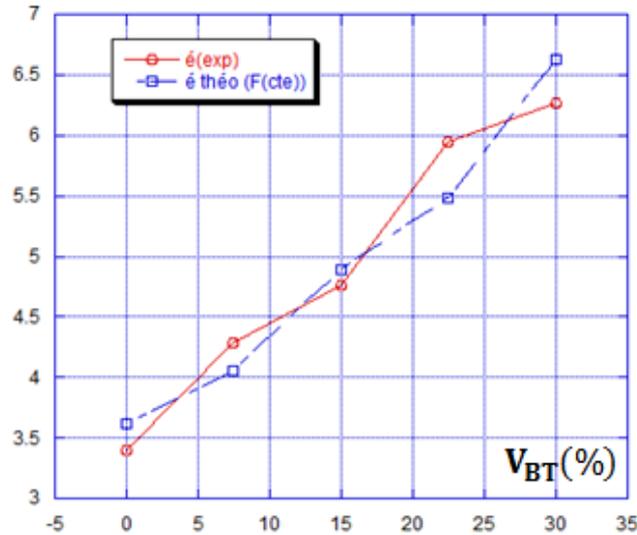


Figure 4.23 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

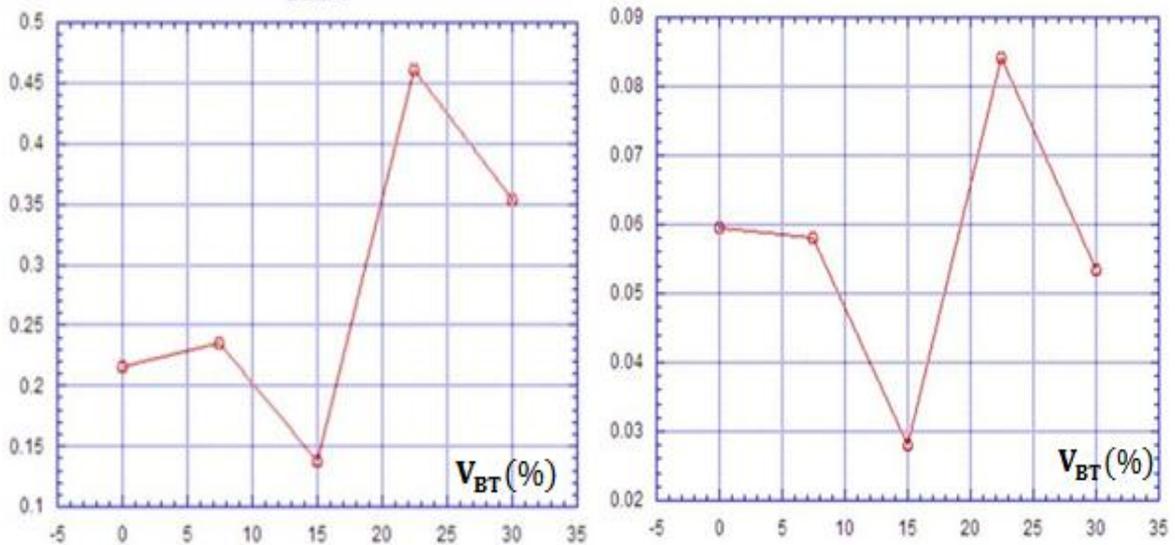


Figure 4.24 : Représentation graphique de l'erreur absolue (à gauche) et l'erreur relative (à droite) en fonction de la fraction volumique du TBa.

4.4.2.2 Etude comparative entre la permittivité théorique et expérimentale :

L'étude comparative que nous développons ici nous la voulons comme moyen de sélection de l'approximation la plus optimale et de vérification de la validation et de la performance du modèle de Lichtenecker modifié pour le second composite. Cette procédure s'exécute identiquement à la précédente section et de la manière suivante :

✚ Pour les 3 types d'approximations : $F=M_0+M_1x+M_2x^2$ et $F=Ax+B$ et $F=\bar{F}=Cte$:

Dans ces cas d'approximation du facteur de forme, les trois courbes de la permittivité diélectrique résultantes affichent une même concordance avec la courbe expérimentale mais avec un léger avantage en précision au profit de la méthode de lissage polynomial (Figure 4.25). Cependant, sans aucune distinction tangible et à des degrés de précision plus ou moins les mêmes, les 3 approches approximatives se valent et cette similitude est du probablement au nombre de mesures limité.

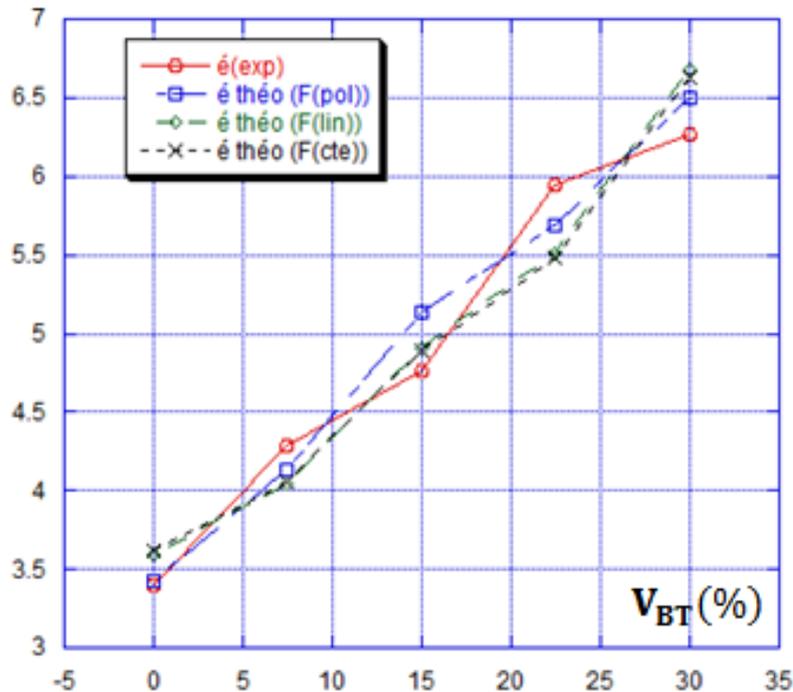


Figure 4.25 : Comparaison entre la permittivité théorique et expérimentale en fonction de la fraction volumique du TBa.

✚ Pour la validation et la performance :

L'estimation de ces 2 qualités passe par l'approbation du modèle de Lichtenecker modifié selon l'approximation jugée optimale. Dans un cas de conflit de choix de méthodes comme ce fut le nôtre, une de celles-ci suffit : on a opté pour le modèle de Lichtenecker modifié selon l'approximation linéaire ($F=Ax+B$). La performance de notre modèle est supputée par comparaison avec celle du modèle de la loi de Lichtenecker-Rother. Ce dernier a montré selon la Figure 4.26 un espacement de valeurs de permittivité du composite important pour toutes les concentrations du TBa vis à vis de celles de notre modèle théorique et des valeurs expérimentales. Ce qui confirme bien la performance du modèle proposé.

Pour la validation du dit modèle, le recours aux lois de Winner supérieure et inférieure est plus qu'utile, car ces dernières permettent de dresser les limites inférieure et supérieure de la permittivité diélectrique du composite. Si celles-ci délimitent les valeurs de la permittivité propre à notre modèle alors celui-ci est validé comme le précise la Figure 4.26.

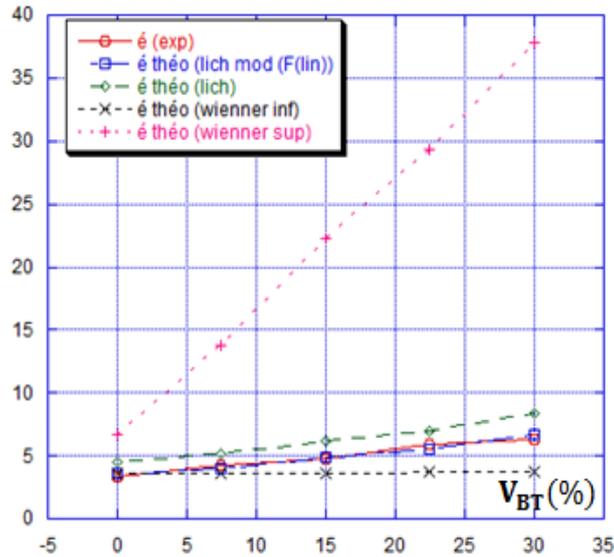


Figure 4.26 : Validation du modèle proposé en utilisant des lois de mélange.

4.5 Analyse de la conductivité :

4.5.1 Cas du (RE-TBa-Fe₂O₃) :

En ce qui concerne la conductivité statique σ_s , la Figure 4.27 montre l'évolution de ce paramètre en fonction de la fraction volumique du titanate de baryum. A travers cette représentation, on peut constater que pour une concentration de l'ordre du 15% de ce titanate apparaît un fort changement du comportement du mélange. Au-dessous de cette proportion, il y'a lieu de noter une décroissance d'une manière quasi-linéaire de la conductivité statique avec les proportions du titanate de baryum. Cependant, au-dessus de cette concentration, on peut remarquer une croissance de ce paramètre pour atteindre un maximum de valeur $7.8289 \times 10^{-3}(\Omega.m)^{-1}$ à une composition centésimale du mélange (RE, TBa, Fe₂O₃) égale à (70.25.05). En contrepartie, un minimum de σ_s ($0 \times 10^{-3}(\Omega.m)^{-1}$) est enregistré pour des concentrations entre 7.5% et 15% du TBa.

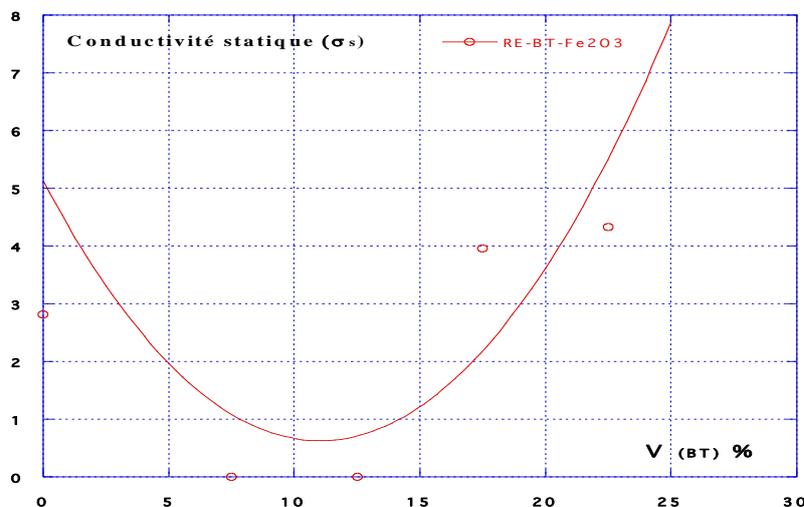


Figure 4.27 : Variation de la conductivité statique en fonction de la concentration du TBa pour le composite ternaire (RE-TBa-Fe₂O₃).

4.5.2 Cas du (RE-TBa-CaO) :

La Figure 4.28 montre l'évolution de la conductivité statique en fonction de la fraction volumique du titanate de baryum. A partir de l'examen graphique des résultats, on peut remarquer une croissance de ce paramètre lorsque la concentration de ce titanate augmente. L'analyse graphique de la courbe dévoile un maximum de la conductivité statique égale à $14.678 \times 10^{-3} (\Omega.m)^{-1}$ pour une fraction volumique du TBa égale à 30% dont le mélange ayant une composition de (RE.BT.CaO) respectivement égale à 70.30.00. Avec cette fraction volumique, le composite est plutôt binaire. Une valeur minimale de $5.3750 \times 10^{-3} (\Omega.m)^{-1}$ est obtenue avec un mélange sans titanate (70.00.30).

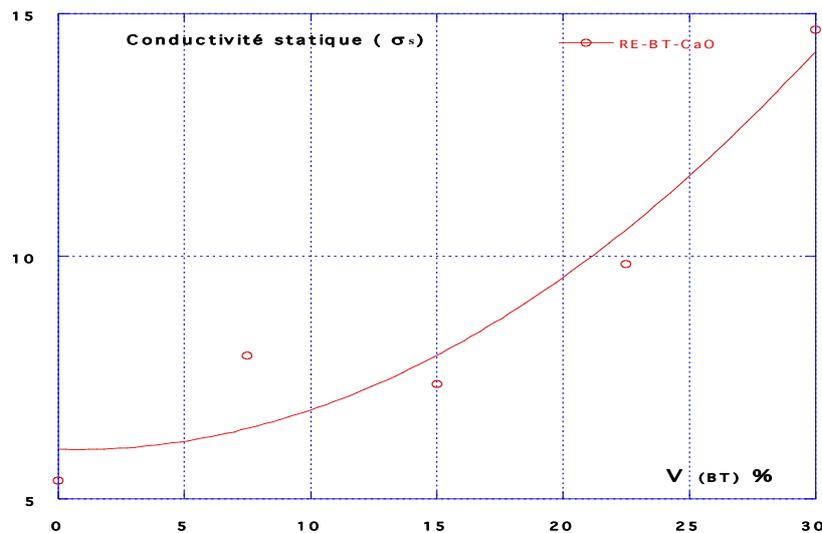


Figure 4.28 : Variation de la conductivité statique en fonction de la concentration du TBa pour le composite ternaire (RE-TBa-CaO).

4.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus par la réflectométrie temporelle. Ensuite, on a évalué le facteur de forme pour chaque concentration du TBa qu'on a utilisé pour réaliser le modèle de Lichtenecker modifié selon différentes approximations à savoir la régression linéaire, le lissage polynomial et par valeur moyenne. Une étude comparative est établie entre les différents modèles et les valeurs expérimentales tout en montrant les avantages des uns et les inconvénients des autres. Le modèle de Lichtenecker modifié avec facteur de forme linéaire paraît le mieux adapté à décrire le comportement diélectrique d'un composite hétérogène ternaire. Le modèle établi est validé selon les lois de Winner inférieure et supérieure et sa performance fut justifiée par comparaison avec le modèle de Lichtenecker-Rother. Finalement, une analyse de la conductivité statique est effectuée, les faibles valeurs obtenues nous ont permis à conclure que les pertes diélectriques sont faibles pour nos composites.

5.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons opté encore une fois pour une modélisation du comportement diélectrique de composites par la loi de mélange de Lichtenecker modifiée (LLM). Seulement, l'objectif ici est de traiter les composites ternaires comme composites binaires à travers la LLM. Il est attendu une simplification de l'expression des modèles des composites ternaires en modèles binaires et voir l'effet de ces derniers sur l'amélioration des performances diélectriques et leur faisabilité avec des mélanges à plus de deux composants. Ainsi, le modèle simplifié doit être validé en le comparant avec ceux des autres lois de mélange spécifiques aux composites binaires (par exemple la loi de Bottreau) et considérées comme très efficaces pour la prédiction du comportement diélectrique des mélanges binaires. Tout comme le recours à cette nouvelle procédure par la LLM rentre dans le cadre d'aboutir au modèle probant afin de servir à d'éventuelle application de ces matériaux en électronique hyperfréquence, en micro et nanoélectronique, et en télécommunication.

5.2 Comportement diélectrique en fonction de la fréquence dans la bande (DC-30 GHz) :

Dans la région du spectre de dispersion à hautes fréquences (H.F), il est possible d'observer le phénomène de résonance en raison de la longueur d'effet de l'échantillon ou en raison du propre effet de résonance du diélectrique. Le phénomène de résonance est caractérisé par un pic étroit de la permittivité diélectrique imaginaire ε'' dont le maximum correspond à la fréquence de résonance. Quant à la variation de ε' avec la fréquence, la courbe augmente hyperboliquement en passant par un maximum, puis chute brutalement, atteint un minimum puis croît de nouveau de manière asymptotique.

Born et Wolf ont proposé le modèle des spectres de résonance de la permittivité complexe, et Miles, Wertphal et Hippel, le modèle des spectres de résonance de la susceptibilité magnétique [85]. En modifiant les deux modèles, l'équation des spectres de résonance de la permittivité complexe des composites à base de résine époxy pourrait être construite comme suit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\gamma \frac{f}{f_r} - \left(\frac{f}{f_r}\right)^2} \quad (5.1)$$

Où f_r est la fréquence de résonance. La constante empirique γ est le facteur d'amortissement d'un type de résonance et représente la demi-largeur ou la largeur d'une ligne spectrale.

Les figures 5.1 et 5.2 montrent deux exemples de comparaison des données expérimentales de la permittivité complexe avec les valeurs calculées en utilisant le modèle de résonance lorentzien.

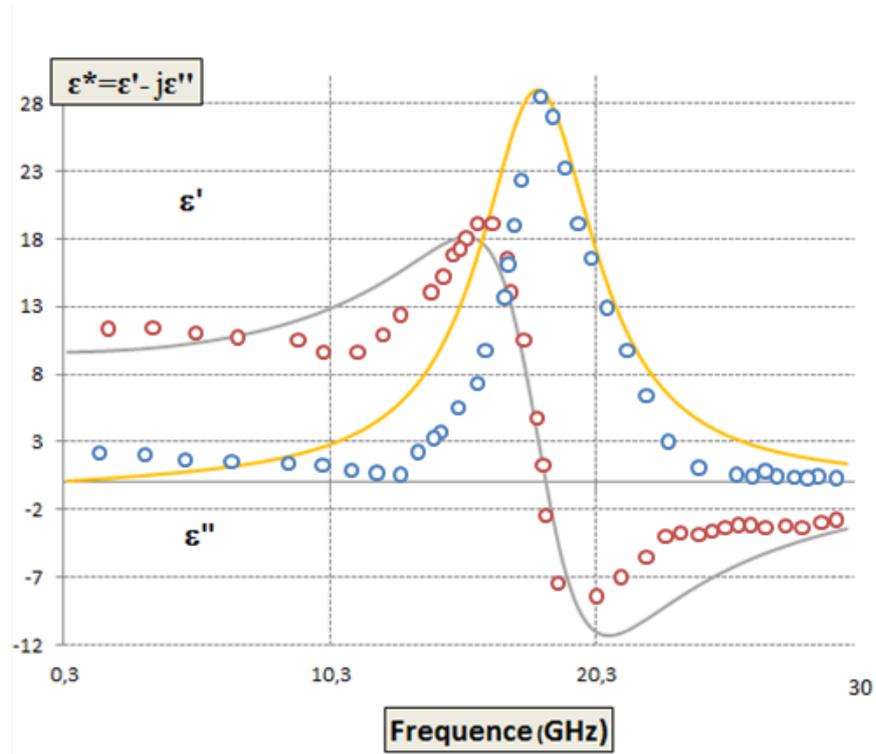


Figure 5.1: Modélisation de la représentation spectrale de la permittivité réelle et imaginaire du composite (RE- BaTiO_3 - MnO_2) (70-00-30) en large bande.

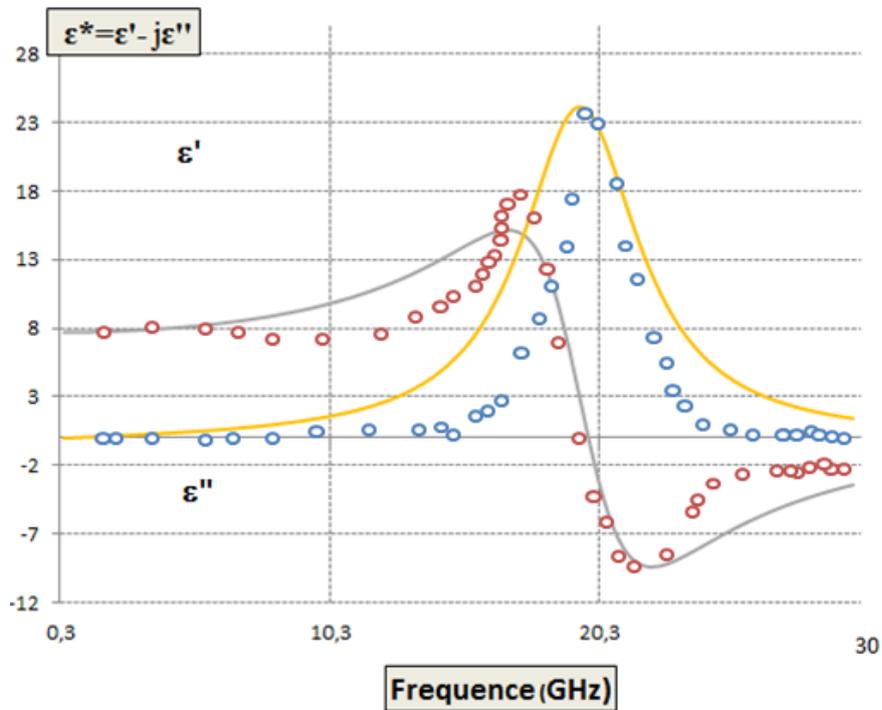


Figure 5.2: Modélisation de la représentation spectrale de la permittivité réelle et imaginaire du composite (RE- BaTiO_3 - MnO_2) (70-15-15) en large bande.

5.3 Etude et modélisation du comportement diélectrique des composites ternaires :

La Figure 5.3 montre la variation de la permittivité diélectrique du composite à base de résine époxy (RE), un des trois titanates (MgTiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3) et de dioxyde de manganèse (MnO_2). À partir de l'examen graphique des résultats, nous notons une augmentation visible de la permittivité diélectrique réelle du composite (ϵ') lorsque la fraction volumique du MnO_2 croît. La valeur la plus élevée est atteinte pour une concentration de 30% de MnO_2 et elle est de 9.606. Avec cette fraction volumique, le composite est plutôt binaire. Nous notons une croissance de ce paramètre avec l'augmentation des concentrations du MnO_2 . Ceci est probablement dû aux valeurs de la permittivité réelle des titanates qui sont plus faibles que celui du MnO_2 . Les trois courbes convergent vers le même point qui correspond à un mélange binaire de RE- MnO_2 . Cela peut s'expliquer par le fait que les trois matériaux ont les mêmes fractions volumiques à ce point.

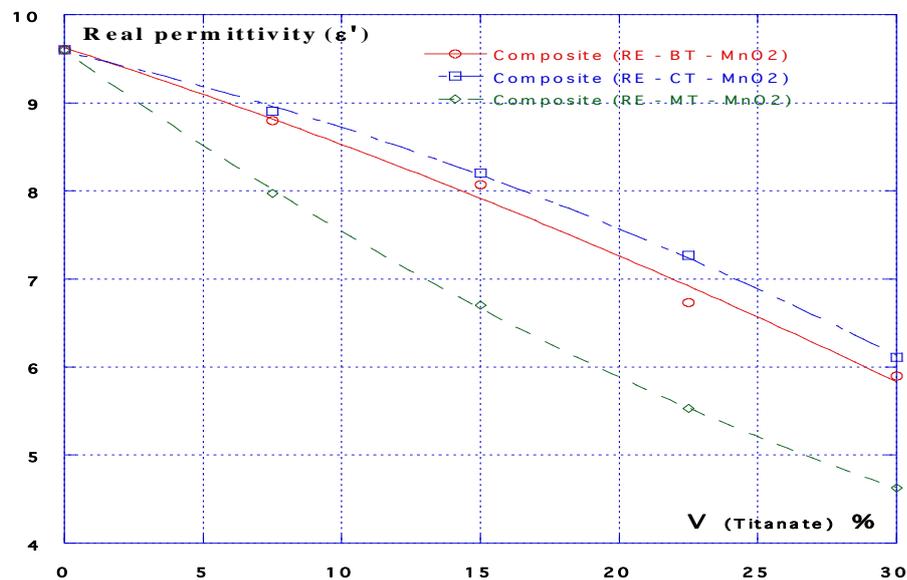


Figure 5.3 : L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la fraction volumique des titanates.

5.3.1 Evaluation et optimisation du facteur de forme du composite ternaire :

Dans le processus de la modélisation basée sur la loi de Lichtenecker modifiée, il est essentiel de rechercher le facteur de forme associé à chacun des composites ternaires. Celui-ci est introduit pour aboutir à une meilleure optimisation du modèle prédictif du comportement diélectrique du composite et d'en trouver un bon accord entre le modèle théorique et les résultats obtenus pratiquement. Les valeurs mesurées de ce facteur (Figure 5.4) montrent une certaine dépendance vis à vis de la fraction volumique des titanates ou de dioxyde de manganèse en raison de la nature aléatoire de la granulométrie des mélanges conduisant ainsi à une série des valeurs qui correspond à la série des échantillons soumis aux mesures. Il s'en suit des approches d'optimisation de ce modèle prédictif fondé sur cette loi subissant un meilleur lissage de ce facteur de forme pour un rapprochement entre les résultats théoriques et expérimentaux. Ces approximations mathématiques consistent à une estimation des facteurs de forme en utilisant trois types d'approximation : par une valeur moyenne (F_{moy}), par une régression linéaire (F_{lin}) ou par un lissage polynomial (F_{pol}) (Figure 5.5).

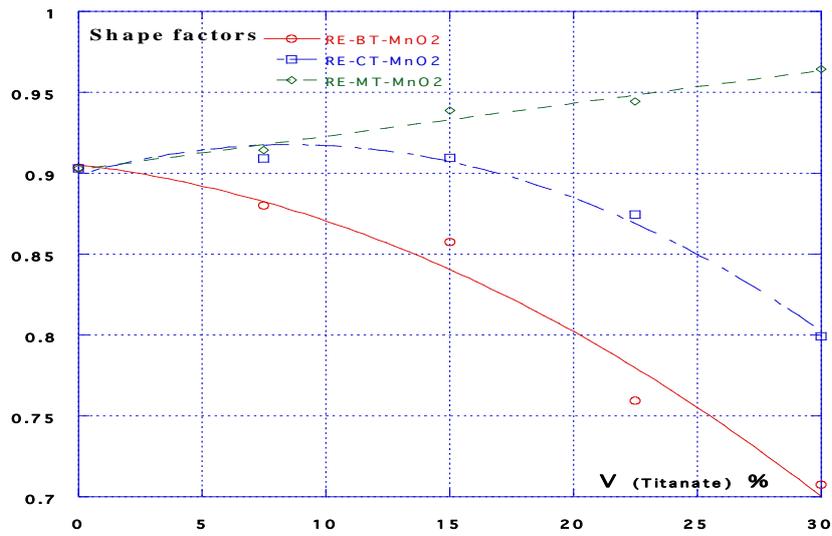


Figure 5.4: Les valeurs des facteurs de forme pour les différents composites.

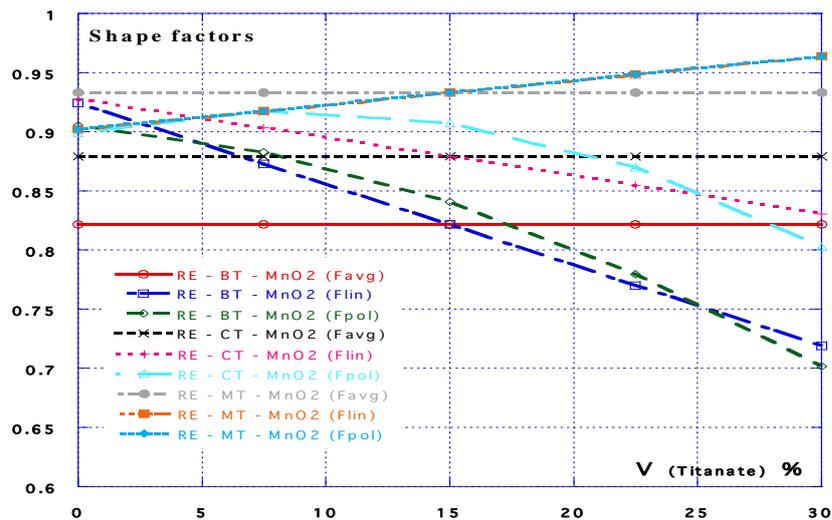
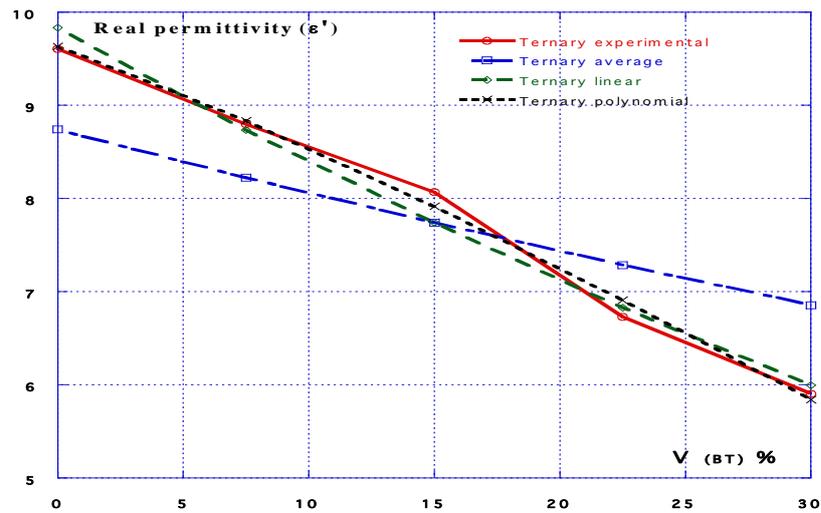


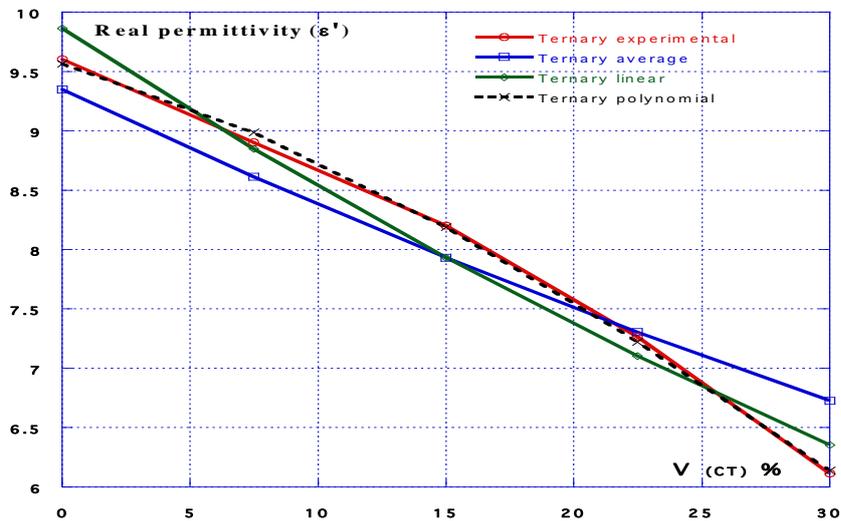
Figure 5.5: Les valeurs des facteurs de forme estimés pour les différents composites en utilisant les trois types d'approximation.

La Figure 5.6 montre les résultats de comparaison faite entre les valeurs de la permittivité diélectrique relative prédites théoriquement en utilisant la loi de Lichtenecker modifiée et celles trouvées expérimentalement par la méthode de spectroscopie en domaine temporel. On peut remarquer que les courbes sont très proches les unes des autres. Selon ce graphe, il en sort que les courbes de la permittivité diélectrique des composites obtenues par les approximations linéaire (dans le cas de $\text{RE-MgTiO}_3\text{-MnO}_2$) et polynomiale (dans le cas de $\text{RE-BaTiO}_3\text{-MnO}_2$ et $\text{RE-CaTiO}_3\text{-MnO}_2$) des facteurs de forme suivent en bonne concordance les courbes expérimentales. Toutefois, l'approximation de ce facteur ci par une valeur moyenne fournit des écarts relativement considérables par rapport aux courbes trouvées expérimentalement, rendant ainsi cette approche peu pratique.

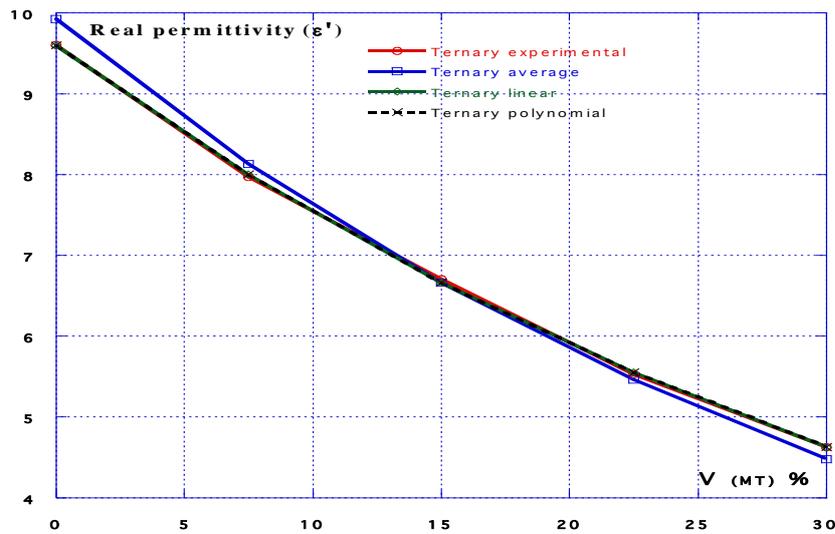
Du point de vue influence du type de titanate sur la permittivité du composite, il est constaté graphiquement que le composite à base de MgTiO_3 fournit une courbe à tendance différente de celles obtenues pour les composites à base de BaTiO_3 et de CaTiO_3 . Cette différence est mise en exergue par le changement de concavité de la courbe et en conséquence par la variation de vitesse de décroissance de la permittivité diélectrique en termes de type de titanate. Cette différence de comportement pourrait être une conséquence de la structure similaire du type pérovskite que possèdent les deux titanates BaTiO_3 et CaTiO_3 et la structure cristalline de type ilménite que présente le titanate de magnésium (MgTiO_3), et qui sont deux structures tout à fait différentes.



(a) Composite (RE - BT - MnO₂)



(b) Composite (RE - CT - MnO₂)



(c) Composite (RE - MT - MnO₂)

Figure 5.6 : Comparaison entre les valeurs prédites théoriquement en utilisant les trois approximations et ceux trouvés expérimentalement.

Par ailleurs, pour donner plus de crédibilité à cette étude comparative, il est nécessaire d’estimer l’accord entre les valeurs expérimentales et théoriques. À cette fin, l’un des moyens utilisés pour quantifier leur rapprochement / divergence est l’évaluation de l’erreur relative de la permittivité réelle et bien évidemment d’apprécier le degré de précision atteint par cette méthode d’optimisation. Cette erreur est déterminée comme le rapport de l’écart enregistré entre les valeurs expérimentales et théoriques de cette permittivité et la valeur théorique de cette dernière et qu’on exprime ainsi:

$$Q(Xcomp)|_{\%}^{Fa} = \frac{|\epsilon'_{exp} - \epsilon'_{Fa}|}{\epsilon'_{Fa}} \times 100 \tag{5.2}$$

où $Q(Xcomp)$ est l'erreur relative quantifiée en pourcentage (%) pour un composite $Xcomp$ dont le facteur de forme Fa dérivant de la LLM est obtenue selon une approximation définie. ϵ'_{Fa} , ϵ'_{exp} sont respectivement les permittivités diélectriques théorique et pratique.

Les valeurs de cette quantité d'erreur sont arrangées au tableau 5.1 selon les différentes fractions volumiques du composite, la nature de celui-ci et le type d'approximation appliqué sur le facteur de forme.

Les erreurs relatives obtenues sont à des degrés plus ou moins faibles et qui sont dues probablement à des imperfections lors de la phase de préparation des échantillons, ou bien à des erreurs systématiques et accidentelles provenant du banc de mesure. En Plus, l’utilisation des approximations linéaire et polynomiale sont avérées plus précises par rapport à l'approximation à valeur moyenne et ont amélioré beaucoup plus la performance du modèle de cette loi. Selon les résultats du tableau, le meilleure score sur l'erreur ne dépasse pas 1% et fut enregistré par emploi de l'approche polynomiale pour toutes les concentrations du titanate pour tous les composites, à l'exception des 2 concentrations de titanate de baryum (15% et 22.5%), où cette imprécision a augmenté sans pour autant dépasser les 3%.

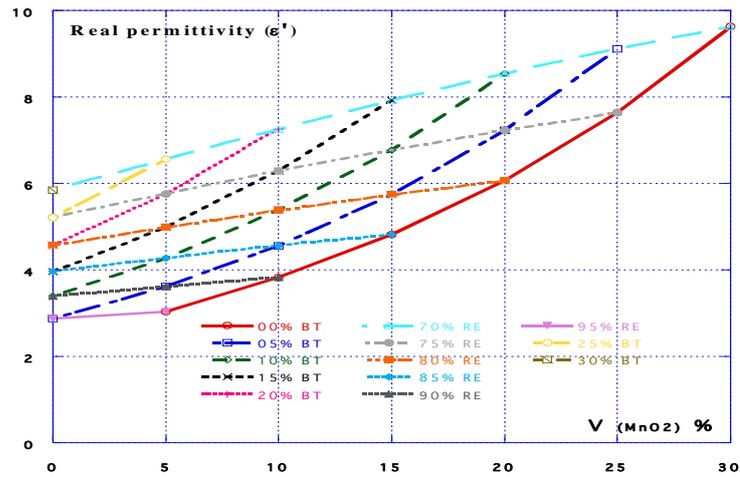
Donc, on peut dire que les résultats prédits théoriquement et ceux trouvés expérimentalement sont en bon accord et que le modèle de Lichtenecker modifié reste pertinent avec une certaine marge d'erreur tolérable pour les composites ternaires. Ceci nous conduit à confirmer une fois de plus la validité de la loi de Lichtenecker modifiée pour une prédiction efficiente du comportement diélectrique des mélanges ternaires.

Tableau 5.1 : L'erreur relative de la permittivité réelle obtenue en utilisant les trois approximations.

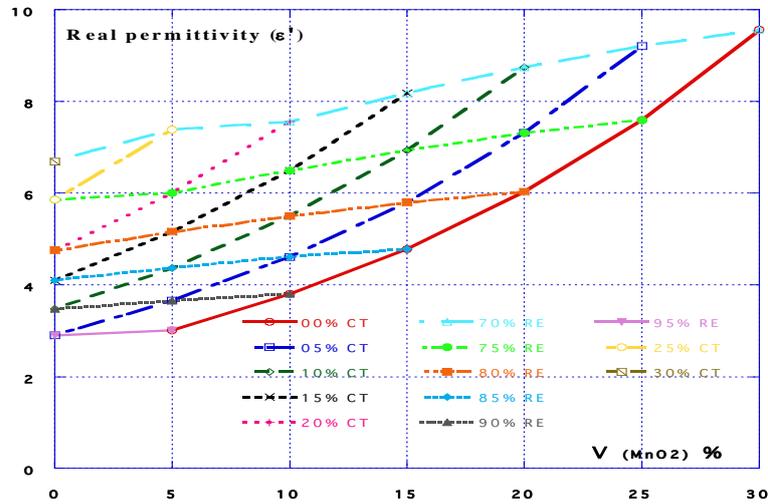
Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (RE – BaTiO_3 – MnO_2)			L'erreur relative (%) du composite (RE – CaTiO_3 – MnO_2)			L'erreur relative (%) du composite (RE – MgTiO_3 – MnO_2)			
	Type d'approximation	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}
0		9.91	2.28	0.24	2.73	2.62	0.42	3.20	0.07	0.08
7.5		7.00	0.71	0.36	3.40	0.63	0.90	2.00	0.36	0.37
15		4.28	4.28	1.93	3.44	3.44	0.22	0.60	0.60	0.59
22.5		7.57	1.42	2.62	0.50	2.31	0.64	1.22	0.40	0.41
30		13.89	1.60	1.05	9.07	3.77	0.39	3.38	0.09	0.10

5.3.2 Etude numérique de l'effet du MnO_2 sur le modèle du composite ternaire :

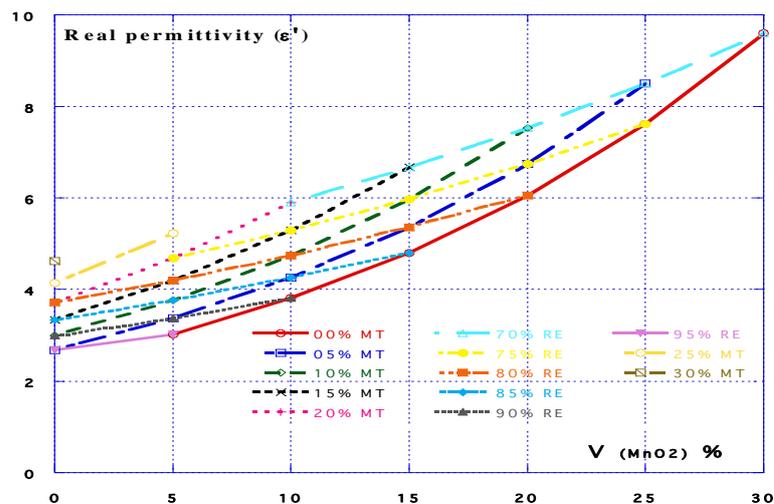
La Figure 5.7.a représente la variation de la partie réelle de la permittivité effective du mélange ternaire $\text{RE-BaTiO}_3\text{-MnO}_2$ en fonction de la fraction volumique du dioxyde de manganèse sur une plage allant de 0 jusqu'à 0.3 (30% du volume total) pour différentes valeurs fixes de concentration en titanate de baryum (BaTiO_3). A partir de l'examen des résultats graphiques, on peut noter que l'évolution de ϵ' du mélange conduit à une famille de courbes correspondant à des fractions fixes de BaTiO_3 . Celles-ci sont délimitées par la courbe liée à une concentration de BaTiO_3 fixe à 0% qui donne des valeurs maximales de la permittivité diélectrique et celle liée à une fraction volumique de BaTiO_3 fixe à 30% donnant des valeurs minimales de ce paramètre. Il apparaît clairement que toute augmentation de la concentration de titanate de baryum entraîne une diminution de la permittivité diélectrique. La valeur maximale de ϵ' est inversement proportionnelle à la concentration de la résine. En revanche, la permittivité diélectrique ϵ' présente une variation non linéaire dans le sens croissant en fonction de la fraction volumique du dioxyde de manganèse (MnO_2) et ceci pour toute concentration de résine. Pour les deux autres composites (les Figures 5.7.b et 5.7.c) utilisant chacun à la place du titanate de baryum (BaTiO_3) le titanate de calcium (CaTiO_3) et le titanate de magnésium (MgTiO_3) respectivement, on reporte le même constat que celui établi pour le premier composite.



(a) Composite (RE - BT - MnO_2)



(b) Composite (RE - CT - MnO_2)



(c) Composite (RE - MT - MnO_2)

Figure 5.7 : Variation de la permittivité en fonction de la fraction volumique du MnO_2 .

Trois autres points importants qu'on peut tirer de ces graphes sont :

- 1- Les familles des iso courbes ayant pour chaque composite un paramètre fixe soit la résine (RE) ou le titanate (CaTiO_3 , BaTiO_3 ou MgTiO_3) suivent une même tendance caractérisée par une augmentation de la permittivité effective du composite en terme de concentration croissante du MnO_2 : ceci explique bien l'apport positif en matière de comportement diélectrique.
- 2- Les familles des iso-courbes pour chaque composite laissent apparaître deux comportements diélectriques différents dus au type de paramètre constituant fixe considéré. Pour chaque concentration de résine constante, la permittivité diélectrique du composite varie linéairement pour une inclusion croissante d'oxyde. Alors qu'elle est plus tôt non linéaire si ce paramètre-là est du titanate: cette situation s'explique peut-être par la nature différente de structure et physique de ces deux constituants résine et titanate.
- 3- A l'opposé des iso-courbes espacées pour les composites à base de BaTiO_3 et CaTiO_3 , celles du composite à base de MgTiO_3 présentent des courbes de plus en plus serrées pour des concentrations fixes de ce titanate. D'autre part des pentes de linéarité sont plus élevées que celles présentées par les courbes des 2 composites précédents pour le cas des concentrations de résine constantes : ce comportement de ce dernier composite peut être expliqué par un phénomène de saturation diélectrique plus rapide et qui est du peut être à sa disposition d'une structure ilménite différente de celles des autres qui est pérovskite.

5.3.3 Analyse de la conductivité :

En basses fréquences, la conductivité présente un comportement indépendant de la fréquence, d'où elle est appelée : conductivité statique σ_{ac} . Par conséquent, il suffit de calculer la conductivité pour une fréquence constante et généraliser sur toute la gamme des basses fréquences.

La Figure 5.8 montre le profil de la conductivité comme étant une fonction de la fraction volumique du dioxyde de manganèse pour une valeur de fréquence qui est maintenue constante (500 MHz) des composites (RE – titanates – MnO_2) produits selon différentes proportions de ces constituants.

À partir de l'examen graphique des résultats obtenus, un effet remarquable du dioxyde de manganèse sur la conductivité statique est observé dans tous les mélanges à base des titanates mentionnés précédemment : une importante augmentation de la valeur de la conductivité est enregistrée lorsque la proportion du MnO_2 est augmentée.

Une valeur maximale de $30 \times 10^{-3} (\Omega\text{m})^{-1}$ est obtenue avec un mélange sans titanate (70-00-30). Avec cette fraction volumique, le composite est plutôt binaire. Cette hausse de la conductivité en fonction de la concentration du dioxyde de manganèse est décrite par trois courbes où chacune est associée à un type de mélange approprié (RE-CT-MnO_2 , RE-MT-MnO_2 ou RE-BT-MnO_2). Elles montrent différentes concavités avec différentes valeurs minimales de conductivités qui peuvent être attribuées à de possibles états de percolation. Le minimum le plus bas est $7.02 \times 10^{-3} (\Omega\text{m})^{-1}$ calculé pour un mélange sans MnO_2 (70-30-00) dans le composite RE-MT-MnO_2 .

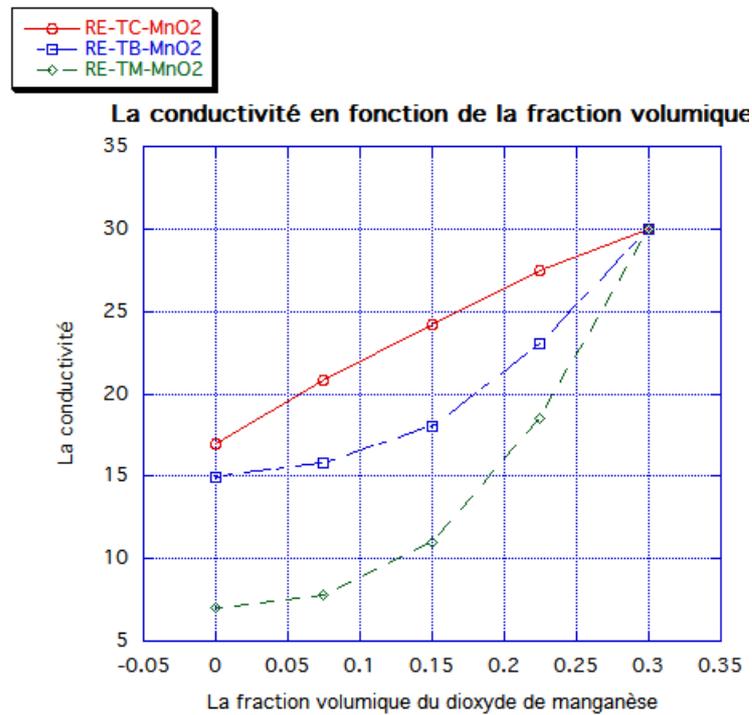


Figure 5.8: Variation de la conductivité des composites ternaires en fonction de la fraction volumique du dioxyde de manganèse.

5.4 Validation du modèle proposé des nouveaux binaires:

Dans cette partie du travail, l'attention principale est accordée à la description du composite ternaire comme un nouveau composite binaire par voie de modélisation et dont les constituants restent inchangés à savoir résine, titanate et oxyde. Le but à atteindre est double: il s'agit d'un gain du temps et du coût. Par exemple, fabriquer un composite à n constituants (n supérieure à 3) pour une meilleure performance diélectrique peut réclamer beaucoup d'effort stœchiométrique et de mesure avec précision de l'ensemble des constituants employés ainsi que de la connaissance de leur permittivité diélectrique. A cet effet, plusieurs tests et mesures nécessaires exigent alors beaucoup de matériaux et de matériels spécifiques, impliquant en conséquence une consommation en temps relativement assez importante, pour avoir des résultats satisfaisants. Il était dans l'urgence de solutionner ce problème par l'établissement de modèles qui prédisent le comportement diélectrique de ce type de composite avec un certain degré de précision acceptable. Ceci fut prouvé par le modèle de Lichtenecker modifié pour des ternaires même pour des quaternaires. Seulement, l'augmentation du nombre de constituants à n (n supérieure à 5) rend le modèle LLM complexe dont le nombre de paramètres augmente proportionnellement avec celui des constituants. De plus, certains de ces constituants furent associés entre eux en composites binaires, ternaires ou autres pour des applications spécifiques disposent déjà de permittivité diélectrique validée théoriquement et par voie expérimentale (en utilisant la réflectométrie en domaine temporel).

Le nouveau modèle binaire à construire a pour un de ses éléments le composite ternaire dont les valeurs de sa permittivité réelle sont prédéterminées déjà expérimentalement et par la loi de Lichtenecker modifiée. Cet élément est considéré dans ce nouveau mélange binaire comme une charge baignant dans la résine (matrice) donnant lieu à un nouveau composite binaire équivalent et simplifié dont les constituants

sont la résine et le composite ternaire. En termes de modélisation, et dont l'approche est décrite dans la section suivante, cette tentative a pour objectif de simplifier le modèle du mélange ternaire en un modèle d'un mélange binaire. Ceci permet de réduire les paramètres de la loi prédictive et rendant cette loi plus simple et facile à traiter.

5.4.1 Approche de conception du modèle binaire :

L'idée de base d'un modèle binaire équivalent au mélange ternaire est l'emploi d'une méthode numérique basée sur la loi de Lichtenecker modifiée pour modéliser ces composites ternaires en un modèle des mélanges binaires équivalent et simplifié. Les constituants de ce nouveau mélange binaire équivalent sont la résine et un de ces mêmes composites ternaires mentionnés ci-dessus. Ce constituant est pris en tant que poudre obtenue après broyage et dont les grains ont une morphologie aléatoire représentant 30%, 20% ou 10% du volume globale du mélange. Le reste de ce volume 70%, 80%, ou 90% respectivement est celui de la résine constituant le 2^{ème} élément du mélange dans lequel baigne le composite. Ces quantités stœchiométriques ont été observées sur la base des consignes à respecter afin d'éviter le problème de la viscosité rencontrée avec des mélanges préparés dans les travaux antérieures [64].

Les permittivités réelles de ces deux constituants sont connues au préalable et dont les valeurs sont obtenues par le biais du banc expérimental de mesure basé sur la TDR et à partir du modèle de Lichtenecker modifié dans le cas du composite ternaire. La valeur de la permittivité réelle de la résine est obtenue pour un mélange dont elle est le seul constituant. Nous faisons remarquer que les compositions stœchiométriques de résine et de composite ternaire restent inchangées durant tout le processus de simulation à l'exception de la permittivité réelle du composite qui change car elle est tributaire du taux du titanate ou de l'oxyde qui y est contenu. Ces deux derniers éléments (titanate et oxyde) sont complémentaires dans leur mélange ternaire et variant entre eux au pas fixe de 7.5% et où ils constituent 30% du volume total du ternaire.

Ce nouveau modèle binaire équivalent reste prédictif dont la précision dépend de celle du modèle de Lichtenecker modifié qui a prouvé son efficacité dans les travaux antérieurs. Il utilise également cette même loi pour l'évaluation de sa permittivité réelle et s'exprimant mathématiquement comme:

$$\varepsilon'_{BM} = F_B \times (\varepsilon'_{Re})^f \times (\varepsilon'_{ReXTOx})^{1-f} \quad (5.3)$$

où ε'_{BM} , ε'_{Re} et ε'_{ReXTOx} sont les permittivités réelles du modèle binaire équivalent, de la résine et du composite ternaire $ReXTOx$. Les éléments Re , XT et Ox sont la résine primaire, le titanate (titanate de baryum, de calcium ou de magnésium) et le dioxyde de manganèse (MnO_2) respectivement. f est la fraction volumique de la résine secondaire fixée soit à 70%, 80% ou 90%. F_B est le facteur de forme du nouveau mélange binaire équivalent.

La valeur de la permittivité de ce nouveau composite binaire ε'_{BM} doit être celle du composite ternaire qu'on a déduit selon l'équation (5.4) du modèle LLM du composite ternaire ou expérimental et noté comme:

$$\varepsilon'_{BM} = A \times (\varepsilon'_{Re})^{70\%} \times (\varepsilon'_{XT})^x \times (\varepsilon'_{Ox})^y = \varepsilon'_{exp}(ReXTOx) \quad (5.4)$$

avec $x+y=30\%$.

A , $\varepsilon'_{exp}(\text{ReXTOx})$, ε'_{Re} , ε'_{XT} et ε'_{Ox} sont le facteur de forme et la permittivité réelle du composite ternaire (ReXTOx), et les permittivités réelles de la résine, du titanate et d'oxyde respectivement dont les valeurs sont données aux sections précédentes.

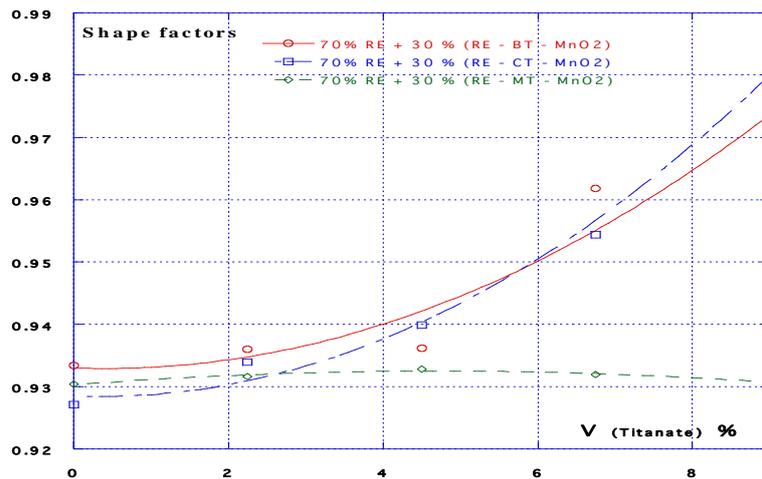
5.4.2 Evaluation du facteur de forme et optimisation du nouveau modèle binaire :

L'évaluation du facteur de forme F_B est introduit pour donner avec une certaine probabilité une idée sur la forme des grains de la poudre du nouveau composite inclus dans la résine et qui constituent ensemble un mélange aléatoire.

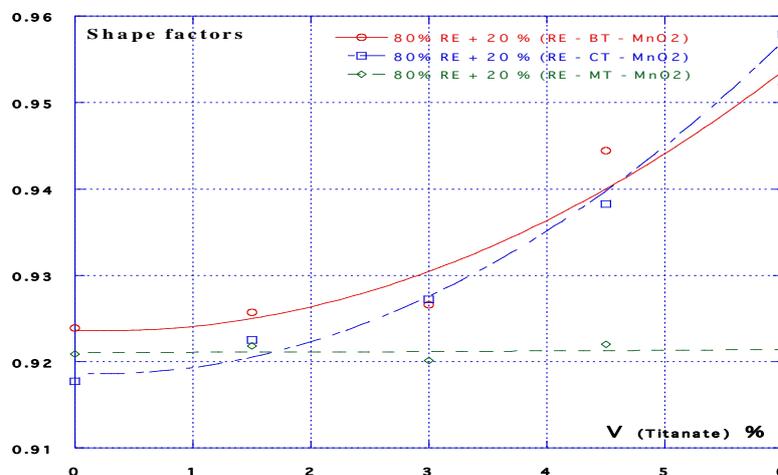
En combinant les deux équations (5.3) et (5.4), les valeurs du nouveau facteur de forme sont calculées pour trois cas de titanate (ReXTOx) tels que le ReBTMn , ReCTMn et ReMTMn , et enregistrées dans la Figure 5.9.

Nous faisons remarquer ici, qu'en raison des compositions des composites et de la matrice qui sont maintenues inchangées, on a procédé à différentes concentrations de cette dernière allant de 70% à 90% sans toutefois affecter la viscosité du mélange.

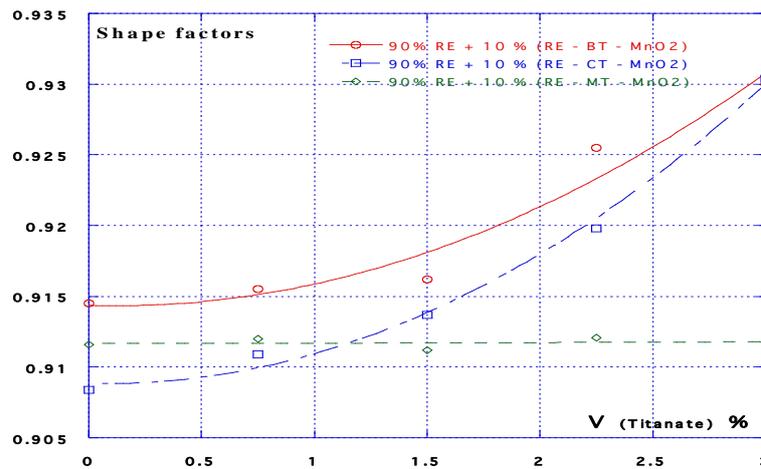
L'intérêt recherché ici est de voir l'effet que peut produire la variation du volume de résine sur la forme et l'allure de la courbe de la permittivité diélectrique de ce composite simulé.



(a) Composite (70% RE + 30% composite ternaire)



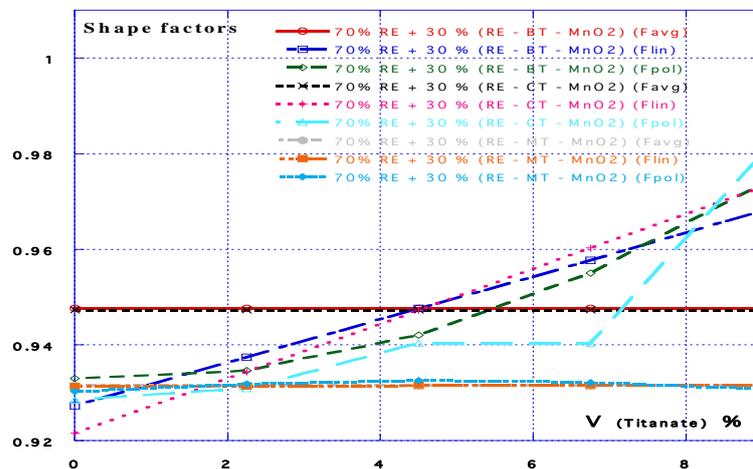
(b) Composite (80% RE + 20% composite ternaire)



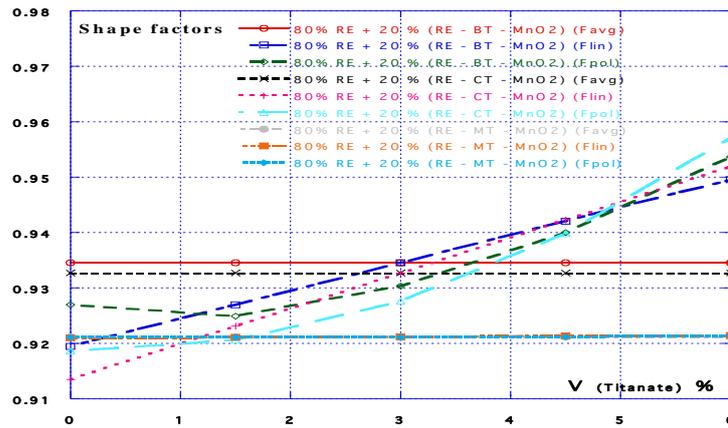
(c) Composite (90% RE + 10% composite ternaire)

Figure 5.9 : Les valeurs des facteurs de forme pour les différents composites binaires.

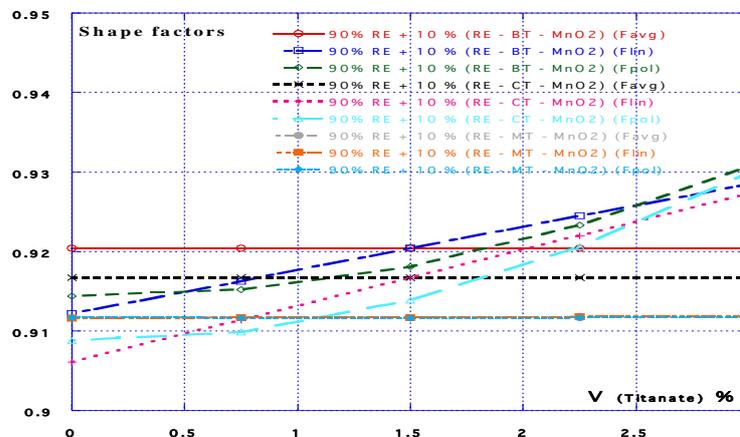
Il s'en suit des approches d'optimisation numérique de ce modèle prédictif fondé sur cette loi subissant un meilleur lissage du facteur de forme afin de rapprocher les valeurs de permittivité des composites ternaires et des composites binaires et donner donc la meilleure précision possible. L'évaluation de ce facteur de forme avec une bonne précision fait appel à cette méthode numérique qui pourra se concrétiser selon une des trois types d'approximation suivantes : par une valeur moyenne (F_{moy}), par un lissage linéaire selon la méthode de régression linéaire ($F_{lin}(x) = M_1x + M_0$) ou par un lissage polynomial ($F_{pol}(x) = M_2x^2 + M_1x + M_0$).



(a) Composite (70% RE + 30% composite ternaire)



(b) Composite (80% RE + 20% composite ternaire)



(c) Composite (90% RE + 10% composite ternaire)

Figure 5.10 : Les valeurs des facteurs de forme estimés pour les différents composites en utilisant les trois types d'approximation.

La précision de notre modèle proposé et sa validation doivent passer en fin de compte par deux études comparatives dont l'une permet la sélection de l'approche d'approximation du facteur de forme produisant la quantité d'erreur minimale possible sur la permittivité diélectrique. La seconde comparaison, quant à elle, concerne le degré de rapprochement de ce modèle aux valeurs expérimentales par rapport à celles fournies par les autres modèles théoriques précédemment mentionnés.

A partir des Figures 5.11, 5.12 et 5.13, il apparaît clairement que le modèle modifié obtenu selon l'approche proposée pour les binaires fourni des valeurs de permittivité qui suivent en bonne concordance ceux trouvés pour les ternaires. Par ailleurs, la loi de Bottreau qui est considérée comme très précise pour les binaires a également donné des résultats satisfaisantes. La loi de Bottreau (Bot) est donnée par l'expression:

$$\ln(\varepsilon) = p_1 \ln(\varepsilon_1) + p_2 \ln(\varepsilon_2) \tag{5.5}$$

avec :

$$p_1 = \frac{\left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha + \left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha} \quad (5.6)$$

et :

$$p_2 = \frac{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha}{\left(\frac{f_2}{f_i}\right)^\alpha + \left(\frac{f_1}{1-f_i}\right)^\alpha} \quad (5.7)$$

où ε_1 est la permittivité réelle du composite ternaire (de fraction volumique f_1), ε_2 est la permittivité réelle de la résine (de fraction volumique f_2), f_i est la fraction volumique de la charge au point d'inflexion et α est la pente à l'origine.

Tableau 5.2 : Les paramètres de la loi de Bottreau.

Paramètres	Composite (RE + ternaire (RE – BaTiO ₃ – MnO ₂))				Composite (RE + ternaire (RE – CaTiO ₃ – MnO ₂))				Composite (RE + ternaire (RE – MgTiO ₃ – MnO ₂))			
	f_i	α	p_1	p_2	f_i	α	p_1	p_2	f_i	α	p_1	p_2
70% RE + 30% ternaire	0.15	0.43	0.2478	0.7521	0.15	0.44	0.2430	0.7569	0.15	0.46	0.2336	0.7663
80% RE + 20% ternaire	0.10	0.51	0.1385	0.8614	0.10	0.52	0.1343	0.8656	0.10	0.55	0.1222	0.8777
90% RE + 10% ternaire	0.05	0.70	0.0266	0.9733	0.05	0.74	0.0217	0.9782	0.05	0.80	0.0160	0.9839

Pour ce qui concerne la loi de Lichtenecker conventionnelle, de Looyenga et de Birchak, il est montré graphiquement un espacement important dans les valeurs de la permittivité pour toutes les concentrations des titanates vis-à-vis de celles de notre modèle théorique et celles des ternaires. Ce qui confirme bien la performance du modèle proposé.

La loi de Lichtenecker conventionnelle (LLC) est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_i^f \cdot \varepsilon_m^{(1-f)} \quad (5.8)$$

L'équation développée par Looyenga (Looy) est donnée par :

$$\sqrt[3]{\varepsilon_{eff}} = f\sqrt[3]{\varepsilon_i} + (1-f)\sqrt[3]{\varepsilon_m} \quad (5.9)$$

L'équation développée par Birchak (Bir) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\sqrt{\varepsilon_{eff}} = f\sqrt{\varepsilon_i} + (1-f)\sqrt{\varepsilon_m} \quad (5.10)$$

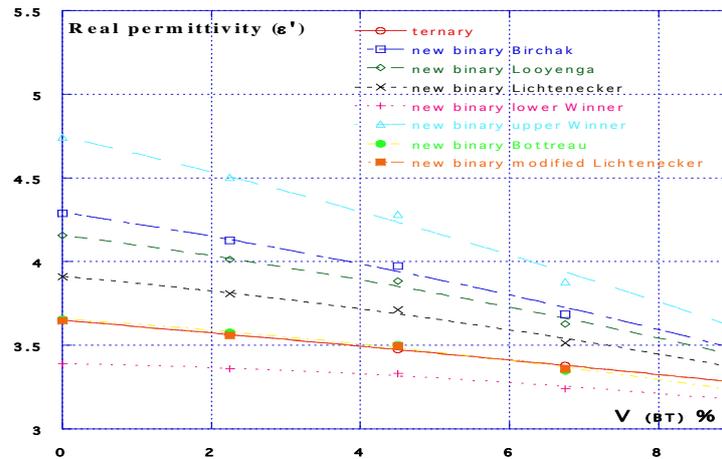
Pour la validation de notre modèle, le recours aux lois de Wiener supérieure et inférieure est plus qu'utile, car ces dernières permettent de dresser les limites inférieure et supérieure de la permittivité

diélectrique des composites. Il est montré graphiquement que les valeurs de la permittivité trouvées en utilisant notre loi se trouvent balisées entre les valeurs limites supérieure et inférieure fournies par les lois de Wiener. Ce qui confirme effectivement la validité du dit modèle.

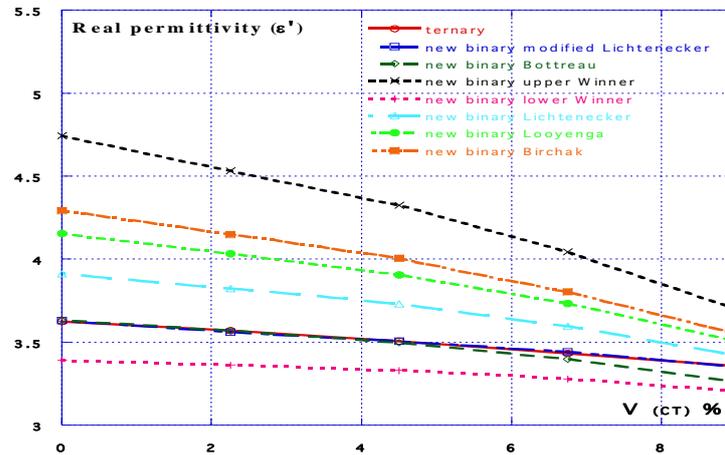
Les lois de Wiener parallèle (supérieure) et série (inférieure) sont données respectivement comme suit :

$$\epsilon_{w\ sup} = f \epsilon_i + (1 - f)\epsilon_m \tag{5.11}$$

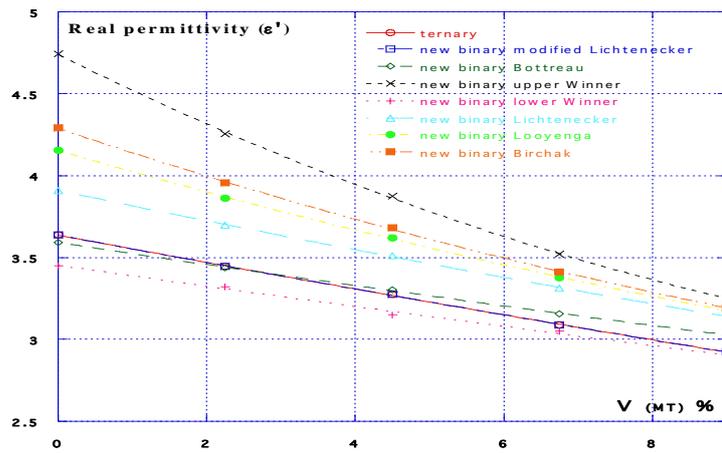
$$\frac{1}{\epsilon_{w\ inf}} = \frac{f}{\epsilon_i} + \frac{(1-f)}{\epsilon_m} \tag{5.12}$$



(a) Composite (RE - BT - MnO₂)

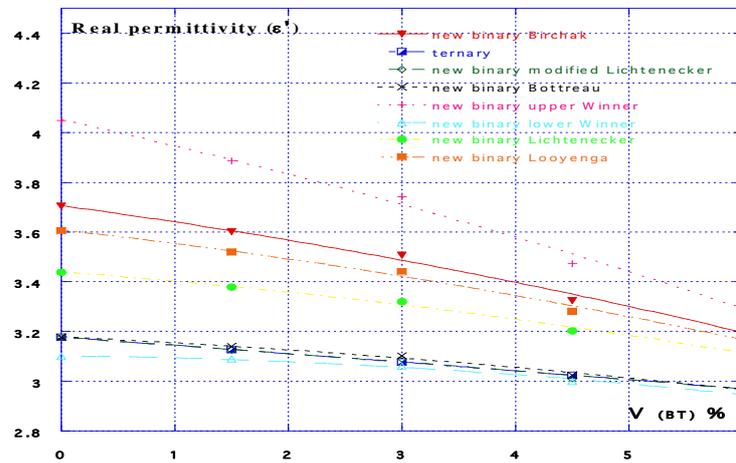


(b) Composite (RE - CT - MnO₂)

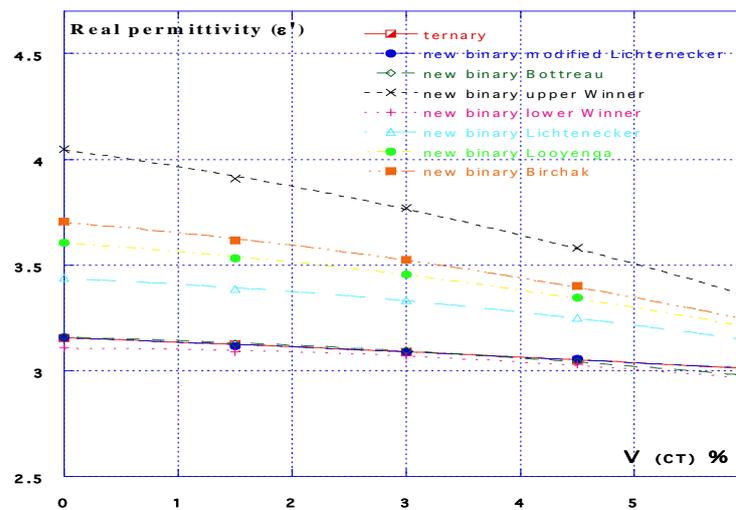


(c) Composite (RE - MT - MnO_2)

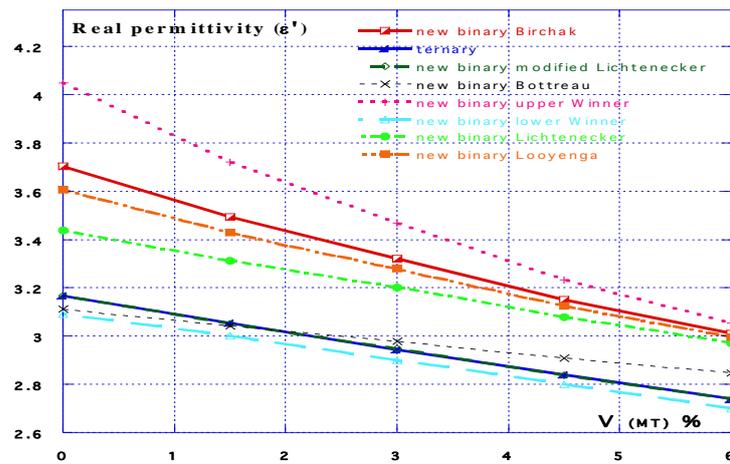
Figure 5.11 : Evolution de la permittivité pour les composites binaires (70% RE + 30% composite ternaire).



(a) Composite (RE - BT - MnO_2)

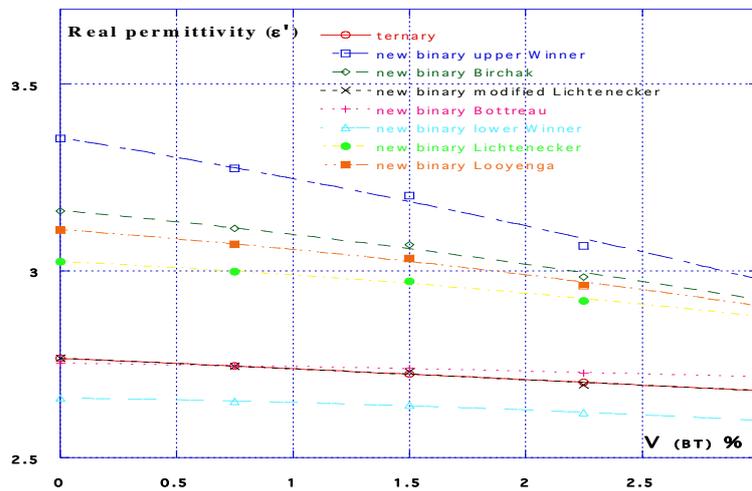


(b) Composite (RE - CT - MnO_2)

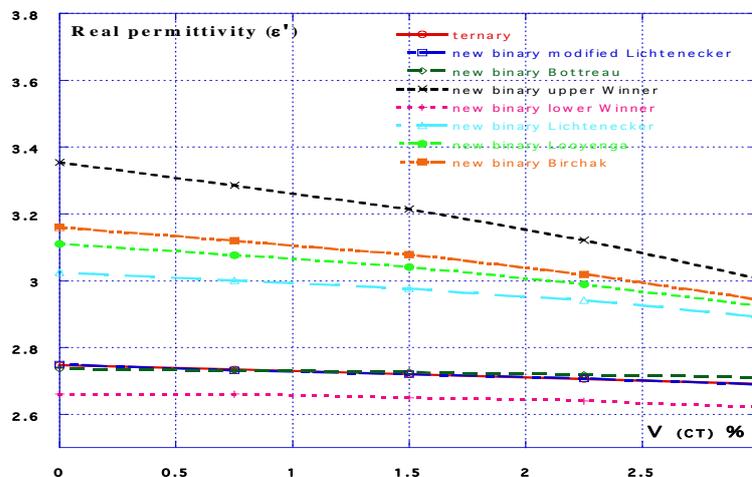


(c) Composite (RE - MT - MnO_2)

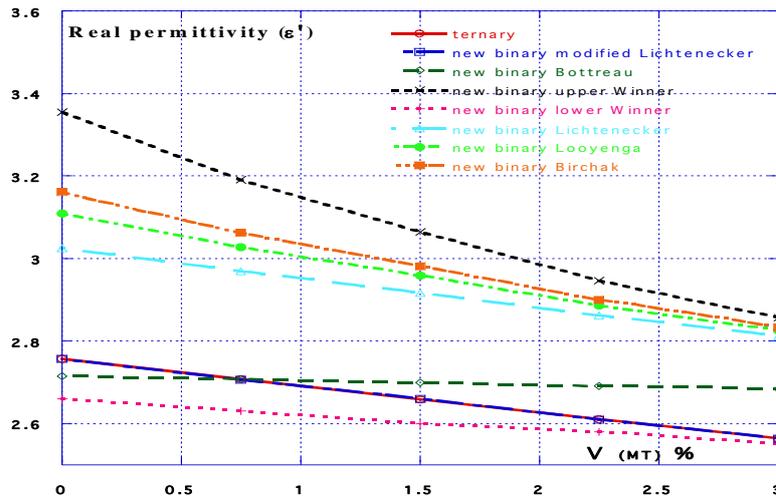
Figure 5.12 : Evolution de la permittivité pour les composites binaires (80% RE + 20% composite ternaire).



(a) Composite (RE - BT - MnO_2)



(b) Composite (RE - CT - MnO_2)



(c) Composite (RE - MT - MnO_2)

Figure 5.13 : Evolution de la permittivité pour les composites binaires (90% RE + 10% composite ternaire).

Pour mieux estimer cet accord, nous évaluons l'erreur entre le nouveau modèle et le modèle des ternaires ainsi que les autres modèles appliqués pour les composites binaires. Dans le tableau 5.3, nous présentons l'erreur relative pour mettre l'accent sur la validation du nouveau modèle et assurer sa précision par rapport aux autres modèles (tableau 5.4) et plus précisément celui de Bottreau car il est le plus précis pour modéliser les composites binaires.

Tableau 5.3 : L'erreur relative de la permittivité réelle obtenue en utilisant les trois approximations. a. composite (70% RE + 30% composite ternaire), b. composite (80% RE + 20% composite ternaire), c. composite (90% RE + 10% composite ternaire).

a.

Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (70% RE + 30 % (RE - BaTiO_3 - MnO_2))			L'erreur relative (%) du composite (70% RE + 30 % (RE - CaTiO_3 - MnO_2))			L'erreur relative (%) du composite (70% RE + 30 % (RE - MgTiO_3 - MnO_2))		
	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}
Type d'approximation									
0	1.51	0.65	0.04	2.13	0.60	0.14	0.12	0.09	0.00
2.25	1.25	0.17	0.11	1.41	0.05	0.32	0.01	0.02	0.02
4.5	1.21	1.21	0.62	0.78	0.78	0.04	0.14	0.14	0.03
6.75	1.48	0.40	0.70	0.74	0.60	0.24	0.04	0.38	0.01
9	2.48	0.33	0.24	3.59	0.84	0.12	0.08	0.10	0.00

b.

Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (80% RE + 20 % (RE - BaTiO_3 - MnO_2))			L'erreur relative (%) du composite (80% RE + 20 % (RE - CaTiO_3 - MnO_2))			L'erreur relative (%) du composite (80% RE + 20 % (RE - MgTiO_3 - MnO_2))		
	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}	F_{moy}	F_{lin}	F_{pol}
Type d'approximation									

0	1.13	0.47	0.02	1.60	0.46	0.09	0.02	0.01	0.01
1.5	0.94	0.14	0.08	1.09	0.06	0.21	0.06	0.07	0.07
3	0.85	0.85	0.41	0.58	0.58	0.03	0.12	0.12	0.11
4.5	1.05	0.24	0.46	0.59	0.43	0.16	0.08	0.08	0.08
6	1.88	0.27	0.16	2.70	0.62	0.08	0.00	0.01	0.02

c.

Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (90% RE + 10 % (RE – BaTiO ₃ – MnO ₂))			L'erreur relative (%) du composite (90% RE + 10 % (RE – CaTiO ₃ – MnO ₂))			L'erreur relative (%) du composite (90% RE + 10 % (RE – MgTiO ₃ – MnO ₂))		
	F _{moy}	F _{lin}	F _{pol}	F _{moy}	F _{lin}	F _{pol}	F _{moy}	F _{lin}	F _{pol}
0	0.63	0.25	0.01	0.89	0.25	0.04	0.01	0.00	0.00
0.75	0.52	0.08	0.04	0.62	0.04	0.10	0.03	0.03	0.03
1.5	0.44	0.44	0.20	0.31	0.31	0.01	0.06	0.06	0.05
2.25	0.55	0.11	0.23	0.34	0.22	0.07	0.04	0.04	0.04
3	1.04	0.15	0.08	1.50	0.34	0.04	0.00	0.00	0.00

Tableau 5.4 : L'erreur relative de la permittivité réelle obtenue en utilisant les autres lois de mélange. a. composite (70% RE + 30% composite ternaire), b. composite (80% RE + 20% composite ternaire), c. composite (90% RE + 10% composite ternaire).

a.

Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (70% RE + 30 % (RE – BaTiO ₃ – MnO ₂))				L'erreur relative (%) du composite (70% RE + 30 % (RE – CaTiO ₃ – MnO ₂))				L'erreur relative (%) du composite (70% RE + 30 % (RE – MgTiO ₃ – MnO ₂))			
	Lois	Bot	LLC	Looy	Bir	Bot	LLC	Looy	Bir	Bot	LLC	Looy
0	0.19	6.66	12.16	14.94	0.25	7.28	12.74	15.51	1.30	6.96	12.44	15.22
2.25	0.39	6.41	11.21	13.64	0.04	6.60	11.48	13.96	0.19	6.83	10.85	12.90
4.5	0.79	6.37	10.50	12.61	0.21	6.00	10.27	12.45	0.81	6.71	9.56	11.03
6.75	0.94	3.82	6.79	8.31	1.06	4.55	8.00	9.77	2.16	6.80	8.58	9.50
9	1.24	2.87	5.07	6.20	2.89	1.86	4.29	5.54	3.44	6.92	7.94	8.46

b.

Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (80% RE + 20 % (RE – BaTiO ₃ – MnO ₂))				L'erreur relative (%) du composite (80% RE + 20 % (RE – CaTiO ₃ – MnO ₂))				L'erreur relative (%) du composite (80% RE + 20 % (RE – MgTiO ₃ – MnO ₂))			
	Lois	Bot	LLC	Looy	Bir	Bot	LLC	Looy	Bir	Bot	LLC	Looy
0	0.02	7.61	11.91	14.22	0.14	8.22	12.50	14.80	1.75	7.90	12.19	14.50
1.5	0.35	7.42	11.16	13.17	0.12	7.74	11.54	13.58	0.38	7.82	10.94	12.61
3	0.79	7.34	10.55	12.27	0.14	7.26	10.58	12.35	1.13	7.99	10.19	11.36
4.5	0.01	5.56	7.83	9.05	0.22	6.17	8.82	10.25	2.40	7.79	9.16	9.89
6	0.00	4.78	6.46	7.36	1.17	4.20	6.05	7.03	3.82	7.87	8.65	9.06

c.

Composition du titanate (%)	L'erreur relative (%) du composite (90% RE + 10 % (RE – BaTiO ₃ – MnO ₂))				L'erreur relative (%) du composite (90% RE + 10 % (RE – CaTiO ₃ – MnO ₂))				L'erreur relative (%) du composite (90% RE + 10 % (RE – MgTiO ₃ – MnO ₂))			
	Lois	Bot	LLC	Looy	Bir	Bot	LLC	Looy	Bir	Bot	LLC	Looy
0	0.49	8.54	11.04	12.48	0.43	9.15	11.64	13.07	1.52	8.84	11.33	12.76
0.75	0.04	8.44	10.60	11.83	0.12	8.90	11.10	12.35	0.00	8.79	10.59	11.61
1.5	0.60	8.37	10.22	11.27	0.21	8.62	10.52	11.60	1.53	8.88	10.14	10.84
2.25	0.92	7.45	8.74	9.45	0.49	8.01	9.52	10.37	3.01	8.78	9.56	9.98
3	1.40	6.99	7.94	8.46	0.69	6.95	7.99	8.56	4.48	8.82	9.26	9.50

5.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude détaillée du comportement diélectrique de trois composites ternaires constitués de résine époxy (RE), un des trois titanates (MT, CT, BT) et dioxyde de manganèse (MnO₂) pour déterminer l'effet du dioxyde de manganèse sur la permittivité et la conductivité des mélanges ternaires à base de titanates, ainsi que la simplification des modèles ternaires en modèles binaires en utilisant la spectroscopie en domaine temporel (SDT) dans une large gamme de fréquences allant du continu jusqu'à une dizaine de GHz.

Les résultats expérimentaux, qui sont caractérisés en fonction de la fraction volumique des différents titanates et obtenus en utilisant le banc de la réflectométrie temporelle, confirment encore une fois que le modèle de Lichtenecker modifié reste pertinent avec une certaine marge d'erreur tolérable pour les composites ternaires. En plus, l'utilisation des approximations linéaire et polynomiale sont avérées plus précises par rapport à l'approximation à valeur moyenne et ont amélioré beaucoup plus la performance du modèle de cette loi.

Autre objectif émanant de ce travail est d'arriver à transformer du moins numériquement ce modèle en autre de composite binaire ayant les mêmes constituants. Cette tâche vise bien évidemment à réduire la longueur d'expression mathématique décrivant ce composite lorsqu'on a faire à un mélange à N constituants. Par ailleurs, elle nous permet de mesurer la validité du modèle proposé avec ceux des lois qui sont limitées aux mélanges binaires et considérées très concurrentielles.

Le modèle établi est validé selon les lois de Wiener inférieure et supérieure et sa performance fut justifiée par comparaison avec les lois de Bottreau, de Lichtenecker conventionnelle, de Looyenga et de Birchak.

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse a été consacré principalement à l'étude du comportement diélectrique de divers composites ternaires ainsi que la simplification des modèles ternaires en modèles binaires en utilisant la spectroscopie en domaine temporel (SDT) dans le domaine des hyperfréquences. Les composites traités au nombre de trois, se distinguant par leur type de titanate en l'occurrence les titanates de baryum (BT), de calcium (CT), et de magnésium (MT), qui sont associés chacun au dioxyde de manganèse (MnO_2) et au liant qui est la résine époxy.

En premier lieu et afin d'atteindre l'objectif qui nous est fixé dans notre travail, nous avons commencé par une brève théorie sur les matériaux diélectriques et ses propriétés. D'abord, nous avons présenté les phénomènes de polarisation et la théorie du champ local qui sont basés sur les équations de Maxwell. En outre, nous avons exposé les propriétés et les spécificités des matériaux diélectriques afin de connaître les paramètres à ajuster pour améliorer les caractéristiques diélectriques et plus particulièrement la permittivité diélectrique. Étant donné que notre étude est basée sur des milieux matériels hétérogènes et aléatoires, nous avons donc présenté brièvement quelques lois de mélange les plus utilisées pour la prédiction de la permittivité effective des matériaux composites.

Un système de mesure dont le principe de fonctionnement est basé sur la réflectométrie temporelle utilisant la méthode de la ligne adaptée, est employé pour la mesure expérimentale des permittivités diélectriques réelle et imaginaire. Cette mesure s'est faite à partir d'une dispersion spectrale de la permittivité diélectrique obtenue à partir du signal temporel dans une gamme de fréquences allant du continu jusqu'à une dizaine de GHz.

Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer l'effet du dioxyde de manganèse sur la permittivité diélectrique et la conductivité électrique dans les composites ternaires à base des titanates différents. Autre objectif émanant de ce travail est d'en créer non seulement un modèle décrivant le comportement diélectrique de ce composite d'une façon optimale, mais aussi d'arriver à transformer du moins numériquement ce modèle en autre de composite binaire ayant les mêmes constituants. Cette tâche vise bien évidemment à réduire la longueur d'expression mathématique décrivant ce composite lorsqu'on a un mélange à N constituants. Par ailleurs, elle nous permet de mesurer la validité du modèle proposé avec ceux des lois qui sont limitées aux mélanges binaires et considérées très concurrentielles.

Les valeurs de la permittivité réelle des composites binaires obtenues en utilisant la loi de Lichtenecker modifiée font apparaître un bon accord avec celles des composites ternaires mesurées aussi bien expérimentalement qu'avec celles du modèle dérivant de cette même loi. Ceci s'est justifié par les faibles erreurs relatives issues de ces résultats. Il en découle que la prédiction du comportement diélectrique d'un composite ternaire par un modèle du composite ternaire établi selon la loi de Lichtenecker modifiée peut être faite par un modèle d'un mélange binaire composé des mêmes éléments que du précédent. Le modèle établi est validé selon les lois de Winner inférieure et supérieure et sa performance fut justifiée par comparaison avec les lois de Bottreau, de Lichtenecker conventionnelle, de Looyenga et de Birchak.

Les matériaux utilisés peuvent avoir des applications en micro et nanoélectronique et plus particulièrement dans la miniaturisation des circuits utilisés en télécommunication et en électronique hyperfréquence.

Comme une continuité à ce travail, nous proposons d'introduire une approche d'intelligence artificielle pour mieux améliorer les modèles prédictifs du comportement diélectrique des mélanges

Conclusion générale

hétérogènes multi-phases. Tout comme, il est à prévoir une approche permettant d'identifier le type du matériau contenu dans le mélange et sa fraction volumique ainsi que sa permittivité diélectrique.

Bibliographie

- [1] T. Sebastian Mailadil, "Dielectric Materials for Wireless Communications," ELSEVIER: Amsterdam, Netherlands, 2008.
- [2] Adel ZYANE, "Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts," Thèse de Doctorat en sciences et génie des matériaux, Université Cadi Ayyad de Marrakech, 2016.
- [3] N. Bouzit, J. M. Forniés-Marquina, A. Benhamouda, N. Bourouba, Modelling and dielectric behavior of ternary composites of epoxy (BaTiO₃/CaTiO₃), *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 38 (2) (2007) 147 - 152.
- [4] A. Benhamouda, J. M. Forniés-Marquina, N. Bouzit, N. Bourouba, Dielectric behavior of ternary composites of epoxy/BaTiO₃/(CuO or MgO), *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 46 (2) (2009) 1 - 6.
- [5] A. Bounar, N. Bouzit, N. Bourouba, Electromagnetic characterization of a composite (RE-CB-MT) by time domain spectroscopy, *Advances in Materials Science and Engineering* 2017 (9) (2017) 1 - 8.
- [6] H. Bakhti, N. Bouzit, N. Bourouba, J. P. Martínez Jiménez, Dielectric behavior of a sintered heterogeneous ternary composite resin/BT/Cu₂O, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 80 (2) (2017) 1 - 9.
- [7] Patrice Tchofo Dinda, Pierre Mathey, "Électromagnétisme," DUNOD: Malakoff, France, 2017.
- [8] Leila BOULEDJNIB, "Investigations sur l'évolution de la constante diélectrique dans les matériaux hétérogènes. Applications aux couches minces déposées par plasma à partir de vapeurs de DPMS," Thèse de Doctorat en composants électroniques, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [9] Abdallah BENHAMOUDA, "Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d'oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel," Thèse de Doctorat en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2010.
- [10] Siham BOUCHARB, " Etude de matériaux irradiés sous faisceau d'électrons," Thèse de Doctorat en génie électrique, Université de Toulouse, 2014.
- [11] Juan Martinez-Vega, "Dielectric Materials for Electrical Engineering," Wiley-ISTE: Hoboken, United States of America, London, United Kingdom, 2010.
- [12] Haddi BAKHTI, " Caractérisation diélectrique d'un mélange de titanate et d'oxyde (Résine époxyde, BaTiO₃, Cu₂O) fritté en fonction de la fréquence," Thèse de Doctorat en électronique, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2018.
- [13] Olivier Darrigol, "Les équations de Maxwell," BELIN: Paris, France, 2005.

- [14] Kwan Chi Kao, "Dielectric phenomena in solids," ELSEVIER ACADEMIC PRESS: California, United States of America, London, United Kingdom, 2004.
- [15] E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, S. M. Gubanski, Dielectric mixtures: electrical properties and modeling, IEEE Trans Dielectr Electr Insul 9(5) (2002) 809 - 828.
- [16] Y. V. Serdyuk, A. D. Podoltsev, S. M. Gubanski, . Numerical simulations of dielectric properties of composite material with periodic structure, J Electrostat 63(11) (2005) 1073 - 1091.
- [17] Romain COSTES, "Composites ferroélectriques/diélectriques commandables pour résonateurs accordables & déphaseurs rf/hf de puissance," Thèse de Doctorat en électronique des hautes fréquences, photonique et systèmes, Université de Limoges, 2010.
- [18] Abdelhedi AYDI, "Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$)," Thèse de Doctorat en physique, Université de Sfax, 2005.
- [19] Khalfa LALLA, "Caractérisation électromagnétique (ϵ , σ , μ) et élaboration des matériaux composites pour application à la miniaturisation des composants électroniques," Thèse de Doctorat en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2015.
- [20] Fatima Zahra FADIL, "Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines," Thèse de Doctorat en sciences des matériaux, Université de Lorraine, 2012.
- [21] Karima BOUNAB, "Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT," Thèse de Doctorat en chimie, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [22] H. Kermoun et L. Benziada-Taïbi. Phénomènes de relaxations diélectriques et de résonance dans les matériaux de type pérovskite, Conférence sur les Matériaux Céramiques, 27 Février 2000, E.M.P., Bordj-El-Bahri, Alger.
- [23] R. Coelho, Sur la relaxation d'une charge d'espace, Revue Phys. Appl 18(3) (1983) 137 - 146.
- [24] Tien Chinh MAI, "Evaluation non destructive des matériaux de construction par technique électromagnétique aux fréquences radar – modélisation et expérimentation en laboratoire," Thèse de Doctorat en mécanique, Université de Bordeaux, 2015.
- [25] Abdelhafid BOUHAMLA, "Caractérisation des matériaux de construction par les méthodes électriques cas des inclusions dans les pâtes pures," Mémoire de Magistère en matériaux, Université Mantouri de Constantine.
- [26] Amar BOUDEFEL, "Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique," Thèse de Doctorat en Réseaux électriques, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2009.

Bibliographie

- [27] J. C. Maxwell-Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, *Philos. Trans. R. Soc* 203 (1904) 385 - 420.
- [28] Jean-François DEMEYRE, "Caractérisation de l'homogénéité de mélange de poudres et de l'agitation en mélangeur triaxe," Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [29] Sabri. N, "Etude du phénomène de polarisation rotatoire," Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2001.
- [30] Abdelmalek REDDAF, "Etude et simulation du comportement des matériaux diélectriques à fréquence fixe," Mémoire de Magistère en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2009.
- [31] S. Lalléchère, S. Girard, Analyse de matériaux composites aléatoires à l'aide d'outils tridimensionnels de simulation électromagnétique, *Journal International de Technologie, de l'Innovation, de la Physique, de l'Energie et de l'Environnement* 2(1) (2016) 1 - 16.
- [32] R. Landauer, Electrical conductivity in inhomogeneous media, *AIP Conf.Proc.-ETOPIM* 40(2) (1978) 2 - 45.
- [33] Ari Sihvola, "Electromagnetic mixing formulas and applications," The Institution of Engineering and Technology (IET): London, United Kingdom, 2008.
- [34] O.F. Mossotti, Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'ellettrica alla superficie di più corpi elettici disseminati in esso, *Mem. Math. Fisica Modena* 24 (1850) 49 - 74.
- [35] R. Clausius, Die mechanische behandlung der elektrizität. Die mechanische wärmtheorie, Braunschweig : Vieweg 2 (1879) 62 - 97.
- [36] M.T. Prinkey, A. Lakhtakia, B. Shanker, On the extended Maxwell-Garnett and the extended Bruggeman approaches for dielectric-in-dielctric composites, *Optik* 96 (1) (1994) 25 - 30.
- [37] D. A. G. Bruggeman, Calculation of different physical constants of heterogeneous substances, *Ann Phys* 24 (1935) 636 - 679.
- [38] C. Pecharromàn, J.E. Iglesias, Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles, *Physical Review B* 49 (11) (1994) 7137 - 7147.
- [39] Carl Johan Friedrich Böttcher, "Theory of electric polarization," ELSEVIER: Amsterdam, Netherlands, 1952.
- [40] J. R. Birchak, L. G. Gardner, J.W. Hipp, J. M. Victor, High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture, *Proc. IEEE* 62 (1) (1974) 93 - 98.
- [41] H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures, *Physica* 31 (3) (1965) 401 - 406.

- [42] Maria Augusta GONÇALVES, "Mise au point d'un logiciel général pour les lois de mélange des matériaux composites en vue de l'étude de leurs propriétés électromagnétiques," Thèse de Doctorat en génie des procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [43] K. Lichtenecker, K. Rother, The derivation of the logarithmic law of mixing from general principles of stationary flow, *Phys. Z* 32 (1931) 255 - 260.
- [44] A. M. Bottreau, Caractérisation électromagnétique de quelques composites polymère carbone 2^{ème} partie: Modélisation, *Annales*, Université Blaise Pascal, 1997.
- [45] M. Bouchaour, J. P. Martínez Jiménez, N. Bouzit, N. Bourouba, Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO₂, CaO) in the band (DC–2 GHz), *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 84 (1) (2018) 1 - 10.
- [46] Peter Josef William Debye, "Polar Molecules," DOVER: New York, United States of America, 1929.
- [47] Andrzej Karol Jonscher, "Dielectric relaxation in solids," CHELSEA DIELECTRICS PRESS: London, United Kingdom, 1983.
- [48] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and adsorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys* 9 (1941) 341 - 351.
- [49] D. W. Davidson, R. H. Cole, Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol, *J. Chem. Phys* 19 (12) (1951) 1484 - 1490.
- [50] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, *Journal of Polymer Science* 14 (1) (1966) 99 - 117.
- [51] Étienne Guyon, "La physique de la matière hétérogène," POUR LA SCIENCE: Paris, France, 1982.
- [52] S. R. Broadbent, J. M. Hammersley, Percolation processes I. Crystals and mazes, *Proc. Camb. Phil. Soc* 53 (3) (1957) 629 - 641.
- [53] Sabina ORLOWSKA, "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale," Thèse de Doctorat en génie électrique, Ecole Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique de Lyon, 2003.
- [54] Fiacre Djonkone SENGHOR, "Identification des propriétés anisotropes des matériaux complexes : application aux matériaux composites stratifiés," Thèse de Doctorat en génie électrique - électronique, Université de Nantes, 2017.
- [55] Mostafa RAGHEB, " Modélisation des propriétés des matériaux ferroélectriques displacifs monocristallins," Thèse de Doctorat en sciences des matériaux, Université de Nantes, 2013.
- [56] Bernard Jaffe, William R. Cook, Hans Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," ACADEMIC PRESS: London, United Kingdom, New York, United States of America, 1971.

- [57] Franco Jona, Gen Shirane, "Ferroelectric crystals," PERGAMON PRESS: London, United Kingdom, 1962.
- [58] R. Ranjan, D. Pandey, W. Schuddinck, O. Richard, P. De Meulenaere, J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, Evolution of crystallographic phases in $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ with composition (x) , J. Solid State Chem 162 (2001) 20 - 28.
- [59] T. Fujii, A. Fujishima, T. Hirano, T. Kobayashi, Preparation of CaTiO_3 heteroepitaxial thin films by excimer laser deposition, Appl. Phys. Lett 62(24) (1993) 3204 - 3206.
- [60] V. S. Samyuktha, T. Subbarao, R. P. Suvarna, A. G. Kumar, Synthesis, characterization, dielectric and thermoelectric properties of calcium doped magnesium titanate $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (x=0.1, 0.3 & 0.5) ceramics, Journal of Ovonic Research 13(1) (2017) 33 - 43.
- [61] Rabie ARAR, "Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF_3 (X=Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW," Thèse de Doctorat en sciences des matériaux, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, 2017-2018.
- [62] Florent MARLEC, "Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$," Thèse de Doctorat en électronique, Université de Rennes 1, 2018.
- [63] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, N. M. Harrison, Structure and properties of ilmenite from first principles, Physical Review B 71(7) (2005) 1 - 9.
- [64] Emilie CHALMIN, "Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur," Thèse de Doctorat en géomatériaux, Université de Marne-La-Vallée, 2003.
- [65] J. E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96(7) (1999) 3447 - 3454.
- [66] Guo-Hua DELMAS, "La biolignineTM : Structure et application à l'élaboration de résines époxy," Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement, Université de Toulouse, 2011.
- [67] Nacerdine BOUZIT, "Caractérisation diélectrique de matériaux hétérogènes par spectroscopie temporelle: Application à l'étude de composites polyesters chargés par des titanates," Thèse de Doctorat en instrumentation, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2002.
- [68] N. Bouzit, J. M. Forniés-Marquina, A. Benhamouda, A. Merzouki. 18^{ème} Colloque Optique Hertzienne et Dielectrics, 2005, Hammamet.
- [69] N. Bourouba, K. Lalla, J. P. Martínez Jiménez, N. Bouzit, Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates (MgTiO_3 , CaTiO_3 or BaTiO_3) associated to oxides (CaO , MnO_2 or ZnO), Eur. Phys. J. Appl. Phys 65(1) (2014) 1 - 8.

- [70] H. Khouni, N. Bouzit, J. P. Martínez Jiménez, M. Bouamar, Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates (MgTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3) with carbon black, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 76 (2016) 1 - 9.
- [71] Amina BOUNAR, "Caractérisation électromagnétique d'un composite titanate-noir de Carbone par spectroscopie temporelle," Thèse de Doctorat en caractérisation en électronique, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2017.
- [72] V. Dobrinu, S. B. Balmus, G. N. Pascariu, D. D. Sandu, Characterization of dielectric mixtures by the time domain reflectometry (TDR), *Journal of optoelectronics and advanced materials* 8(3) (2006) 956 - 961.
- [73] Miguel García Gracia, "Caracterización electromagnética de dieléctricos en el dominio del tiempo," Thèse de Doctorat en sciences, Université de Zaragoza, 1995.
- [74] Mounir BOUCHAOUR, "Caractérisation électromagnétique de composites de matériaux ferroélectriques et de deux oxydes en hyperfréquences," Thèse de Doctorat en électronique, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2020.
- [75] A. M. Bottreau, N. Bouzit, Az. Merzouki, Dielectric behavior study of some composites polyester/ MTiO_3 by time domain spectroscopy, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 18 (2002) 17 - 24.
- [76] J. Aubic, A. M. Bottreau, Utilisation de la TDR pour l'étude des transferts d'humidité en milieux poreux perméable, *Journal of Hydrology* 57 (1982) 337 - 357.
- [77] Ahmed MDARHRI, "Propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes: Approche expérimentale et modélisation," Thèse de Doctorat en physico-chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [78] S. Liang, S. Chong, E. Giannelis, Barium titanate/epoxy composite dielectric materials for integrated thin film capacitors, *Proceedings of the 48th ECTC* (1998) 171 - 175.
- [79] H. A. Samulon, Spectrum analysis of transient response curves, *Proceedings of the I.R.E* 39(2) (1951) 175 - 186.
- [80] N. Marcuvitz, "Waveguide Handbook," PETER PEREGRINUS: London, United Kingdom, 1986.
- [81] W. L. Gans. Communication présentée à l'école d'été du Trégor, juillet 1978, Lannion.
- [82] A. M. Nicolson, Forming the fast Fourier transform of a step response in time-domain metrology, *Electron. Lett.* 9(14) (1973) 317 - 318.
- [83] J. Zhang, B. I. Lee, Electrophoretic deposition and characterization of micrometer-scale BaTiO_3 based X7R dielectric thick films, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(10) (2000) 2417 - 2422.
- [84] A. Brahim, N. Bourouba et N. Bouzit. Etude du comportement diélectrique des composites ternaires: Résine époxy (RE), titanate de baryum (BaTiO_3) avec un des trois oxydes différents

(MnO₂), (CaO) ou (Fe₂O₃), Premières Journées d'Etudes Technologiques sur les Matériaux de Construction, 26-27 Novembre 2019, Sétif.

- [85] H. Khouni, N. Bouzit, Study of the relaxation and resonance behaviors of ternary composites: epoxy–strontium titanate–carbon black, *Polymers and Polymer Composites* 28(7) (2019) 451-461.

Travaux scientifiques réalisés

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

Publication internationale :

A. Brahim, N. Bourouba, J. P. Martínez Jiménez, N. Bouzit, A high frequency dielectric behavior modeling of a ReXTMnO₂ ternary composite as an equivalent binary mixture, *Revue des Composites et des Matériaux Avancés-Journal of Composite and Advanced Materials* 31(4) (2021) 181 - 191.

Communication internationale:

A. Brahim et N. Bourouba. Shape factor optimization approach for modeling dielectric behavior of ternary mixture, 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development, 12-14 November 2019, Boumerdes.

Communication nationale:

A. Brahim, N. Bourouba et N. Bouzit. Etude du comportement diélectrique des composites ternaires: Résine époxy (RE), titanate de baryum (BaTiO₃) avec un des trois oxydes différents (MnO₂), (CaO) ou (Fe₂O₃), Premières Journées d'Etudes Technologiques sur les Matériaux de Construction, 26-27 Novembre 2019, Sétif.

ملخص: الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك العازل للمركبات الثلاثية في مجال الميكروويف وتبسيط النماذج الثلاثية إلى نماذج ثنائية باستخدام التحليل الطيفي للمجال الزمني. قمنا بتطوير العينات المختلفة اللازمة باستخدام راتنجات الايبوكسي (Re) وثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) وواحدة من ثلاث تيتانات مختلفة (XT): تيتانات الباريوم (BT)، تيتانات الكالسيوم (CT) أو تيتانات المغنيسيوم (MT). يتم فحص السلوك العازل لهذه العينات عبر نطاق تردد واسع يتراوح من DC إلى 5 GHz. يهدف هذا إلى تحسين النموذج التنبؤي المرتكز على قانون Lichtenecker المعدل (MLL) بفضل تجانس أفضل لعامل الشكل مما يجعل النتائج النظرية والتجريبية قريبة جدًا من بعضها البعض. تظهر المقارنة بين هذه النتائج أن نموذج Lichtenecker المعدل مناسب للخلائط الثلاثية ($Re-XT-MnO_2$) بدرجة ملحوظة من الدقة. تم تطبيق نهج عددي آخر على المخاليط $Re-[Re-XT-MnO_2]$ باستخدام نموذج خلط ثنائي مكافئ لنموذج الخلط الثلاثي السابق ويعتمد على عبارة مبسطة للقانون مع الحفاظ على نفس المكونات. تتوافق نتائج هذا النموذج جيدًا ليس فقط مع الثلاثيات المصممة وفقًا لنفس القانون ولكن أيضًا مع قوانين الخلط الأخرى التي تم تقديرها باستخدام المركبات الثنائية.

كلمات مفتاحية: العازل، الثلاثية، ثنائية، التحليل الطيفي للمجال الزمني، قانون Lichtenecker المعدل، قوانين الخلط.

Résumé : L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement diélectrique des composites ternaires, dans le domaine des hyperfréquences, et de simplifier leurs modèles ternaires en modèles binaires en utilisant la spectroscopie en domaine temporel. Nous avons élaboré les différents échantillons nécessaires en utilisant la résine époxy (Re), le dioxyde de manganèse (MnO_2) et un des trois titanates différents (XT) : titanate de baryum (BT), titanate de calcium (CT) ou titanate de magnésium (MT). Le comportement diélectrique de ces échantillons est inspecté sur une large bande de fréquence qui s'étale du DC jusqu'à 5 GHz. Cela vise à optimiser le modèle prédictif basé sur la loi de Lichtenecker modifiée (LLM) grâce à un meilleur lissage du facteur de forme rendant les résultats théoriques et expérimentaux très proches les uns des autres. La comparaison entre ces résultats montre que le modèle de Lichtenecker modifié est pertinent pour les mélanges ternaires ($Re-XT-MnO_2$) avec un degré de précision appréciable. Une autre approche numérique a été appliquée aux mélanges $Re-[Re-XT-MnO_2]$ en utilisant un modèle de mélange binaire équivalent au précédent du ternaire et basé sur une expression simplifiée de la LLM et préservant les mêmes constituants. Les résultats de ce modèle sont en bon accord non seulement avec les ternaires modélisés avec cette même loi mais aussi avec d'autres lois de mélange appréciées avec les composites binaires.

Mots clés: diélectrique, ternaires, binaires, spectroscopie en domaine temporel, loi de Lichtenecker modifiée, lois de mélange.

Abstract: The objective of this work is to study the ternary composites dielectric behavior, in the microwave domain, and to simplify the ternary models into binary ones using time domain spectroscopy. We developed different needed samples using epoxy resin (Re), manganese dioxide (MnO_2) and one of three different titanates (XT): barium titanate (BT), calcium titanate (CT) or magnesium titanate (MT). These samples dielectric behavior is inspected over a wide frequency band extending from DC to 5 GHz. This aims to optimize the predictive model based on the modified Lichtenecker law (MLL) through a better smoothing of the shape factor making the theoretical and experimental results very close to each other. The comparison between these results shows that the modified Lichtenecker model is pertinent for ternary mixtures ($Re-XT-MnO_2$) with an appreciable accuracy degree. Another numerical approach has been applied to the $Re-[Re-XT-MnO_2]$ mixtures using a binary mixture model equivalent to the previous of the ternary and based on a simplified MLL expression and preserving the same constituents. This model results are in good agreement not only with the ternaries being modeled with this same law but also with other mixing laws appreciated with binary composites.

Keywords: dielectric, ternary, binary, time domain spectroscopy, modified Lichtenecker law, mixing laws.