



HAL
open science

Contribution à la modélisation de la permittivité diélectrique de matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences : lois de mélange, lois de changement d'échelle et équations du milieu effectif généralisé

Pascal Gilormini

► **To cite this version:**

Pascal Gilormini. Contribution à la modélisation de la permittivité diélectrique de matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences : lois de mélange, lois de changement d'échelle et équations du milieu effectif généralisé. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995. Français. NNT : 1995INPL157N . tel-01751212

HAL Id: tel-01751212

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751212v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

[M] 1995 GILORMINI, P.

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité : Génie des Procédés

par

Pascal GILORMINI
Ingénieur ENSIC
DEA Génie des Procédés

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE LA PERMITTIVITE
DIELECTRIQUE DE MATERIAUX COMPOSITES ABSORBANTS AUX
ONDES HYPERFREQUENCES.
LOIS DE MELANGE, LOIS DE PUISSANCE ET EQUATIONS DU
MILIEU EFFECTIF GENERALISE.**

Soutenu publiquement devant la commission d'examen le 22 décembre 1995

Jury

Président : M. A. Priou
Rapporteurs : M. F. Henry
M. J.P. Giraud

Examineurs : M. J.M. Thiébaud
M. J. Lafait
M. J.L. Greffe



D 136 001011 5

à Corinne

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique du CNRS, à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy. Je remercie Monsieur D. TONDEUR, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur J.L. GREFFE, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, qui a dirigé ce travail. Les conseils qu'il m'a prodigués, la confiance qu'il m'a témoignée et son appui dans les domaines des relations extérieures et de la logistique, ont été autant d'aides précieuses au cours de ce travail de recherche.

Monsieur le Professeur A. PRIOU, Co-responsable du Groupe Antennes et Radars à la Direction des Recherches, Etudes et Techniques de la DGA, me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis heureux de remercier Monsieur G. GIRAUD, Professeur à l'Université de Provence, de participer à ce jury. Ses nombreux travaux font référence dans le domaine de la percolation, et je tiens à l'assurer de l'honneur qu'il me fait en étant rapporteur de cette thèse.

Je suis également très sensible à la présence dans ce jury de Monsieur F. HENRY, Directeur du Laboratoire d'Organisation Moléculaire et Macromoléculaire du CNRS à Thiais, qui a accepté d'être rapporteur. Je souhaite lui témoigner ma plus vive reconnaissance, tant pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail que pour les enrichissantes discussions scientifiques que nous avons eues.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. LAFAIT, du Laboratoire d'Optique des Solides de l'Université de Paris VI, et à Monsieur J.M. THIEBAUT, Chargé de Recherche au Laboratoire de Spectroscopie et des Techniques Microondes de l'Université Henri Poincaré, d'avoir accepté de juger ce travail.

Ce travail a nécessité l'usage intensif d'importants moyens de calcul. Je tiens à remercier Monsieur A. MICHRAFY pour ses conseils dans l'utilisation des stations de travail, et à exprimer ma gratitude à Christophe PETIOT, qui a réalisé de nombreux calculs présentés dans ce mémoire.

Au cours de cette recherche, j'ai eu le plaisir de travailler avec Sandrine HOPPE et Stéphane COURRIC. Je leur présente ici mes remerciements amicaux.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier Monsieur le Professeur F. PLA, pour son aide dans la préparation de la soutenance, et tous mes camarades des équipes GP2 et EMLM, aussi bien pour leurs conseils que pour tous les bons moments passés ensemble.

Résumé	7
Notations	11
Introduction	13

Chapitre 1 : Lois de mélange

basées sur la représentation géométrique asymétrique	15
1. Représentation géométrique asymétrique.....	17
2. Bornes de Wiener.....	18
3. Modèle de Maxwell-Garnett.....	18
3.1. Formule de Clausius-Mossotti.....	19
3.1.1. Définitions - Equations vectorielles.....	19
3.1.2. Champ local.....	19
3.1.3. Calcul de la permittivité.....	21
3.2. Formules de Maxwell-Garnett.....	22
3.2.1. Inclusions sphériques.....	22
3.2.2. Inclusions ellipsoïdales.....	22
3.3. Modèle multicouches.....	25
3.3.1. Inclusions sphériques.....	26
3.3.2. Inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées.....	27
3.4. Modèle de Doyle & Jacobs.....	28
3.5. Conclusion.....	29
4. Modèles dérivés du modèle de Maxwell-Garnett.....	29
4.1. Modèle asymétrique de Bruggeman.....	29
4.1.1. Inclusions sphériques.....	29
4.1.2. Inclusions ellipsoïdales.....	30
4.2. Bornes de Hashin-Strikhman - Modèle de Monecke.....	31
4.3. Modèle de Looyenga.....	31
5. Calcul théorique du seuil de percolation.....	31
5.1. Modèles "toujours isolants".....	32
5.2. Modèles "toujours conducteurs".....	32
6. Croissance de la conductivité.....	33
6.1. Cas limite : Bornes de Wiener et Hashin-Strikhman.....	33
6.2. Modèles "toujours isolants".....	34
6.2.1. Modèles de Maxwell-Garnett.....	34
6.2.2. Modèle multicouches.....	35
6.2.3. Modèle de Doyle & Jacobs.....	36
6.2.4. Modèle asymétrique de Bruggeman.....	36
6.2.5. Conclusions et prévision.....	37
6.3. Modèles "toujours conducteurs".....	38
6.3.1. Modèles de Looyenga et Monecke.....	38
6.3.2. Conclusions et prévision.....	38

7. Résultats des optimisations	39
7.1. Modèles "toujours isolants"	39
7.1.1. Modèle de Maxwell-Garnett.....	39
7.1.2. Modèle multicouches.....	41
7.1.3. Modèle de Doyle & Jacobs	43
7.1.4. Modèle asymétrique de Bruggeman	43
7.2. Modèles "toujours conducteurs"	45
7.2.1. Modèle de Looyenga.....	45
7.2.2. Modèle de Monecke	45
7.3. Conclusion.....	46
8. Conclusion sur les modèles à géométrie asymétrique.....	47
Références bibliographiques.....	48
Chapitre 2 : Modèles de milieu effectif	51
1. Caractéristiques des modèles de milieu effectif.....	53
1.1. Représentation géométrique symétrique.....	53
1.2. Hypothèse de milieu effectif.....	54
1.3. Cellule-unité	54
2. Equations des modèles	55
2.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent	55
2.1.1. Modèle de Bruggeman	55
2.1.2. Modèle du potentiel cohérent.....	59
2.2. Modèle de Ping Sheng	61
2.2.1. Représentation géométrique	61
2.2.2. Particules sphériques.....	61
2.2.3. Particules ellipsoïdales	62
2.3. Modèle de Yoshida	63
3. Calcul théorique du seuil de percolation.....	65
3.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent	66
3.1.1. Particules sphériques ou ellipsoïdales orientées.....	66
3.1.2. Particules ellipsoïdales non orientées.....	67
3.1.3. Seuil de percolation et forme des particules	68
3.2. Modèle de Sheng.....	69
3.2.1. Calcul analytique.....	69
3.2.2. Seuil de percolation et forme des particules	70
3.3. Modèle de Yoshida	70
4. Croissance de la conductivité	71
4.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent	71
4.2. Modèle de Ping Sheng	71
4.3. Modèle de Yoshida	72
5. Résultats des optimisations numériques.....	72
5.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent	72
5.1.1. Modèle de Bruggeman	73
5.1.2. Modèle du potentiel cohérent.....	74
5.1.3. Comparaison des deux modèles	76
5.1.4. Modèles à particules sphériques enrobées	77
5.1.5. Modèles à deux facteurs de dépolarisation.....	78

5.2. Modèle de Ping Sheng	79
5.3. Modèle de Yoshida.....	80
5.4. Comparaison des modèles	82
6. Qualités et limites des modèles de milieu effectif.....	83
Références bibliographiques.....	84

Chapitre 3 : **Transitions de phases, points critiques** **et percolation sur réseaux**

87

1. Thermodynamique des transitions de phase	89
1.1. Définitions - Ordre de la transition.....	89
1.1.1. Définitions.....	89
1.1.2. Transition de phase du premier ordre	90
1.1.3. Transition de phase du second ordre	91
1.2. Ordre au sein du système - Paramètre d'ordre.....	92
1.3. Lois de puissance _ Universalité.....	93
1.3.1. Lois de puissance.....	93
1.3.2. Universalité.....	93
1.4. Modèles des transitions de phase du second ordre.....	94
1.4.1. Théorie de Landau.....	94
1.4.2. Théorie de Wilson (groupe de renormalisation).....	94
1.5. Phénomènes coopératifs - Applications	96
2. Systèmes désordonnés - Percolation sur réseaux	97
2.1. Systèmes désordonnés	97
2.2. Percolation sur réseaux	98
2.2.1. Réseaux.....	98
2.2.2. Percolation de sites.....	99
2.2.3. Percolation de liens.....	100
2.2.4. Invariants géométriques	101
2.3. Conclusion	103
3. Analogie entre la percolation sur réseaux et les transitions de phase du second ordre	104
4. Exposants critiques	105
4.1. Exposants critiques des grandeurs géométriques	106
4.2. Exposants critiques des propriétés de transport	107
4.2.1. Mélange conducteur-isolant parfait.....	107
4.2.2. Mélange conducteur parfait-conducteur	108
4.2.3. Valeurs numériques des exposants critiques de transport.....	109
4.2.4. Théories de milieu effectif et exposants critiques	110
4.3. Relations entre exposants critiques	111
4.4. Croissance de l'amas percolant, établissement de la conductivité	111
4.4.1. Structure de l'amas percolant.....	111
4.4.2. Croissance de l'amas percolant	113
4.4.3. Etablissement de la conductivité	113
4.4.4. Comparaison des exposants β et t	114

5. Exposant critique t de la conductivité	114
5.1. Analogie avec un problème de transport	115
5.1.1. Flux des marcheurs (conductivité au seuil de percolation).....	115
5.1.2. Augmentation du flux des marcheurs (croissance de la conductivité après la percolation)	116
5.1.3. Origine des valeurs non universelles de t	117
5.2. Distribution de conductivités (Kogut & Straley)	117
5.3. Percolation sur un continu	119
5.4. Conduction par effet tunnel.....	120
6. Extension des lois de puissance des propriétés de transport	121
6.1. Conductivité d'un mélange à contraste électrique fini	121
6.1.1. Loi en aval de p_c (exposant t).....	121
6.1.2. Loi en amont de p_c (exposant s).....	122
6.1.3. Conductivité au seuil de percolation (exposant u)	122
6.1.4. Régime critique ("crossover").....	122
6.1.5. Scaling function.....	123
6.2. Cas de la permittivité diélectrique complexe	124
Références bibliographiques.....	126

Chapitre 4 : Le seuil de percolation 131

1. Mélanges de particules sphériques	134
1.1. Répartition aléatoire, répartition ségréguée.....	134
1.1.1. Définitions.....	134
1.1.2. Conditions de ségrégation.....	135
1.2. Modèles du seuil de percolation.....	135
1.2.1. Modèle de Malliaris & Turner.....	135
1.2.2. Modèle de Kusy	137
1.2.3. Modèle de Bhattacharya.....	137
1.2.4. Comparaison des modèles.....	137
1.3. Modèle des roches consolidées (grain consolidation model).....	138
2. Empilement de particules non sphériques	139
2.1. Aspects qualitatifs.....	139
2.2. Relation empirique de Ruschau & Newnham	140
2.2.1. Modèle de Doyle et Jacobs (cylindres et ellipsoïdes).....	140
2.2.2. Modèle de Yu & Standish (cylindres).....	141
2.2.3. Comparaison des deux modèles	142
3. Modèles théoriques du seuil de percolation	142
3.1. Modèle de Munson-McGee.....	142
3.2. Modèle de Lee.....	143
3.3. Comparaison des deux modèles	144
3.4. Percolation sur un continu	144
4. Composites à charges carbonées.....	147
4.1. Production et propriétés des noirs de carbone.....	147
4.2. Structure et porosité interne du noir de carbone.....	149
4.2.1. Structure	149
4.2.2. Porosité interne	150
4.3. Influence du temps d'agitation	151
4.4. Influence des propriétés interfaciales	151
4.4.1. Aspects qualitatifs	151
4.4.2. Modèles thermodynamiques.....	152

5. Autres facteurs : polydispersité de la charge, fréquence.....	152
5.1. Polydispersité de la charge.....	152
5.2. Fréquence.....	153
6. Composites à très bas seuil de percolation.....	154
6.1. Composites chargés de polymères conducteurs.....	154
6.1.1. Dispersion du polymère conducteur dans la matrice.....	154
6.1.2. Croissance du polymère conducteur in situ.....	155
6.2. Composites chargés de noir de carbone.....	155
7. Conclusion.....	157
Références bibliographiques.....	158

Chapitre 5 : Modèles de Milieu Effectif Généralisé 163

1. Construction des modèles de Milieu Effectif Généralisé	166
1.1. Eléments de base.....	166
1.1.1. Réécriture des lois de puissance	166
1.1.2. Modèle symétrique de Bruggeman	167
1.2. Cas du contraste électrique infini.....	167
1.3. Equations du Milieu Effectif Généralisé.....	167
2. Interprétations géométriques.....	168
2.1. Facteurs de dépolarisation	168
2.1.1. Particules ellipsoïdales orientées.....	168
2.1.2. Particules ellipsoïdales aléatoirement orientées.....	169
2.1.3. Conditions de validité	170
2.1.4. Cas particulier : modèle de McLachlan, $t = 1$	171
2.2. Microstructure.....	171
3. Interprétations théoriques du modèle de la GEM.....	173
3.1. La GEM comme combinaison de plusieurs modèles	173
3.2. La GEM comme interpolation entre deux lois de puissance	174
3.2.1. Différences entre les deux modèles.....	175
3.2.2. Influence des exposants s et t	177
4. Aspects de l'optimisation numérique	179
4.1. Efficacité du modèle de McLachlan.....	179
4.1.1. Données expérimentales	179
4.1.2. Influence des paramètres de la GEM	180
4.2. Calcul de la conductivité	181
4.2.1. Modèle de McLachlan.....	181
4.2.2. Modèle de Michels.....	182
4.3. Recherche d'un optimum	182
4.3.1. Paramètres libres.....	182
4.3.2. Algorithmes d'optimisation.....	183
4.3.3. Qualité des optimisations et temps de calcul.....	184
5. Résultats de la modélisation.....	185
5.1. Comparaison des modèles de Bruggeman et de McLachlan	185
5.1.1. Matériaux "tests".....	185
5.1.2. Autres matériaux (PS + XE2).....	187
5.1.3. Conclusion	188

5.2. Comparaison des modèles de McLachlan & Michels.....	189
5.2.1. Matériaux "tests".....	189
5.2.2. Autres matériaux.....	190
5.2.3. Conclusion.....	192
5.3. Interprétation des paramètres optimisés.....	193
5.3.1. Permittivité de la phase conductrice.....	193
5.3.2. Seuil de percolation et exposants critiques.....	194
5.3.3. Facteurs de forme.....	195
5.4. Optimisation sur une gamme de fréquences.....	196
5.4.1. Optimisation fréquence par fréquence.....	196
5.4.2. Optimisation sur une gamme de fréquences.....	198
5.4.3. Conclusion.....	200
 Références bibliographiques.....	 201
 Conclusion	 203
 Annexe 1 : Mesures de la permittivité diélectrique	 211
 Annexe 2 : Publication, communications	 215

Résumé

Cette étude est consacrée à la modélisation, par les *lois de mélange*, de la permittivité diélectrique de matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences. Ces matériaux sont constitués d'inclusions conductrices (noir de carbone ou polymères conducteurs) dispersées dans une matrice polymère isolante. Leurs propriétés électromagnétiques dépendent fortement de la fraction volumique et de la répartition géométrique des charges au sein des matériaux, et notamment du phénomène de *percolation*.

Les modèles basés sur la représentation géométrique asymétrique, présentés au premier chapitre, ne peuvent pas rendre compte d'un seuil de percolation différent de 0 ou de 1. Les modèles de milieu effectif, décrits au deuxième chapitre, constituent un important progrès dans la modélisation des données expérimentales, grâce à la représentation géométrique symétrique. Ils sont cependant mal adaptés au voisinage du seuil de percolation, car la percolation présente une forte analogie avec une transition de phase du second ordre. Le troisième chapitre développe cette analogie, et montre que les propriétés des composites au voisinage du seuil de percolation doivent être décrites par les lois de puissance. Les techniques pour abaisser le seuil de percolation sont présentées dans le quatrième chapitre. Enfin, le cinquième chapitre est consacré aux modèles récents de *Milieu Effectif Généralisé* (GEM). Ces modèles combinent les lois de milieu effectif et les lois de puissance, et fournissent la meilleure modélisation des données expérimentales envisagées dans ce mémoire.

Mots clés : matériaux composites - ondes hyperfréquences - permittivité diélectrique - lois de mélange - percolation - transition de phase du second ordre - lois de puissance - Milieu Effectif Généralisé

Abstract

This study deals with the *mixing laws* of the dielectric permittivity of composite materials having absorbent properties at ultra high frequency waves. These materials are made of conducting inclusions (carbon blacks or conducting polymers) dispersed in an insulating polymer matrix. Their electromagnetic properties strongly depend on the volume fraction and the geometrical dispersion of inclusions in the materials, especially on *percolation* phenomenon.

Models based on the asymmetrical geometry, described in Section 1, can't account for a percolation threshold different from 0 or 1. Effective medium theories, presented in Section 2, bring an important progress to the modelisation, thanks to the symmetrical geometry. Yet, these models are not efficient near the percolation threshold, because percolation presents a strong analogy with a second-order phase transition. Section 3 develops this analogy, and shows that the composite properties near the percolation threshold must be described by scaling laws. Section 4 presents ways to lower percolation threshold. Section 5 deals with *General Effective Medium* (GEM) equations. These models combine effective medium theories and scaling laws, and, among all mixing laws, provide the best modeling of experimental data.

Keywords : composite materials - ultra high frequency waves - dielectric permittivity - mixing laws - percolation - second order phase transition - scaling laws - General Effective Medium equation

Notations

Notations latines

a, b, c	demi-axes d'un ellipsoïde
B_c	nombre moyen de contacts au seuil de percolation
c/a	rapport d'aspect d'un ellipsoïde
d	dimension d'un réseau aléatoire de résistances
d_w, d_n	diamètre moyen en poids, en nombre
D_m	dimension fractale de masse
e	excentricité d'un ellipsoïde
f	fraction volumique de charges conductrices
G	potentiel chimique (énergie de Gibbs)
L, L'	facteurs de dépolarisation
L/D	rapport d'aspect d'une fibre
m, m'	facteurs de forme
M	moment ferromagnétique
n	nombre d'inclusions par unité de volume
p	probabilité (pour un élément du réseau d'être conducteur)
P	probabilité de percolation
r, R	rayon
v, V	volume (d'une sphère ou d'un ellipsoïde)
Z	nombre de coordination

Notations grecques

α	polarisabilité
γ	tension superficielle
δ	angle de pertes de la permittivité diélectrique
Δa	épaisseur de la couronne d'une inclusion enrobée
Δ	largeur du régime critique
ε	permittivité diélectrique (grandeur complexe)
$\varepsilon', \varepsilon''$	partie réelle, imaginaire de la permittivité diélectrique
ν	structure du noir de carbone
ξ	longueur de corrélation
ρ	masse volumique
σ	conductivité
ϕ	facteur de remplissage de la maille élémentaire d'un réseau cristallin
ϕ_m	fraction volumique maximale d'empilement
χ	susceptibilité magnétique
χ^2	fonction d'écart
Ψ	sphéricité
ω	pulsation

Exposants

- β exposant critique de la probabilité de percolation
- γ exposant critique de la susceptibilité magnétique
- ν exposant critique de la longueur de corrélation
- θ exposant critique de la diffusion anormale
- s, t, u exposants critiques de la conductivité
- x, y exposants critiques de la permittivité et de la conductivité
(variation en fréquence au seuil de percolation)

Indices

- c critique
- h hôte isolant
- i inclusions conductrices
- m matériau composite (ou milieu effectif)
- 0 vide
- 1, 2 coeur, couronne d'une inclusion enrobée

Les modèles des chapitres 1 et 2 sont confrontés aux mesures de permittivité diélectrique, dans la gamme des fréquences microondes (100 MHz à 20 GHz), de matériaux chargés de noir de carbone :

- époxy + noir de carbone corax L6,
- PVC + noir de carbone C1,
- latex + noir de carbone XE2.

Au chapitre 5, ces matériaux sont désignés par l'appellation de "matériaux tests". Dans ce même chapitre, on utilise également d'autres données :

- matériaux à matrice polystyrène et charges de noir de carbone XE2, fabriqués au Laboratoire par S. Hoppe (PS + XE2),
- matériaux à matrice polyvinylester et charges de polypyrrole (PVE + polypyrrole).

Pour tous les matériaux envisagés, la fraction volumique des charges conductrices est inférieure à 25%.

L'optimisation des paramètres de toutes les lois de mélange est effectuée à l'aide du logiciel Flexiplex (écrit en langage Fortran et basé sur l'algorithme du simplexe flexible).

Les valeurs numériques de la permittivité diélectrique des matériaux chargés de noir de carbone sont regroupées en annexe.

INTRODUCTION

En comparaison des matériaux métalliques, les matériaux composites à base de polymères possèdent de nombreux avantages : moindre poids, moindre coût, facilité de mise en forme, meilleure résistance à la corrosion...

Ces qualités expliquent le développement industriel de ces matériaux, notamment dans le domaine du transport aéronautique. Pour ce type d'application, il est important de connaître leur comportement vis-à-vis d'une onde électromagnétique. Un matériau destiné à un radôme doit ainsi être transparent, alors que la discrétion radar (ou furtivité) demande des propriétés d'absorption. La présente étude entre dans le cadre d'un Contrat de Programme de Recherche (CPR) consacré aux *matériaux absorbants*.

Les matériaux composites absorbants se composent d'une matrice polymère isolante dans laquelle sont dispersées des inclusions conductrices (noir de carbone ou polymères conducteurs). La matrice apporte les propriétés mécaniques, et les charges, les propriétés d'absorption. La propagation d'une onde électromagnétique dans ces matériaux est contrariée par l'existence de zones aléatoirement isolantes ou conductrices. Les interfaces chargées entre ces zones opposent à l'onde des puits ou des murs de potentiel, ce qui contribue à son absorption (*). Les pertes d'énergie ainsi provoquées sont proportionnelles à la tangente de pertes (rapport des parties imaginaire et réelle) de la permittivité diélectrique. La recherche de matériaux absorbants amène donc à s'intéresser à cette propriété électromagnétique, qui est décrite par des fonctions mathématiques appelées *lois de mélange*.

Ce mémoire est consacré aux lois de mélange de la permittivité diélectrique ϵ_m d'un matériau composite biphasique aux ondes hyperfréquences, qui prennent la forme suivante :

$$\epsilon_m = F(\epsilon_i, \epsilon_h, f, \text{géométrie}, \dots) \quad (1)$$

ϵ_i et ϵ_h sont les permittivités des phases i (inclusions conductrices) et h (matrice hôte isolante), et f la fraction volumique de la phase conductrice. ϵ_i est en général inconnue, car il s'agit de la permittivité d'une phase dispersée, bien plus difficile à mesurer que celle d'un matériau compact. En pratique, il est nécessaire d'inverser les lois de mélange pour déterminer sa valeur (son interprétation est développée dans le cinquième chapitre, § 5.3.1).

(*) On ne traite pas dans ce mémoire des pertes par multidiffusion, qui sont négligeables pour les charges et les fréquences envisagées.

Les lois de mélange les plus anciennes sont basées sur l'approximation quasistatique. Celle-ci consiste à négliger le phénomène de propagation des ondes, en supposant que les hétérogénéités au sein du matériau sont soumises à des champs uniformes. Cette approximation utilise les équations du régime statique pour résoudre un problème dynamique, et elle reste valable tant que les hétérogénéités sont petites devant la longueur d'onde du champ excitateur. Ceci n'est raisonnable que pour des matériaux composites peu chargés, qui peuvent être représentés par une géométrie asymétrique (inclusions dispersées dans une matrice continue). Les lois de mélange correspondantes, présentées dans le premier chapitre, sont en général basées sur le modèle de Maxwell-Garnett, développé au début du siècle. Ce modèle sous-estime les interactions entre particules conductrices, et ne peut rendre compte des phénomènes observés pour des taux de charge relativement importants.

L'étape suivante du développement des lois de mélange est l'hypothèse de milieu effectif, qui représente l'ensemble des interactions par une moyenne. Les lois de mélange issues de cette hypothèse sont inspirées du modèle de Bruggeman, proposé vers 1935. Elles font l'objet du deuxième chapitre, qui montre qu'elles donnent une meilleure modélisation des données expérimentales que les modèles précédents. Cependant, l'hypothèse de moyenne n'est plus valable lorsqu'un chemin continu conducteur se forme à l'intérieur du matériau composite.

La transition isolant-conducteur qui se produit alors possède plusieurs points communs avec les transitions de phase. Cette analogie est développée dans le troisième chapitre, qui présente les lois de puissance, développées notamment par Kirkpatrick et Stauffer au début des années 70. Ce chapitre évoque aussi les notions d'universalité et de groupe de renormalisation.

L'apparition de cette transition est une grandeur très importante pour la fabrication d'un matériau composite. Le quatrième chapitre est consacré aux différents facteurs influençant la position du seuil de percolation, et aux moyens de l'abaisser, afin de minimiser le coût du matériau, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux modèles récents de Milieu Effectif Généralisé (GEM), proposés par McLachlan vers 1987. Ces modèles combinent les lois de milieu effectif et les lois de puissance, et fournissent la meilleure modélisation des données expérimentales envisagées dans ce mémoire. Les interprétations géométriques des paramètres des modèles étant désormais clairement établies, on s'approche ainsi d'une modélisation prédictive.

Chapitre 1

Lois de mélange basées sur la représentation géométrique asymétrique

Résumé

Ce chapitre d'introduction présente les notions élémentaires des lois de mélange de la permittivité diélectrique :

- équations vectorielles,
- bornes de Wiener et d'Hashin-Strikhman,
- équation de Clausius-Mossotti,
- facteurs de dépolarisation des inclusions ellipsoïdales.

On étudie les modèles basés sur la représentation géométrique asymétrique (particules dispersées dans une phase continue) :

- modèle de Maxwell-Garnett (et plusieurs variantes),
- modèle asymétrique de Bruggeman,
- modèle de Monecke,
- modèle de Looyenga.

Ces modèles sont d'abord comparés de façon théorique, pour le calcul de la conductivité d'un composite dont les deux phases présentent un fort contraste électrique. Tous rendent compte d'un seuil de percolation égal à 0% (modèles "toujours conducteurs") ou à 100% (modèles "toujours isolants"). Confrontés aux données expérimentales, aucun d'eux ne donne de résultats satisfaisants.

Ce chapitre est consacré aux lois de mélange basées sur la représentation géométrique *asymétrique* (ce concept est présenté dans le premier paragraphe). Après la présentation des bornes de Wiener - limites de toutes les lois de mélange - au deuxième paragraphe, le troisième paragraphe traite du modèle de Maxwell-Garnett. Les équations vectorielles de l'électromagnétisme et le concept de champ local de Lorentz permettent d'obtenir l'équation de Clausius-Mossotti. Différentes variantes du modèle sont alors présentées : inclusions sphériques ou ellipsoïdales, inclusions multicouches, modèle de Doyle & Jacobs. Les lois de mélange dérivées du modèle de Maxwell-Garnett (Bruggeman asymétrique, Monecke, Looyenga) font l'objet du quatrième paragraphe.

Le seuil de percolation associé à chaque modèle est calculé de façon théorique dans le cinquième paragraphe, qui introduit la notion de modèles "toujours conducteurs" ou "toujours isolants". Les modèles sont comparés dans le cas d'un contraste électrique important dans le sixième paragraphe, et le septième paragraphe présente les résultats des optimisations numériques.

1. Représentation géométrique asymétrique

Quand la fraction volumique d'une des phases est faible, il est raisonnable de supposer une *géométrie asymétrique* pour le matériau composite ; l'une des phases forme un continu (matrice hôte) dans lequel l'autre phase est dispersée (inclusions). Deux géométries asymétriques sont possibles (inclusions isolantes dans une matrice conductrice, inclusions conductrices dans une matrice isolante) :



Fig 1-1 : Géométries asymétriques

(pour toutes les figures, la phase conductrice est représentée en noir et la phase isolante en blanc)

Les composites envisagés dans cette étude étant faiblement chargés de phase conductrice (fraction volumique inférieure à 20%), on s'intéresse dans ce chapitre au cas de la matrice isolante. Cette représentation suppose que la matrice isolante enrobe les inclusions conductrices, quel que soit le taux de charge. Cela implique que les particules ne peuvent former un réseau continu conducteur, car elles sont toujours séparées les unes des autres par une couche de polymère.

La représentation géométrique asymétrique est commune à toutes les lois de mélange présentées dans ce chapitre (à l'exception des bornes de Wiener, cf. §2).

2. Bornes de Wiener

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

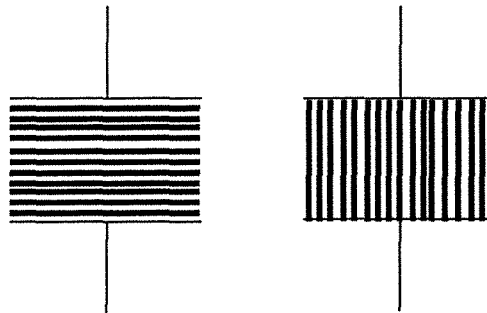


Fig 1-2 : Associations série et parallèle (bornes de Wiener)
(blanc : phase isolante ; noir : phase conductrice)

On obtient alors la moyenne harmonique ou la moyenne arithmétique des permittivités des deux phases :

$$\frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{f}{\varepsilon_i} + \frac{1-f}{\varepsilon_h} \quad (\text{loi inverse}) \quad (1-1)$$

$$\text{et} \quad \varepsilon_m = f \varepsilon_i + (1-f) \varepsilon_h \quad (\text{loi directe}) \quad (1-2)$$

Ces formules sont les bornes extrêmes de la permittivité du composite, introduites par Wiener en 1912 (Berthier 1993, p.167).

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

3. Modèle de Maxwell-Garnett

Les premiers travaux sur la permittivité diélectrique d'un matériau hétérogène remontent au siècle dernier, et portent sur des mélanges à géométrie asymétrique. Clausius et Mossotti ont calculé la permittivité d'un ensemble de molécules dans le vide (cf. §3.1). Leurs travaux ont été étendus au cas d'inclusions dispersées dans une matrice par Maxwell-Garnett (cf. §3.2).

3.1. Formule de Clausius-Mossotti

Le problème abordé par Clausius et Mossotti est de calculer la permittivité diélectrique ϵ_m d'un ensemble de molécules dispersées dans le vide de permittivité ϵ_0 . Les inclusions sont toutes identiques et sphériques, de permittivité ϵ_i et de polarisabilité α .

3.1.1. Définitions - Equations vectorielles

La permittivité ϵ_m du matériau est par définition le rapport du déplacement électrique \vec{D} au champ appliqué \vec{E} :

$$\vec{D} = \epsilon_m \vec{E} \quad (1-3)$$

Le déplacement \vec{D} dépend de la polarisation \vec{P} créée par les inclusions :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1-4)$$

La polarisation \vec{P} est liée à la polarisabilité des inclusions, à leur fraction volumique dans le mélange et au champ local, selon l'équation :

$$\vec{P} = n \vec{p} = n \alpha \vec{E}_{loc} \quad (1-5)$$

où n est le nombre d'inclusions par unité de volume, α et \vec{p} la polarisabilité et le moment dipolaire induit des inclusions, et \vec{E}_{loc} le champ local (l'équation (1-5) n'est exacte que pour des inclusions apolaires, pour lesquelles la polarisation d'orientation est nulle). Pour calculer la permittivité, il faut maintenant évaluer le champ local.

3.1.2. Champ local

3.1.2.1. Concept de champ local

\vec{E}_{loc} est le champ "réellement vu" par l'inclusion, et est différent du champ appliqué \vec{E} . Une bonne définition en a été donnée par Guillot (1992) : le champ local est le champ "qui existerait à l'endroit où se trouve l'inclusion si on la retirait, avant que son entourage n'ait eu le temps de se rendre compte de sa disparition". Son introduction permet de remplacer un environnement compliqué, où interviennent les interactions entre toutes les inclusions, par une seule grandeur vectorielle.

Le calcul du champ local est élémentaire lorsqu'une seule inclusion est présente dans le milieu hôte (dans ce cas, il n'existe pas de termes d'interaction avec les autres inclusions). Mais il se complique dès lors que plusieurs inclusions sont présentes dans le matériau : en effet, si on place une sphère A de polarisabilité α dans un champ appliqué \vec{E} , elle se polarise pour former un dipôle $\vec{p} = \alpha \vec{E}$. Mais dès qu'on place une deuxième sphère B dans le même champ, le champ "vu" par A est la somme de \vec{E} et d'un champ né de l'influence de B, qui elle-même "voit" à la fois \vec{E} et un champ né de l'influence de A. Le problème est encore plus compliqué dans le cas général d'une dispersion aléatoire d'un grand nombre d'inclusions (interactions multiples, problème à n corps), et ne peut pas se résoudre de façon exacte. En pratique, il est nécessaire d'utiliser des approximations pour le calcul du champ local. La technique de calcul la plus simple est celle de la cavité de Lorentz.

3.1.2.2. Cavité de Lorentz

Le calcul du champ local peut se faire par la méthode de Lorentz, qui consiste à introduire une cavité sphérique fictive qui sépare l'espace en deux régions. Cette cavité est de dimension petite par rapport aux dimensions du matériau, mais grande par rapport aux distances entre dipôles :

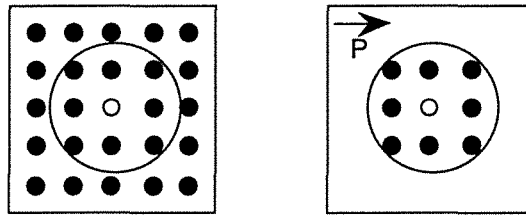


Fig 1-3 : Cavité de Lorentz (d'après Berthier 1993)

A partir de cette représentation géométrique, Lorentz écrit le champ local sous la forme :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (1-6)$$

où :

\vec{E} est le champ appliqué,

\vec{E}_2 est le champ créé par les dipôles lointains, situés à l'extérieur de la cavité,

\vec{E}_3 est le champ créé par les dipôles proches, situés à l'intérieur de la cavité.

Les dipôles à l'extérieur de la cavité sont représentés par un continuum uniforme de densité dipolaire \vec{P} , si bien que :

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} = \frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{3 \epsilon_0} \vec{E} \quad (1-7)$$

Le calcul du champ \vec{E}_3 est très difficile dans le cas général. Dans le cas de dipôles situés sur les noeuds d'un réseau cubique, ce champ est nul par raison de symétrie. Dans tous les autres cas, on est obligé d'effectuer des approximations pour le calculer.

L'approximation de Lorentz consiste à écrire :

$$\vec{E}_3 = \vec{0} \quad (1-8)$$

Cette équation suppose qu'on néglige les interactions dipolaires à l'intérieur de la cavité de Lorentz. Cela revient à vider cette cavité des dipôles qu'elle contient, ce qui est une approximation raisonnable en milieu dilué, mais plus discutable dès que la concentration en inclusions augmente.

L'expression du champ local de Lorentz devient alors :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} = \frac{\epsilon_m + 2 \epsilon_0}{3 \epsilon_0} \vec{E} \quad (1-9)$$

3.1.3. Calcul de la permittivité

La combinaison des équations vectorielles précédentes mène à :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{\epsilon_m + 2 \epsilon_0} = \frac{n \alpha}{3 \epsilon_0} \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_m = \epsilon_0 + \frac{n \alpha}{1 - \frac{n \alpha}{3 \epsilon_0}} \quad (1-10)$$

qui est l'équation de Clausius-Mossotti pour des inclusions sphériques.

Ces deux expressions relient la permittivité macroscopique ϵ_m à la polarisabilité microscopique α . Pour obtenir une équation entre paramètres macroscopiques (permittivités et fractions volumiques des constituants), il reste maintenant à exprimer la polarisabilité α des inclusions. Pour une sphère de volume v et de permittivité ϵ_i dans un milieu de permittivité ϵ_0 , cette grandeur est donnée par l'expression :

$$\alpha = v (\epsilon_i - \epsilon_0) \frac{3 \epsilon_0}{\epsilon_i + 2 \epsilon_0} \quad (1-11)$$

On obtient donc l'équation macroscopique suivante :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_0} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \Leftrightarrow \varepsilon_m = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0 + 2f(\varepsilon_i - \varepsilon_0)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0 - f(\varepsilon_i - \varepsilon_0)} \quad (1-12)$$

où $f = n v$ est la fraction volumique occupée par les inclusions.

3.2. Formules de Maxwell-Garnett

Les calculs précédents ont été menés pour des inclusions sphériques dispersées dans le vide de permittivité ε_0 . Pour revenir à l'expression (1) des lois de mélange, il suffit, dans l'équation précédente, de remplacer l'indice 0 du vide par l'indice h de la matrice hôte. Ce changement d'indice est une transposition directe du cas moléculaire (Clausius-Mossotti) au cas macroscopique (Maxwell-Garnett) : les inclusions jouent le rôle des molécules, et la matrice hôte celui du vide.

3.2.1. Inclusions sphériques

Par changement d'indice, l'équation précédente devient :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \Leftrightarrow \varepsilon_m = \varepsilon_h \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h + 2f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \quad (1-13)$$

Cette loi de mélange est le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions sphériques.

3.2.2. Inclusions ellipsoïdales

Les calculs vectoriels précédents sont difficilement généralisables au cas d'inclusions de forme quelconque. La forme d'inclusion la plus utilisée dans les lois de mélange est l'ellipsoïde de révolution.

3.2.2.1. Description géométrique

L'ellipsoïde de révolution est le volume engendré par la rotation d'une ellipse autour d'un de ses axes :

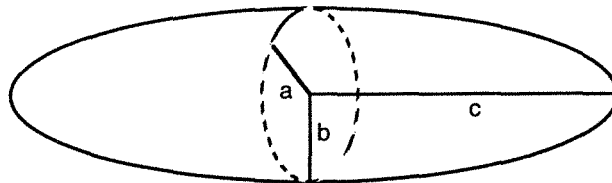


Fig 1-4 : Ellipsoïde de révolution

Les trois demi-axes de l'ellipsoïde sont notés a , b et c . Les demi-axes a et b étant égaux, la forme de l'ellipsoïde de révolution est entièrement caractérisée par le rapport c/a (parfois appelé "rapport d'aspect"). $c/a > 1$ correspond à un ellipsoïde allongé, $c/a < 1$ à un ellipsoïde aplati, et $c/a = 1$ à une sphère.

Les quantités géométriques utiles dans les lois de mélange sont les facteurs de dépolarisation L_a , L_b et L_c , définis selon les axes principaux de l'ellipsoïde. Ces facteurs interviennent dans le calcul du champ dépolarisant, dont l'expression (1-7) devient :

$$\vec{E}_2 = \frac{(\mathbf{L})}{\epsilon_0} \vec{P} \quad (1-14)$$

(\mathbf{L}) est un tenseur dont les éléments diagonaux sont les facteurs de dépolarisation (si les ellipsoïdes sont orientés dans une même direction).

Les facteurs de dépolarisation d'un ellipsoïde de révolution vérifient les relations suivantes :

$$L_a + L_b + L_c = 1 \quad \text{et} \quad L_a = L_b = \frac{1 - L_c}{2} \quad (1-15)$$

La forme d'un ellipsoïde de révolution est quantifiée par le seul facteur de dépolarisation L_c qui est une fonction complexe du rapport d'aspect c/a (Landau & Lifshitz 1969, p.42) :

$$L_c = \frac{1}{e^2} \left(1 - \frac{\sqrt{1 - e^2}}{e} \sin e \right) \quad \text{avec } e = \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}} \quad \text{pour des ellipsoïdes aplatis} \quad (1-16)$$

$$L_c = \frac{1 - e^2}{2 e^3} \left(\ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2 e \right) \quad \text{avec } e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}} \quad \text{pour des ellipsoïdes allongés} \quad (1-17)$$

La variation de L_c avec le rapport d'aspect c/a est représentée sur la figure suivante :

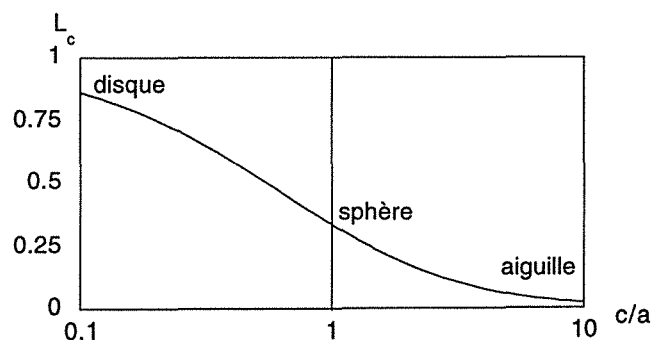


Fig 1-5 : Facteur de dépolarisation d'un ellipsoïde de révolution

Pour une sphère, tous les facteurs de dépolariation sont égaux à 1/3. Plus un ellipsoïde est allongé (forme proche d'une aiguille), plus L_c est proche de 0. Plus un ellipsoïde est aplati (forme proche d'un disque), plus L_c est proche de 1.

Pour le calcul de la permittivité des matériaux, deux orientations des inclusions ellipsoïdales sont couramment envisagées :

- inclusions orientées (axes c alignés dans une seule direction),
- inclusions aléatoirement orientées.

3.2.2.2. Inclusions ellipsoïdales orientées

Dans toutes les expressions suivantes, L est le facteur de dépolariation des ellipsoïdes dans la direction d'orientation. La généralisation de l'équation (1-10) de Clausius-Mossotti au cas des ellipsoïdes orientés est :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_h + \frac{n \alpha}{1 - L \frac{n \alpha}{\varepsilon_h}} \quad (1-18)$$

La polarisabilité α d'un ellipsoïde de volume v est donné par l'expression suivante :

$$\alpha = v (\varepsilon_i - \varepsilon_h) \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_h + L (\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \quad (1-19)$$

Le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales orientées est donc :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{L \varepsilon_m + (1-L) \varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{L \varepsilon_i + (1-L) \varepsilon_h}$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_m = \varepsilon_h \frac{L \varepsilon_i + (1-L) \varepsilon_h + f(1-L) (\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{L \varepsilon_i + (1-L) \varepsilon_h - fL (\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \quad (1-20)$$

Ce modèle a été notamment utilisé pour l'étude de films formés de métaux granulaires (argent, or) sur un substrat de silice (Cohen & al. 1973).

3.2.2.3. Inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées

Quand il n'existe pas d'orientation préférentielle, il faut prendre en compte tous les axes des ellipsoïdes. La généralisation de l'équation de Clausius-Mossotti est alors :

$$\epsilon_m = \epsilon_h + \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n \alpha_i}{1 - \sum_{i=1}^3 L_i \frac{n \alpha_i}{3 \epsilon_h}} \quad (1-21)$$

d'où découle le modèle de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées :

$$\epsilon_m = \epsilon_h + \frac{f \sum_{i=1}^3 \frac{(\epsilon_i - \epsilon_h) \epsilon_h}{3 (\epsilon_h + L_i (\epsilon_i - \epsilon_h))}}{1 - f \sum_{i=1}^3 \frac{L_i (\epsilon_i - \epsilon_h)}{3 (\epsilon_h + L_i (\epsilon_i - \epsilon_h))}} \quad (1-22)$$

3.3. Modèle multicouches

Dans le modèle de Maxwell-Garnett, les inclusions sont supposées homogènes et de même permittivité ϵ_i . Plusieurs auteurs ont envisagé l'extension du modèle au cas d'inclusions composites, formées de couches successives. O'Konski (1960) a introduit une couche interfaciale à la surface d'inclusions ellipsoïdales, pour étudier la polarisation dans des solutions d'électrolytes. Endres & Knight (1993) ont repris ce modèle en étudiant l'effet de la forme des inclusions sur la conductivité. Tinga & al. (1973) ont modélisé le bois humide comme un composite à matrice de cellulose, chargée d'inclusions ellipsoïdales composites orientées (coeur = air, couronne = eau). Ce modèle a été étendu au cas des orientations aléatoires par Louge & Opie (1990). Sihvola & Lindell (1988) ont résolu le problème général d'une inclusion à n couches, par une analogie avec la propagation d'une onde le long d'une ligne de transmission. Steeman & Maurer (1990) ont utilisé un modèle semblable pour étudier la relaxation d'une couche d'eau à la surface de billes de verre incorporées dans une matrice de polyéthylène, et ont étendu leur modèle au cas d'ellipsoïdes alignés (Steeman & Maurer 1992). Le concept de couche de surface sphérique a été également utilisé pour le calcul de la permittivité de l'eau liée autour de particules de latex (Henry & David 1988, Henry & al. 1989).

On se limite ici au cas d'inclusions sphériques ou ellipsoïdales à deux couches (inclusions enrobées).

3.3.1. Inclusions sphériques

L'inclusion composite envisagée pour ce modèle est représentée sur la figure suivante :

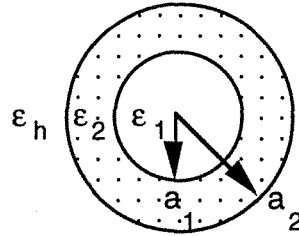


Fig 1-6 : Inclusion sphérique enrobée

Ces inclusions sont formées d'un coeur de permittivité ϵ_1 et de rayon a_1 , et d'une couronne de permittivité ϵ_2 et de rayon extérieur a_2 . On utilise les notations suivantes : $a_1 = a$ et $a_2 = a + \Delta a$. Le paramètre décrivant l'importance de la couronne est l'épaisseur relative $\Delta a/a$. L'inclusion composite est entourée du milieu hôte de permittivité ϵ_h .

La polarisabilité α de cette inclusion est (Sihvola & Lindell 1989) :

$$\alpha = 4 \pi \epsilon_h \frac{a_2^3 (\epsilon_2 - \epsilon_h) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + a_1^3 (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_h + 2 \epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2 \epsilon_h) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + 2 \frac{a_1^3}{a_2^3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_h)} \quad (1-23)$$

Et l'équation du modèle multicouches à inclusions sphériques est :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2 \epsilon_h} = f \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_h) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + \frac{V_1}{V_2} (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_h + 2 \epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2 \epsilon_h) (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) + 2 \frac{V_1}{V_2} (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_h)} \quad (1-24)$$

(V_i est le volume de la sphère de rayon a_i).

Cette équation n'est rien d'autre que la généralisation du modèle de Maxwell-Garnett (1-13) du cas d'inclusions homogènes (permittivité ϵ_i) au cas d'inclusions enrobées (permittivités ϵ_1 et ϵ_2).

3.3.2. Inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées

La géométrie des inclusions ellipsoïdales enrobées est représentée sur la figure suivante :

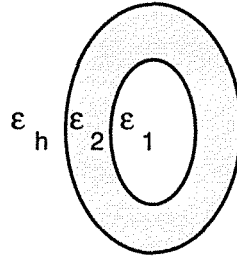


Fig 1-7 : Inclusion ellipsoïdale enrobée

Le coeur de la particule est un ellipsoïde de permittivité ϵ_1 et de demi axes a_1 , b_1 et c_1 . Il est enrobé d'une couronne de permittivité ϵ_2 et de demi axes a_2 , b_2 et c_2 . On envisage des ellipsoïdes de révolution ($a_1 = b_1 = a$ et $a_2 = b_2 = a + \Delta a$), et on quantifie l'épaisseur de la couronne par le paramètre $\Delta a/a$. L'inclusion composite est entourée du milieu hôte de permittivité ϵ_h .

Pour mener à bien le calcul de la polarisabilité de cette inclusion, les ellipsoïdes 1 et 2 doivent être confocaux, ce qui impose la condition géométrique suivante :

$$a_2^2 - a_1^2 = b_2^2 - b_1^2 = c_2^2 - c_1^2 \quad (1-25)$$

L'expression de la polarisabilité dans la direction i est alors (Bilboul 1969, Sihvola & Lindell 1990) :

$$\frac{n \alpha_i}{\epsilon_h} = f \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_h) (\epsilon_2 + L_1^i (\epsilon_1 - \epsilon_2)) + \frac{V_1}{V_2} (\epsilon_1 - \epsilon_2) (\epsilon_2 + L_2^i (\epsilon_h - \epsilon_2))}{(\epsilon_h + L_2^i (\epsilon_2 - \epsilon_h)) (\epsilon_2 + L_1^i (\epsilon_1 - \epsilon_2)) + \frac{V_1}{V_2} L_2^i (1 - L_2^i) (\epsilon_2 - \epsilon_h) (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (1-26)$$

(V_j est le volume de l'ellipsoïde j , et L_j^i son facteur de dépolarisation dans la direction i).

La permittivité du composite se calcule par combinaison de l'expression précédente avec la formule de Clausius-Mossotti généralisée aux ellipsoïdes aléatoirement orientés :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_h + \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n \alpha_i}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 L_2^i \frac{n \alpha_i}{\varepsilon_h}} \quad (1-27)$$

Les deux équations précédentes constituent le modèle multicouches pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées.

3.4. Modèle de Doyle & Jacobs

Doyle & Jacobs (1990) proposent un modèle pour tenir compte des effets d'agrégation des particules formant la phase dispersée (on présente ici le cas des inclusions sphériques). Ce modèle est basé sur l'équation (1-10) de Clausius-Mossotti, présentée avec le formalisme suivant :

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_h} = 1 + \frac{3\beta}{1-\beta} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{n\alpha}{3\varepsilon_h} \quad (1-28)$$

Pour calculer la polarisation β , Doyle & Jacobs distinguent deux parties au sein de la phase dispersée :

- des inclusions sphériques isolées, dont la polarisation est donnée par l'expression classique (1-11),

- des agrégats sphériques formés par des regroupements de sphères, dont la polarisation est multipliée par un facteur $1/f_e$ (f_e est la fraction volumique maximale d'empilement à l'intérieur d'un agrégat ; Doyle & Jacobs proposent la valeur $f_e = 63\%$).

Doyle & Jacobs proposent alors l'expression suivante :

$$\beta = f \left(1 + \frac{f}{f_e} \left(\frac{1}{f_e} - 1 \right) \right) \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \quad (1-29)$$

Ce modèle n'est en fait qu'une simple modification du modèle de Maxwell-Garnett (cf. §6.2.3).

3.5. Conclusion

Pour tous les modèles présentés jusqu'ici, le calcul de la polarisabilité envisage une inclusion de permittivité ϵ_i entourée par le milieu hôte de permittivité ϵ_h . Cette représentation regroupe ainsi toutes les inclusions présentes dans le matériau en une seule inclusion.

Le modèle de Maxwell-Garnett (et ses variantes) est donc conçu pour décrire les *milieux dilués*, où les interactions entre inclusions sont faibles. Ainsi, le modèle multicouches est-il utilisé en météorologie (De Wolf & al. 1990), pour évaluer la permittivité de la neige fondante dans l'air (la fraction volumique d'inclusions est alors inférieure à 10^{-3} , ce qui constitue un milieu très dilué).

4. Modèles dérivés du modèle de Maxwell-Garnett

Plusieurs lois de mélange ont été dérivées du modèle de Maxwell-Garnett. On présente ici :

- le modèle asymétrique de Bruggeman,
- les bornes de Hashin-Strikhman et le modèle de Monecke,
- le modèle de Looyenga.

4.1. Modèle asymétrique de Bruggeman

A partir du modèle de Maxwell-Garnett, un nouveau modèle a été construit par Bruggeman. Ce modèle est lui aussi basé sur la représentation géométrique asymétrique, et connu sous le nom de modèle asymétrique de Bruggeman (le modèle symétrique de Bruggeman est présenté au chapitre 2).

4.1.1. Inclusions sphériques

La démarche du modèle asymétrique est de calculer la permittivité du composite en imaginant sa construction, à partir de la matrice hôte, par des ajouts infinitésimaux successifs d'inclusions conductrices.

A faible taux de charge, le modèle suppose la permittivité du composite donnée par le modèle de Maxwell-Garnett. On déduit alors de cette équation le changement infinitésimal $d\epsilon_m$ de permittivité consécutif au changement df de la fraction volumique :

$$\frac{\epsilon_i + 2 \epsilon_m}{\epsilon_i - \epsilon_m} \frac{d\epsilon_m}{3 \epsilon_m} = \frac{df}{1 - f} \quad (1-30)$$

L'intégration de cette équation différentielle entre $(f = 0, \varepsilon_h)$ et (f, ε_m) mène à :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_h - \varepsilon_i} \left(\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_m} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - f \quad (1-31)$$

Un modèle semblable a été proposé pour l'étude de roches saturées d'eau par Sen, Scala & Cohen (1981). Ce nouveau modèle est basé sur la géométrie asymétrique inverse : l'eau forme une matrice continue conductrice, dans laquelle sont dispersées des inclusions de roche isolante. Enfin, une version de ce modèle pour deux inclusions conductrices a également été proposée par Jayannavar & Kumar (1991).

4.1.2. Inclusions ellipsoïdales

La généralisation de l'équation précédente au cas d'inclusions ellipsoïdales orientées est :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_h - \varepsilon_i} \left(\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_m} \right)^L = 1 - f \quad (1-32)$$

Le cas des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées a été traité par plusieurs auteurs (Meredith & Tobias 1962, Boned & Peyrelasse 1983), qui proposent l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_h - \varepsilon_i} \left(\frac{\varepsilon_m + \alpha \varepsilon_i}{\varepsilon_h + \alpha \varepsilon_i} \right)^\gamma \left(\frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_m} \right)^\beta = 1 - f \quad (1-33)$$

avec :

$$\alpha = \frac{1 + 3L}{5 - 3L}, \quad \beta = \frac{3L(1 - L)}{1 + 3L} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{2(1 - 3L)^2}{(3L + 1)(3L - 5)} \quad (1-34)$$

Dans le cas des roches, l'extension du modèle de Sen, Scala & Cohen au cas des inclusions ellipsoïdales a été réalisée par Mendelson & Cohen (1982).

4.2. Bornes de Hashin-Strikhman - Modèle de Monecke

D'autres bornes plus resserrées que celles de Wiener ont été obtenues par Hashin & Strikhman en écrivant que l'une des phases est enrobée par l'autre, quelle que soit la fraction volumique f . Ces bornes sont données par les expressions (Smith 1977) :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_h \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h + 2f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \quad (\text{i enrobée dans h}) \quad (1-35)$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_i \frac{3\varepsilon_h - 2f(\varepsilon_h - \varepsilon_i)}{3\varepsilon_i + f(\varepsilon_h - \varepsilon_i)} \quad (\text{h enrobée dans i}) \quad (1-36)$$

La première équation est le modèle de Maxwell-Garnett, et la deuxième expression est obtenue à partir de la première par inversion des rôles des phases i et h (substitutions $\varepsilon_i \leftrightarrow \varepsilon_h$ et $f \leftrightarrow 1-f$) (Lamb & al. 1980).

Monecke (1989) a proposé une interpolation entre les deux bornes précédentes, dont l'équation est :

$$\varepsilon_m = \frac{\varepsilon_h + 4f\varepsilon_h \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} + 2f^2 \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)^2}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}}{1 + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}} \quad (1-37)$$

4.3. Modèle de Looyenga

Looyenga (1965) a construit une loi de mélange à partir du modèle de Maxwell-Garnett, pour des phases peu contrastées de permittivité $\varepsilon_h - \Delta\varepsilon$ et $\varepsilon_h + \Delta\varepsilon$. L'équation différentielle obtenue mène après intégration à :

$$\varepsilon_m^{\frac{1}{3}} = f \varepsilon_i^{\frac{1}{3}} + (1-f) \varepsilon_h^{\frac{1}{3}} \quad (1-38)$$

5. Calcul théorique du seuil de percolation

A l'origine, l'étude de la percolation a concerné la conductivité (et non la permittivité) des matériaux composites. Pour connaître l'aptitude des lois de mélange à décrire la percolation, un bon test est donc de les écrire pour la conductivité d'un composite dont l'hôte est un isolant parfait ($\sigma_h = 0$). Ce point de vue est commun aux paragraphes 5 et 6, et sera repris dans le chapitre 2 (paragraphes 3 et 4).

Le seuil de percolation est la plus faible fraction volumique pour laquelle le composite devient conducteur :

$$\sigma_m(f_c) \neq 0 \quad (1-39)$$

Cette analyse mathématique simple permet de classer les modèles déjà présentés en deux catégories :

- les modèles "toujours isolants",
- les modèles "toujours conducteurs".

5.1. Modèles "toujours isolants"

Les modèles de cette catégorie sont le modèle de Maxwell-Garnett et les modèles dérivés (multicouches, Doyle & Jacobs). Quand l'isolant est parfait, ils sont caractérisés par le comportement suivant :

$$\begin{cases} \sigma_m(f) = 0 \text{ pour } f < 1 \\ \sigma_m(1) = \sigma_i \end{cases} \quad (1-40)$$

Pour ces lois de mélanges, le composite n'est donc conducteur que quand il contient 100% de phase conductrice (auquel cas ce n'est plus un composite, mais un constituant pur). Ces lois de mélange décrivent donc des composites isolants, quelle que soit la fraction volumique de phase conductrice :

$$f_c = 1 \quad (1-41)$$

(ou $f_c = f_c$ dans le cas du modèle de Doyle & Jacobs, cf. §6.2.3).

Le modèle asymétrique de Bruggeman appartient aussi à cette catégorie. Sa construction par une méthode de différentiation-intégration ne fait en effet pas apparaître de transition isolant-conducteur dans le modèle "toujours isolant" de Maxwell-Garnett.

5.2. Modèles "toujours conducteurs"

Les modèles de cette catégorie sont les modèles de Looyenga et Monecke. Quand l'isolant est parfait, ils sont caractérisés par le comportement suivant :

$$\begin{cases} \sigma_m(0) = 0 \\ \sigma_m(f) > 0 \text{ pour } f > 0 \end{cases} \quad (1-42)$$

Pour ces lois de mélanges, le composite est conducteur dès qu'il contient plus de 0% de phase conductrice. Ces lois de mélange décrivent donc des composites conducteurs, quelle que soit la fraction volumique de phase conductrice :

$$f_c = 0 \quad (1-43)$$

Le modèle asymétrique de Sen, Scala & Cohen appartient aussi à cette catégorie.

6. Croissance de la conductivité

Le critère utilisé dans le paragraphe précédent (composite avec un isolant parfait) permet seulement de classer les modèles comme "toujours isolants" ou "toujours conducteurs". Le fait que le contraste électrique σ_i / σ_h entre les deux phases soit infini empêche la comparaison de deux modèles appartenant à la même catégorie. Pour classer les modèles, il est utile de les considérer pour la conductivité d'un mélange à contraste électrique élevé mais pas infini (cette méthode a été utilisée par Banhegyi (1986)). C'est l'objet du présent paragraphe, pour lequel les modèles sont comparés dans le cas ($\sigma_h = 1$ et $\sigma_i = 1000$) ; ces valeurs numériques sont choisies arbitrairement, si bien que les valeurs de conductivité présentées dans les figures suivantes n'ont qu'une signification relative.

6.1. Cas limite : Bornes de Wiener et Hashin-Strikhman

Les bornes de Wiener et d'Hashin-Strikhman sont représentées sur la figure suivante :

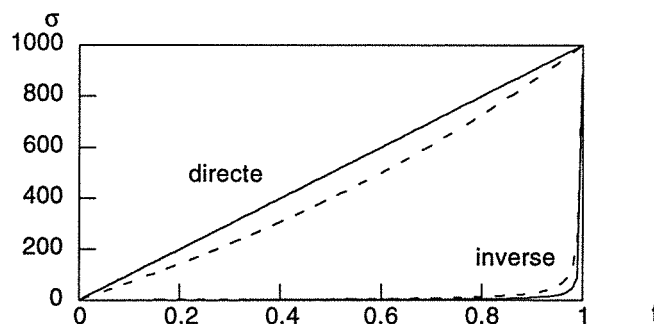


Fig 1-8 : Bornes de Wiener (lignes continues), de Hashin-Strikhman (lignes pointillées) (fort contraste électrique)

La loi inverse correspond à une croissance très lente (la conductivité ne devient importante que pour les fractions volumiques de phase conductrice proches de 100%). Cette loi est le cas limite des modèles "toujours isolants". La loi directe correspond à une croissance linéaire, dès que le composite contient plus de 0% de phase conductrice. Cette loi est le cas limite des modèles "toujours conducteurs".

Les bornes de Hashin-Strikman sont très proches des bornes de Wiener (lois directe et inverse).

6.2. Modèles "toujours isolants"

6.2.1. Modèles de Maxwell-Garnett

La croissance de la conductivité est très lente (elle ne devient importante que pour les fractions volumiques proches de 100%). Les différences entre les versions du modèle sont présentées sur les figures suivantes, pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées puis orientées (le modèle à inclusions sphériques correspond à $c/a = 1$) :

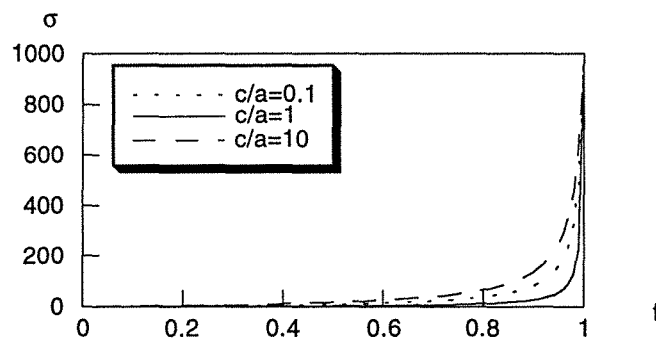


Fig 1-9 : Modèle de Maxwell-Garnett à inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées (fort contraste électrique)

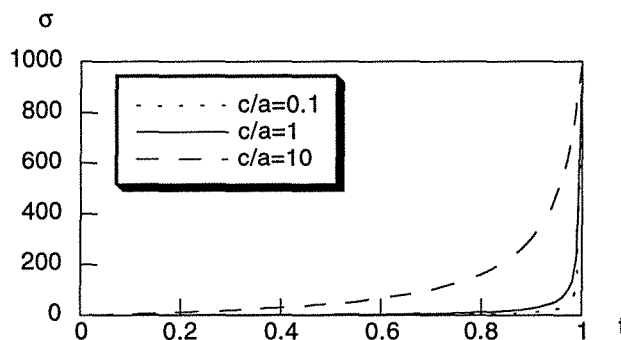


Fig 1-10 : Modèle de Maxwell-Garnett à inclusions ellipsoïdales orientées (fort contraste électrique)

On constate sur ces figures que la croissance de la conductivité avec la fraction volumique de charges conductrices est différente selon la forme et l'orientation des inclusions :

- Tous les modèles sont proches de la loi inverse.
- Pour des inclusions sphériques, la croissance est sensiblement aussi lente que celle de la loi inverse.

- Pour des inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées (figure 1-9), le profil est proche de celui des inclusions sphériques. Le facteur de forme a un effet relativement faible : la conductivité est légèrement supérieure pour des inclusions allongées ou aplaties. Ce résultat s'explique en calculant la polarisabilité moyenne d'ellipsoïdes aléatoirement orientés :

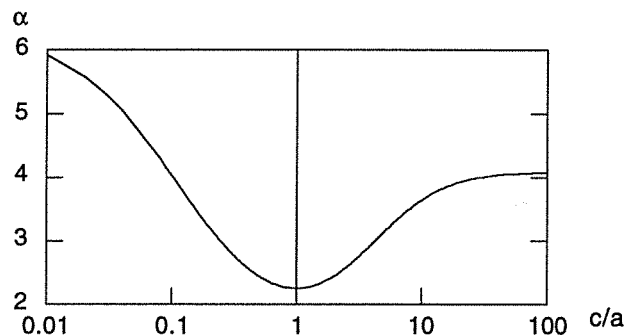


Fig 1-11 : Polarisation moyenne d'ellipsoïdes aléatoirement orientés ($\epsilon_h = 1$, $\epsilon_i = 10$)

$$\left(\alpha = \frac{1}{3} (\epsilon_i - \epsilon_h) \sum_{k=1}^3 \frac{\epsilon_h}{\epsilon_h + L_k (\epsilon_i - \epsilon_h)} \right)$$

La polarisabilité est minimale pour des sphères (donc la permittivité et la conductivité aussi).

- Pour des inclusions ellipsoïdales orientées (figure 1-10), on observe une conductivité plus importante à faible taux de charge que dans le cas précédent, à condition que les particules soient allongées ($c/a > 1$).

Cette différence selon l'orientation des inclusions vient du fait que, pour des inclusions orientées, un seul des facteurs de dépolarisation est pris en compte dans la loi de mélange (1-20). Pour des inclusions non orientées, les trois facteurs de dépolarisation interviennent dans l'équation (1-22). Il se produit alors un "effet de moyenne" : les deux termes correspondants aux directions a et b "compensent" le terme dû à la direction c, et la conductivité est plus faible que lorsqu'on compte la seule direction c.

6.2.2. Modèle multicouches

Ce modèle n'est qu'une simple variante du modèle de Maxwell-Garnett. Les profils de conductivité sont semblables (la seule différence est la conductivité pour la fraction volumique 100%, qui n'est plus σ_i mais une fonction des conductivités σ_1 et σ_2 de l'inclusion composite) et ne sont pas représentés ici.

6.2.3. Modèle de Doyle & Jacobs

Le profil du modèle de Doyle & Jacobs est le suivant :

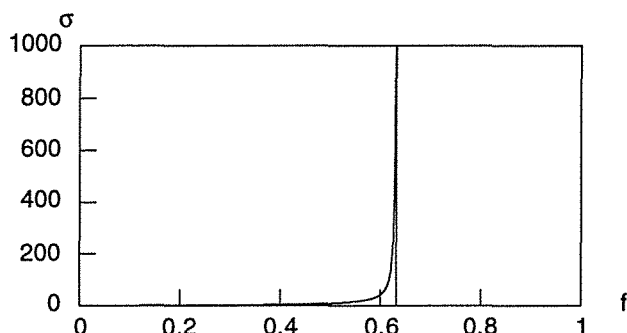


Fig 1-12 : Modèle de Doyle & Jacobs à inclusions sphériques (fort contraste électrique)

Cette figure montre la différence entre les modèles de Doyle & Jacobs et Maxwell-Garnett : la fraction volumique pour laquelle la permittivité du mélange devient égale à celle de la phase dispersée. Cette fraction volumique est égale à 100% (phase dispersée pure) pour le modèle de Maxwell-Garnett et 63% (seuil de compactage) pour le modèle de Doyle & Jacobs. On retrouve d'ailleurs le modèle de Maxwell-Garnett si on prend $f_c = 100\%$ dans l'équation (1-29).

Le modèle de Doyle & Jacobs n'est donc rien d'autre que le modèle de Maxwell-Garnett transposé de la gamme de fractions volumiques $[0 ; 1]$ à la gamme $[0 ; f_c]$.

6.2.4. Modèle asymétrique de Bruggeman

Comme pour le modèle de Maxwell-Garnett, la croissance de la conductivité avec la fraction volumique de charges conductrices est lente, et présente des différences importantes selon la forme et l'orientation des inclusions :

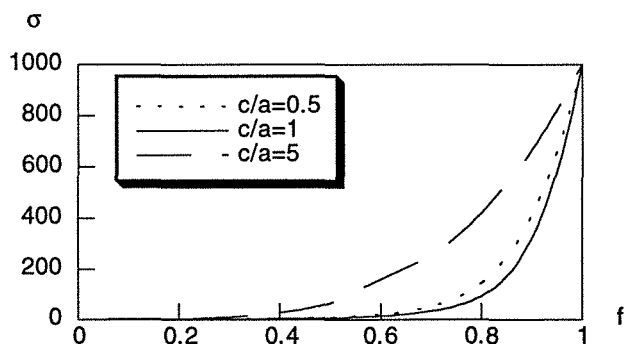


Fig 1-13 : Modèle de Bruggeman asymétrique à inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées (fort contraste électrique)

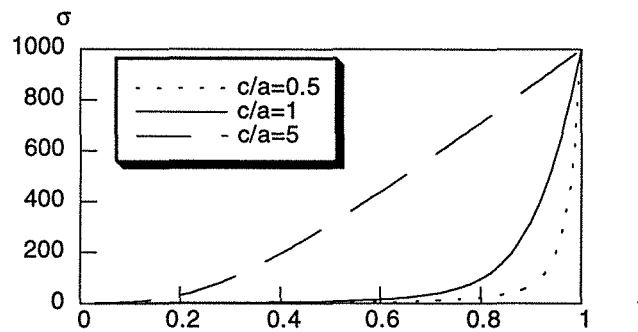


Fig 1-14 : Modèle de Bruggeman asymétrique à inclusions ellipsoïdales orientées (fort contraste électrique)

Ces graphes sont semblables à ceux tracés pour le modèle de Maxwell-Garnett (figures 1-9 et 1-10). On peut déduire de ces figures que pour les faibles taux de charge qui nous intéressent, la conductivité la plus importante correspond au modèle à inclusions ellipsoïdales allongées et orientées.

De plus, la comparaison des graphes des deux modèles (figures 1-9 et 1-10, 1-13 et 1-14) montre que, dans les mêmes conditions (fraction volumique, facteur de forme et orientation identiques), la conductivité est plus importante pour le modèle asymétrique de Bruggeman que pour le modèle de Maxwell-Garnett.

6.2.5. Conclusions et prévision

Les composites étudiés présentent une forte croissance de leurs propriétés dès les faibles taux de charge. L'examen des courbes précédentes permet donc de prévoir que la *moins mauvaise optimisation* sera obtenue avec le modèle donnant, à faible fraction volumique, la conductivité la plus importante :

le modèle de Bruggeman asymétrique
avec des inclusions ellipsoïdales allongées et orientées.

Remarque :

La conductivité importante (faible) obtenue pour des inclusions allongées (aplaties) peut être expliquée par les formes limites des équations (1-20) et (1-32) des modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman asymétrique. Dans les deux cas :

- pour des inclusions infiniment allongées ($L = 0$), la limite des modèles est la loi directe de Wiener (conductivité importante),

- pour des inclusions infiniment aplaties ($L = 1$), la limite des modèles est la loi inverse de Wiener (conductivité faible).

6.3. Modèles "toujours conducteurs"

6.3.1. Modèles de Looyenga et Monecke

Les modèles "toujours conducteurs" montrent une croissance importante de la conductivité dès les plus faibles fractions volumiques, illustrée par la figure suivante (modèles de Looyenga et Monecke) :

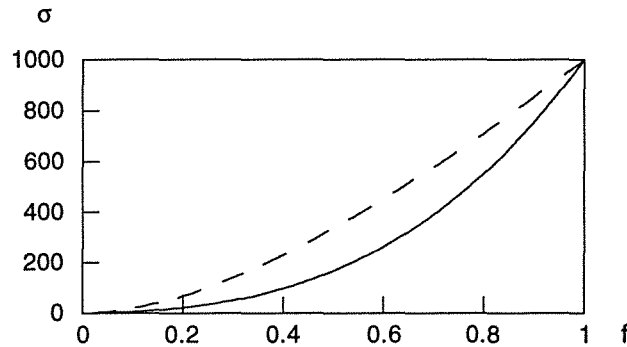


Fig 1-15 : Profil des modèles de Looyenga (trait continu) et Monecke (trait pointillé) (fort contraste électrique)

Les deux modèles sont plus proches de la loi directe que de la loi inverse.

La conductivité du composite est plus importante pour le modèle de Monecke que pour le modèle de Looyenga.

6.3.2. Conclusions et prévision

Les modèles "toujours conducteurs" sont plus adaptés que les modèles "toujours isolants" pour décrire les données expérimentales, car ils décrivent une croissance des propriétés du composite dès les faibles fractions volumiques. Néanmoins, la modélisation par ces lois de mélange ne devrait pas être d'excellente qualité, car ces modèles ne sont pas conçus pour rendre compte d'une transition d'un état isolant à un état conducteur (ils décrivent des composites toujours conducteurs).

L'examen des courbes précédentes permet de prédire que la meilleure optimisation sera obtenue avec le modèle dont la croissance aux faibles taux de charge est la plus rapide. Le rythme de cette croissance peut être obtenu en examinant le développement des équations dans le cas de l'isolant parfait, au voisinage de $f = 0$:

Monecke	Looyenga
$\sigma_m \propto \sigma_i (f - 0)^2$	$\sigma_m \propto \sigma_i (f - 0)^3$

Tableau 1-1 : Développement des modèles "toujours conducteurs" dans le cas d'un isolant parfait

f étant inférieur à 1, $f^2 > f^3$: pour une fraction volumique donnée, la conductivité est d'autant plus importante que l'exposant de f est faible. Le modèle permettant la *moins mauvaise optimisation* doit donc être :

le modèle de Monecke.

7. Résultats des optimisations

Pour tous les modèles envisagés, les paramètres libres des optimisations sont :

- la (ou les) permittivité(s) des inclusions (ϵ_i ou ϵ_1 et ϵ_2),
- le facteur de dépolarisation L_c (*).

La qualité d'un modèle est mesurée par la fonction d'écart χ^2 , qui somme les *erreurs relatives* entre le modèle et les valeurs expérimentales :

$$\chi^2 = \sum \left(\left(\frac{\epsilon'_{\text{mes}} - \epsilon'_{\text{cal}}}{\epsilon'_{\text{mes}}} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_{\text{mes}} - \epsilon''_{\text{cal}}}{\epsilon''_{\text{mes}}} \right)^2 \right) \quad (1-44)$$

Les résultats des optimisations sont semblables pour les trois séries de mesures testées. Dans ce paragraphe, on donne les paramètres optimisés, les valeurs de la fonction d'écart et les graphes correspondants au composite (latex + XE2).

7.1. Modèles "toujours isolants"

7.1.1. Modèle de Maxwell-Garnett

Comme prévu, l'optimisation numérique ne fournit pas de bons résultats. Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau suivant pour le composite (latex + XE2) :

Inclusions	ϵ_i	c/a	χ^2
Sphériques	(229_389)	<i>1</i>	12,2
Ellipsoïdes non orientés	(209_127)	6,8	9,0
Ellipsoïdes orientés	(1211_706)	7,3	7,8

Tableau 1-2 : Optimisation des paramètres du modèle de Maxwell-Garnett (composite latex + XE2)

(*) Le paramètre c/a est fixé dans le cas d'inclusions sphériques ($c/a = 1$, la notation italique indique que la valeur du paramètre est imposée), et libre (optimisé) dans le cas d'inclusions ellipsoïdales. Dans les résultats, on n'indiquera pas la valeur de L_c , mais celle du rapport d'aspect c/a correspondant.

Les valeurs élevées de la fonction χ^2 traduisent un important écart entre le modèle et la réalité, ce qui se traduit par des courbes théoriques éloignées des points expérimentaux, comme le montrent les figures 1-16 à 1-18.

Pour toutes les figures comparant un modèle avec des résultats expérimentaux :

- les mesures de la partie réelle de la permittivité sont représentées par des ronds blancs,
- les mesures de la partie imaginaire de la permittivité sont représentées par des carrés blancs,
- les modèles sont représentés par deux courbes continues
(une pour chaque composante de la permittivité),
- deux flèches indiquent sur quel axe vertical lire les valeurs de chaque composante de la permittivité.

Cette représentation est commune à l'ensemble de ce manuscrit.

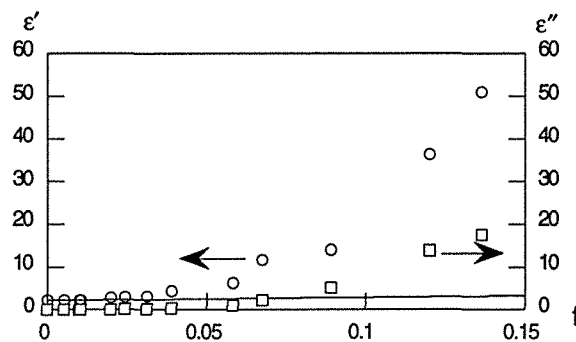


Fig 1-16 : Optimisation du modèle de Maxwell-Garnett à inclusions sphériques (latex + XE2, $\chi^2 = 12,2$)

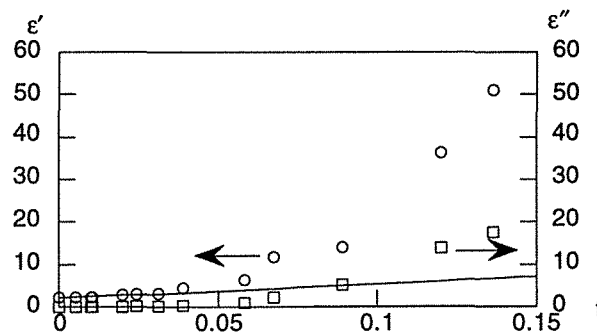


Fig 1-17 : Optimisation du modèle de Maxwell-Garnett à inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées (latex + XE2, $\chi^2 = 9,0$)

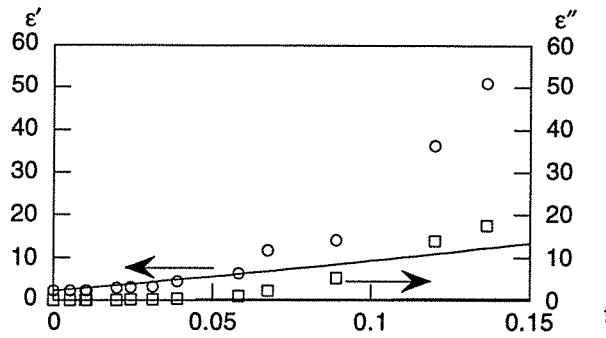


Fig 1-18 : Optimisation du modèle de Maxwell-Garnett à inclusions ellipsoïdales orientées (latex + XE2, $\chi^2 = 7,2$)

Dans tous les cas, la courbe théorique de la partie imaginaire de la permittivité est quasiment confondue avec l'axe des abscisses ($\epsilon''_m = 0$) : elle est de ce fait à peine visible sur les figures. Le modèle à inclusions orientées (figure 1-18) donne la plus forte croissance de ϵ' , et la moins mauvaise optimisation (valeur minimale de χ^2), conformément aux prévisions du §6.2.5.

Le modèle de Maxwell-Garnett, construit pour décrire les milieux dilués, n'est effectivement d'aucun intérêt pour décrire la percolation.

7.1.2. Modèle multicouches

Les inclusions n'étant pas homogènes, il faut optimiser deux paramètres supplémentaires par rapport au modèle de Maxwell-Garnett : la permittivité ϵ_2 et $\Delta a/a$, l'épaisseur de la couronne des inclusions. Les résultats des calculs d'optimisation pour le composite (latex + XE2) sont regroupés dans le tableau suivant :

Inclusions	ϵ_1	ϵ_2	$\Delta a/a$	c/a	χ^2
Sphériques	(0_209)	(0_12)	0,52	1	9,7
Ellipsoïdes non orientés	(0_20)	(104_62)	0,52	6,7	9,4

Tableau 1-3 : Optimisation des paramètres du modèle multicouches (composite latex + XE2)

Comme dans le cas du modèle de Maxwell-Garnett (dont le modèle multicouches n'est qu'une variante), l'écart entre le modèle et les mesures est très important. Cet écart est illustré par les figures suivantes :

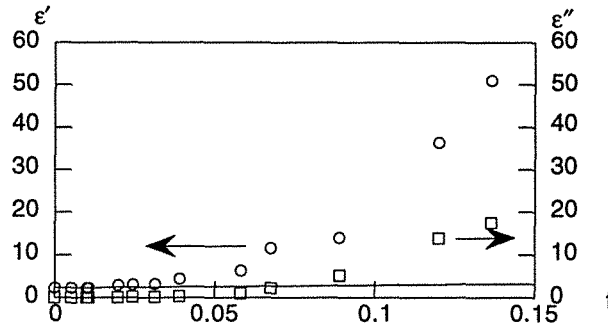


Fig 1-19 : Optimisation du modèle multicouches à inclusions sphériques
(latex + XE2, $\chi^2 = 9,7$)

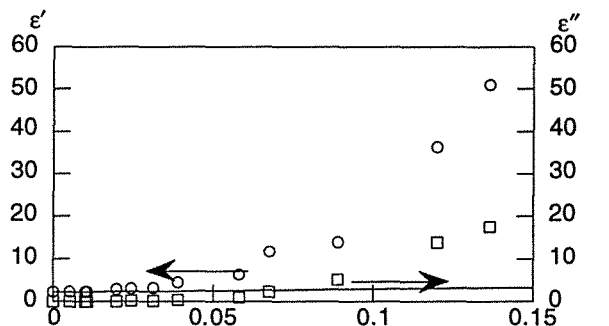


Fig 1-20 : Optimisation du modèle multicouches à inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées
(latex + XE2, $\chi^2 = 9,4$)

Comme pour le modèle de Maxwell-Garnett à inclusions homogènes, la permittivité du composite reste sensiblement égale à celle de la matrice hôte, quelle que soit la fraction volumique de charges. Que les inclusions aient une ou deux couches, la fonction d'écart reste du même ordre de grandeur. Ajouter une couche à l'inclusion ne change donc ni la nature du modèle ni la piètre qualité des optimisations réalisées.

Quelle que soit la forme des inclusions, le modèle multicouches est aussi mal adapté que celui de Maxwell-Garnett pour rendre compte de la percolation.

7.1.3. Modèle de Doyle & Jacobs

Ce modèle ne donne pas des résultats bien meilleurs que les modèles précédents. Pour le composite (latex + XE2), la valeur optimisée de la permittivité de l'inclusion est $\epsilon_i = (0,24,2)$, ce qui correspond à une fonction d'écart $\chi^2 = 9,6$:

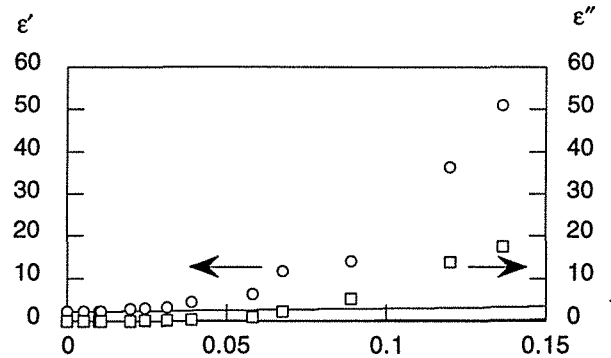


Fig 1-21 : Optimisation du modèle de Doyle & Jacobs
(latex + XE2, $\chi^2 = 9,6$)

La fonction d'écart est légèrement moins importante que pour les modèles de Maxwell-Garnett (cela vient probablement du domaine plus faible des fractions volumiques pour le modèle de Doyle & Jacobs). Cependant, les courbes théoriques demeurent très éloignées des mesures, et le modèle inadéquat pour décrire la percolation.

7.1.4. Modèle asymétrique de Bruggeman

Le tableau suivant regroupe les paramètres optimisés et la fonction d'écart pour le modèle asymétrique de Bruggeman :

Composite	Inclusions	ϵ_i	c/a	χ^2
époxy + corax L6	Sphères	(5_22)	1	5,9
	Ellipsoïdes non orientés	(1_76)	3,5	4,5
	Ellipsoïdes orientés	(1_140)	2,4	3,3
PVC + C1	Sphères	(4_11)	1	12,1
	Ellipsoïdes non orientés	(10029_13073)	0,03	9,2
	Ellipsoïdes orientés	(11_2365)	8,7	2,6
latex + XE2	Sphères	(8_21)	1	9,6
	Ellipsoïdes non orientés	(16_929)	0,07	5,6
	Ellipsoïdes orientés	(0_2103)	5,9	2,1

Tableau 1-4 : Optimisation des paramètres du modèle asymétrique de Bruggeman

L'optimum du modèle orienté correspond à des particules allongées, et l'optimum du modèle non orienté à des particules aplaties (sauf pour le composite chargé de corax L6).

Les valeurs élevées de χ^2 traduisent un écart important entre les courbes théoriques et les mesures expérimentales. Comme pour le modèle de Maxwell-Garnett, les résultats sont un peu moins mauvais si on considère des inclusions orientées. Les figures suivantes illustrent l'inefficacité du modèle à rendre compte des données expérimentales (composite PVC + C1) :

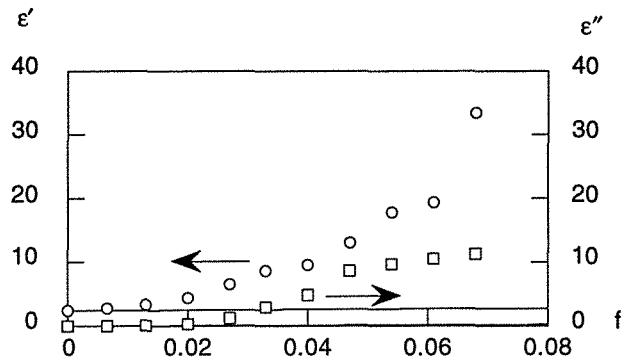


Fig 1-22 : Optimisation du modèle de Bruggeman asymétrique (PVC + C1) à inclusions sphériques ($\chi^2 = 12,1$)

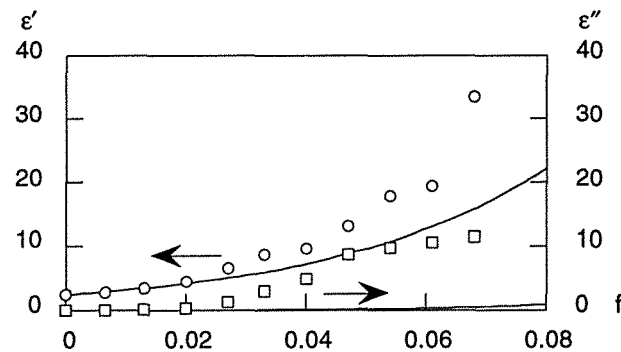


Fig 1-23 : Optimisation du modèle de Bruggeman asymétrique (PVC + C1) à inclusions ellipsoïdales aléatoirement orientées ($\chi^2 = 9,2$)

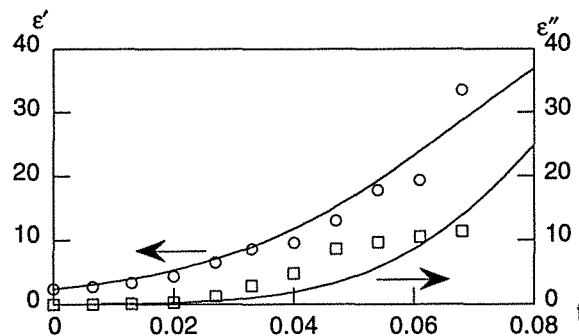


Fig 1-24 : Optimisation du modèle de Bruggeman asymétrique (PVC + C1) à inclusions ellipsoïdales orientées ($\chi^2 = 2,6$)

Ces figures montrent que le modèle à inclusions orientées est le moins mauvais des trois modèles envisagés. Il est cependant loin de fournir des courbes théoriques proches des données expérimentales.

7.2. Modèles "toujours conducteurs"

7.2.1. Modèle de Looyenga

La valeur optimisée de la permittivité de l'inclusion est $\epsilon_i = (2243_152)$ pour le composite (latex + XE2), ce qui correspond à une fonction d'écart $\chi^2 = 6,3$:

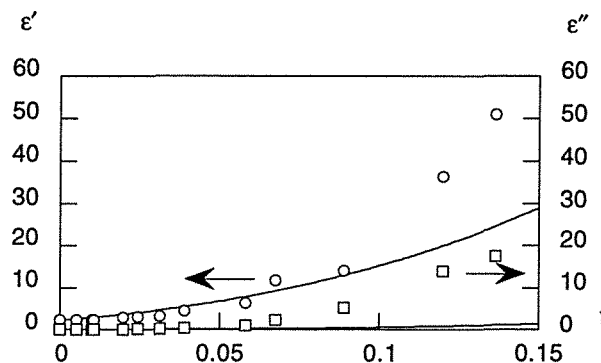


Fig 1-25 : Optimisation du modèle de Looyenga
(latex + XE2, $\chi^2 = 6,3$)

Le modèle de Looyenga rend mieux compte de la croissance de la partie réelle de la permittivité que les modèles précédents. En revanche, il ne décrit absolument pas la croissance de la partie imaginaire, qui reste très faible. Le modèle n'est donc guère mieux adapté aux données expérimentales envisagées que les modèles précédents.

7.2.2. Modèle de Monecke

La valeur optimisée de la permittivité de l'inclusion est $\epsilon_i = (853_81)$ pour le composite (latex + XE2), ce qui correspond à une fonction d'écart $\chi^2 = 3,6$:

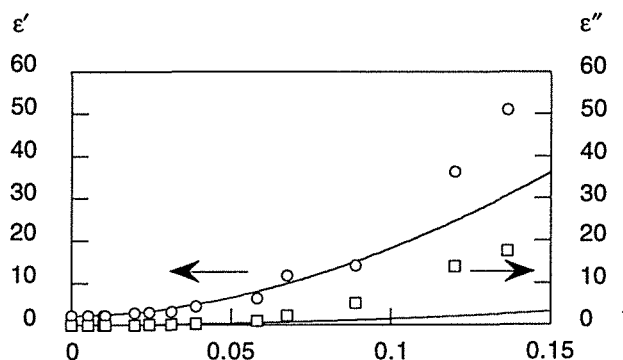


Fig 1-26 : Optimisation du modèle de Monecke (latex + XE2)
(latex + XE2, $\chi^2 = 3,6$)

Le modèle de Monecke rend bien compte de la croissance de la partie réelle de la permittivité, mais pas de celle de la partie imaginaire, qui reste très faible. Bien que donnant de meilleurs résultats que le modèle de Looyenga (conformément aux prédictions du §6.3.2), le modèle de Monecke ne convient pas pour décrire la percolation.

7.3. Conclusion

Les tableaux suivants font le bilan des valeurs de la fonction d'écart pour tous les modèles et toutes les données envisagés :

	MG			MTC		D & J	Br. Asym.		
	s.	e.n.o.	e.o.	s.	e.n.o.	s.	s.	e.n.o.	e.o.
époxy + corax L6	6,8	1,3	1,2	6,0	1,3	5,3	5,9	4,5	3,3
PVC + C1	13,5	10,5	8,0	12,1	11,3	11,8	12,1	9,2	2,6
latex + XE2	12,2	9,0	7,8	9,7	9,4	9,6	9,6	5,6	2,1

Tableau 1-5 : Fonctions d'écart χ^2 des modèles "toujours isolants"
(MG = Maxwell-Garnett ; MTC = multicouches ; D & J = Doyle & Jacobs ; Br. Asym. = Bruggeman asymétrique)
(s. = sphères ; e.n.o. = ellipsoïdes non orientés ; e.o. = ellipsoïdes orientés)

	Looyenga	Monecke
époxy + corax L6	0,5	0,3
PVC + C1	6,5	4,0
latex + XE2	6,3	3,6

Tableau 1-6 : Fonctions d'écart χ^2 des modèles "toujours conducteurs"

Pour un même modèle, les plus fortes fonctions d'écart sont obtenues pour des inclusions sphériques, et les plus faibles pour des inclusions ellipsoïdales orientées.

De façon générale, les modèles "toujours conducteurs" donnent de moins mauvais résultats que les modèles "toujours isolants". Les meilleurs modèles de chaque catégorie sont le modèle asymétrique de Bruggeman à inclusions ellipsoïdales orientées et le modèle de Monecke. Le modèle asymétrique de Bruggeman, "toujours isolant", donne cependant de meilleurs résultats que les modèles "toujours conducteurs", si on considère des ellipsoïdes orientés très allongés. Cette géométrie d'inclusions permet en effet de faire tendre le modèle vers la loi directe (cf. § 6.2.4 et 6.2.5).

8. Conclusion sur les modèles à géométrie asymétrique

Tous les modèles cités dans ce chapitre sont basés sur la géométrie asymétrique. Cette géométrie ne permet pas de rendre compte d'un seuil de percolation "non trivial", c'est-à-dire différent de 0 (modèle "toujours conducteur") et de 1 (modèle "toujours isolant").

Ces modèles sont donc inadaptés pour rendre compte des données envisagées (c'est ce que montre le paragraphe 7), qui décrivent une transition isolant-conducteur avec un seuil de percolation faible ($f_c < 20\%$) mais non nul. Les modèles "toujours isolants" ne conviennent pas car ils ne présentent pas de comportement conducteur : ils "percolent" trop tard ($f_c = 1$). Les modèles "toujours conducteurs" ne conviennent pas car ils ne présentent pas de comportement isolant : ils "percolent" trop tôt ($f_c = 0$).

Pour traiter les données envisagées, il faut une représentation géométrique différente à laquelle soit associée un seuil de percolation "non trivial". Les modèles de milieu effectif, basés sur une géométrie symétrique, font l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

Banhegyi G.

Comparison of electrical mixture rules for composites
Colloid and Polymer Science, **264**, 1030-50, 1986

Berthier S.

Optique des milieux composites
Ed. Polytechnica, Paris, 1993

Bilboul R.

A note on the permittivity of a double-layer ellipsoid
Journal of Physics D, **2**, 2, 921-3, 1969

Boned C. & Peyrelasse J.

Some comments on the complex permittivity
of ellipsoids dispersed in continuum media
Journal of Physics D, **16**, 1777-84, 1983

Cohen R., Cody G., Coutts M. & Abeles B.

Optical properties of granular silver and gold films
Physical Review B, **8**, 10, 3689-701, 1973

De Wolf D., Russchenberg H. & Ligthart L.

Effective permittivity of and scattering from wet snow and ice droplets
at weather radar wavelengths
IEEE Transactions on Antennas and Propagation, **38**, 9, 1317-25, 1990

Doyle W. & Jacobs I.

Effective cluster model of dielectric enhancement in metal-insulator composites
Physical Review B, **42**, 15, 9319-27, 1990

Endres A. & Knight R.

A model for incorporating surface phenomena into the dielectric response
of a heterogeneous medium
Journal of Colloid and Interface Science, **157**, 2, 418-25, 1993

Guillot T.

Contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques
des mélanges aléatoires du type diélectrique/conducteur
Thèse de l'Université de Paris VI, 1992

Henry F. & David R.

Calcul de la permittivité de l'eau liée autour des particules
à l'aide des formules de mélanges diélectriques
Journal de Chimie Physique, **85**, 4, 517_22, 1988

Henry F., Pichot C., Kamel A. & El Aasser M.

Dielectric properties of cleaned and monodisperse polystyrene latexes
in microwaves
Colloid and Polymer Science, **267**, 1, 48-58, 1989

Jayannavar A. & Kumar N.

Generalization of Bruggeman's unsymmetrical effective medium theory
to a three-component composite
Physical Review B, **44**, 21, 12014-5, 1991

Lamb W., Wood D. & Ashcroft N.

Long wavelength electromagnetic propagation in heterogeneous media
Physical Review B, **21**, 6, 2248-66, 1980

Landau L. & Lifchitz E.

Electrodynamique des milieux continus
Ed. Mir, Moscou, 1969

Looyenga H.

Dielectric constants of heterogeneous mixtures
Physica, **31**, 401-6, 1965

Louge M. & Opie M.

Measurements of the effective dielectric permittivity of suspensions
Powder Technology, **62**, 85-94, 1990

Mendelson K. & Cohen M.

The effect of grain anisotropy on the electrical properties of sedimentary rocks
Geophysics, **47**, 2, 257-63, 1982

Meredith R. & Tobias C.

Conduction in heterogeneous systems
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **2**, 15-47, 1962

Monecke J.

Microstructure dependence of material properties of composites
Physica Status Solidi (b), **154**, 2, 805-13, 1989

O'Konski C.

Electric properties of macromolecules.
V.Theory of ionic polarization in polyelectrolytes
Journal of Physical Chemistry, **64**, 605-19, 1960

Sen P., Scala C. & Cohen M.

A self similar model for sedimentary rocks
with an application to the dielectric constants of fused glassed beads
Geophysics, **46**, 5, 781-95, 1981

Sihvola A. & Lindell I.

Transmission line analogy for calculating the effective permittivity
of mixtures with spherical multilayers
Journal of Electromagnetic Waves and Applications, **2**, 8, 741-56, 1988

Sihvola A. & Lindell I.

Polarizability and effective permittivity
of layered and continuously inhomogeneous dielectric spheres
Journal of Electromagnetic Waves and Applications, **3**, 1, 37-60, 1989

Sihvola A. & Lindell I.

Polarizability and effective permittivity
of layered and continuously inhomogeneous dielectric ellipsoids
Journal of Electromagnetic Waves and Applications, **4**, 1, 1-26, 1990

Smith G.

Dielectric constants for mixed media
Journal of Physics D, **10**, L39-42, 1977

Steeman P. & Maurer F.

An interlayer model for the complex dielectric constant of composites
Colloid and Polymer Science, **268**, 4, 315-25, 1990

Steeman P. & Maurer F.

An interlayer model for the dielectric constant of composites.
An extension to ellipsoïdally shaped particles
Colloid and Polymer Science, **270**, 11, 1069-79, 1992

Tinga W., Voss W. & Blossey D.

Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory
Journal of Applied Physics, **44**, 9, 3897-902, 1973

Chapitre 2

Modèles de milieu effectif

Résumé

Ce chapitre étudie les modèles basés sur la géométrie symétrique (qui représente le matériau par un mélange de particules isolantes et conductrices) et sur l'hypothèse de milieu effectif.

Les modèles de milieu effectif étudiés sont les suivants :

- modèle symétrique de Bruggeman (et plusieurs variantes),
- modèle du potentiel cohérent (et plusieurs variantes),
- modèle de Ping Sheng,
- modèle de Yoshida.

Ces modèles sont comparés dans le cas d'un fort contraste électrique entre les deux phases, et leur seuil de percolation est calculé de façon théorique.

Ils sont ensuite confrontés aux données expérimentales. Le meilleur modèle est celui dont le seuil de percolation théorique est le plus faible.

Ce chapitre est consacré aux modèles de milieu effectif. Le premier paragraphe présente les notions de géométrie symétrique, d'hypothèse de milieu effectif et de cellule-unité. Le deuxième paragraphe donne les équations des différents modèles : Bruggeman symétrique, potentiel cohérent, Sheng, Yoshida. Différentes variantes des deux premiers modèles sont présentées : inclusions sphériques homogènes, sphériques multicouches, ellipsoïdales orientées ou non orientées.

Le seuil de percolation associé à chaque modèle est calculé de façon théorique dans le troisième paragraphe, et les modèles sont comparés dans le cas d'un contraste électrique important dans le quatrième paragraphe. Le cinquième paragraphe présente les résultats des optimisations numériques. Enfin, le sixième paragraphe évoque les limites des modèles de milieu effectif.

1. Caractéristiques des modèles de milieu effectif

Les deux caractéristiques principales des modèles de milieu effectif sont :

- la représentation géométrique symétrique,
- l'hypothèse de milieu effectif.

1.1. Représentation géométrique symétrique

La représentation géométrique asymétrique présentée au chapitre 1 ne considère pas les deux phases de la même façon. L'une des phases forme un milieu continu dans lequel l'autre phase est dispersée sous forme d'inclusions.

Pour les modèles de milieu effectif, la représentation géométrique symétrique considère le matériau comme un mélange de deux types de particules (conductrices ou isolantes) :

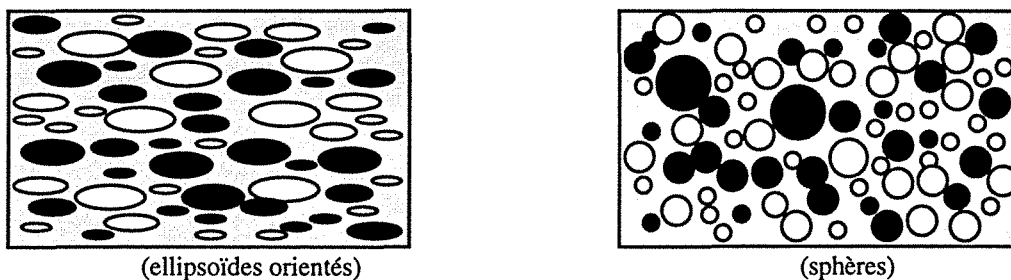


Fig 2-1 : Géométrie symétrique

Les deux phases sont ainsi considérées de façon parfaitement symétrique. Dans l'ensemble de ce chapitre, le mot "particule" désignera indifféremment les deux phases, et l'indice i (h) la phase conductrice (isolante).

1.2. Hypothèse de milieu effectif

Pour les modèles de milieu dilué de type Maxwell-Garnett, les calculs supposent que les particules de phase conductrice sont entourées du milieu hôte de permittivité ϵ_h , ce qui revient à négliger les interactions entre inclusions.

Pour prendre en compte ces interactions, l'hypothèse de milieu effectif suppose que chaque particule (conductrice ou isolante) est entourée d'un milieu de permittivité ϵ_m (la permittivité du matériau composite). Ce voisinage des particules est le *milieu effectif*.

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. A l'inverse du calcul en milieu dilué, qui sous-estime les interactions entre particules, l'hypothèse de milieu effectif les surestime en supposant que leur portée est infinie.

L'hypothèse de milieu effectif est utilisée dans d'autres domaines que l'électromagnétisme. Cleary & al. (1980) présentent le cas des propriétés mécaniques de composites présentant des hétérogénéités de forme ellipsoïdale.

1.3. Cellule-unité

Les deux hypothèses précédentes permettent de représenter le composite par un schéma équivalent, appelé "cellule-unité" (Niklasson & Granqvist 1984). La figure suivante représente la cellule-unité du modèle symétrique de Bruggeman :

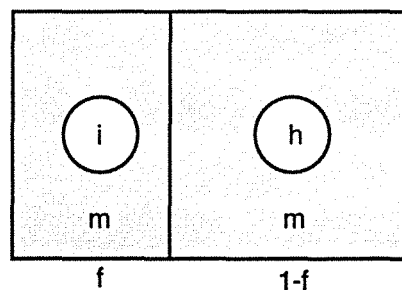


Fig 2-2 : Cellule-unité (modèle symétrique de Bruggeman, particules sphériques)

Les deux phases conductrice et isolante ont un "poids" respectif f et $1-f$ au sein du composite (représentation symétrique). Pour obtenir les équations des modèles, on suppose que chaque particule est entourée du milieu effectif (hypothèse de milieu effectif).

Une cellule-unité peut être associée à chaque modèle, et cette représentation permet d'obtenir facilement l'équation correspondante (cf. §2.1).

2. Equations des modèles

Les principaux modèles de milieu effectif sont :

- les modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent,
- le modèle de Ping Sheng,
- le modèle de Yoshida.

2.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent

Chacun de ces deux modèles admet plusieurs variantes, qui n'ont pas toutes été publiées dans la littérature. Ces variantes diffèrent par la forme et l'orientation des particules :

- particules sphériques homogènes ou enrobées,
- particules ellipsoïdales orientées avec un ou deux facteurs de dépolarisation,
- particules ellipsoïdales aléatoirement orientées (un seul facteur de dépolarisation).

Le cas de particules de forme arbitraire a été envisagé par Koss & Stroud (1985). Le formalisme est bien plus compliqué pour un résultat peu différent, et n'est pas présenté ici.

2.1.1. Modèle de Bruggeman

2.1.1.1. Particules sphériques homogènes

Le modèle de Bruggeman est le plus ancien (il date de 1935) et le plus connu des modèles de milieu effectif. C'est aussi l'un des plus utilisés. Son équation peut être obtenue de plusieurs manières, présentées ici dans le cas de particules sphériques :

- la théorie de champ moyen,
- la théorie des cellules-unités,
- le champ local d'Onsager.

Théorie de champ moyen

La théorie de champ moyen, dont le formalisme a été notamment développé par Reynolds & Hough (1957) consiste à écrire le champ électrique comme la moyenne des champs \vec{E}_i et \vec{E}_h régnant à l'intérieur des particules conductrices et isolantes, entourées du milieu effectif :

$$\vec{E} = f \vec{E}_i + (1 - f) \vec{E}_h \quad (2-1)$$

$$\text{avec : } \vec{E}_i = \frac{3 \epsilon_m}{\epsilon_i + 2 \epsilon_m} \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{E}_h = \frac{3 \epsilon_m}{\epsilon_h + 2 \epsilon_m} \vec{E} \quad (2-2)$$

Théorie des cellules-unités

Le principe de cette théorie est d'écrire que la polarisation totale de la cellule-unité est nulle (Granqvist & Hunderi 1978) :

$$\bar{P}_i + \bar{P}_h = f(\epsilon_i - \epsilon_m) \bar{E}_i + (1 - f)(\epsilon_h - \epsilon_m) \bar{E}_h = \bar{0} \quad (2-3)$$

Champ local d'Onsager

Le champ local de Lorentz, présenté pour le calcul de la permittivité en milieu dilué, ne permet pas de traiter le cas des inclusions polaires. Pour traiter ce cas, une autre méthode de calcul du champ local a été développée par Onsager. Comme la théorie de Lorentz, elle utilise une cavité pour décomposer le champ local en plusieurs contributions. La cavité d'Onsager est cependant de taille beaucoup plus petite, et ne contient qu'un seul dipôle permanent $\bar{\mu}$. En utilisant le principe de superposition, Onsager écrit le champ local sous la forme :

$$\bar{E}_{loc} = \bar{E}_c + \bar{E}_r \quad (2-4)$$

où :

\bar{E}_c est le champ de cavité qui existerait, en présence du champ appliqué \bar{E} , dans la cavité vide,

\bar{E}_r est le champ de réaction, créé par le dipôle sur lui-même (par l'intermédiaire des autres dipôles), en l'absence de \bar{E} (c'est la contribution du dipôle au champ local que lui-même subit).

Les champs de cavité et de réaction sont donnés par les expressions suivantes :

$$\bar{E}_c = \frac{3 \epsilon_m}{\epsilon_h + 2 \epsilon_m} \bar{E} \quad \text{et} \quad \bar{E}_r = \frac{2}{3 \nu \epsilon_h} \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_h + 2 \epsilon_m} \bar{\mu} \quad (2-5)$$

Selon la façon de représenter le matériau composite, le calcul mène à des modèles différents (Grosse & Greffe 1979). Ainsi, la représentation géométrique symétrique permet-elle d'obtenir le modèle de Böttcher (qui est équivalent au modèle de Bruggeman symétrique, équation (2-7)) :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{3 \epsilon_m} = f \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2 \epsilon_m} \quad (2-6)$$

et la représentation géométrique asymétrique (inclusion dans hôte) permet de retrouver le modèle de Maxwell-Garnett.

Equation du modèle

Les trois méthodes précédentes mènent à la même équation du modèle de Bruggeman à particules sphériques :

$$f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2 \epsilon_m} + (1-f) \frac{\epsilon_h - \epsilon_m}{\epsilon_h + 2 \epsilon_m} = 0 \quad (2-7)$$

Bien que déduits et présentés de manière différente, les modèles de Böttcher et de Bruggeman symétrique sont équivalents et mènent à la même équation du second degré :

$$2 \epsilon_m^2 + (\epsilon_i - 2 \epsilon_h - 3 f (\epsilon_i - \epsilon_h)) \epsilon_m - \epsilon_i \epsilon_h = 0 \quad (2-8)$$

2.1.1.2. Particules sphériques enrobées

Sihvola a proposé l'extension du modèle symétrique de Bruggeman au cas des particules sphériques enrobées. Le principe est de garder la géométrie des sphères enrobées (cf. figure 1-6), en faisant l'hypothèse de milieu effectif. Les sphères enrobées sont alors entourées du milieu effectif de permittivité ϵ_m (et non plus du milieu hôte de permittivité ϵ_h). Sihvola (1989a) (*) propose l'équation suivante :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{3 \epsilon_m} = (f_1 + f_2) \frac{f_1 3 \epsilon_2 (\epsilon_1 - \epsilon_h) + f_2 (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) (\epsilon_2 - \epsilon_h)}{f_1 3 \epsilon_2 (\epsilon_1 + 2 \epsilon_m) + f_2 (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2) (\epsilon_2 + 2 \epsilon_m)} \quad (2-9)$$

où f_1 et f_2 sont les fractions volumiques des phases 1 et 2 au sein de la sphère enrobée :

$$f_1 = \frac{f}{\left(1 + \frac{\Delta a}{a}\right)^3} \quad \text{et} \quad f_2 = f \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\Delta a}{a}\right)^3}\right) \quad (2-10)$$

(*) Un modèle semblable a récemment été proposé par Liu & Wilcox (1995).

2.1.1.3. Particules ellipsoïdales orientées

La généralisation de l'équation établie pour les particules sphériques au cas des particules ellipsoïdales orientées est possible en envisageant une cellule-unité légèrement différente :

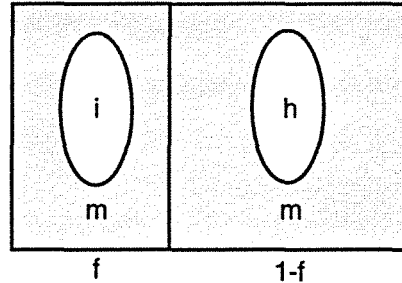


Fig 2-3 : Cellule-unité (modèle symétrique de Bruggeman, particules ellipsoïdales orientées)

L'équation correspondante est alors :

$$f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_m + L(\epsilon_i - \epsilon_m)} + (1-f) \frac{\epsilon_h - \epsilon_m}{\epsilon_m + L(\epsilon_h - \epsilon_m)} = 0 \quad (2-11)$$

Cette équation est l'une des formes les plus connues du modèle symétrique de Bruggeman. Elle suppose implicitement que les particules conductrices et isolantes ont la même forme (même facteur de dépolarisation L). Granqvist & Hunderi (1978) ont proposé la même équation pour des ellipsoïdes conducteurs et des sphères isolantes. Brouers (1986) est l'un des rares auteurs à proposer la généralisation du modèle au cas où les particules conductrices et isolantes n'ont pas la même forme :

$$f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon_i - \epsilon_m)} + (1-f) \frac{\epsilon_h - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_h(\epsilon_h - \epsilon_m)} = 0 \quad (2-12)$$

L_i est le facteur de dépolarisation des particules conductrices, et L_h le facteur de dépolarisation des particules isolantes.

2.1.1.4. Particules ellipsoïdales aléatoirement orientées

Pour les particules ellipsoïdales aléatoirement orientées, deux équations différentes ont été proposées. La première est une extension du modèle de Böttcher (2-6), réalisée par Polder & VanSanten (1946). La formule équivalente suivante a été proposée par Meredith & Tobias (1962) :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_h + \frac{f}{3} (\varepsilon_i - \varepsilon_h) \sum_{k=1}^3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_k (\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2-13)$$

Lal & Parshad (1973) ont travaillé à partir du modèle symétrique de Bruggeman (2-7), et proposé l'équation suivante :

$$f (\varepsilon_i - \varepsilon_m) \sum_{k=1}^3 \frac{1}{\varepsilon_m + L_k (\varepsilon_i - \varepsilon_m)} + (1-f) (\varepsilon_h - \varepsilon_m) \sum_{k=1}^3 \frac{1}{\varepsilon_m + L_k (\varepsilon_h - \varepsilon_m)} = 0 \quad (2-14)$$

La permittivité du composite se calcule aisément avec ces deux équations, en utilisant une méthode itérative.

2.1.2. Modèle du potentiel cohérent

Le modèle du potentiel cohérent est issu des modèles de multidiffusion (Kohler & Papanicolaou 1981). Il est proche du modèle de Bruggeman, mais nettement moins connu. Nous comparerons les deux modèles dans les paragraphes 3 et 4.

2.1.2.1. Particules sphériques homogènes

Sihvola & Kong (1988) proposent l'équation suivante pour des particules sphériques :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_h + \frac{3 f (\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{3 \varepsilon_m + (1 - f) (\varepsilon_i - \varepsilon_h)} \Leftrightarrow \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{4 \varepsilon_m - \varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i - \varepsilon_h + 3 \varepsilon_m} \quad (2-15)$$

Cette dernière équation a la forme d'un modèle à géométrie asymétrique, comme le modèle de Maxwell-Garnett. Elle peut être écrite sous une forme plus proche de la formule symétrique de Bruggeman :

$$f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon_h + 3 \varepsilon_m} + (1-f) \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_m}{3 \varepsilon_m} = 0 \quad (2-16)$$

On constate que cette formule (qui, à notre connaissance, n'a jamais été publiée sous cette forme) n'est pas aussi symétrique que celle de Bruggeman (les dénominateurs relatifs aux phases conductrice et isolante n'ont pas la même forme).

2.1.2.2. Particules sphériques enrobées

Sihvola (1989b) propose la généralisation de la formule précédente au cas des sphères enrobées :

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{4 \varepsilon_m - \varepsilon_h} = (f_1 + f_2) \frac{f_1 3 \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_h) + f_2 (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) (\varepsilon_2 - \varepsilon_h)}{f_1 3 \varepsilon_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_h + 3 \varepsilon_m) + f_2 (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) (\varepsilon_2 - \varepsilon_h + 3 \varepsilon_m)} \quad (2-17)$$

Les hypothèses et les notations sont identiques à celles faites pour le modèle de Bruggeman à particules enrobées.

2.1.2.3. Particules ellipsoïdales orientées

La généralisation de l'équation du potentiel cohérent au cas des particules ellipsoïdales orientées est :

$$f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L (\varepsilon_i - \varepsilon_h)} + (1-f) \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} = 0 \quad (2-18)$$

La généralisation de cette équation au cas où les deux particules n'ont pas la même forme est :

$$f L_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i (\varepsilon_i - \varepsilon_h)} + (1-f) L_h \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} = 0 \quad (2-19)$$

Ces équations ne sont pas, à notre connaissance, apparues dans la littérature.

2.1.2.4. Particules ellipsoïdales aléatoirement orientées

Sihvola & Kong (1988) ont proposé l'expression suivante :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_h + \frac{f}{3} (\varepsilon_i - \varepsilon_h) \sum_{k=1}^3 \frac{\varepsilon_m + L_k (\varepsilon_m - \varepsilon_h)}{\varepsilon_m + L_k (\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (2-20)$$

Dans le cas d'ellipsoïdes de révolution, la permittivité du composite se calcule aisément avec cette équation, en utilisant une méthode itérative.

2.2. Modèle de Ping Sheng

2.2.1. Représentation géométrique

Dans le modèle de Ping Sheng (1980), le matériau composite est représenté comme un mélange de deux configurations géométriques :

- phase conductrice enrobée de phase isolante, le tout dans le milieu effectif (configuration i, avec une probabilité d'apparition F_i),
- phase isolante enrobée de phase conductrice, le tout dans le milieu effectif (configuration h, avec une probabilité d'apparition F_h).

La cellule-unité correspondante est la suivante :

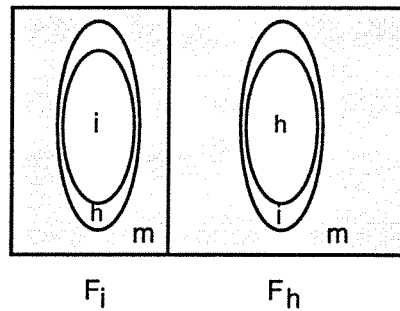


Fig 2-4 : Cellule-unité du modèle de Ping Sheng

2.2.2. Particules sphériques

Pour des particules sphériques, Ping Sheng (1980) propose l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{(\epsilon_h - \epsilon_m)(\epsilon_i + 2\epsilon_h) + f(\epsilon_m + 2\epsilon_h)(\epsilon_i - \epsilon_h)}{(\epsilon_h + 2\epsilon_m)(\epsilon_i + 2\epsilon_h) + 2f(\epsilon_h - \epsilon_m)(\epsilon_i - \epsilon_h)} F_i \\ & + \frac{(\epsilon_i - \epsilon_m)(\epsilon_h + 2\epsilon_i) + f(\epsilon_m + 2\epsilon_i)(\epsilon_h - \epsilon_i)}{(\epsilon_i + 2\epsilon_m)(\epsilon_h + 2\epsilon_i) + 2(1-f)(\epsilon_i - \epsilon_m)(\epsilon_h - \epsilon_i)} F_h = 0 \end{aligned} \quad (2-21)$$

Les probabilités F_i et F_h peuvent être calculées à l'aide des relations suivantes :

$$F_i = \frac{v_i}{v_i + v_h} \text{ et } F_h = \frac{v_h}{v_i + v_h} \quad (2-22)$$

$$\text{avec } v_i = (1 - \sqrt[3]{f})^3 \text{ et } v_h = (1 - \sqrt[3]{1-f})^3 \quad (2-23)$$

F_i et F_h sont représentées sur la figure suivante :

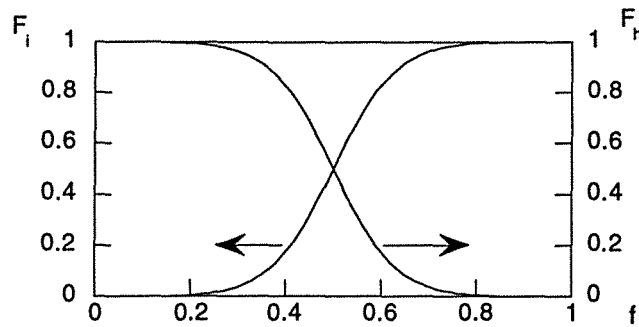


Fig 2-5 : Probabilités F_i et F_h (modèle de Sheng)

Pour des fractions volumiques de phase conductrice inférieures à 35%, la configuration où la phase conductrice est enrobée dans la phase isolante est largement majoritaire ($F_h > 0,9$).

Pour des fractions volumiques de phase conductrice supérieures à 65%, la configuration où la phase isolante est enrobée dans la phase conductrice est largement majoritaire ($F_i > 0,9$).

Le modèle de Sheng décrit une transition entre ces deux configurations, pour les fractions volumiques comprises entre 35 et 65%. Il est symétrique par rapport à la fraction volumique 1/2 (pour laquelle les deux configurations sont équiprobables).

2.2.3. Particules ellipsoïdales

Pour des particules ellipsoïdales, le calcul des probabilités d'apparition de chaque configuration est plus compliqué que dans le cas d'une géométrie sphérique. Brouers (1986) a montré que le modèle de Sheng est équivalent à l'application itérative des modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. Cette remarque permet de généraliser le modèle de Sheng aux particules ellipsoïdales orientées ou non orientées : il suffit d'appliquer de manière itérative les équations de Maxwell-Garnett et Bruggeman correspondant à l'orientation considérée.

2.3. Modèle de Yoshida

Yoshida (1990) a écrit un modèle inspiré du modèle de Sheng. Ce modèle se propose de décrire la transition entre les deux configurations géométriques suivantes :

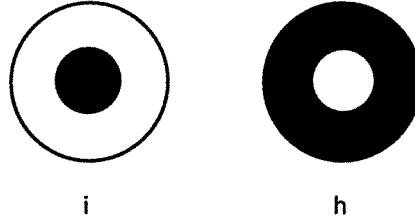


Fig 2-6 : Configurations géométriques du modèle de Yoshida

Comme dans le modèle de Ping Sheng, la configuration i désigne la phase conductrice enrobée par la phase isolante, et la configuration h la phase isolante enrobée par la phase conductrice.

Les deux modèles présentent cependant plusieurs différences :

- Yoshida utilise des fractions volumiques (et non pas des probabilités) pour évaluer le poids respectif des deux configurations,

- Yoshida introduit deux paramètres pour décrire la transition entre les deux régimes où l'une des configurations est très majoritaire au sein du composite :

α_1 correspond à l'apparition de la configuration h (isolant dans conducteur),

α_2 correspond à la disparition de la configuration i (conducteur dans isolant).

Les fractions volumiques des deux configurations sont :

$$F_i = \frac{\gamma_h - f_h}{\gamma_i + \gamma_h - 1} \quad \text{et} \quad F_h = \frac{\gamma_i - f_i}{\gamma_i + \gamma_h - 1} \quad (2-24)$$

$\gamma_i(\gamma_h)$ est la fraction volumique de la phase conductrice (isolante) dans la configuration i (h). $f_i(f_h)$ est la fraction volumique de la phase conductrice (isolante) dans le matériau composite.

Les expressions de γ_i et γ_h sont regroupées dans le tableau suivant :

f_i	$[0-\alpha_1]$	$[\alpha_1-\alpha_2]$	$[\alpha_2-1]$
γ_i	f_i	$f_i + (3 - \alpha_1 - 2\alpha_2) \left(\frac{f_i - \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \right)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 - 2) \left(\frac{f_i - \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \right)^3$	1
γ_h	1	$1 - f_i + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{f_i - \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} \right)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{f_i - \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} \right)^3$	$1 - f_i$

Tableau 2-1 : Expressions des paramètres γ_i et γ_h (modèle de Yoshida)

Yoshida propose l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h + \gamma_i (\varepsilon_h - \varepsilon_i)}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_h) (\varepsilon_i + 2\varepsilon_h) + 2\gamma_i (\varepsilon_h - \varepsilon_m) (\varepsilon_i - \varepsilon_h)} F_i + \frac{\varepsilon_h + 2\varepsilon_i + \gamma_h (\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_i) (\varepsilon_h + 2\varepsilon_i) + 2\gamma_h (\varepsilon_i - \varepsilon_m) (\varepsilon_h - \varepsilon_i)} F_h = \frac{1}{3\varepsilon_m} \quad (2-25)$$

Au-delà de ces formules complexes, il est utile de représenter les fractions volumiques des deux configurations i et h pour comprendre la transition décrite par le modèle.

La variation de F_i et F_h avec la fraction volumique de phase conductrice f est représentée sur la figure suivante :

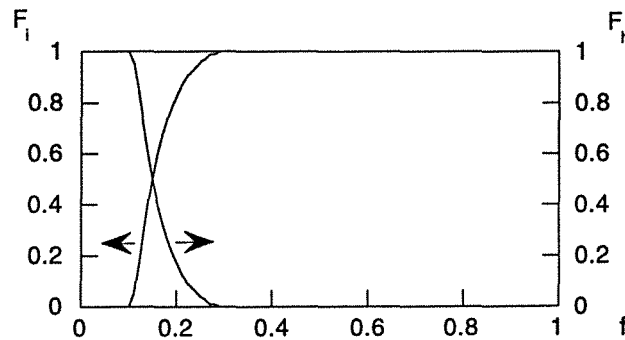


Fig 2-7 : Fractions volumiques F_i et F_h (modèle de Yoshida) ($\alpha_1 = 0,1$ et $\alpha_2 = 0,3$)

La figure et les équations précédentes montrent que le modèle de Yoshida peut être vu comme une interpolation entre trois modèles :

- $f < \alpha_1$: seule la configuration i (conducteur dans isolant) existe, et le modèle est semblable au modèle de Maxwell-Garnett à matrice isolante,
- $\alpha_1 < f < \alpha_2$: les deux configurations coexistent, et le modèle est semblable au modèle de milieu effectif symétrique de Bruggeman,
- $f > \alpha_2$: seule la configuration h (isolant dans conducteur) existe, et le modèle est semblable au modèle de Maxwell-Garnett à matrice conductrice.

Le modèle de Yoshida présente donc une transition dont les bornes (α_1 et α_2) sont des paramètres ajustables pour rendre compte des données expérimentales à traiter.

3. Calcul théorique du seuil de percolation

Les équations de tous les modèles de milieu effectif mènent à des équations du second (ou du troisième) degré, dont on ne donne pas le détail ici. Pour déterminer le seuil de percolation, il suffit d'écrire les modèles précédents pour la conductivité d'un matériau composite, dans le cas de l'isolant parfait ($\sigma_h = 0$). Les équations des modèles se simplifient alors en équations linéaires (ou en équations du second degré). Les modèles de milieu effectif ont en commun de présenter une transition isolant-conducteur pour un seuil de percolation "non trivial" (*) ($f_c \neq 0$ et $f_c \neq 1$) :

- pour $f \leq f_c$, le composite est un isolant parfait,
- pour $f > f_c$, le composite est conducteur.

Nous verrons que le seuil de percolation f_c est, pour certains modèles, une fonction du facteur de dépolarisation des différentes particules.

(*) Par opposition aux modèles du chapitre 1, "toujours isolants" ou "toujours conducteurs"

3.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent

3.1.1. Particules sphériques ou ellipsoïdales orientées

Le seuil de percolation pour les différentes variantes du modèle peut être trouvé à partir des équations les plus générales (2-12) et (2-19) : particules ellipsoïdales orientées, avec deux facteurs de dépolarisation différents.

3.1.1.1. Modèle de Bruggeman

Dans le cas de l'isolant parfait, l'équation (2-12) de Bruggeman se réduit à :

$$\sigma_m \propto \sigma_i \left(f - \frac{L_i}{1 + L_i - L_h} \right) \quad (2-26)$$

Le seuil de percolation correspondant est donc :

$$f_c = \frac{L_i}{1 + L_i - L_h} \quad (2-27)$$

dans le cas le plus général de deux facteurs de dépolarisation.

On peut déduire de cette formule les résultats classiques du modèle symétrique de Bruggeman :

- pour des particules orientées (un seul facteur de dépolarisation) :

$$f_c = L \quad (2-28)$$

- pour des particules sphériques :

$$f_c = 1/3 \quad (2-29)$$

Ce dernier résultat reste valable dans le cas de particules enrobées. Comme pour le modèle de Maxwell-Garnett, l'ajout d'une couche ne change pas qualitativement le modèle.

3.1.1.2. Modèle du potentiel cohérent

Dans le cas de l'isolant parfait, l'équation (2-19) du modèle du potentiel cohérent se réduit à :

$$\sigma_m \propto \sigma_i \left(f - \frac{L_h}{1 + L_h} \right) \quad (2-30)$$

Le seuil de percolation correspondant est donc :

$$f_c = \frac{L_h}{1 + L_h} \quad (2-31)$$

dans le cas le plus général de deux facteurs de dépolarisation. Le seuil de percolation est donc indépendant de la forme des particules conductrices.

On peut déduire de cette formule les résultats suivants pour le modèle du potentiel cohérent :

- pour des particules orientées (un seul facteur de dépolarisation) :

$$f_c = \frac{L}{1 + L} \quad (2-32)$$

- pour des particules sphériques :

$$f_c = 1/4 \quad (2-33)$$

Ce dernier résultat reste valable dans le cas de particules enrobées. Comme pour le modèle de Maxwell-Garnett, l'ajout d'une couche ne change pas qualitativement le modèle. C'est pour cette raison qu'on ne développe pas ici le modèle pour des particules ellipsoïdales enrobées.

3.1.2. Particules ellipsoïdales non orientées

Quand on développe les équations (2-13), (2-14) et (2-20) avec $\sigma_n = 0$, on obtient des équations du second degré (et non plus une équation linéaire) en σ_m :

$$a \sigma_m^2 + b \sigma_m + c = 0 \quad (2-34)$$

Le seuil de percolation est défini par $\sigma_m = 0$; il suffit donc de calculer le coefficient c et la fraction volumique pour laquelle il est nul. On obtient alors les résultats suivants :

- pour le modèle de Bruggeman :

$$\text{équation de Polder \& VanSanten} \quad f_c = \frac{3 L (1-L)}{1 + 3 L} \quad (2-35)$$

$$\text{équation de Lal \& Parshad} \quad f_c = \frac{L (5 - 3 L)}{1 + 9 L} \quad (2-36)$$

$$\text{- pour le modèle du potentiel cohérent :} \quad f_c = \frac{3 L (1-L)}{1 + 6 L - 3 L^2} \quad (2-37)$$

Les résultats (2-35) et (2-37) (Polder & VanSanten, potentiel cohérent) n'ont (à notre connaissance) jamais été publiés dans la littérature. Brouers (1986) a estimé numériquement le seuil de percolation du modèle de Lal & Parshad, et trouve des résultats cohérents avec (2-36).

Le modèle de Lal & Parshad a d'ailleurs été récemment re-découvert : Pecharroman & Iglesias (1994) ont publié son extension au cas où les deux particules n'ont pas le même facteur de dépolarisation. Leur formule pour le seuil de percolation est en accord avec l'équation (2-36).

3.1.3. Seuil de percolation et forme des particules

Pour les modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent (avec un seul facteur de dépolarisation), la variation du seuil de percolation avec le facteur de forme c/a est représentée sur la figure suivante :

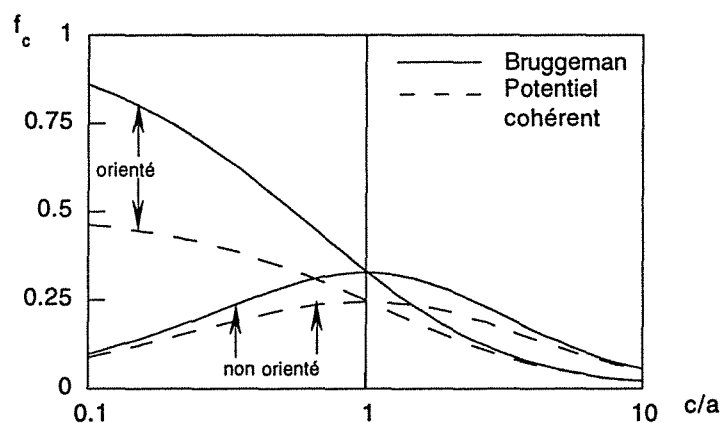


Fig 2-8 : Seuil de percolation des modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent (particules orientées ou non orientées)

Pour le modèle de Bruggeman à particules non orientées, seul le seuil de percolation du modèle de Polder & VanSanten (2-35) est représenté. Le seuil de percolation du modèle de Lal & Parshad, donné par l'équation (2-36), lui est supérieur (la forme de la courbe étant semblable).

On peut déduire de ce graphe les enseignements suivants :

- Dans le cas de particules sphériques, on retrouve les résultats précédents $f_c = 1/3$ pour le modèle de Bruggeman, et $f_c = 1/4$ pour le modèle du potentiel cohérent.
- Quand les particules sont orientées, le seuil de percolation est d'autant plus faible que les particules sont allongées, et d'autant plus élevé qu'elles sont aplaties.
- Quand les particules ne sont pas orientées, le seuil de percolation est d'autant plus faible que la forme des particules est éloignée de la sphère (disques ou aiguilles).
- Pour des orientations identiques, le seuil de percolation du modèle du potentiel cohérent est inférieur au seuil du modèle de Bruggeman.
- Pour des particules allongées de même forme, le seuil de percolation est plus bas quand les particules ont toutes la même orientation. Le résultat est inversé pour des particules aplaties de même forme.

Les données que l'on cherche à modéliser montrent un seuil de percolation très bas. Pour des particules allongées de facteur de forme c/a donné, le seuil de percolation le plus bas est celui du *modèle du potentiel cohérent à particules orientées*. On peut prévoir que ce modèle sera le plus efficace pour rendre compte des mesures expérimentales, qui présentent une croissance importante de la partie imaginaire de la permittivité dès les faibles taux de charge.

3.2. Modèle de Sheng

3.2.1. Calcul analytique

Dans le cas de l'isolant parfait, l'équation de Sheng pour des ellipsoïdes orientés se réduit à :

$$\sigma_m \propto \sigma_i (F_i - L) \quad (2-38)$$

donc

$$f_c = f(L) \quad (2-39)$$

Cette équation signifie que le seuil de percolation est la fraction volumique pour laquelle la probabilité F_i est égale au facteur de dépolarisation. La croissance de F_i avec f étant très lente (cf. figure 2-5), le seuil de percolation du modèle de Ping Sheng est très élevé.

3.2.2. Seuil de percolation et forme des particules

La variation du seuil de percolation en fonction du rapport c/a est représentée sur la figure suivante :

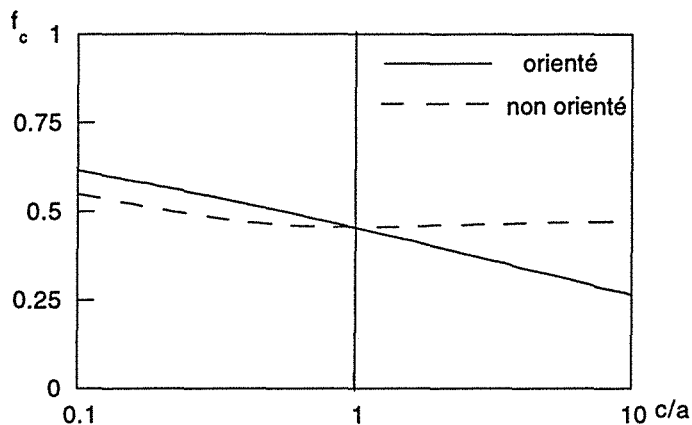


Fig 2-9 : Seuil de percolation du modèle de Sheng

Cette figure montre que le seuil de percolation de ce modèle est très élevé, quelle que soit la forme ou l'orientation des particules. Cela vient de l'origine du modèle, qui a été conçu pour rendre compte de transition optique dans des films de métaux granulaires : de telles transitions se produisent dans un intervalle de fractions volumiques centré sur la valeur 0,5 (Gibson & Buhrman 1983). On peut dès maintenant prévoir que le modèle de Ping Sheng est peu adapté à la modélisation de nos données expérimentales.

3.3. Modèle de Yoshida

Dans le cas de l'isolant parfait, l'équation du modèle de Yoshida se réduit à :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_i} \propto (2 - 3 F_i) (1 - \gamma_h) \quad (2-40)$$

La conductivité du composite cesse d'être nulle dès que $\gamma_h < 1$, donc :

$$f_c = \alpha_1 \quad (2-41)$$

Le début de la transition décrite par le modèle de Yoshida correspond donc au seuil de percolation.

4. Croissance de la conductivité

Pour comparer les modèles, on reprend le test utilisé au chapitre 1, en étudiant la conductivité d'un mélange à contraste électrique élevé ($\sigma_h = 1$ et $\sigma_i = 1000$).

4.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent

Quand le contraste électrique entre les deux phases est élevé, le composite reste isolant jusqu'au seuil de percolation. Au-delà du seuil de percolation, la conductivité suit une croissance linéaire. On présente ici le cas des particules orientées (le graphe correspondant aux particules aléatoirement orientées est semblable) :

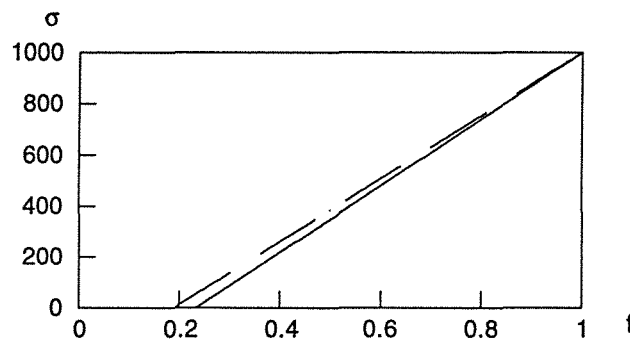


Fig 2-10 : Modèles de Bruggeman (trait continu) et du potentiel cohérent (trait pointillé)
(particules ellipsoïdales orientées, $c/a = 1,5$, $L = 0,233$)
(fort contraste électrique)

Cette figure montre l'étroite parenté entre les modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent. Le comportement des modèles est semblable, seul change le seuil de percolation, moins élevé pour le modèle du potentiel cohérent.

4.2. Modèle de Ping Sheng

Le profil du modèle de Ping Sheng pour des particules ellipsoïdales orientées est représenté sur la figure suivante :

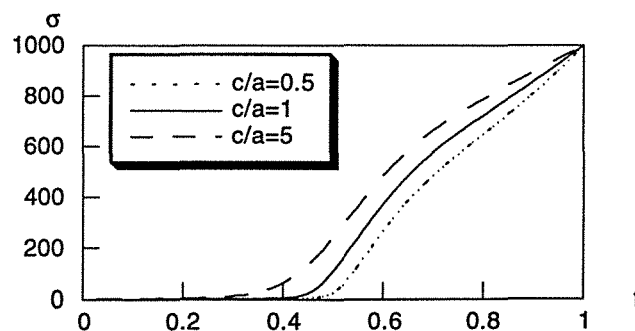


Fig 2-11 : Modèle de Ping Sheng
(particules ellipsoïdales orientées, fort contraste électrique)

Quelle que soit la forme des particules, la transition de percolation est proche de la fraction volumique 0,5 (ce qui est caractéristique d'un modèle construit pour des milieux 2D).

Le facteur c/a a peu d'influence sur le seuil de percolation, qui est plus faible pour des particules allongées (mais néanmoins supérieur à 20%).

La croissance de la conductivité après la percolation n'est pas linéaire comme pour les modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent : elle suit une forme en "S".

4.3. Modèle de Yoshida

Le profil du modèle de Yoshida est représenté sur la figure suivante (cas du contraste électrique élevé) :

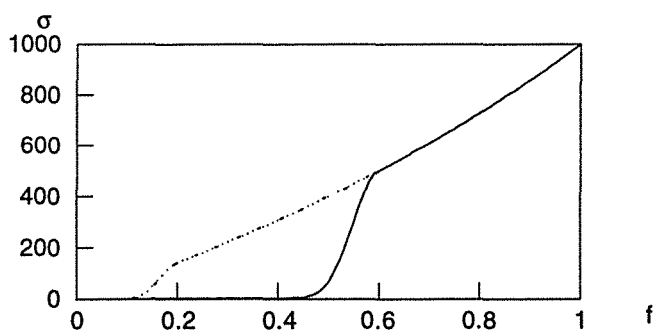


Fig 2-12 : Modèle de Yoshida

(trait pointillé : $(\alpha_1 = 0,1 \text{ et } \alpha_2 = 0,2)$, trait continu : $(\alpha_1 = 0,4 \text{ et } \alpha_2 = 0,6)$) (fort contraste électrique)

Cette figure illustre bien la coïncidence de la percolation avec la transition se produisant pour la fraction volumique α_1 . Elle montre aussi nettement les trois régimes (Maxwell-Garnett, Bruggeman, Maxwell-Garnett) évoqués au §2.3.

5. Résultats des optimisations numériques

5.1. Modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent

Ces deux modèles admettent de nombreuses variantes. L'ordre de présentation sera le suivant :

- modèles à un seul facteur de dépolarisation
(§5.1.1 Bruggeman, §5.1.2 potentiel cohérent, §5.1.3 comparaison),
- variantes (§5.1.4 particules enrobées, §5.1.5 deux facteurs de dépolarisation).

5.1.1. Modèle de Bruggeman

Les paramètres optimisés et la fonction d'écart sont regroupés dans le tableau suivant :

Composite	Particules	ϵ_i	c/a	f_c (*) (%)	χ^2
époxy + corax L6	Sphères	(0_19)	1	33,3	5,5
	Ellipsoïdes non orientés (L & P)	(399_521)	8,2	10,7	0,057
	Ellipsoïdes non orientés (P & VS)	(307_327)	7	9,2	0,049
	Ellipsoïdes orientés	(156_158)	3,5	9,0	0,051
PVC + C1	Sphères	(0_8)	1	33,3	11,8
	Ellipsoïdes non orientés (L & P)	(3045_2446)	>10	0	1,373
	Ellipsoïdes non orientés (P & VS)	(946_636)	0,03	3,3	0,986
	Ellipsoïdes orientés	(674_424)	7	3,5	0,848
latex + XE2	Sphères	(0_29)	1	33,3	9,3
	Ellipsoïdes non orientés (L & P)	(1947_1148)	>10	0	0,849
	Ellipsoïdes non orientés (P & VS)	(637_387)	0,07	7,4	0,713
	Ellipsoïdes orientés	(465_237)	4,5	6,4	0,608

Tableau 2-2 : Optimisation des paramètres des modèles de Bruggeman
(L & P = Lal & Parshad ; P & VS = Polder & VanSanten)

La valeur de la fonction d'écart permet de comparer les différentes équations du modèle de Bruggeman. Cette fonction montre que le modèle sphérique n'est pas adapté à la modélisation des matériaux composites envisagés. La piètre qualité des optimisations réalisées avec ce modèle est illustrée par la figure suivante :

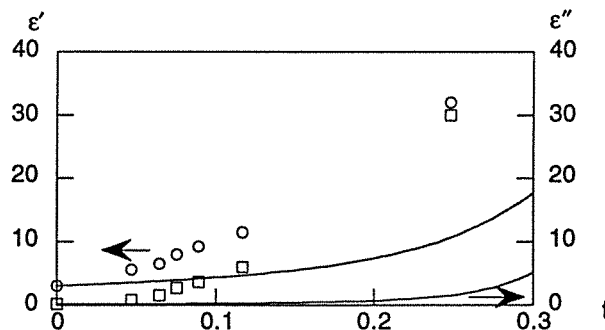


Fig 2-13 : Optimisation du modèle de Bruggeman
à particules sphériques (époxy + corax L6, $\chi^2 = 5,5$)

L'échec du modèle à particules sphériques vient de la position trop élevée du seuil de percolation théorique (1/3). Pour bien rendre compte des données expérimentales, il faut envisager des formes de particules non sphériques.

(*) f_c est le seuil de percolation théorique associé au(x) facteur(s) de dépolariation optimisé(s).

Dans certains cas, le facteur de dépolariation optimisé est nul, et le seuil de percolation théorique aussi.

Pour des inclusions ellipsoïdales, le modèle de Lal & Parshad donne les fonctions d'écart les plus élevées. Les deux autres modèles (particules orientées ou non orientées (Polder & VanSanten)) donnent des résultats satisfaisants et proches l'un de l'autre, comme on peut le voir sur cette figure :

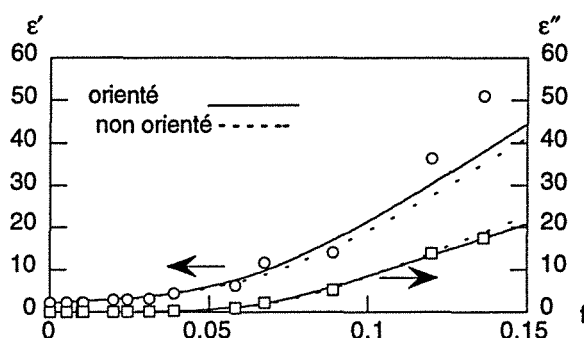


Fig 2-14 : Optimisation du modèle de Bruggeman (latex + XE2)
à particules ellipsoïdales orientées ($\chi^2 = 0,61$) ou non orientées ($\chi^2 = 0,71$)

Dans ce cas précis, la faible différence de fonction d'écart traduit une courbe théorique de la partie réelle de la permittivité plus proche des mesures pour le modèle à particules orientées.

Dans la plupart des cas (à l'exception du corax L6), on trouve :

- des particules aplaties si on considère une orientation aléatoire,
- des particules allongées si on considère une orientation unique.

5.1.2. Modèle du potentiel cohérent

Les paramètres optimisés et la fonction d'écart sont regroupés dans le tableau suivant :

Composite	Particules	ϵ_i	c/a	f_c (%)	χ^2
époxy + corax L6	Sphères	(0_2544)	1	25,0	4,9
	Ellipsoïdes non orientés	(267_257)	7	8,4	0,058
	Ellipsoïdes orientés	(155_153)	3,5	8,3	0,056
PVC + C1	Sphères	(0_10)	1	25,0	11,8
	Ellipsoïdes non orientés	(946_626)	0,03	3,2	0,868
	Ellipsoïdes orientés	(663_417)	7	3,4	0,798
latex + XE2	Sphères	(0_29)	1	25,0	9,0
	Ellipsoïdes non orientés	(577_337)	0,07	6,9	0,617
	Ellipsoïdes orientés	(445_227)	4	7,0	0,594

Tableau 2-3 : Optimisation des paramètres du modèle du potentiel cohérent

Comme pour le modèle de Bruggeman, la modélisation par des particules sphériques ne donne pas de bons résultats :

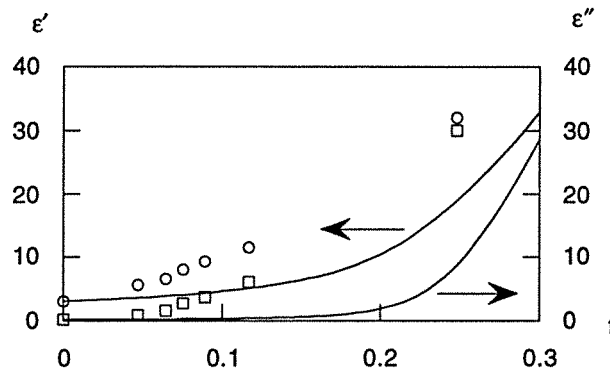


Fig 2-15 : Optimisation du modèle du potentiel cohérent à particules sphériques (époxy + corax L6, $\chi^2 = 4,9$)

Ici encore, l'échec du modèle à particules sphériques vient de la position trop élevée du seuil de percolation théorique (1/4). Comme dans le cas précédent, il faut envisager des particules non sphériques pour obtenir de bons résultats.

L'optimisation numérique montre que les deux modèles à particules ellipsoïdales (orientées ou non orientées) sont très proches l'un de l'autre, comme on peut le voir sur cette figure :

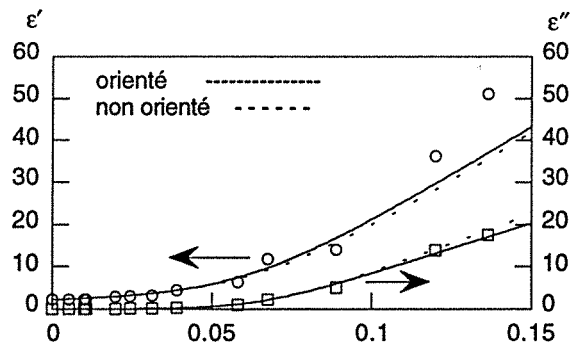


Fig 2-16 : Optimisation du modèle du potentiel cohérent (latex + XE2) à particules ellipsoïdales orientées ($\chi^2 = 0,59$) et non orientées ($\chi^2 = 0,62$)

5.1.3. Comparaison des deux modèles

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la fonction d'écart obtenues avec les différents modèles à particules ellipsoïdales (le composite chargé de corax L6 n'est pas indiqué, car tous les modèles donnent alors des fonctions d'écart sensiblement égales) :

Composite	Ellipsoïdes non orientés		Ellipsoïdes orientés	
	Bruggeman	Potentiel cohérent	Bruggeman	Potentiel cohérent
PVC + C1	0,99	0,87	0,85	0,80
latex + XE2	0,71	0,62	0,61	0,59

Tableau 2-4 : Valeurs de la fonction d'écart pour les modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent

On peut déduire de ces valeurs les enseignements suivants :

- pour un modèle donné, la fonction d'écart est légèrement plus faible pour des particules orientées,
- pour une orientation donnée, la fonction d'écart est légèrement inférieure pour le modèle du potentiel cohérent.

Le modèle fournissant le plus faible écart entre les courbes théoriques et les mesures est donc le modèle du *potentiel cohérent à particules orientées*. Néanmoins, la différence de ce modèle avec le modèle de Bruggeman à particules orientées est minime, comme le montre la figure suivante :

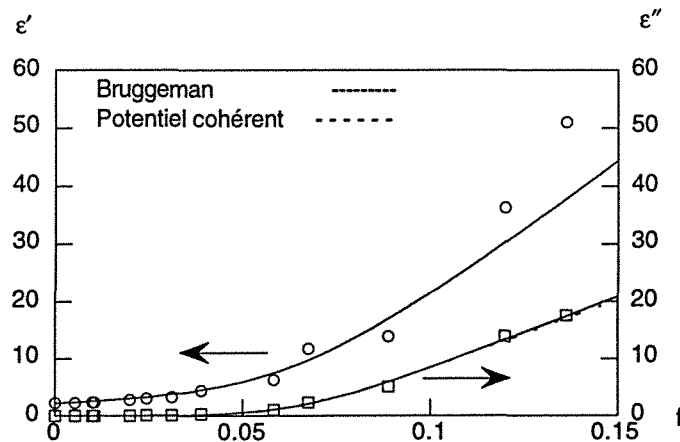


Fig 2-17 : Comparaison Bruggeman ($\chi^2 = 0,61$) / potentiel cohérent ($\chi^2 = 0,59$) à particules ellipsoïdales orientées (latex + XE2)

Cette supériorité du modèle du potentiel cohérent à particules orientées vient de l'aptitude de ce modèle à décrire un bas seuil de percolation, et confirme la prévision du §3.1.3.

5.1.4. Modèles à particules sphériques enrobées

Les résultats des optimisations des modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent à particules sphériques enrobées sont regroupés dans les tableaux suivants :

matériau	ϵ_1	ϵ_2	$\Delta a/a$	f_c (%)	χ^2 (2 couches)	χ^2 (1 couche)
époxy + corax L6	(0_18)	(590_281)	1,25	33,3	5,5	5,5
PVC + C1	(0_9)	(24_26)	1,86	33,3	11,8	11,8
latex + XE2	(0_26)	(81_194)	0,90	33,3	9,2	9,3

Tableau 2-5 : Optimisation des paramètres du modèle de Bruggeman à deux couches

matériau	ϵ_1	ϵ_2	$\Delta a/a$	f_c (%)	χ^2 (2 couches)	χ^2 (1 couche)
époxy + corax L6	(0_2549)	(122_104)	1,03	25	4,9	4,9
PVC + C1	(0_10)	(248_143)	1,05	25	11,8	11,8
latex + XE2	(0_27)	(163_139)	0,98	25	9,0	9,0

Tableau 2-6 : Optimisation des paramètres du modèle du potentiel cohérent à deux couches

Les deux dernières colonnes de ces tableaux montrent que l'ajout d'une couche dans les modèles n'améliore pas la qualité des optimisations, qui est très mauvaise pour des particules sphériques (cf. figures 2-13 et 2-15). Granqvist & Hunderi (1977) ont rencontré un problème semblable dans l'étude de dépôts d'or sur du verre. L'ajout d'une couche d'oxyde autour des particules conductrices ne rendait pas le modèle utilisé par ces auteurs plus performant dans l'explication des données expérimentales.

Comme on l'a vu dans l'étude théorique, considérer une inclusion biphasique ne change pas la position du seuil de percolation (1/3 ou 1/4 selon le modèle), et le modèle reste de même qualité que le modèle à une seule couche. La permittivité de la couronne est donc un paramètre libre supplémentaire et superflu. Pour cette raison, on n'envisagera pas les modèles de milieu effectif à particules ellipsoïdales bicouches. (Un modèle de ce type a récemment été développé pour les propriétés thermomécaniques de matériaux composites par Cherkaoui & al. (1994)).

5.1.5. Modèles à deux facteurs de dépolarisation

Le tableau suivant regroupe les paramètres optimisés pour le modèle de Bruggeman à deux facteurs de dépolarisation (particules orientées) :

Composite	ϵ_i	c_i/a_i	c_h/a_h	f_c (%)	χ^2
époxy + corax L6	(175_193)	3,8	1,55	9,4	0,046
PVC + C1	(646_404)	7	$\rightarrow \infty$ (*)	3,4	0,814
latex + XE2	(436_219)	4,25	10	6,7	0,598

Tableau 2-7 : Optimisation du modèle de Bruggeman orienté à 2 facteurs de dépolarisation

(*) : facteur de dépolarisation quasiment nul pour les particules isolantes

Composite	ϵ_i	c_i/a_i	c_h/a_h	f_c (%)	χ^2
époxy + corax L6	(640_627)	11	3,5	8,3	0,048
PVC + C1	(56_40)	10	6,9	3,4	0,791
latex + XE2	(1267_630)	9	4,2	6,5	0,574

Tableau 2-8 : Optimisation du modèle du potentiel cohérent orienté à 2 facteurs de dépolarisation

Les facteurs de dépolarisation optimisés correspondent à des particules isolantes ou conductrices allongées.

Le tableau suivant compare les fonctions d'écart de tous les modèles de milieu effectif orientés :

Composite	Bruggeman		Potentiel cohérent	
	1 facteur de dépolarisation	2 facteurs de dépolarisation	1 facteur de dépolarisation	2 facteurs de dépolarisation
époxy + corax L6	0,051	0,046	0,056	0,048
PVC + C1	0,85	0,81	0,80	0,79
latex + XE2	0,61	0,60	0,59	0,57

Tableau 2-9 : Optimisation par les modèles de milieu effectif orientés : valeurs de la fonction d'écart

Ce tableau montre que la prise en compte d'un facteur de dépolarisation supplémentaire ne change guère la valeur de la fonction d'écart.

Les graphes des modèles à deux facteurs de dépolarisation sont en effet semblables à ceux des modèles à un facteur de dépolarisation. Cela se voit bien en comparant la figure suivante (deux facteurs de dépolarisation) et la figure 2-17 (un facteur de dépolarisation) :

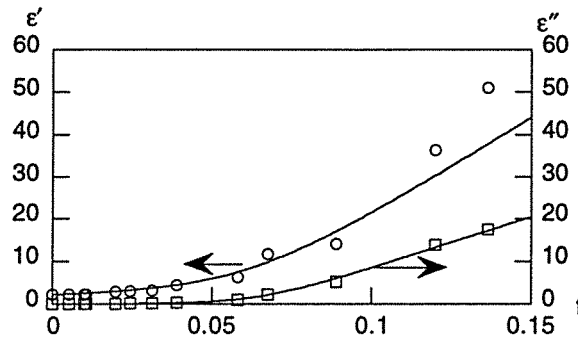


Fig 2-18 : Optimisation du modèle de Bruggeman (latex + XE2) orienté à deux facteurs de dépolarisation ($\chi^2 = 0,60$)

De manière générale :

- pour un modèle donné, prendre en compte un deuxième facteur de dépolarisation permet d'affiner légèrement le résultat obtenu avec un seul facteur de dépolarisation (le progrès obtenu est peu sensible),
- pour un nombre de facteurs de dépolarisation donné, les résultats sont légèrement meilleurs avec le modèle du potentiel cohérent.

5.2. Modèle de Ping Sheng

Les résultats des optimisations du modèle de Ping Sheng sont regroupés dans le tableau suivant :

Composite	Particules	ϵ_i	c/a	f_c (%)	χ^2
époxy + corax L6	Ellipsoïdes non orientés	(7,5_1,4)	0,8	45,6	3,3
	Ellipsoïdes orientés	(0,2_274)	6	30,8	1,2
PVC + C1	Ellipsoïdes orientés	(11,7_6216)	>10	25,0	8,0
latex + XE2	Ellipsoïdes orientés	(41,5_2922)	5,9	30,8	7,7

Tableau 2-10 : Optimisation du modèle de Ping Sheng

Le modèle à particules non orientées donne de très mauvais résultats, comme le montre la figure suivante :

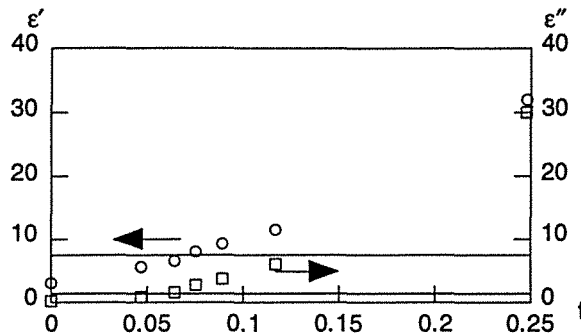


Fig 2-19 : Optimisation du modèle de Ping Sheng (époxy + corax L6) à particules ellipsoïdales non orientées ($\chi^2 = 3,3$)

L'écart entre la courbe théorique et les mesures est un peu plus faible pour des particules orientées, mais le résultat n'est malgré tout pas satisfaisant :

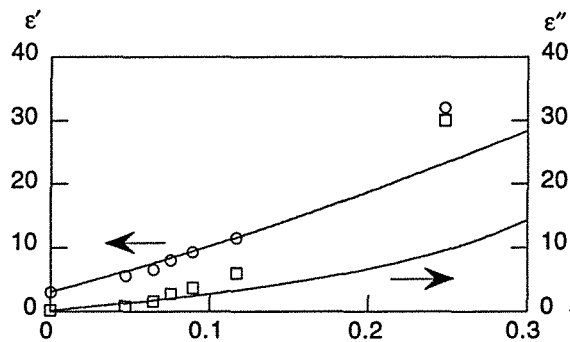


Fig 2-20 : Optimisation du modèle de Ping Sheng (époxy + corax L6) à particules ellipsoïdales orientées ($\chi^2 = 1,2$)

Le modèle de Ping Sheng n'est donc pas adapté à la modélisation des composites envisagés, car le seuil de percolation théorique du modèle est bien trop élevé pour les données que l'on cherche à représenter.

5.3. Modèle de Yoshida

Les résultats des optimisations pour le modèle de Yoshida sont regroupés dans le tableau suivant :

matériau	ϵ_i	α_1	α_2	f_c (%)	χ^2
époxy + corax L6	(194_145)	0	0,31	0	0,176
PVC + C1	(1733_895)	0,003	0,238	0,3	0,968
latex + XE2	(2896_993)	0,003	0,502	0,3	0,758

Tableau 2-11 : Optimisation des paramètres du modèle de Yoshida

α_1 est proche de 0 et α_2 est au-delà du domaine expérimental des fractions volumiques : le modèle optimisé est donc proche du modèle symétrique de Bruggeman.

Le résultat des optimisations est illustré par la figure suivante :

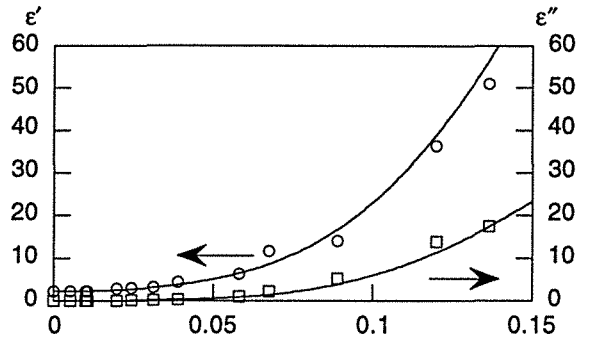


Fig 2-21 : Optimisation du modèle de Yoshida (latex + XE2)
($\chi^2 = 0,75$)

La fonction d'écart est faible, mais légèrement plus importante que pour les autres modèles de milieu effectif. La figure suivante compare le modèle de Yoshida et le modèle du potentiel cohérent à particules ellipsoïdales orientées :

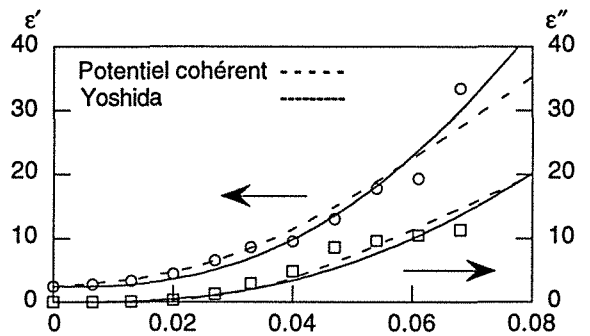


Fig 2-22 : Modèle de Yoshida ($\chi^2 = 0,97$)
et du potentiel cohérent à particules ellipsoïdales orientées ($\chi^2 = 0,80$) (PVC + C1)

On constate que les deux modèles sont assez proches l'un de l'autre.

Au total, le modèle de Yoshida utilise un formalisme très compliqué, sans donner de meilleurs résultats que le modèle plus simple de Bruggeman.

5.4. Comparaison des modèles

Les tableaux suivants font le bilan des valeurs de la fonction d'écart pour tous les modèles et toutes les données envisagés :

	Sheng		Yoshida
	e.n.o.	e.o.(1)	
époxy + corax L6	3,3	1,166	0,176
PVC + C1	>10	7,991	0,968
latex + XE2	>10	7,720	0,758

Tableau 2-12 : Fonctions d'écart χ^2 des modèles de Sheng et Yoshida
(e.n.o. = ellipsoïdes non orientés ; e.o.(1) = ellipsoïdes orientés avec un facteur de dépolarisation)

	Bruggeman				Potentiel cohérent		
	e.n.o.	e.n.o.	e.o.(1)	e.o.(2)	e.n.o.	e.o.(1)	e.o.(2)
	(L&P)	(P&VS)			.		
époxy + corax L6	0,057	0,049	0,051	0,046	0,058	0,056	0,048
PVC + C1	1,373	0,986	0,848	0,814	0,868	0,798	0,791
latex + XE2	0,849	0,713	0,608	0,598	0,617	0,594	0,574

Tableau 2-13 : Fonctions d'écart χ^2 des modèles de milieu effectif
(e.n.o. = ellipsoïdes non orientés ; e.o.(1) = ellipsoïdes orientés avec un facteur de dépolarisation,
e.o.(2) = ellipsoïdes orientés avec deux facteurs de dépolarisation
L&P = Lal & Parshad ; P&VS = Polder & VanSanten)

On peut déduire de ces tableaux les enseignements suivants :

- Un modèle est d'autant plus adapté aux données à traiter que son seuil de percolation théorique est bas. Ce critère élimine le modèle de Ping Sheng, et permet d'affirmer que le modèle du potentiel cohérent est le meilleur des modèles de milieu effectif. Le modèle de Yoshida, bien que plus sophistiqué, est moins performant que les modèles de Bruggeman et du potentiel cohérent.

- Pour la même raison, les modèles à particules sphériques (homogènes ou enrobées) ne doivent pas être retenus, et il faut préférer les modèles à particules ellipsoïdales orientées aux modèles à particules ellipsoïdales non orientées.

- Ajouter un facteur de dépolarisation ou une couche de matière aux particules complique les calculs sans vraiment changer la qualité des optimisations.

6. Qualités et limites des modèles de milieu effectif

La représentation géométrique symétrique permet de rendre compte de la transition isolant-conducteur et de l'existence d'un seuil de percolation "non trivial". Cela constitue un progrès par rapport à la représentation géométrique asymétrique, qui modélise des composites "toujours isolants" ou "toujours conducteurs".

S'ils sont plus satisfaisants que les modèles basés sur une géométrie asymétrique, les modèles présentés dans ce chapitre possèdent un défaut fondamental, lié à l'hypothèse de milieu effectif. Celle-ci suppose en effet que la variation spatiale des propriétés est faible, et qu'il est donc possible de moyenniser pour calculer les propriétés du composite. Au voisinage du seuil de percolation, la taille des inhomogénéités devient très importante et l'hypothèse de moyenne irréaliste.

La modélisation des propriétés des composites doit alors tenir compte de la théorie des phénomènes critiques, qui fait l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

Brouers F.

Percolation threshold and conductivity
in metal insulator composite mean field composites
Journal of Physics C, **19**, 7183-93, 1986

Cleary M., Chen W. & Lee M.

Self consistent techniques for heterogeneous media
Journal of the Engineering Mechanics Division, **106**, 861-87, 1980

Cherkaoui M., Sabar M. & Berveiller M.

Micromechanical approach of the coated inclusion problem
and applications to composite materials
Journal de Physique, **4**, 4, 719-32, 1994

Gibson U. & Buhrman R.

Optical response of cermet composite films in the microstructural response region
Physical Review B, **27**, 8, 5046-51, 1983

Granqvist C. & Hunderi O.

Optical properties of ultrafine gold particles
Physical Review B, **16**, 8, 3513-34, 1977

Granqvist C. & Hunderi O.

Conductivity of inhomogeneous materials :
effective medium theory with dipole-dipole interaction
Physical Review B, **18**, 4, 1554-61, 1978

Grosse C. & Greffe J.L.

Permittivité statique des émulsions
Journal de Chimie Physique, **76**, 4, 305-27, 1979

Kohler W. & Papanicolaou G.

Some applications of the coherent potential approximation
in *Multiple scattering and waves in random media*,
Ed. North Holland Publishing Company, 1981

Koss R. & Stroud D.

Applications of the effective medium approximation to cubic geometries
Physical Review B, **32**, 6, 3456-61, 1985

Lal K. & Parshad R.

The permittivity of heterogeneous mixtures
Journal of Physics D, **6**, 1363-8, 1973

Liu J. & Wilcox D.

Dielectric mixture model for a hollow ceramic sphere composite
Journal of Applied Physics, **77**, 12, 6456-60, 1995

Meredith R. & Tobias C.

Conduction in heterogeneous systems
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **2**, 15-47, 1962

Niklasson G. & Granqvist C.

Optical properties and solar selectivity of coevaporated CoAl_2O_4 composite films
Journal of Applied Physics, **55**, 9, 3382-410, 1984

Pecharrroman C. & Iglesias J.

Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles
Physical Review B, **49**, 11, 7137-47, 1994

Polder D. & VanSanten J.

The effective permeability of mixtures of solids
Physica **12**, 5, 257-71, 1946

Reynolds J. & Hough J.

Formulae for dielectric constant of mixtures
Proceedings of the Physical Society London B, **70**, 769-75, 1957

Sheng P.

Theory for the dielectric function of granular composite media
Physical Review Letters, **45**, 1, 60-3, 1980

Sihvola A. & Kong J.

Effective permittivity of dielectric mixtures
IEEE Transactions on Geoscience Remote Sensing
26, 4, 420-9, 1988 et **27**, 1, 101-2, 1989 (corrections)

Sihvola A.

Self-consistency aspects of dielectric mixing theories
IEEE Transactions on Geoscience Remote Sensing, **27**, 4, 403-15, 1989a

Sihvola A.

Macroscopic permittivity of dielectric mixtures with application to microwave attenuation of rain and hail
IEEE Proceedings Part H Microwaves Antennas and Propagation,
136, 1, 24-8, 1989b

Yoshida K.

Percolative conduction in a composite system of metal and ceramics
Journal of the Physical Society of Japan, **59**, 11, 4087-95, 1990

Chapitre 3

Transitions de phase, points critiques et percolation sur réseaux

Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude des transitions de phase, et présente les notions thermodynamiques suivantes :

- ordre de la transition,
- paramètre d'ordre,
- lois de puissance et universalité,
- groupe de renormalisation.

On montre ensuite l'analogie entre les transitions de phase du second ordre et la percolation sur réseaux. Les exposants critiques des grandeurs géométriques et des grandeurs de transport sont comparés, et on s'intéresse aux valeurs non universelles de l'exposant t de la conductivité.

Enfin, les lois de puissance de la conductivité sont généralisées au cas du contraste électrique fini et à la permittivité diélectrique complexe.

Ce chapitre est consacré aux transitions de phase et aux phénomènes critiques. Le premier paragraphe présente les aspects thermodynamiques des transitions de phase (ordre de la transition, paramètre d'ordre, lois de puissance, universalité), les modèles de Landau et Wilson (groupe de renormalisation), ainsi que quelques applications pratiques des phénomènes coopératifs. Le second paragraphe décrit la percolation sur réseaux (percolation de sites ou de liens, invariants géométriques). Le troisième paragraphe est consacré à l'analogie entre ce problème et les transitions de phase du second ordre. Pour la percolation sur réseaux, les exposants critiques des grandeurs géométriques et des grandeurs de transport font l'objet du quatrième paragraphe. Le cinquième paragraphe est consacré plus particulièrement à l'exposant t de la conductivité, et aux cas où sa valeur est différente de la valeur universelle de la percolation sur réseaux (percolation sur un continu, effet tunnel). Enfin, l'extension des lois de puissance des propriétés de transport (contraste fini, permittivité diélectrique complexe) est traitée dans le sixième paragraphe.

1. Thermodynamique des transitions de phase

Ce paragraphe utilise certaines figures et certains résultats présentés dans l'ouvrage de Papon & Leblond ("Thermodynamique des états de la matière", 1990), où le lecteur intéressé trouvera une présentation plus complète et plus détaillée. L'ouvrage de Stanley (1971) traite également des transitions de phase et des phénomènes critiques. Domb (1985) présente l'histoire des théories des phénomènes critiques.

1.1. Définitions - Ordre de la transition

1.1.1. Définitions

Une transition de phase est le passage d'un corps d'un état physique donné à un autre état physique. L'exemple de transition de phase le plus souvent observé dans la vie courante est sans doute l'ébullition, passage de la phase liquide à la phase vapeur.

L'état physique d'un corps pur est représenté en fonction de la température et de la pression par le diagramme de phase (P,T) :

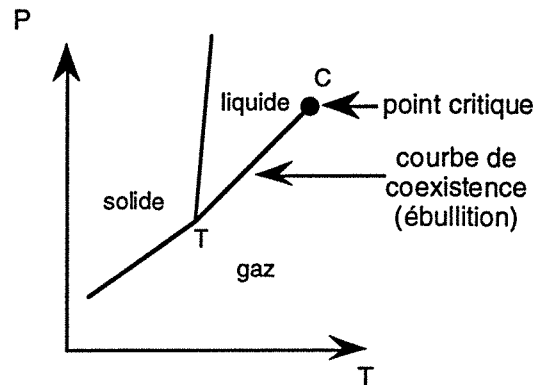


Fig 3-1 : Diagramme de phase solide-liquide-gaz (P,T)

La courbe de coexistence sépare les domaines d'existence des phases liquide et vapeur. Elle commence au point triple T (où les phases solide, liquide et gaz sont en équilibre) et se termine par le point critique $C(T_c, P_c)$. La transition de phase est de nature différente selon la position du système par rapport au point critique.

1.1.2. Transition de phase du premier ordre

Lorsque le point représentant le système est sur la courbe de coexistence, en un point différent du point critique, les deux phases séparées par la transition ont des propriétés physiques différentes, comme le montre la figure suivante pour la masse volumique ρ d'un mélange liquide-gaz :

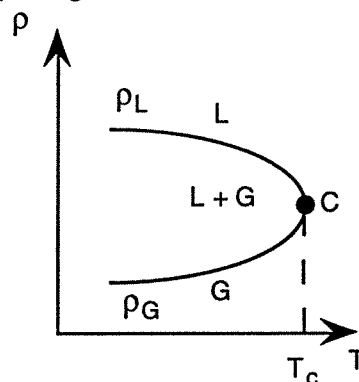


Fig 3-2 : Diagramme de phase (ρ, T) (L = liquide, G = gaz)

Plus le système est éloigné du point critique, plus les deux phases ont des densités différentes (le liquide est plus dense que la vapeur). Pendant l'ébullition, les deux phases coexistent au sein du système, et il faut fournir de l'énergie (sous forme de chaleur) pour réaliser la transition. La chaleur latente de la transition est non nulle, ce qui est caractéristique d'une transition de phase *du premier ordre*.

D'un point de vue thermodynamique, les transitions du premier ordre sont caractérisées par les propriétés suivantes au point critique :

- le potentiel chimique G est une fonction continue,
- ses dérivées partielles du premier ordre $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, et $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_V = V$ sont discontinues.

Ces propriétés mathématiques sont illustrées par la figure suivante :

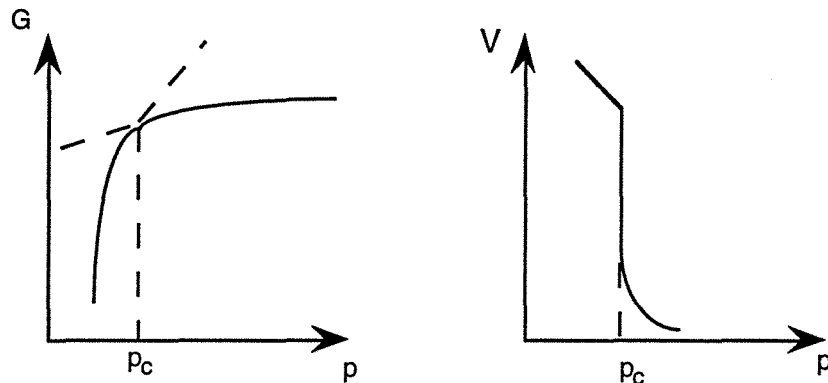


Fig 3-3 : Potentiel chimique et dérivée partielle du premier ordre (transition de phase du premier ordre)

1.1.3. Transition de phase du second ordre

Plus le système est proche du point critique, plus la différence entre les deux phases s'atténue. Cette différence ($|\rho_L - \rho_G|$ dans le cas de l'ébullition) s'annule au point critique, pour lequel les deux phases se confondent. En contournant le point critique, le système peut passer de façon continue d'une phase à une autre, sans traverser la courbe de coexistence (cf. figure 3-1).

La chaleur latente associée à la transition est nulle, ce qui est caractéristique d'une transition de phase *du second ordre*. D'un point de vue thermodynamique, les transitions du second ordre sont caractérisées par les propriétés suivantes au point critique :

- le potentiel chimique et ses dérivées partielles du premier ordre sont des fonctions continues,
 - ses dérivées partielles du second ordre
- $$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \text{ et } \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -K_T V$$

sont discontinues (elles deviennent infinies au point critique).

(C_p est la chaleur spécifique à pression constante, et K_T la compressibilité isotherme)

Ces propriétés mathématiques sont illustrées par la figure suivante :

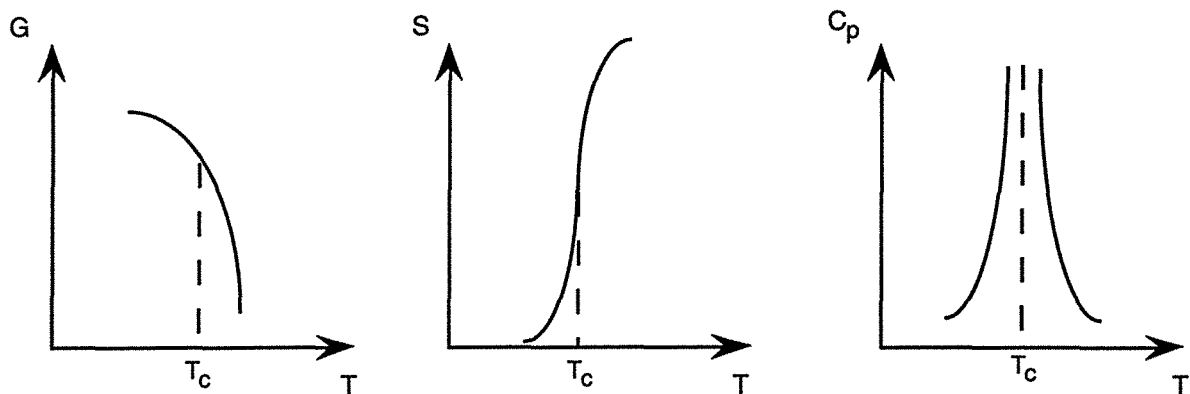


Fig 3-4 : Potentiel chimique, et ses dérivées partielles du premier et du deuxième ordre (transition de phase du second ordre)

1.2. Ordre au sein du système - Paramètre d'ordre

Toute transition de phase correspond à un changement de l'ordre au sein de la matière. De façon générale, l'ordre augmente quand la température diminue. Par refroidissement, un corps passe ainsi de la phase vapeur (très peu ordonnée) à la phase liquide (peu ordonnée), puis à la phase solide (ordonnée). De même, l'ordre augmente dans un solide lorsque la température diminue, par changement de symétrie cristalline (passage d'une structure cubique centrée à une structure cubique simple (brisure de symétrie) dans le cas du laiton β).

Landau, en 1937, a proposé de caractériser une transition de phase par une variable thermodynamique appelée *paramètre d'ordre*. Ce paramètre mesure l'ordre qui s'établit dans le système quand on abaisse la température en dessous du point critique. Il est égal à une différence entre les deux états séparés par une transition :

- différence de densité ($|\rho_G - \rho_L|$) pour la transition liquide-gaz,
- différence d'aimantation ($M - 0 = M$) pour la transition paramagnétique-ferromagnétique.

Le paramètre d'ordre P varie avec la température selon :

$$\begin{cases} P = 0 & \text{pour } T \geq T_c \\ P \neq 0 & \text{pour } T < T_c \end{cases} \quad (3-1)$$

Quand la température est supérieure à la température critique, les deux phases sont confondues et le paramètre d'ordre est nul. Quand la température devient inférieure à la température critique, les deux phases se différencient et le paramètre d'ordre cesse d'être nul.

Le paramètre d'ordre est ainsi une fonction continue de la température au point critique.

1.3. Lois de puissance _ Universalité

1.3.1. Lois de puissance

Au voisinage du point critique, certaines grandeurs thermodynamiques s'annulent, d'autres tendent vers l'infini. Toute grandeur X obéit à une loi de puissance du type :

$$X \propto \varepsilon^x \text{ avec } \varepsilon = \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right| \quad (3-2)$$

(ε mesure l'écart du système au point critique, et x est l'exposant critique associé à la grandeur X).

1.3.2. Universalité

On appelle *universalité* le fait, pour deux transitions de phase différentes, de posséder des grandeurs thermodynamiques homologues dont les exposants critiques associés sont identiques. Cette notion permet de classer des transitions différentes dans une même *classe d'universalité*, définie par les valeurs numériques des exposants critiques. Par exemple, les transitions paramagnétique-ferromagnétique, liquide-gaz et liquide-superfluide appartiennent à une même classe, dont l'exposant critique β du paramètre d'ordre est égal à $1/3$.

L'universalité permet de relier des domaines très éloignés de la physique, où les forces d'interaction sont de nature différente, par un formalisme mathématique commun. C'est une propriété caractéristique des transitions de phase du second ordre. Pour les transitions du premier ordre, les exposants attachés à certaines grandeurs varient selon le système physique envisagé.

1.4. Modèles des transitions de phase du second ordre

1.4.1. Théorie de Landau

La théorie de Landau suppose que l'on peut identifier la valeur la plus probable du paramètre d'ordre avec sa valeur moyenne. Cette hypothèse est semblable à l'hypothèse de champ moyen (milieu effectif) exposée au chapitre 2. La théorie prédit la nullité de la chaleur latente (propriété caractéristique des transitions du second ordre), ainsi que les lois de puissance suivantes :

$$P \propto (T_c - T)^{1/2} \quad \text{et} \quad \chi \propto \frac{1}{T_c - T} \quad (3-3)$$

c'est-à-dire $\beta = 1/2$ pour le paramètre d'ordre et $\gamma = 1$ (loi de Curie) pour la susceptibilité magnétique χ .

Ces résultats théoriques ne sont validés que dans quelques cas (ferroélectriques, supraconducteurs). De nombreux autres systèmes admettent des exposants critiques différents (par exemple $\beta = 0,34$ et $\gamma = 1,20$ pour la transition liquide-gaz du dioxyde de carbone CO_2).

Cet écart entre la théorie et l'expérience vient de l'hypothèse de moyenne, qui occulte les effets des fluctuations microscopiques du paramètre d'ordre sur les grandeurs macroscopiques. Ces effets sont très sensibles au voisinage du point critique. Comme les modèles de milieu effectif, la théorie de Landau n'est pas pertinente dans cette région.

1.4.2. Théorie de Wilson (groupe de renormalisation)

Ce paragraphe présente succinctement le principe du groupe de renormalisation. Le lecteur intéressé par cette théorie se reportera utilement au chapitre 8 du livre de Davies "La Nouvelle Physique".

La théorie plus récente de Wilson (qui date de 1974) est basée sur l'invariance par changement d'échelle. Elle consiste à observer le système à différentes échelles successives de longueur. Le passage d'une échelle à une échelle supérieure s'appelle la renormalisation, et le groupe d'opérations utilisées, le groupe de renormalisation (une description théorique du groupe de renormalisation est donnée dans l'ouvrage de Toulouse & Pfeuty (1975)).

La figure suivante illustre le principe de la renormalisation, pour une échelle de longueur double de l'échelle initiale :

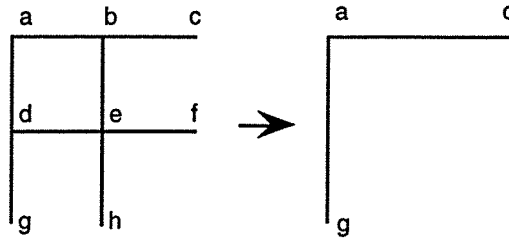


Fig 3-5 : Principe de la renormalisation

Les transformations successives admettent trois points invariants (points fixes), qui sont les configurations autosimilaires du système. Ces points fixes sont les deux phases pures (points fixes stables, pour lesquels le système est parfaitement homogène) et le point critique (point fixe instable, pour lequel le désordre au sein du système est maximal).

Les autres configurations du système ne sont pas invariantes. La renormalisation consiste schématiquement en un nouveau "regard" à plus grande échelle, qui "voit" moins les détails que le "regard" précédent. Cela correspond à une longueur de corrélation (cf. §4.1.) plus petite, donc plus éloignée du point critique (la longueur de corrélation augmente quand on se rapproche de ce point). Les renormalisations successives "éloignent" donc tous les points non invariants du point critique et les "rapprochent" des phases pures. Ces mouvements sont désignés par le terme de *flots de renormalisation* et sont représentés schématiquement par la figure suivante :

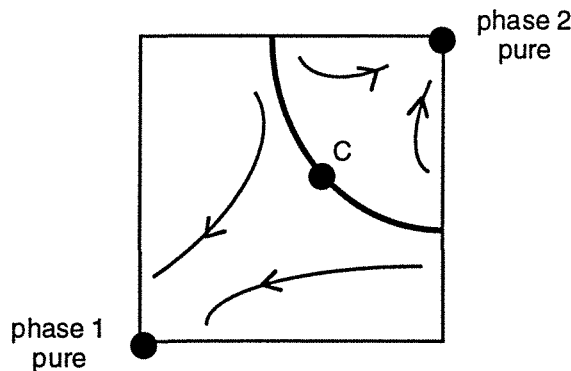


Fig 3-6 : Flots de renormalisation (d'après Stauffer 1992)

Les points noirs indiquent les points fixes du groupe de renormalisation. La ligne épaisse représente les configurations autosimilaires (longueur de corrélation infinie)

La théorie de Wilson permet notamment de calculer tous les exposants critiques à partir de deux nombres entiers :

- d : nombre de dimensions du système,
- n : dimensionnalité du paramètre d'ordre,

c'est-à-dire qu'il n'existe que deux exposants critiques indépendants. Il existe plusieurs équations reliant les exposants critiques : loi de Rushbrooke, de Widom, de Fisher, de Josephson...

Les résultats remarquables issus du groupe de renormalisation ont valu le prix Nobel à Wilson en 1982. Le groupe de renormalisation a été notamment utilisé dans l'étude des cermet dans le domaine optique par Berthier & Driss-Khodja (1989), et dans le domaine de la conductivité des roches saturées de saumure par Madden & Williams (1993).

1.5. Phénomènes coopératifs - Applications

L'état physique issu d'une transition de phase du second ordre possède souvent une propriété physique "nouvelle", c'est-à-dire absente dans l'état physique initial (cela peut également être le cas pour une transition du premier ordre). La variable macroscopique quantifiant la nouvelle propriété est la résultante de *phénomènes coopératifs* à l'échelle microscopique, qui permettent de transformer une interaction à courte distance en une interaction à grande distance.

Toute propriété nouvelle de la matière est intéressante en soi pour le théoricien, mais elle peut aussi déboucher sur des applications pratiques intéressantes. On peut citer les propriétés et les applications suivantes :

- certains fluides comme l'hélium sont superfluides à très basse température ($T < 2\text{K}$) : l'écoulement du fluide a lieu sans viscosité apparente. L'intérêt de cette propriété reste pour le moment du domaine théorique.

- à des températures supérieures, les fluides dans la zone supercritique ($P > P_c$, $T > T_c$) sont de très bons solvants de certains composés organiques. Le dioxyde de carbone CO_2 est ainsi utilisé à l'état supercritique dans des procédés chromatographiques (Janicot 1988).

- les matériaux ferromagnétiques (nickel) ou ferrimagnétiques (ferrites) possèdent un moment magnétique permanent (résultant des moments magnétiques des atomes à l'échelle microscopique). Ces matériaux sont notamment utilisés pour le stockage d'information dans les mémoires d'ordinateurs.

- les céramiques supraconductrices (par exemple les composés de formule générale YBaCuO) possèdent une résistance nulle à basse température (les électrons sont couplés en paires de Cooper, qui se déplacent dans le réseau cristallin sans échanger d'énergie avec les ions : le courant électrique se déplace sans rencontrer de résistance). Ces céramiques pourraient permettre de réaliser des lignes de courant sans perte. Le problème est qu'on ne connaît pas encore de matériau supraconducteur à la température ambiante. Des recherches actives sont conduites dans ce sens à l'heure actuelle.

2. Systèmes désordonnés - Percolation sur réseaux

2.1. Systèmes désordonnés

Le mot "percolation" vient du latin *percolare* (couler à travers). Le concept de percolation a été introduit en 1956 par le mathématicien Hammersley pour étudier la diffusion d'un gaz à travers un milieu poreux (un filtre de masque à gaz). La représentation théorique de ce problème considère un système *désordonné*, composé d'un grand nombre d'objets. Chaque objet peut être relié à certains de ses voisins pour former des groupes d'objets (*amas*). Le formalisme développé s'intéresse aux propriétés statistiques de ces amas (cf. article de synthèse de Stauffer (1979)). La théorie vise à rendre compte de la transition du système d'un régime d'*interaction à faible distance* (petits amas reliant des objets proches) à un régime d'*interaction à grande distance* (amas de grande taille reliant des objets éloignés).

Quand la communication à grande distance devient effective, le système subit une *transition de percolation* entre deux états radicalement différents (bloquant ou passant dans l'exemple du masque à gaz). Ces deux états sont séparés par le *seuil de percolation*. Au voisinage de ce seuil, le système est instable et extrêmement sensible à la moindre perturbation. Un exemple en est l'empilement instable de la neige : une faible perturbation causée au système (passage d'un skieur) peut créer un effet très important (transition de l'immobilité au régime d'écoulement : avalanche).

Loin de se limiter à l'étude de la diffusion dans un milieu aléatoire, le formalisme de la percolation permet de traiter de nombreux problèmes de transition, dont voici quelques exemples :

Système ou phénomène	Transition
Masque à gaz	bloquant → passant
Matériau composite	isolant → conducteur
Polymérisation	solution → gel (*)
Réseau de communication	déconnecté → connecté
Alliage magnétique	paramagnétique → ferromagnétique
Empilement de neige	immobilité → écoulement (avalanche)
Maladie contagieuse	extension locale → épidémie

Tableau 3-1 : Transitions de percolation

(*) : La description de la transition sol-gel par la percolation est due à de Gennes (prix Nobel 1991) et Stauffer. La prise en masse (gélification) d'un liquide par ajout de poudre de silice est décrite par un formalisme semblable par Ehrburger & al. (1984).

La percolation s'applique ainsi à des systèmes physiques de toute taille, allant de la distribution des quarks dans la matière nucléaire à la formation d'étoiles dans des galaxies spirales.

2.2. Percolation sur réseaux

2.2.1. Réseaux

La théorie de la percolation représente les systèmes désordonnés par des réseaux ordonnés, de structure cristallographique (par exemple carré ou nid d'abeille en deux dimensions, cubique simple ou hexagonal compact en trois dimensions). Pour rendre compte du désordre au sein du système, chaque élément du réseau est choisi aléatoirement comme étant d'un certain type (isolant ou conducteur si on étudie la conductivité, bloquant ou passant si on étudie la diffusion...).

Pour les calculs analytiques, le mathématicien envisage des réseaux de dimension infinie. Pour les calculs numériques, l'informaticien utilise des réseaux finis avec un grand nombre de noeuds (pour des raisons de capacité de calcul, les réseaux ne sont donc pas réellement infinis, mais suffisamment grands pour que les effets de bord soient négligeables).

La représentation plane de ces réseaux est un damier dont certaines cases sont occupées par des points et d'autres sont vides :

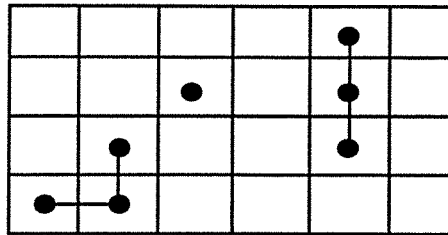


Fig 3-7 : Réseau plan carré.

Les cases occupées adjacentes sont reliées par des liens et forment des amas.

Les points (*sites*) occupant des cases adjacentes du damier sont reliés par des *liens* et forment des *amas*. Par analogie avec la physique des transitions de phase, les sites peuvent être interprétés comme la source des interactions entre deux éléments du système, et les liens comme les interactions elles-mêmes (Pike & Seager 1974). La théorie de la percolation s'intéresse à la statistique des amas, et à l'évolution du système avec la proportion d'objets dans les cases du damier.

Décrivons maintenant de façon plus précise les deux variantes de la percolation sur réseau :

- la percolation de sites,
- la percolation de liens.

2.2.2. Percolation de sites

Dans la percolation de *sites*, l'élément aléatoire au sein du réseau est l'occupation d'un site (noeud du réseau). Cette représentation permet, par exemple, d'étudier la répartition des atomes A dans un alliage binaire désordonné AB. Chaque site a une probabilité p d'être occupé par un atome A et $1-p$ par un atome B.

Deux sites adjacents occupés par un atome A sont liés et appartiennent à un même amas. Si on observe la géométrie du système, on observe une valeur critique p_c^{site} de la probabilité p telle que :

- pour $p < p_c^{\text{site}}$, tous les amas sont de taille finie,
- pour $p \geq p_c^{\text{site}}$, il existe un *amas* «infini» allant d'un bord à l'autre du réseau. L'amas n'est réellement infini que pour un réseau infini. Pour un système de taille finie, il est plus juste de parler d'*amas percolant* (en anglais *spanning cluster*).

Un amas percolant, formé par déposition d'un film d'or sur un substrat amorphe, a été observé par analyse d'images par Gadenne & al. (1987).

p_c^{site} est le seuil de percolation, pour lequel la communication à grande distance entre deux atomes A devient possible grâce à l'amas percolant. Il marque la transition entre deux états géométriques du système, représentés ci-dessous :

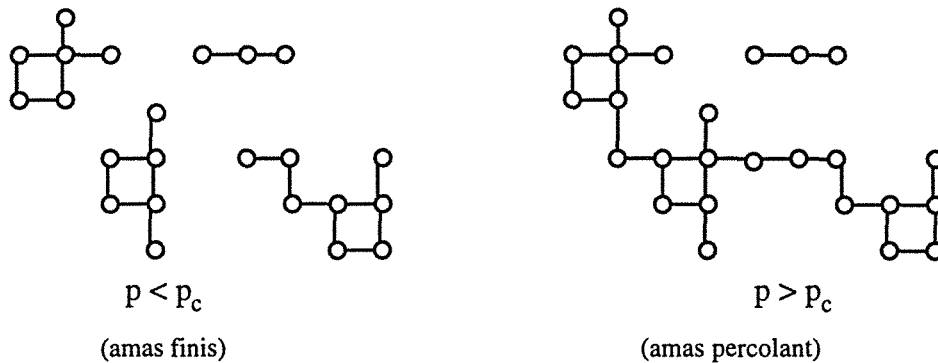


Fig 3-8 : Percolation de sites (amas d'atomes A)

La percolation de sites est utile notamment dans les domaines suivants :

- physique des semi-conducteurs (introduction d'atomes dopants de phosphore P dans une matrice de silicium Si),
- transition sol-gel lors d'une réaction de polymérisation (formation d'un gel à partir d'une solution par création d'une macromolécule géante).

2.2.3. Percolation de liens

Dans la percolation de *liens*, l'élément aléatoire au sein du réseau est la liaison entre deux sites voisins. Cette liaison a une probabilité p d'être active et $1-p$ d'être inactive.

Un exemple classique de ce type de percolation est le problème du réseau de résistances. Une liaison active laisse passer le courant (résistance finie), une liaison inactive est isolante (résistance infinie). Si on mesure la conductivité entre deux points du réseau A et B très éloignés, on observe une valeur critique p_c^{lien} de la probabilité p telle que :

- pour $p \leq p_c^{\text{lien}}$, la conductivité est nulle,
- pour $p > p_c^{\text{lien}}$, la conductivité est non nulle.

p_c^{lien} est le seuil de percolation, pour lequel la communication à grande distance entre deux points éloignés A et B devient possible grâce à l'amas percolant. Il marque la transition entre deux états des propriétés de transport du système, qui est la conséquence de la transition géométrique présentée au paragraphe précédent.

Les deux états géométriques du système sont représentés sur la figure suivante :

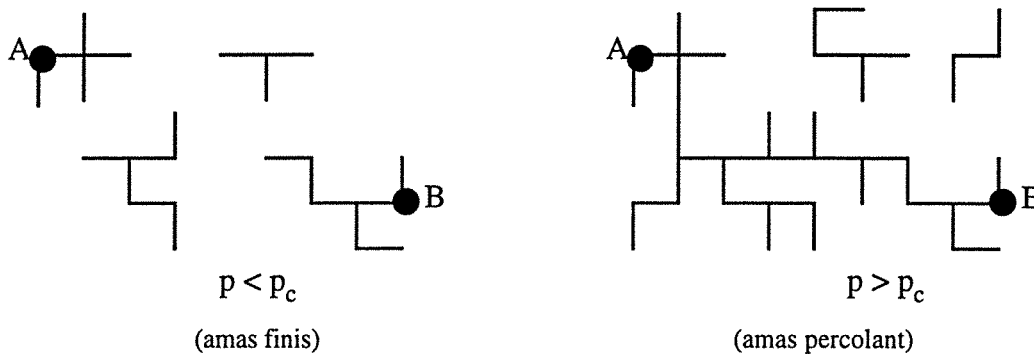


Fig 3-9 : Percolation de liens (réseau de résistances)

La percolation de liens peut décrire les phénomènes suivants :

- la diffusion d'un fluide dans un milieu poreux formé de canaux ouverts (résistances actives) ou fermés (liens isolants),
- la communication à longue distance sur un réseau téléphonique dont certaines liaisons sont coupées (liens inactifs).

2.2.4. Invariants géométriques

L'étude de la percolation sur réseau a montré l'existence d'invariants géométriques dimensionnels (grandeurs ne dépendant que de la dimension de l'espace, et non de la structure du réseau). Les invariants géométriques sont :

- la fraction volumique critique f_c ,
- le nombre moyen de contacts au seuil de percolation B_c .

2.2.4.1. Fraction volumique critique

Dans un réseau, le seuil de percolation est défini par une probabilité critique. Pour modéliser un matériau composite à partir d'un réseau, on imagine que chaque site conducteur est occupé par une sphère (deux sites voisins correspondent alors à deux sphères adjacentes). Il est alors possible de calculer la fraction volumique critique de charges conductrices, par l'expression :

$$f_c = \phi p_c^{\text{site}} \quad (3-4)$$

où ϕ est le facteur de remplissage de la maille élémentaire du réseau cristallin.

Quel que soit le réseau 3D envisagé, la fraction volumique critique est située entre 0,15 et 0,17. Pour des réseaux 2D, la fraction surfacique critique est proche de 0,44 (Scher & Zallen 1970).

Le tableau suivant illustre ce résultat pour quelques réseaux 3D :

Empilement	Cubique faces centrées	Cubique centré	Cubique simple
ϕ	0,74	0,68	0,52
p_c^{site}	0,198	0,245	0,311
ϕp_c^{site}	0,147	0,167	0,163

Tableau 3-2 : Seuil de percolation pour des réseaux aléatoires de résistances 3D

2.2.4.2. Nombre moyen de contacts au seuil de percolation

Au seuil de percolation, le nombre moyen de liens B_c d'un site avec ses voisins ne dépend pas du type de réseau envisagé. Il est donné par l'expression suivante (Shante & Kirkpatrick 1970) :

$$B_c = Z p_c^{\text{lien}} \approx \frac{d}{d - 1} \quad (3-5)$$

Z est le nombre de coordination du réseau (nombre de voisins pour un site), et d la dimension du réseau ($d = 2$ pour un réseau plan).

Le nombre moyen de contacts au seuil de percolation B_c est donc de 2 dans un réseau à deux dimensions, et de 1,5 pour un réseau à trois dimensions. Cette dernière valeur est à la base de plusieurs modèles théoriques du seuil de percolation (modèles de Lee ou de Janzen, cf. chapitre 4).

2.3. Conclusion

La transition de percolation est un phénomène d'origine géométrique (cf. §2.2.2). Au seuil de percolation apparaît un amas percolant qui traverse le réseau d'un bord à l'autre et rend possible la communication à grande distance. Cette transition géométrique provoque une transition des propriétés de transport du système (cf. §2.2.3.). Dans le cas du réseau de résistances, le seuil de percolation marque l'apparition d'une conductivité non nulle pour le réseau (transition d'un état isolant à un état conducteur).

Percolation de sites et percolation de liens sont deux représentations d'un même problème. Ces deux approches ne sont pas indépendantes, car la probabilité d'existence d'un lien est liée aux probabilités d'occupation de deux sites voisins (un amas de n sites peut aussi être considéré comme un amas de $n-1$ liens). Si la valeur numérique de la probabilité critique (seuil de percolation) est différente pour la percolation de liens ou de sites ($p_c^{\text{lien}} \leq p_c^{\text{site}}$), les deux représentations sont caractérisées par des exposants critiques identiques (elles font partie de la même *classe d'universalité*, cf. §1.3.2). Il existe d'ailleurs des études de percolation mixte, qui considèrent simultanément une probabilité d'occupation d'un site et d'existence d'un lien, de façon à rendre compte de la qualité variable des contacts électriques existant dans les systèmes expérimentaux. Dans la suite de ce texte, on ne fera plus de distinction entre les deux problèmes.

3. Analogie entre la percolation sur réseaux et les transitions de phase du second ordre

L'analogie entre la percolation sur réseaux et les transitions de phase du second ordre est frappante. Dans les deux cas, le système envisagé change radicalement de nature au voisinage d'un point critique (transition de phase ou apparition d'un amas percolant et d'une conductivité non nulle), par l'effet de phénomènes coopératifs. Le changement d'état d'un fluide selon la température correspond aux changements dans le réseau selon la probabilité p . L'analogie entre le problème géométrique de la percolation sur réseaux et la transition ferromagnétique est détaillée dans le tableau suivant :

	Alliage ferromagnétique	Réseau	
Point critique	T_c (température de Curie)	P_c (seuil de percolation)	
Ecart à la transition	$T_c - T$	$p - P_c$	
Avant la percolation	$M = 0$ ($T > T_c$, paramagnétisme)	$P = 0$ ($p < p_c$, amas finis)	
Après la percolation	$M > 0$ ($T < T_c$, ferromagnétisme)	$P > 0$ ($p > p_c$, amas percolant)	
Paramètre d'ordre	moment ferromagnétique M	probabilité de percolation P	β
	susceptibilité magnétique χ	taille moyenne des amas S	γ

Tableau 3-3 : Transition de phase et percolation (cas des alliages ferromagnétiques)
(la dernière colonne indique l'exposant critique associé)

Comme pour les transitions de phase du second ordre, toute propriété P^* du réseau obéit à une loi de puissance :

$$P^* \propto |p - p_c|^{\pm x} \quad (3-6)$$

Selon le signe précédent l'exposant critique x , P^* tend vers 0 (signe +) ou vers l'infini (signe -) au voisinage du seuil de percolation.

La valeur du seuil de percolation p_c dépend de la nature du réseau, ou plus exactement du nombre de voisins d'un site (*nombre de coordination* Z). Plus ce nombre est élevé, plus le seuil de percolation est faible, car il devient alors facile de créer un amas infini avec peu de liens conducteurs.

L'exposant critique x , lui, est *universel*. Il n'est fonction que de la dimension d de l'espace, et n'est pas sensible aux "détails" du *désordre de position*, tels que la structure cristallographique du réseau. Il est également indépendant de la portée des interactions à courte distance (interaction avec les premiers voisins, les seconds voisins...). Pour déterminer la valeur de l'exposant critique, seul compte le *désordre de composition*, c'est-à-dire la nature aléatoire de chaque objet du système.

La propriété d'universalité a des conséquences très importantes. Elle signifie (Guyon 1982) que l'on obtient les mêmes exposants critiques quand on étudie la conductivité d'un mélange de billes conductrices (en proportion p) et isolantes (en proportion $1-p$) :

- en versant toutes les billes au hasard dans un récipient, formant ainsi un empilement aléatoire,
- en choisissant au hasard une bille conductrice ou isolante, et en la disposant avec précision par rapport aux autres billes, pour assurer un empilement régulier périodique.

Dans le premier cas, l'étude de la transition ne peut se faire que de manière expérimentale (Ottavi, Clerc, Giraud & al. 1978), car les calculs correspondants sont inextricables. Dans le second cas, la simulation informatique est facile (il suffit de représenter le réseau périodique par un tableau à d dimensions, et de choisir les éléments conducteurs au hasard). L'universalité dit que les deux méthodes sont équivalentes, et explique l'emploi fréquent de la simulation informatique pour étudier la percolation, grâce au développement récent des moyens de calcul.

Les espaces les plus "intuitifs" et les plus couramment utilisés sont le plan (dimension $d = 2$) ou l'espace physique ($d = 3$), mais la simulation informatique permet d'envisager des espaces d'autres dimensions (en pratique, on étudie principalement les dimensions comprises entre 1 et 6).

4. Exposants critiques

Les lois de puissance des grandeurs géométriques et des propriétés de transport ne possèdent pas les mêmes exposants critiques. L'objet de ce paragraphe est de citer les exposants critiques les plus souvent utilisés, et d'illustrer graphiquement le comportement correspondant à leur valeur numérique (cf. § 4.4.4., où l'on compare les exposants β et t).

4.1. Exposants critiques des grandeurs géométriques

Deux des grandeurs géométriques les plus couramment utilisées pour décrire la statistique de la population des amas sont :

- la longueur de corrélation ξ ,
- la probabilité de percolation P .

La longueur de corrélation est la distance moyenne entre 2 points d'un même amas. Elle mesure le rayon de giration moyen des amas et constitue une échelle de longueur caractéristique pour l'observation du système. Au voisinage du seuil, tous les amas de taille inférieure à cette échelle jouent un rôle secondaire, car leur influence est "noyée" dans une moyenne. La longueur de corrélation est ainsi analogue au grain d'une photographie : tous les détails plus petits que le grain ne sont pas visibles précisément sur l'image, car ils sont moyennés dans un fond gris (Guyon 1982).

Au voisinage de la percolation et de l'apparition de l'amas infini, la longueur de corrélation tend vers l'infini avec le même exposant critique ν des deux côtés du seuil de percolation :

$$\xi \propto \frac{1}{|p_c - p|^\nu} \quad (3-7)$$

La probabilité de percolation P est la probabilité d'appartenance d'un site à l'amas percolant. C'est aussi le poids de l'amas percolant au sein du système. P est nulle en amont du seuil de percolation, car l'amas percolant n'est pas formé. Au-delà du seuil, elle n'est plus nulle et obéit à la loi de puissance :

$$P \propto (p - p_c)^\beta \quad (p > p_c) \quad (3-8)$$

Il existe d'autres grandeurs géométriques, dont les exposants critiques associés peuvent tous être calculés à partir des deux exposants β et ν . Par exemple, la taille moyenne des amas diverge de chaque côté du seuil de percolation avec l'exposant critique γ :

$$S \propto \frac{1}{|p_c - p|^\gamma} \quad (3-9)$$

Comme le prédit la théorie de Wilson, γ n'est pas indépendant des autres exposants :

$$\gamma = d\nu - 2\beta \quad (3-10)$$

De même, la dimension fractale D de l'amas infini est :

$$D = d - \frac{\beta}{\nu} \quad (3-11)$$

Le tableau suivant (Stauffer 1992) donne les valeurs des exposants critiques des grandeurs géométriques en dimension 2 et 3 :

Grandeur	Exposant	2D	3D
taille moyenne des amas S	γ	2,39 ($\frac{43}{18}$)	1,80
longueur de corrélation ξ	ν	1,33 ($\frac{4}{3}$)	0,88
probabilité de percolation P	β	0,14 ($\frac{5}{36}$)	0,41

Tableau 3-4 : Exposants critiques des grandeurs géométriques

La valeur numérique de β est comparée avec celle de l'exposant critique t de la conductivité au paragraphe 4.4.

4.2. Exposants critiques des propriétés de transport

Envisageons maintenant les conséquences de la transition géométrique sur les propriétés de transport du réseau. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit de calculer la conductivité électrique Σ d'un réseau dont un élément (site ou lien) a la probabilité p d'être conducteur (conductivité σ_i) et $1-p$ d'être isolant (conductivité σ_h). Deux cas peuvent être envisagés :

- mélange conducteur-isolant parfait,
- mélange conducteur parfait-conducteur.

4.2.1. Mélange conducteur-isolant parfait

Dans ce cas, le conducteur a une conductivité finie σ_i , et l'isolant est un isolant parfait ("superisolant") : $\sigma_h = 0$. La percolation décrit alors une transition isolant-métal.

En amont du seuil de percolation, l'amas percolant n'est pas formé, et les électrons restent confinés à l'intérieur des amas finis. Le courant électrique ne peut se propager à travers le réseau, qui est globalement parfaitement isolant. En aval du seuil de percolation, le courant traverse le réseau par l'amas percolant ; la conductivité cesse d'être nulle, et obéit à une loi de puissance caractérisée par l'exposant t .

La conductivité du réseau est donc :

$$\begin{cases} \Sigma = 0 \text{ pour } p \leq p_c \\ \Sigma \propto \sigma_i (p - p_c)^t \text{ pour } p > p_c \end{cases} \quad (3-12)$$

Quand p tend vers p_c par valeur supérieure, la conductivité du réseau tend vers zéro. Sa variation avec p est donc continue au point critique, ce qui est caractéristique d'une transition de phase du second ordre.

4.2.2. Mélange conducteur parfait-conducteur

Dans ce cas, le conducteur est un conducteur parfait (supraconducteur) : $\sigma_i = \infty$, et l'isolant a une conductivité finie σ_h . La percolation décrit alors une transition métal-supraconducteur.

Au-delà du seuil de percolation, l'amas percolant traverse le réseau de part en part et il est supraconducteur : la conductivité du réseau est infinie. En amont du seuil, la conductivité du réseau tend vers la conductivité infinie de l'amas percolant, avec une divergence caractérisée par l'exposant s :

$$\begin{cases} \Sigma \propto \frac{\sigma_h}{(p_c - p)^s} \text{ pour } p < p_c \\ \Sigma = \infty \text{ pour } p \geq p_c \end{cases} \quad (3-13)$$

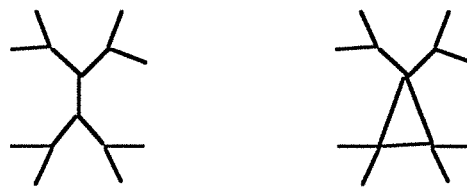
C'est dans le cas présent la résistivité du réseau ($1/\Sigma$) qui s'annule en obéissant à une variation continue au voisinage du point critique.

Les deux problèmes de transport qui viennent d'être présentés admettent des analogies avec des problèmes de diffusion, dotés par de Gennes de noms poétiques. L'exposant t est ainsi relié à la marche d'une fourmi dans un labyrinthe (mouvement brownien restreint à un seul amas). L'exposant s est lié au parcours d'un termite sur un réseau désordonné (diffusion sur un amas, avec possibilité de saut sur d'autres amas).

4.2.3. Valeurs numériques des exposants critiques de transport

4.2.3.1. Arbres de Cayley

Dans un cas particulier de réseau, le seuil de percolation et les exposants critiques peuvent être calculés analytiquement. Ce réseau, appelé "arbre de Cayley" ou "réseau de Bethe", a une structure ramifiée qui rappelle celle d'un arbre. Ce modèle a notamment été utilisé dans les années 40 par Flory (1953) pour l'étude du point de gel dans les réactions de polymérisation. Chaque site du réseau est relié à Z voisins, et chaque branche se divise à l'infini, sans jamais couper une autre branche (cf. figure 3.10 a) :



(a)
 (b)
 Fig 3-10 : (a) Arbre de Cayley ($Z = 3$)
 (b) Système réel avec cycle

Pour ce réseau, le seuil de percolation est : $p_c = \frac{1}{Z-1}$.

Les exposants des grandeurs géométriques sont $\beta = 1$ et $\nu = 1/2$, ceux de la conductivité électrique sont $s = 0$ et $t = 3$ (Stauffer 1992).

Ces valeurs ont été obtenues par un calcul de champ moyen (Gouyet 1992). Ce calcul analytique est possible précisément parce que le système ne contient aucune boucle. Cette hypothèse fort restrictive rend l'approximation des arbres assez éloignée de la réalité expérimentale, dans laquelle il existe des cycles (cf. figure 3.10 b). La théorie prédit par exemple des valeurs de s et t indépendantes de la dimension spatiale, ce qui est en désaccord avec l'expérience ($t_{2D} \neq t_{3D}$). Le calcul de champ moyen ne devient exact que dans un espace de dimension supérieure à une dimension critique ($d_c = 6$), dans lequel les problèmes d'encombrement stérique ne limitent plus l'expansion du réseau.

Le modèle des arbres de Cayley est donc peu utile dans l'étude de composites 2D (films) ou 3D.

4.2.3.2. Résultats des simulations informatiques

Le calcul analytique précédent ne donnant pas de résultats satisfaisants, il faut recourir à la simulation informatique des réseaux aléatoires de résistances pour estimer les exposants critiques. Le calcul de la conductivité électrique se fait par résolution des lois de Kirchhoff à chaque noeud du réseau cristallographique. Ce calcul par des méthodes de relaxation est d'autant plus long que le système est proche du point critique. Une des premières synthèses sur le sujet est due à Kirkpatrick (1973) qui a proposé la valeur $t = 1,6$ pour des réseaux tridimensionnels. Les capacités des ordinateurs limitaient alors le nombre de sites à 30^3 pour un réseau 3D (Kirkpatrick 1971). Les résultats ont été affinés depuis. Toutes les simulations informatiques donnent des valeurs semblables pour les exposants critiques et on s'accorde à l'heure actuelle (cf. revue de Clerc, Giraud & al. 1990) sur les valeurs suivantes :

Exposant	2D	3D
s	$1,299 \pm 0,002$	$0,73 \pm 0,01$
t	$1,299 \pm 0,002$	$1,9 \pm 0,1$

Tableau 3-5 : Exposants critiques de la conductivité

Dans le cas d'un réseau plan, on peut passer du mélange conducteur-superisolant en amont du seuil de percolation au mélange supraconducteur-isolant en aval du seuil de percolation, en échangeant les liens conducteurs et les liens isolants. La dualité des deux problèmes impose l'égalité des exposants s et t (Straley 1977). Réciproquement, l'égalité des exposants s et t est caractéristique d'un comportement 2D pour un matériau.

Cette dualité correspond au partage du plan par l'amas infini en deux parties disjointes. Elle n'existe pas en 3D, où deux amas continus isolant et conducteur peuvent coexister pour une certaine gamme de concentrations.

4.2.4. Théories de milieu effectif et exposants critiques

L'article de référence pour la comparaison des modèles de milieu effectif et de la théorie de la percolation est celui de Landauer (1978).

Quand l'une des phases est un conducteur parfait ($\sigma_i = \infty$) ou un isolant parfait ($\sigma_h = 0$), le modèle symétrique de Bruggeman (2-11) se réduit aux expressions suivantes :

$$\sigma_m \propto \frac{\sigma_h}{f_c - f} \quad \text{et} \quad \sigma_m \propto \sigma_i (f - f_c) \quad \text{avec} \quad f_c = L \quad (3-14)$$

Les exposants critiques associés aux modèles de milieu effectif sont donc :

$$s = t = 1 \quad (3-15)$$

Ces égalités traduisent, par l'écart des exposants aux valeurs universelles, l'insuffisance des théories de milieu effectif au voisinage du seuil de percolation, où les phénomènes critiques ne peuvent être modélisés par des variations linéaires des propriétés avec l'écart au point critique.

4.3. Relations entre exposants critiques

Plusieurs relations ont été proposées pour calculer les exposants des grandeurs de transport à partir des exposants des grandeurs géométriques.

de Gennes (1976a), par une analogie avec la transition sol-gel, a proposé :

$$t = 1 + (d - 2) \nu \quad (3-16)$$

La relation sans doute la plus connue est la conjecture d'Alexander-Orbach, qui repose sur l'hypothèse que la dimension spectrale (*) est égale à 4/3 pour toute dimension du réseau :

$$t = \frac{(3d - 4)\nu - \beta}{2} \quad (3-17)$$

Cette conjecture a été très controversée. Des calculs sur ordinateur Cray (réalisés par Derrida) ont montré qu'elle était fautive.

4.4. Croissance de l'amas percolant, établissement de la conductivité

4.4.1. Structure de l'amas percolant

Dans un matériau composite, au voisinage de la percolation, l'amas percolant ressemble à un filet à mailles très lâches. Aux brins du filet sont attachés des "brins pendants", et l'ensemble peut être représenté par la figure suivante :

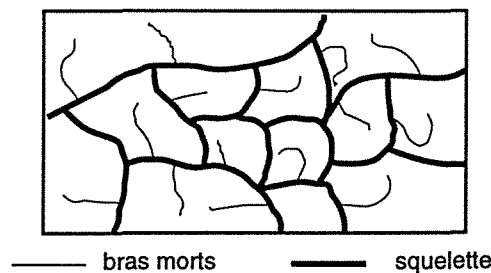


Fig 3-11 : Représentation schématique de l'amas percolant (d'après de Gennes 1976b)

(*) : grandeur liée aux modes de vibration du réseau (cf. Gouyet 1992)

Les mailles du filet constituent l'*épine dorsale* (ou *squelette*) de l'amas percolant, c'est-à-dire la partie qui assure la conduction du courant. Les brins pendants sont les *bras morts* (voies en impasse) de l'amas infini, qui ne participent pas à la conduction du courant.

Une représentation de l'amas percolant sur un réseau de liens a été proposée par Stanley & Coniglio, et peut être schématisée de la façon suivante :

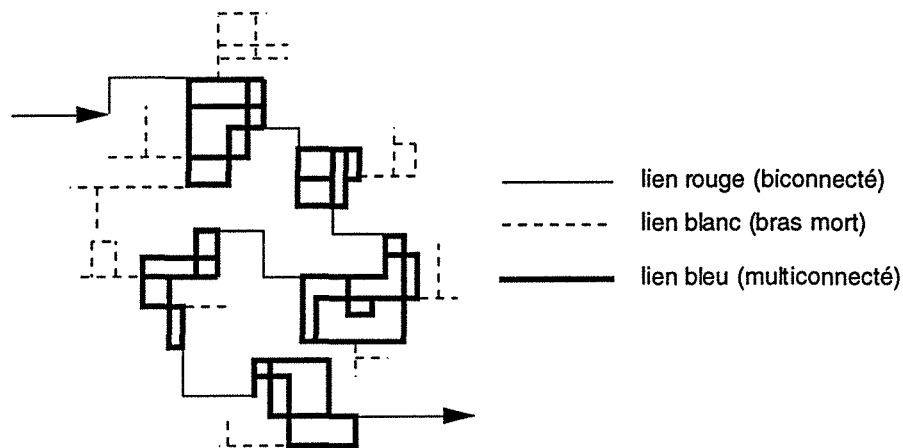


Fig 3-12 : Circulation du courant dans l'amas percolant (réseau de liens)

Les liens blancs sont les bras morts, qui ne participent pas à la conduction du courant. Les autres liens du squelette sont classés en deux catégories : liens rouges (biconnectés) et liens bleus (multiconnectés). Si on coupe un lien bleu, le courant électrique peut circuler en empruntant un lien bleu voisin. En revanche, la destruction d'un seul lien rouge scinde l'amas percolant en amas finis séparés et interrompt la conduction du courant par le composite.

Les liens blancs ne voient donc passer aucun courant. Les liens rouges sont traversés par tous les porteurs de charge, et les liens bleus par une intensité intermédiaire.

Statistiquement, les liens blancs représentent la plus grande partie de l'amas percolant. Dans le reste de l'amas infini (squelette), les liens bleus sont très majoritaires. Les liens rouges constituent donc un faible pourcentage d'une petite partie de l'amas percolant (l'*épine dorsale*). Cet ensemble très ténu est cependant d'une extrême importance, car les liens rouges sont les facteurs limitants de la conduction du courant.

4.4.2. Croissance de l'amas percolant

L'amas percolant s'étend en créant des liens avec des amas finis voisins. Le lien créé permet d'incorporer les amas finis :

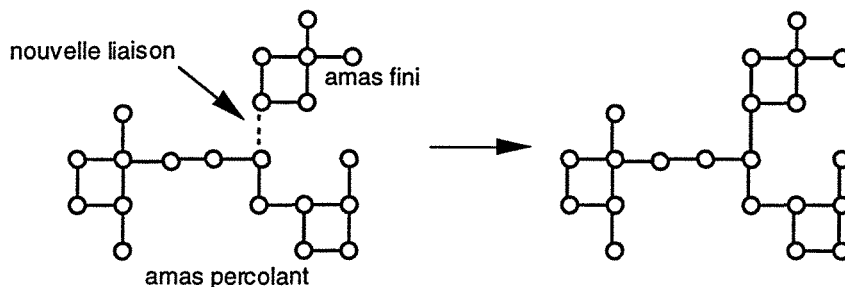


Fig 3-13 : Croissance de l'amas percolant par incorporation d'un amas fini

La création d'un lien correspond à une faible augmentation de p , mais elle augmente considérablement le poids P de l'amas percolant. La croissance de P avec p est donc très rapide.

4.4.3. Etablissement de la conductivité

Au voisinage du seuil de percolation, la conductivité du composite est limitée par deux facteurs :

- le transport du courant dans l'amas percolant est contrôlé par des passages peu nombreux (le filet a peu de mailles),
- par analogie avec le transport routier, tout rétrécissement des voies de circulation (toute section étroite de l'amas percolant) limite le flux des véhicules (la conductivité du composite).

Quand p augmente, les mailles du filet deviennent plus serrées et moins fines. Le courant peut emprunter des passages plus nombreux et moins étroits, et la conductivité du composite croît. Néanmoins, la croissance de σ avec p est moins rapide que celle de P (cf. paragraphe suivant).

4.4.4. Comparaison des exposants β et t

Envisageons la transition isolant-métal. Au voisinage du point critique, les croissances de la probabilité de percolation P et de la conductivité σ sont quantifiées par les exposants critiques β et t . La figure suivante représente les lois correspondantes pour un réseau 3D (valeurs universelles $\beta = 0,4$ et $t = 1,9$) :

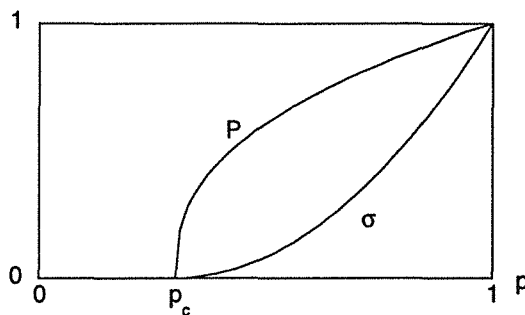


Fig 3-14 : Probabilité de percolation et conductivité

L'exposant de la probabilité de percolation est faible ($\beta = 0,4$), ce qui correspond à une croissance très rapide de l'amas percolant avec p . L'exposant de la conductivité a une valeur plus importante ($t = 1,9$), ce qui correspond à une croissance plus lente.

L'écart des deux courbes de la figure précédente est dû aux bras morts, qui interviennent dans le poids de l'amas percolant P mais n'améliorent pas la conductivité σ .

5. Exposant critique t de la conductivité

Dans un matériau composite, l'exposant critique de la conductivité n'est pas toujours égal à la valeur universelle de la percolation sur réseaux ($t = 1,9$ pour des réseaux de dimension 3). L'exemple le plus connu est celui de fibres de graphite dispersées dans une résine époxy, pour lesquelles Carmona & al. (1987) ont trouvé une valeur fortement "non universelle" : $t = 3$. De même, Lu & al. (1991) ont obtenu $t = 2,8$ pour des poudres de cuivre. Des recensements de valeurs expérimentales des exposants s et t ont été réalisés par Sahimi (1994) et par Gonçalves (1995).

Dans ce paragraphe, une analogie avec un problème de transport donne une explication qualitative de l'influence de l'exposant t sur la conductivité des matériaux composites (§5.1). Des modèles théoriques quantitatifs sont ensuite exposés pour expliquer l'écart de t à l'universalité observé expérimentalement (§5.2 à 5.4).

5.1. Analogie avec un problème de transport

Pour comprendre la signification de l'exposant t , utilisons une analogie avec un problème de transport : le passage d'un ruisseau par des marcheurs. Il s'agit de passer d'une rive à l'autre à pied sec, en marchant sur des pierres posées au fond de l'eau. Les pierres sont des points de passage permis (analogues des amas conducteurs dans le composite), le ruisseau étant l'ensemble des points de passage interdits (analogue de la matrice isolante). La surface du ruisseau couverte par les pierres correspond à la fraction volumique de charges conductrices au sein du matériau composite.

5.1.1. Flux des marcheurs (conductivité au seuil de percolation)

La traversée du ruisseau ne devient possible que quand les pierres sont suffisamment proches les unes des autres pour permettre un passage à pied sec ; le trajet ainsi formé correspond à l'amas percolant.

Le flux des marcheurs sur le passage dépend alors de la sinuosité du trajet formé par les pierres. Si le chemin est tortueux, peu de marcheurs peuvent l'emprunter simultanément, et le flux est réduit. Si le chemin est peu tortueux, le flux est plus important.

Le flux des marcheurs correspond à la conductivité du composite au seuil de percolation et la sinuosité du trajet à la tortuosité de l'amas percolant. Plus l'amas percolant est tortueux, plus il contient de liaisons peu conductrices (fragilité) : tortuosité et fragilité vont de pair, et sont à l'origine d'une faible conductivité au seuil de percolation.

La conduction du courant au seuil de percolation dépend donc de la tortuosité de l'amas percolant. Cette caractéristique est décrite mathématiquement par l'exposant t : une valeur élevée correspond à une tortuosité importante, et à une faible conductivité au seuil de percolation.

La figure suivante montre l'influence de t sur la conductivité σ_c au seuil de percolation :

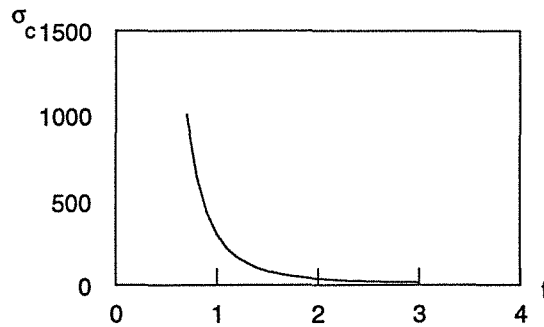


Fig 3-15 : Influence de t sur la conductivité au seuil de percolation (échelle linéaire)
(calcul par l'équation 3-26, avec $\sigma_h = 1$, $\sigma_i = 10^6$ et $s = 0,7$)

5.1.2. Augmentation du flux des marcheurs (croissance de la conductivité après la percolation)

Pour augmenter le flux des marcheurs après l'apparition du passage, on rend le trajet moins sinueux en ajoutant des pierres. Cela nécessite d'autant plus de pierres que le trajet est tortueux.

De la même façon, on améliore la conductivité après la percolation en augmentant la fraction volumique de charges conductrices, ce qui a pour effet de renforcer les liaisons fragiles de l'amas infini.

Pour atteindre une conductivité donnée, la fraction volumique à ajouter est d'autant plus grande que l'amas infini est tortueux.

La croissance de la conductivité avec la fraction volumique est lente pour un amas tortueux (t élevé), et rapide pour un amas peu tortueux (t faible). La valeur de t décrit donc aussi la croissance de la conductivité après la percolation, comme le montre la figure suivante :

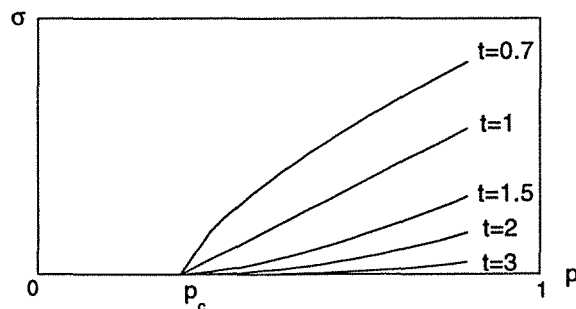


Fig 3-16 : Croissance de la conductivité après la percolation (échelle linéaire)

Une faible valeur de t correspond à une croissance rapide de la conductivité après la percolation, et une valeur élevée à une croissance lente. (On retrouve le résultat du paragraphe 4.4.4).

5.1.3. Origine des valeurs non universelles de t

La valeur de t est reliée à des facteurs limitants de la conduction. Celle-ci se fait par le squelette de l'amas percolant, dont la structure influence la valeur de t :

- la *tortuosité* du squelette ralentit la conduction (de même que la tortuosité d'une route de montagne limite le flux des véhicules) et augmente t ,

- la *finesse* du squelette limite également la conduction (sur un chemin étroit, peu de voitures peuvent passer simultanément). Les liens rouges du squelette forment des goulots d'étranglement pour l'écoulement du courant. Plus ils sont nombreux et de faible section (donc mauvais conducteurs), plus la conduction du courant est gênée et l'exposant t élevé.

L'idée de relier t à une tortuosité a été également proposée par Christensen & al. (1994), dans l'étude de la conductivité du ciment.

5.2. Distribution de conductivités (Kogut & Straley)

Les premières études de la percolation sur réseaux considèrent des systèmes avec une distribution de conductivité bimodale : une fraction p des éléments est constituée de conducteurs de conductivité σ_i , la fraction restante $1-p$ d'isolants parfaits (on présente ici le cas de la transition isolant-métal).

Kogut & Straley (1979) ont envisagé le cas où la conductivité des éléments conducteurs est donnée par la distribution :

$$h(\sigma) = \begin{cases} \frac{1-\alpha}{\sigma^\alpha} & \text{pour } \sigma < 1 \\ 0 & \text{pour } \sigma > 1 \end{cases} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3-18)$$

L'exposant α décrit le poids des faibles conductivités dans cette distribution. La figure suivante représente le poids cumulé des faibles conductivités pour une distribution comprise entre 10^{-6} et 1 (unités arbitraires) :

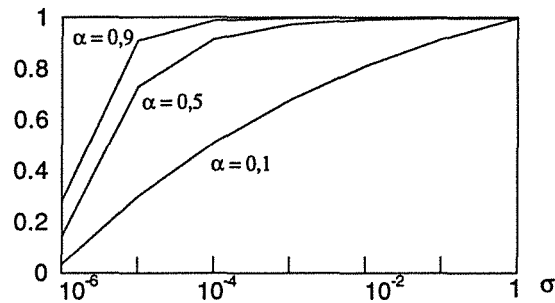


Fig 3-17 : Poids (fréquence cumulée) des faibles conductivités dans $h(\sigma)$
($0 < \alpha < 1$)

Quand α est voisin de 0, toutes les conductivités ont sensiblement le même poids. Le poids des faibles conductivités est d'autant plus important que α devient proche de 1.

Cette distribution des conductivités induit une valeur des exposants critiques de transport différente du cas de la percolation sur réseau. Kogut & Straley ont montré que pour la distribution précédente, l'exposant t de la transition isolant-métal devient :

$$\bar{t} = t + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (3-19)$$

t étant la valeur universelle obtenue pour la percolation sur réseaux.

5.3. Percolation sur un continu

La théorie de la percolation peut aussi être appliquée à des systèmes ne présentant pas la régularité des réseaux cristallographiques. La *percolation sur un continu* s'intéresse par exemple à des matériaux dans lesquels les régions isolantes sont des zones sphériques distribuées au hasard. Lorsque les sphères ont toutes le même rayon, ce modèle est connu sous le nom de "Swiss cheese model" (par analogie entre les sphères isolantes et les trous de l'emmental) :

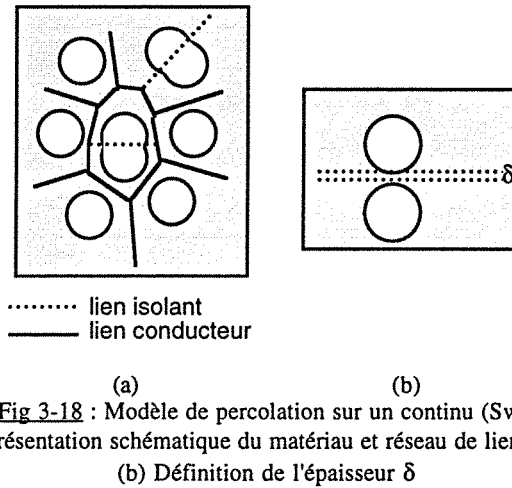


Fig 3-18 : Modèle de percolation sur un continu (Swiss cheese)
 (a) Représentation schématique du matériau et réseau de liens associé
 (b) Définition de l'épaisseur δ

Le courant circule dans le matériau par les intervalles situés entre les sphères isolantes. Ces intervalles résistent d'autant plus au passage du courant qu'ils sont étroits (effet d'engorgement). Le matériau est représenté par un réseau de liens, où la conductivité σ de chaque lien dépend de son épaisseur δ , selon :

$$\sigma \propto \delta^m \tag{3-20}$$

Halperin & al. (1985) ont montré que ce modèle était équivalent à la distribution de Kogut & Straley, avec :

$$\alpha = 1 - \frac{1}{m} \quad \text{d'où} \quad \bar{t} = t + m - 1 \tag{3-21}$$

La relation précédente n'est valable que si α est compris entre 0 et 1 (c'est-à-dire $m > 1$). Les auteurs proposent ainsi les résultats suivants :

	2D	3D
m	1/2	3/2
α	-1	1/3
\bar{t}	t	t + 1/2

Tableau 3-6 : Modèle de percolation sur un continu et exposant critique de la conductivité

Maruyama & al. (1992) ont confirmé expérimentalement cette théorie, en observant $t = 2,4$ pour un système comprenant des billes de caoutchouc dispersées dans de l'eau.

Remarques :

Par rapport au cas de la percolation sur réseau, la distribution de conductivités de la percolation continue modifie les exposants critiques de transport. En revanche, les exposants critiques géométriques sont identiques dans les deux cas : ils ne dépendent que de la connectivité du réseau, et pas de la force des différents liens.

La percolation sur un continu envisage aussi le cas d'inclusions conductrices placées au hasard dans un milieu isolant. Ces modèles sont évoqués au chapitre 4 (§3.4).

5.4. Conduction par effet tunnel

Pour expliquer les valeurs non universelles de t observées dans certains composites chargés de noir de carbone, une autre explication a été proposée par Balberg (1987). Pour modéliser la conduction par effet tunnel, cet auteur propose l'expression suivante de la conductance entre deux particules voisines de carbone :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{r}{d}} \quad (3-22)$$

où r est la distance entre les deux particules et d la distance du saut par effet tunnel (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms).

Ce mécanisme équivaut à une distribution de conductivités semblable à celle de Kogut & Straley, avec :

$$\alpha = 1 - \frac{d}{a} \quad \text{d'où} \quad \bar{t} = t + \left(\frac{a}{d} - 1 \right) \quad (\text{si } a > d) \quad (3-23)$$

où a est la distance moyenne entre deux particules de carbone.

Plus la distance moyenne entre particules a est élevée, plus le saut d'électrons par effet tunnel entre deux particules est difficile. La conductivité du composite en est d'autant plus faible, ce qui correspond à une valeur élevée et non universelle de l'exposant critique t .

6. Extension des lois de puissance des propriétés de transport

6.1. Conductivité d'un mélange à contraste électrique fini

Les lois de puissance (3-12) et (3-13) décrivent deux matériaux distincts, à contraste électrique infini (mélange conducteur-isolant parfait avant le seuil, mélange conducteur parfait-isolant après le seuil). Les deux lois ne peuvent pas décrire la conductivité d'un seul matériau composite des deux côtés du seuil de percolation.

Ces lois ont été transposées au cas d'un mélange dont les constituants ont des conductivités finies (ni isolant parfait, ni conducteur parfait). Elles peuvent dans ce cas décrire les propriétés d'un seul et unique matériau, des deux côtés du seuil de percolation.

Les lois de puissance pour la conductivité d'un composite dont les deux phases ont des conductivités finies ont été décrites notamment par Efros & Shklovskii (1976). Ces auteurs montrent l'existence de 2 lois de puissance qui décrivent la croissance de la conductivité de chaque côté du seuil de percolation p_c . Une troisième loi donne la valeur de la conductivité au point critique. Ces expressions ne sont pas valables au voisinage immédiat du seuil de percolation : ce point est le centre d'un régime critique où la conductivité ne peut pas être décrite par les lois de puissance.

6.1.1. Loi en aval de p_c (exposant t)

La loi de puissance pour la conductivité en aval du seuil de percolation ($p > p_c$) est semblable à la loi (3-12) du mélange conducteur-isolant parfait :

$$\sigma_m = \sigma_i \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^t \quad (\sigma_m = \sigma_i \text{ pour } p = 1) \quad (3-24)$$

En aval du seuil, la conductivité du mélange est dominée par la phase conductrice (conductivité σ_i), et sa croissance est quantifiée par l'exposant critique t . Quand p tend vers p_c par valeur supérieure, la conductivité donnée par cette loi tend vers 0 : il existe un régime critique au voisinage de p_c où elle n'est pas valable (cf. §6.1.4).

6.1.2. Loi en amont de p_c (exposant s)

La loi de puissance pour la conductivité en amont du seuil de percolation ($p < p_c$) est semblable à la loi (3-13) du mélange conducteur parfait-conducteur :

$$\sigma_m = \sigma_h \left(\frac{p_c}{p_c - p} \right)^s \quad (\sigma_m = \sigma_h \text{ pour } p = 0) \quad (3-25)$$

En amont du seuil, la conductivité du mélange est dominée par la phase isolante (conductivité σ_h), et sa croissance est quantifiée par l'exposant critique s . Quand p tend vers p_c par valeur inférieure, la conductivité donnée par cette loi tend vers l'infini : il existe un régime critique au voisinage de p_c où elle n'est pas valable (cf. §6.1.4).

6.1.3. Conductivité au seuil de percolation (exposant u)

Une troisième loi de puissance donne la valeur de la conductivité au seuil de percolation :

$$\sigma_m(p_c) \propto \sigma_i^{1-u} \sigma_h^u \quad \text{avec } u = \frac{t}{s+t} \quad (3-26)$$

6.1.4. Régime critique ("crossover")

Les lois de puissance (3-12) et (3-13) ne sont pas valables au voisinage immédiat du seuil de percolation. Ce domaine de non-validité est un régime critique désigné en anglais par le terme "crossover". Ce régime est centré sur le seuil de percolation p_c , et sa largeur Δ est donnée par l'expression suivante (Straley 1980) :

$$\Delta = \left(\frac{\sigma_h}{\sigma_i} \right)^{\frac{1}{s+t}} \quad (3-27)$$

Toutes les lois de puissance pour la conductivité d'un mélange à contraste électrique fini sont représentées sur la figure suivante :

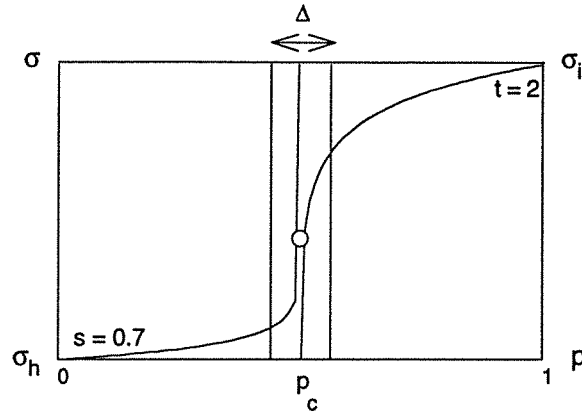


Fig 3-19 : Modélisation de la conductivité par les lois de puissance (échelle logarithmique)

6.1.5. Scaling function

Les lois de puissance précédentes peuvent être regroupées en une expression unique :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_i} = |p - p_c|^t F\left(\frac{\frac{\sigma_h}{\sigma_i}}{|p - p_c|^{s+t}}\right) = |p - p_c|^t F(z) \quad (3-28)$$

La fonction F porte le nom anglais de “scaling function”. Cette fonction admet les développements asymptotiques suivants :

$p < p_c$	$ z \ll 1$	$F(z) = C z$
$p = p_c$		$F(z) = D z^u$
$p > p_c$	$ z \ll 1$	$F(z) = A + B z$

Tableau 3-7 : Développements asymptotiques de F

Si on limite les développements précédents aux termes d'ordre inférieur ($F(z) = A$ après le seuil de percolation), on retrouve les lois de puissance (3-24) à (3-26) (lois avec les exposants s, t et u).

6.2. Cas de la permittivité diélectrique complexe

La fonction F peut également être écrite pour la permittivité complexe (Webman & al. 1977) :

$$\epsilon_k^* = \epsilon'_k - i \frac{\sigma_k}{\epsilon_0 \omega} \quad (3-29)$$

$\omega = 2 \pi f$ est la pulsation, ϵ' la permittivité, σ la conductivité, et l'indice $k = i, h$ ou m désigne respectivement la phase conductrice, la phase isolante et le matériau composite.

Si on limite les développements asymptotiques aux termes d'ordre inférieur, on retrouve les lois de puissance (3-24) à (3-26) pour les grandeurs ϵ_m^* , ϵ'_m et σ_m . A fréquence nulle, s décrit la divergence de la permittivité statique ϵ'_m et t la croissance de la conductivité en courant continu σ_m au voisinage du seuil de percolation.

Dans le cas d'un mélange entre un diélectrique pur ($\sigma_h = 0$) et un conducteur pur ($\epsilon_i = 0$), ces deux grandeurs varient avec la pulsation selon les lois suivantes au seuil de percolation (Bergman & Imry 1977) (*) :

$$\epsilon'_m \propto \frac{1}{\omega^y} \quad \text{et} \quad \sigma_m \propto \omega^x \quad (3-30)$$

Il existe deux théories prévoyant les valeurs des exposants x et y .

La théorie de la polarisation de la matrice isolante entre les amas conducteurs les relie aux exposants s et t :

$$x = \frac{t}{s+t} = u \quad \text{et} \quad y = \frac{s}{s+t} = 1 - u \quad (x + y = 1) \quad (3-31)$$

La théorie de la diffusion anormale dans les amas propose les relations suivantes :

$$x = \frac{t}{v(2 + \theta)} \quad \text{et} \quad y = \frac{2v - \beta}{v(2 + \theta)} \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{t - \beta}{v} \quad (3-32)$$

où θ est un exposant critique décrivant la diffusion anormale aux temps courts sur l'amas percolant.

(*) : Dans des travaux théoriques, Bergman retrouve les lois de puissance par des considérations mathématiques d'homogénéité de la quantité $f(u) = 1 - \epsilon_m/\epsilon_h$ en fonction de la variable $u = 1 - \epsilon_i/\epsilon_h$ (cf. Bergman 1978). Roussy, Spaak & Thiébaud (1992) ont étendu ces travaux au domaine fréquentiel.

Les prédictions de ces deux théories sont comparées aux résultats expérimentaux de Song & al. (1986) pour des composites téflon/carbone (3D) :

	x	y
Polarisation entre amas	0,72	0,28
Diffusion anormale	0,58	0,42
Song & al.	0,86	0,12

Tableau 3-8 : Exposants x et y

Ces résultats expérimentaux sont plus proches de la théorie de la polarisation entre amas que de celle de la diffusion anormale.

Au seuil de percolation, pour les basses fréquences, l'angle de pertes est indépendant de la fréquence :

$$\delta_c = \text{Arctan} \frac{\varepsilon_m''(p_c)}{\varepsilon_m'(p_c)} = (1 - u) \frac{\pi}{2} \quad (3-33)$$

Le prochain chapitre est consacré au seuil de percolation, caractéristique très importante lors de la fabrication de matériaux composites.

Références bibliographiques

Un lecteur non averti trouvera une excellente introduction à la théorie de la percolation dans le livre de Stauffer (1992), ainsi que dans les articles de de Gennes (1976a) et Guyon (1982) (ce dernier article évoque également les théories de milieu effectif).

Balberg I.

Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials
Physical Review Letters, **59**, 12, 1305-8, 1987

Bergman D. & Imry Y.

Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material
Physical Review Letters, **39**, 19, 1222-5, 1977

Bergman D.

The dielectric constant of a composite material.
A problem in classical physics
Physics Reports, **9**, 377-407, 1978

Berthier S. & Driss-Khodja K.

Calculation of the optical dielectric function of 2D and 3D inhomogeneous media by real space renormalization
Physica A, **157**, 1, 356-63, 1989

Carmona F., Canet R. & Delhaes P.

Piezoresistivity of heterogeneous solids
Journal of Applied Physics, **61**, 7, 2550-7, 1987

Christensen J. , Tate Coverdale R. , Olson R., Ford S., Garboczi E., Jennings H. & Mason T.

Impedance spectroscopy of hydrating cement based materials : measurement, interpretation and application
Journal of the American Ceramic Society, **77**, 11, 2789-804, 1994

Clerc J.P., Giraud G., Laugier J.M. & Luck J.M.

The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractal and related models
Advances in Physics, **39**, 3, 191-308, 1990

Davies P.G.

La Nouvelle Physique
Chapitre 8 Les phénomènes critiques :
universalité des lois physiques aux grandes échelles de longueur
Ed. Flammarion, Paris, 1992

de Gennes P.G.

On a relation between percolation theory and the elasticity of gels
Journal of Physics Letters, **37**, L1-2, 1976a

de Gennes P.G.

La percolation : un concept unificateur
La Recherche, **72**, 11, 919-27, 1976b

Domb C.

Critical phenomena : a brief historical survey
Contemporary Physics, **26**, 1, 49-72, 1985

Efros A. & Shklovskii B.

Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non metal transition threshold
Physica Status Solidi B, **76**, 475-85, 1976

Ehrburger F., Guérin V. & Lahaye J.

Phenomenological study of gelification of liquids by pyrogenic silicas
Colloids and Surfaces, **9**, 371-83, 1984

Flory P.

Principles of polymer chemistry
Ed. Cornell University Press, New York, 1953

Gadenne P., Beghdadi A. & Lafait J.

Croissance de couches minces d'or sur verre.
Structure fractale. Propriétés optiques et électriques à la percolation
Journal de Microscopie et Spectroscopie Electronique, **12**, 477-85, 1987

Gonçalvès M.A.

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 INPL, juin 1995

Gouyet J.F.

Physique et structures fractales
Ed. Masson, Paris, 1992

Guyon E.

La physique de la matière hétérogène
Pour la Science, **10**, 14-25, 1982

Halperin B., Feng S. & Sen P.

Differences between lattice and continuum percolation transport exponents
Physical Review Letters, **54**, 22, 2391-4, 1985

Janicot J.L.

Application des fluides supercritiques à l'extraction et à la séparation chromatographique de molécules aminées
Thèse Université de Paris VI, 1990

Kirkpatrick S.

Classical transport in disordered media : scaling and effective medium theory
Physical Review Letters, **27**, 25, 1722-5, 1971

Kirkpatrick S.

Percolation and conduction
Reviews of Modern Physics, **45**, 4, 574-88, 1973

Kogut P. & Straley J.

Distribution induced non universality of the percolation conductivity exponents
Journal of Physics C, **12**, 2151-9, 1979

Landauer R.

Electrical conductivity in inhomogeneous media
AIP Conference Proceedings, 2-43, 1978

- Lu X., Nilsson O. & Fricke J.**
Measurements of thermal conductivity, electrical conductivity and Young's modulus of electrically conducting powder systems
High Temperatures High Pressures, **23**, 2, 149-55, 1991
- Madden T. & Williams E.**
Role of size distributions on physical properties - Real size renormalization group
Journal of Geophysical Research Solid Earth, **98**, B9, 15951-65, 1993
- Maruyama K., Okumura K. & Miyazima S.**
Critical exponents of continuum percolation
Physica A, **191**, 1-4, 313-5, 1992
- Ottavi H., Clerc J., Giraud G., Roussenq J., Guyon E. & Mitescu C.**
Percolation processes in mixtures of conducting and insulating particles
AIP Conference Proceedings, 372-81, 1978
- Papon P. & Leblond J.**
Thermodynamique des états de la matière
Ed. Hermann, Paris, 1990
- Pike G. & Seager C.**
Percolation and conductivity : a computer study
Physical Review B, **10**, 4, 1421-46, 1974
- Roussy G., Spaak E. & Thiébaud J.M.**
Universal equation for the effective complex permittivity of mixtures valid for dielectric-dielectric and dielectric-conductor mixtures
Physical Review B, **46**, 18, 11452-5, 1992
- Sahimi M.**
Applications of percolation theory
Ed. Taylor & Francis, London, 1994
- Scher H. & Zallen R.**
Critical density in percolation processes
Journal of Chemical Physics, **53**, 3759-61, 1970
- Shante V. & Kirkpatrick S.**
An introduction to percolation theory
Advances in Physics, **20**, 325-55, 1971
- Song Y., Noh T., Lee S. & Gaines J.**
Experimental study of the three dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor insulator composite near the percolation threshold
Physical Review B, **33**, 2, 904-8, 1986
- Stanley H.**
Introduction to phase transitions and critical phenomena
Ed. Oxford University Press, New York Oxford, 1971
- Stauffer D.**
Scaling theory of percolation clusters
Physics Reports, **54**, 1, 1-74, 1979

Stauffer D. & Aharony A.
Introduction to percolation theory
Ed. Taylor&Francis, London, 1992

Straley J.
Critical exponents for the conductivity of random resistor lattices
Physical Review B, 15, 12, 5733-7, 1977

Straley J.
Dimensionality dependent scaling relations for conduction exponents
Journal of Physics C, 13, 819-22, 1980

Toulouse G. & Pfeuty P.
Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications
Presses Universitaires de Grenoble, 1975

Webman I., Jortner J. & Cohen M.
Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks
Physical Review B, 16, 6, 2593-6, 1977

Chapitre 4

Le seuil de percolation

Résumé

Ce chapitre étudie différents moyens pour obtenir un seuil de percolation le plus bas possible.

L'emploi de fines particules conductrices favorise la formation d'un amas percolant aux faibles taux de charge. On présente ici plusieurs modèles théoriques du phénomène de ségrégation ainsi obtenu. De même, le seuil de percolation est d'autant plus bas que la forme des particules conductrices est allongée. Ce chapitre traite plus particulièrement du cas des fibres.

Pour les charges de noir de carbone, deux caractéristiques permettent d'atteindre l'objectif recherché : la structure (nombre de grains dans un agrégat primaire), et la porosité interne. Deux modèles thermodynamiques permettent de rendre compte de l'influence des interactions de surface entre les charges et la matrice polymère sur le seuil de percolation.

On étudie aussi l'influence de la granulométrie des charges conductrices, ainsi que de la fréquence de mesure. Enfin, l'emploi de polymères conducteurs synthétisés *in situ*, ou d'un mélange de polymères chargé de noir de carbone, permet d'obtenir des matériaux composites à seuil de percolation très bas.

the *Journal of Applied Behavior Analysis* (1974).

It is a pleasure to thank the following people for their helpful comments on earlier drafts of this paper: Robert M. Goss, Jr.,

John M. Hayes, and the anonymous reviewers of *Journal of Applied Behavior Analysis*.

Correspondence should be addressed to Robert M. Goss, Jr., Department of Psychology, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599.

Received 12/15/81; revised 1/22/82; accepted 2/11/82.

Copyright © 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

0021-8897/82/0000-0000\$01.00

Printed in the United States of America

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

© 1982 by John Wiley & Sons, Inc.

Ce chapitre est consacré au seuil de percolation, qui est une caractéristique très importante lors de la fabrication de matériaux composites. De façon générale, l'introduction de charges dans un polymère fondu augmente la viscosité, et compromet la facilité de mise en oeuvre. De plus, les charges diminuent les forces d'interaction entre les chaînes polymères. Cela dégrade la cohésion du matériau composite, ainsi que ses propriétés mécaniques :

- moindre résistance au choc,
- moins bonne tenue à la chaleur
(à cause de l'abaissement de la température de transition vitreuse),
- fragilité plus importante.

Enfin, la charge (notamment les noirs de carbone conducteurs) est l'élément le plus onéreux du composite ; la réduction du taux de charge entraîne donc celle du coût.

Toutes ces raisons incitent à rechercher un seuil de percolation minimal, de façon à obtenir l'absorption électromagnétique tout en conservant les propriétés mécaniques du polymère, le tout pour un prix de revient minimal.

Dans des matériaux composites, la valeur du seuil de percolation est loin d'être toujours égale à l'invariant géométrique de la percolation sur réseaux ($f_c = 15\%$). Cette valeur est liée à la répartition des inclusions conductrices au sein de la matrice isolante. Elle est d'autant plus faible que l'amas percolant se forme avec peu de matière. La formation de l'amas percolant dépend de très nombreux facteurs : géométrie des particules, structure de leur empilement, interactions charge/matrice... Le présent chapitre étudie qualitativement leur influence, et présente plusieurs modèles théoriques du seuil de percolation de la conductivité en courant continu (l'influence de la fréquence est évoquée au paragraphe 5.2).

Le premier paragraphe étudie la ségrégation des particules conductrices, et présente les modèles de mélanges de particules sphériques (de type Malliaris & Turner). Le second paragraphe montre l'influence de la forme des particules sur leurs propriétés d'empilement. Le troisième paragraphe présente plusieurs modèles théoriques du seuil de percolation (Munson-McGee, Lee, percolation sur un continu). Le quatrième paragraphe aborde le cas des charges carbonées. Il montre l'influence de la structure du noir de carbone, et présente deux modèles thermodynamiques du seuil de percolation. Le cinquième paragraphe traite de l'influence de la polydispersité de la charge, ainsi que de la fréquence. Le sixième paragraphe présente des méthodes récentes d'élaboration de matériaux à très faible seuil de percolation, et le septième paragraphe récapitule les différents moyens d'abaisser le seuil de percolation.

De très nombreux modèles du seuil de percolation et de la conductivité des matériaux composites en son voisinage ont été publiés, et ne sont pas tous cités dans ce chapitre. Les articles de synthèse les plus récents sur ce sujet sont ceux de Lux (1993a) et Chmutin (1994a).

1. Mélanges de particules sphériques

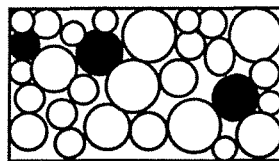
Il existe dans la littérature plusieurs modèles décrivant les matériaux composites comme un mélange de deux types de particules sphériques (isolantes et conductrices). La morphologie de ces mélanges est différente selon le rapport des diamètres des particules conductrices et isolantes.

1.1. Répartition aléatoire, répartition ségréguée

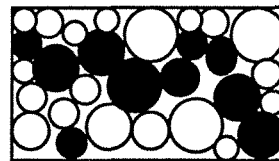
1.1.1. Définitions

Quand les diamètres des particules sont du même ordre de grandeur, la répartition des 2 phases est *aléatoire* : les 2 types de sphères sont distribuées au hasard dans le volume du matériau. La percolation se produit quand les sphères conductrices forment un chemin continu à travers le matériau ; celui-ci est alors constitué de deux réseaux continus interpénétrés (un réseau isolant et un réseau conducteur).

La répartition aléatoire est représentée sur la figure suivante (particules blanches isolantes, particules noires conductrices) :



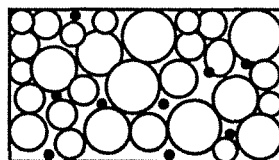
avant la percolation



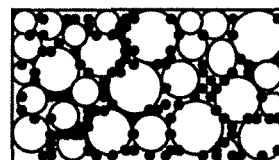
après la percolation

Fig 4-1 : Répartition aléatoire (particules isolantes et conductrices de taille semblable)
(d'après Kusy 1977)

Quand les diamètres des particules sont très différents, la répartition des 2 phases est *ségréguée* : les petites sphères conductrices occupent les espaces interstitiels entre les grosses sphères isolantes. La répartition ségréguée est représentée sur la figure suivante :



avant la percolation



après la percolation

Fig 4-2 : Répartition ségréguée (grosses particules isolantes et fines particules conductrices)
(d'après Kusy 1977)

La répartition aléatoire correspond à une fraction volumique critique élevée (de l'ordre de 30%), car les particules conductrices de l'amas infini occupent une partie importante du volume du matériau.

La répartition ségréguée permet au contraire d'obtenir un seuil de percolation faible (inférieur ou égal à 10%), car l'amas infini occupe alors une faible partie du volume du matériau (les interstices entre les particules isolantes).

1.1.2. Conditions de ségrégation

La nature de la répartition des particules conductrices dépend du rapport $\alpha = R_p/R_m$ des rayons des particules isolantes (polymère) et conductrices (métal). Quand les particules conductrices deviennent suffisamment petites, elles peuvent se glisser dans les interstices situés entre les particules isolantes. Le domaine pour lequel la répartition est aléatoire est (Kuo & Gupta 1995) :

$$\alpha \in [0,154 ; 6,464] \quad (4-1)$$

Pour obtenir un seuil de percolation le plus bas possible, le meilleur moyen est de créer une répartition ségréguée des fines particules conductrices. On se limitera donc dans la suite au cas $\alpha \geq 6,5$. En pratique, la ségrégation est favorisée par le caractère semicristallin de certains polymères, comme par exemple le polypropylène (Bigg 1984a).

1.2. Modèles du seuil de percolation

Le premier modèle du seuil de percolation pour un mélange bidisperse de poudres (chaque population de particules est monodisperse) a été proposé par Malliaris & Turner (1971). Des modifications de ce modèle ont été proposées par Kusy (1977) et Bhattacharya & al. (1978).

1.2.1. Modèle de Malliaris & Turner

Ce modèle a été développé pour des composites formés de particules de métal et de particules de polymère. Il considère que la transition de percolation s'effectue dans un intervalle de fraction volumique $[f_A-f_B]$. La percolation commence avec la formation d'une monocouche de particules conductrices à la surface des particules isolantes ($f = f_A$), et se termine quand celles-ci sont recouvertes d'une double couche ($f = f_B$).

Ces auteurs modélisent la percolation par une chute progressive de la résistivité du composite :

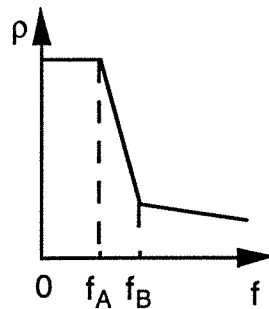


Fig 4-3 : Représentation de la transition de percolation dans le modèle de Malliaris et Turner (résistivité en échelle logarithmique)

Malliaris & Turner suggèrent que le seuil de percolation f_c est égal à f_A (début de la chute de la résistivité).

Bien que représentant l'établissement d'un chemin continu dans un volume, ce modèle est basé sur une représentation plane. La formation des couches est en effet représentée par l'occupation de sites contigus sur un réseau plan :

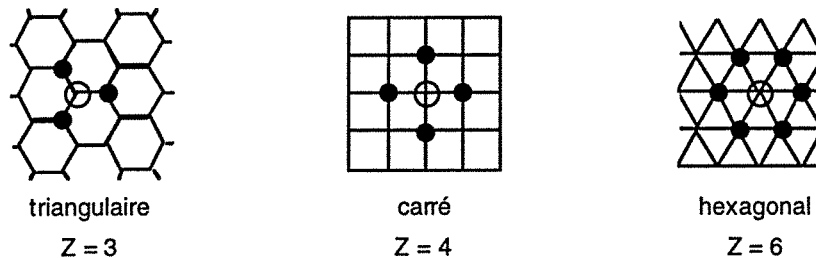


Fig 4-4 : Réseaux plans utilisés dans le modèle de Malliaris et Turner

Malliaris & Turner proposent les expressions suivantes :

$$f_c = f_A = \frac{1}{2} P_c f_B \text{ avec } P_c = \frac{2}{Z} \text{ et } f_B = \frac{1}{1 + \frac{\phi}{4} \alpha} \quad (4-2)$$

Z est le nombre de coordination (nombre de plus proches voisins pour un site donné) du réseau plan envisagé, et ϕ un facteur qui décrit le taux de couverture de la surface des grosses particules. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau suivant :

Réseau plan	hexagonal	carré	triangulaire
Z	6	4	3
ϕ	1,11	1,27	1,375

Tableau 4-1 : Paramètres du modèle de Malliaris & Turner

1.2.2. Modèle de Kusy

Kusy propose une modification du modèle précédent, en estimant que ni la monocouche ni la double couche ne sont nécessaires à la formation d'un réseau continu. Parmi les petites particules conductrices, il distingue celles qui touchent les particules isolantes et celles (placées dans les interstices) qui ne les touchent pas.

Considérant que ces deux espèces sont en nombre égal, Kusy propose l'expression suivante pour le seuil de percolation f_c :

$$f_c = \frac{1}{1 + \frac{\phi}{4 X_c} \alpha} \quad \text{avec } X_c = 0,42 \text{ et } \phi = 1,27 \quad (4-3)$$

1.2.3. Modèle de Bhattacharya

Le modèle de Bhattacharya suppose que l'amas infini se forme à la surface de particules cubiques de polymères. L'équation proposée est :

$$f_c = p_c X_B \quad \text{avec } X_B = \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{3}} \quad (4-4)$$

Bhattacharya propose $p_c = 0,325$ pour les répartitions aléatoires et $p_c = 0,5$ pour les répartitions ségréguées. Le modèle est donc discontinu au point $\alpha = 6,464$.

1.2.4. Comparaison des modèles

Les courbes représentatives des différents modèles sont comparées à des résultats expérimentaux sur la figure suivante (pour le modèle de Malliaris & Turner, on ne représente que le cas $Z = 3$, qui donne les résultats les plus proches des mesures) :

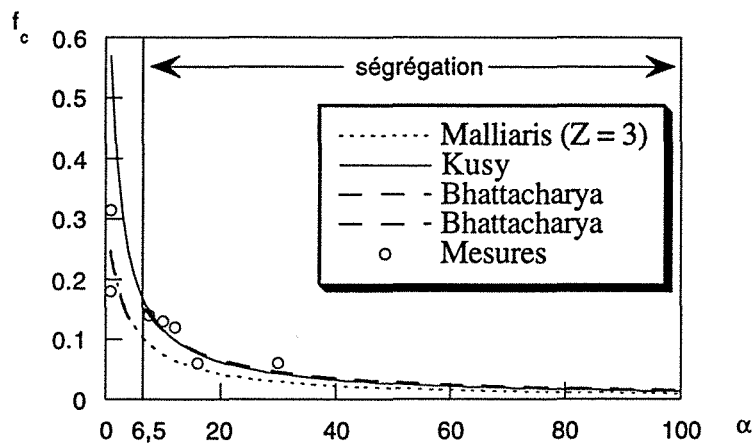


Fig 4-5 : Modèles du seuil de percolation (mélanges bidisperses de sphères isolantes et conductrices)
 Les mesures proviennent des articles de Malliaris & Turner (1971), Kusy (1977), Ottavi & al. (1978) et Jagota (1992)

On peut faire les observations suivantes :

- En accord avec les résultats expérimentaux, le seuil de percolation est d'autant plus faible que les particules conductrices sont plus petites.

- Pour une répartition aléatoire avec des sphères conductrices et isolantes de même rayon, Jagota (1992) a trouvé expérimentalement $f_c = 31,5\%$, alors qu'Ottavi & al. (1978) ont trouvé $f_c = 18,0\%$. Les modèles de Malliaris & Turner et de Bhattacharya prévoient la valeur $f_c \approx 24,5\%$, intermédiaire entre ces deux résultats expérimentaux. Le modèle de Kusy, conçu pour des distributions ségréguées, donne une valeur anormalement élevée ($f_c = 57,0\%$).

- Le modèle de Kusy est confondu avec celui de Malliaris & Turner pour les répartitions aléatoires ($\alpha < 6,5$), et avec celui de Bhattacharya pour les répartitions ségréguées ($\alpha \geq 6,5$). Pour ces dernières, il prévoit des valeurs plus proches des résultats expérimentaux que le modèle de Malliaris & Turner, qui sous-estime le seuil de percolation.

Le modèle de Bhattacharya fournit donc les meilleurs résultats, surtout pour les distributions ségréguées, pour lesquelles les données expérimentales sont plus abondantes.

1.3. Modèle des roches consolidées (grain consolidation model)

Ce modèle a été conçu par Roberts & Schwartz (1985) pour représenter les roches réservoir d'hydrocarbure. Il utilise une géométrie asymétrique, à matrice conductrice (le pétrole) et inclusions isolantes (les grains de roche). Il décrit une croissance isotrope des grains, et la réduction consécutive de la porosité. Le matériau ainsi représenté reste conducteur tant que les pores contenant la phase conductrice sont reliés entre eux. Au seuil de percolation, les poches conductrices deviennent déconnectées. La valeur du seuil de percolation dépend de l'empilement initial des grains avant leur croissance :

Empilement initial	cubique simple	cubique centré	cubique faces centrées	aléatoire dense
f_c (%)	3,5	0,6	3,6	3,0

Tableau 4-2 : Empilement initial des grains et seuil de percolation (grain consolidation model)

Ce modèle est une représentation réaliste de la formation des roches par compression géologique, et il peut rendre compte de composites à faible seuil de percolation. Il a été étendu à une croissance de grains variable selon la direction par Schwartz & Kimminau (1987).

2. Empilement de particules non sphériques

2.1. Aspects qualitatifs

La valeur du seuil de percolation dépend de la façon dont les particules conductrices se répartissent au sein du matériau composite. Cette répartition est liée à la *porosité* existant dans un empilement de ces particules.

Ainsi, une forte porosité traduit la capacité des inclusions à occuper un volume important avec un faible taux de charge. Une faible fraction volumique suffit alors pour créer un amas percolant, et le seuil de percolation est bas. Au contraire, un empilement plus dense (porosité moins élevée) demande un plus fort taux de charge pour occuper un même volume : le seuil de percolation est alors plus élevé.

La densité d'empilement est quantifiée par la fraction volumique maximale d'empilement ϕ_m :

$$\phi_m = \frac{\text{densité en tas}}{\text{densité d'une particule}} \quad (4-5)$$

Une fraction d'empilement proche de 1 correspond à une forte densité (faible porosité entre particules). Une fraction d'empilement proche de 0 correspond à une faible densité (très forte porosité).

A forme égale, ϕ_m est plus faible pour des poudres fines que pour des assemblées de grosses particules (les petites particules s'empilent de façon moins dense, à cause de l'importance des forces d'interaction à courte distance).

A taille égale, ϕ_m est plus faible pour des particules très éloignées de la forme sphérique. Celles-ci forment en effet des empilements de faible densité où les cavités intergranulaires sont importantes, comme le montre la figure suivante pour un empilement d'ellipsoïdes :

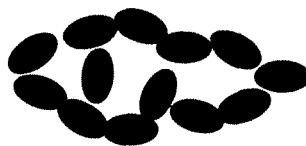


Fig 4-6 : Empilement d'ellipsoïdes

Ces considérations de densité d'empilement permettent d'expliquer qualitativement un résultat expérimental bien connu : le seuil de percolation est plus élevé pour des charges sphériques que pour des fibres (ou des disques). Ceci est dû à la densité d'empilement plus importante des sphères : jetées au hasard, des balles de ping-pong occuperont une fraction plus importante du volume d'un récipient (empilement plus dense, porosité plus faible) que les baguettes d'un jeu de mikado.

2.2. Relation empirique de Ruschau & Newnham

Ruschau & Newnham (1992) ont étudié la percolation électrique dans des matrices polymères contenant des charges de formes variées. Pour chaque charge, ils ont placé les particules monodisperses dans un cylindre, qu'ils ont agité doucement jusqu'à obtenir un empilement aléatoire dense. Ils ont alors évalué la fraction volumique maximale d'empilement ϕ_m . Pour les mêmes charges dispersées dans une matrice polymère, les auteurs ont ensuite mesuré le seuil de percolation électrique f_c . A l'issue de cette étude, ils proposent la relation empirique suivante :

$$f_c = \phi_m - 0,05 \quad (4-6)$$

Pour obtenir le seuil de percolation, il faut maintenant mesurer ou calculer la fraction d'empilement. On dispose pour cela de deux modèles décrivant l'empilement de cylindres :

- le modèle de Doyle & Jacobs,
- le modèle de Yu & Standish.

2.2.1. Modèle de Doyle et Jacobs (cylindres et ellipsoïdes)

Ce modèle est basé sur les travaux de Milewski (1978). Afin d'optimiser la quantité d'inclusions nécessaires au renforcement mécanique de matrices polymères, cet auteur s'est intéressé à l'empilement de mélanges de fibres et de sphères. Pour des empilements de cylindres de longueur L et de diamètre D , il a mesuré la quantité :

$$v\left(\frac{L}{D}\right) = \frac{\text{volume de l'empilement}}{\text{volume des cylindres}} = \frac{1}{\phi_m} \quad (4-7)$$

Les particules empilées étaient des cylindres de bois de 3 mm de diamètre ou des fibres de verre de 14 μm de diamètre.

Doyle & Jacobs (1992) ont repris les données numériques de Milewski, obtenues pour un rapport L/D compris entre 1 et 50, et les ont lissées par un polynôme du second degré :

$$V\left(\frac{L}{D}\right) = V(1) \left(0,917 + 0,0815 \frac{L}{D} + 0,00089 \left(\frac{L}{D}\right)^2 \right) = \frac{1}{\phi_m}$$

avec $V(1) = 1,386$ (4-8)

Pour des ellipsoïdes, Doyle & Jacobs proposent d'utiliser la même équation en remplaçant le rapport L/D par le rapport des demi-axes c/a , et $V(1)$ par la valeur $1/0,637$ (la fraction volumique maximale d'empilement aléatoire dense pour des sphères monodisperses est égale à 0,637 (Finney 1970)).

2.2.2. Modèle de Yu & Standish (cylindres)

Pour la porosité d'empilements de particules non sphériques monodisperses, Yu & Standish (1992) proposent la corrélation suivante de la porosité ε de l'empilement :

$$\varepsilon(\Psi) = 1 - \phi_m = 0,38 \left(15,521\Psi^{3,853} - 14,521\Psi^{4,342} \right) \quad (4-9)$$

Ψ est la sphéricité des particules, définie de la façon suivante :

$$\Psi = \frac{\text{surface d'une sphère de même volume}}{\text{surface de la particule}} \quad (4-10)$$

Pour des cylindres, Yu, Standish & McLean (1993) proposent l'expression suivante :

$$\Psi = 2,621 \frac{\left(\frac{L}{D}\right)^{2/3}}{1 + 2 \frac{L}{D}} \quad (4-11)$$

2.2.3. Comparaison des deux modèles

Les modèles sont comparés à des résultats expérimentaux sur la figure suivante :

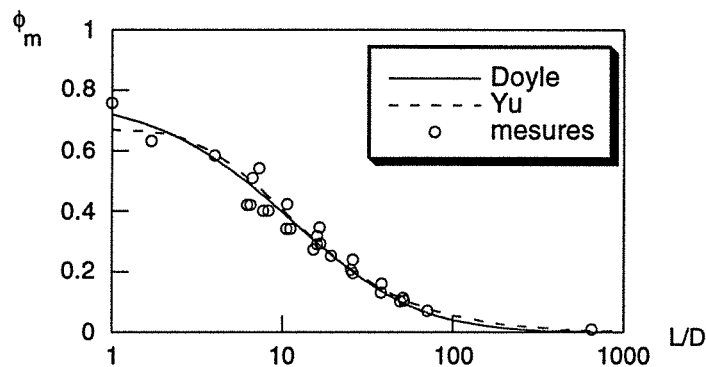


Fig 4-7 : Modèles de la fraction volumique maximale d'empilement de fibres (les mesures proviennent des articles de Milewski (1974 & 1978) et Gokturk & al. (1993))

Les deux modèles sont donc très proches l'un de l'autre, et en accord avec les données expérimentales. Cet accord est d'autant meilleur que le rapport d'aspect L/D est important.

A partir de la relation empirique (4-6), on retrouve le fait que le seuil de percolation est d'autant plus faible que les inclusions sont allongées.

3. Modèles théoriques du seuil de percolation

On présente ici deux modèles théoriques quantitatifs du seuil de percolation :

- le modèle de Munson-McGee,
- le modèle de Lee.

ainsi que les résultats semi-quantitatifs des modèles de percolation sur un continu.

3.1. Modèle de Munson-McGee

Munson-McGee (1991) a étudié de façon théorique les propriétés de connectivité d'une assemblée de cylindres. Après avoir calculé la probabilité d'intersection de deux particules, l'auteur déduit la fraction volumique nécessaire à la formation d'un amas percolant (le seuil de percolation).

Dans le cas d'une orientation aléatoire des cylindres, les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

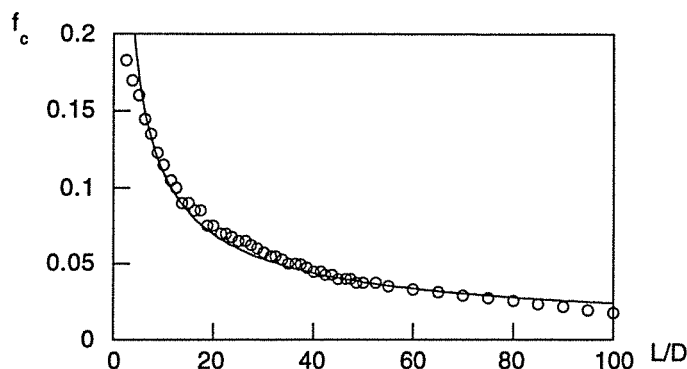


Fig 4-8 : Modèles de Munson-McGee du seuil de percolation (fibres)

Les points représentés sur la figure sont issus des résultats présentés par l'auteur (qui ne donne pas de formule analytique). Ces résultats ont été lissés par l'expression suivante :

$$f_c = \frac{0,50}{\left(\frac{L}{D}\right)^{0,66}}, \text{ pour } \frac{L}{D} \in [2,5 ; 100] \quad (4-12)$$

3.2. Modèle de Lee

Lee (1992) propose un modèle de calcul du seuil de percolation à partir de la fraction maximale d'empilement ϕ_m . Le modèle est basé sur une théorie de la rhéologie des suspensions concentrées due à Mooney. Il suppose que le nombre moyen de liens d'une particule conductrice avec d'autres particules conductrices est égal à 1,5 au seuil de percolation (ce résultat est en accord avec l'invariant géométrique des réseaux de percolation, et a été confirmé par analyse d'images par Gurland (1966), sur des composites bakélite/argent). Lee propose l'équation suivante :

$$f_c = \frac{1}{L \left(\frac{Z}{1,5} + \frac{1}{L \phi_m} \right)}, \text{ avec } L = \frac{1 - \phi_m}{2 \phi_m} \quad (4-13)$$

Z est le nombre de coordination d'une particule au sein de l'empilement, au voisinage du seuil de percolation. Nous prendrons $Z = 6$, valeur conseillée par Ottavi, Clerc & al. (1978) pour des particules convexes ("dragées").

3.3. Comparaison des deux modèles

Les deux modèles ont été comparés pour des fibres avec les résultats expérimentaux de Carmona & al. (1984) (on a utilisé le modèle de Yu pour calculer la fraction maximale d'empilement dans l'équation de Lee) :

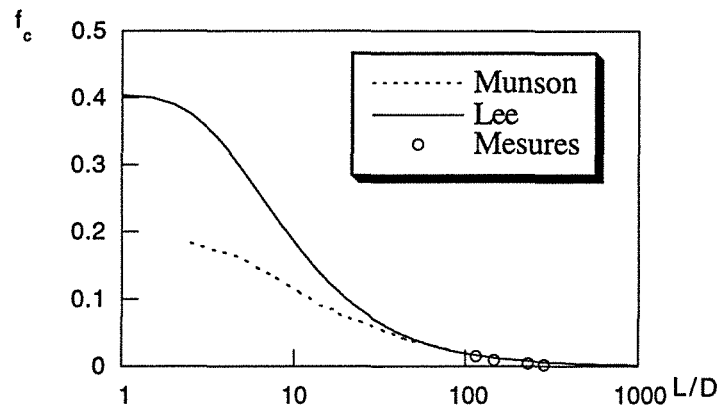


Fig 4-9 : Modèles de Munson-McGee et Lee du seuil de percolation (fibres)

Les deux modèles deviennent équivalents pour de longues fibres ($L/D > 50$), et surestiment légèrement le seuil de percolation obtenu par Carmona & al. (1984). En accord avec les résultats expérimentaux, le seuil de percolation est d'autant plus bas que les inclusions ont une forme allongée.

3.4. Percolation sur un continu

Les modèles de percolation sur un continu (déjà présentés dans l'étude des exposants critiques, cf. chapitre 3) se sont également intéressés au seuil de percolation. Les études analytiques sont basées sur le concept de *volume exclu*, introduit par Balberg & al. (1984). Pour un objet donné, le volume exclu est le lieu géométrique interdit aux centres de gravité d'objets identiques, de façon à éviter toute intersection :



Fig 4-10 : Volume exclu autour d'une "gélule" (cas d'objets parallèles)
(d'après Balberg & al. 1984)

Pour un ensemble de cylindres aléatoirement orientés de longueur L et de rayon r (diamètre $D = 2r$) :

$$V_{\text{ex}} = \Pi L^2 r \quad (4-14)$$

La théorie prédit pour le seuil de percolation (Bug & al. 1985) :

$$f_c \propto \frac{V}{V_{\text{ex}}} \quad (4-15)$$

où V désigne le volume de la particule. On obtient ainsi pour des cylindres aléatoirement orientés :

$$f_c \propto \frac{1}{L/D} \quad (4-16)$$

Ces résultats analytiques ont été confirmés par des simulations informatiques, où l'on place des particules une à une dans une boîte cubique jusqu'à obtenir un chemin continu entre deux faces.

Ils sont cependant démentis par les résultats expérimentaux de Carmona & al. (1980), qui ont étudié la percolation de fibres de carbone dans une résine époxy (araldite). Pour des fibres de très grand rapport d'aspect ($L/D > 100$), ces auteurs ont observé la variation suivante :

$$f_c \propto \frac{1}{(L/D)^2} \quad (4-17)$$

Un modèle plus récent (Leung & Chandler 1991) rend compte de cette variation en considérant des inclusions allongées groupant des sphères de structure core-shell (coeur impénétrable, couronne pénétrable) :

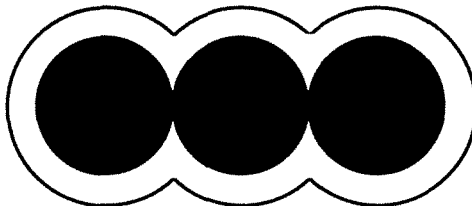


Fig 4-11 : Inclusions de structure core-shell (modèle de Leung & Chandler)

Le coeur de l'inclusion représente la particule solide, et la couronne la zone accessible aux porteurs de charge pour un saut entre deux particules voisines.

Wang & Ogale (1993a) suggèrent que la variation du seuil de percolation avec le rapport d'aspect admet plusieurs régimes. Si on note α l'exposant du rapport d'aspect dans les expressions précédentes du seuil de percolation, on obtient les résultats suivants :

Auteurs	Travaux	Domaine de L/D	α
Munson-McGee	théoriques	[2,5 ; 100]	0,66
Wang & Ogale	théoriques	[6 ; 25]	0,5 à 0,6
Bug & al.	théoriques	[1 ; + ∞ [1
Leung & Chandler	théoriques	[10 ; + ∞ [2
Carmona & al. (1980)	expérimentaux	[100 ; 300]	2

Tableau 4-3 : Variation du seuil de percolation avec le rapport d'aspect (fibres)

Pour former l'amas percolant, les contacts entre fibres peuvent être de trois types :

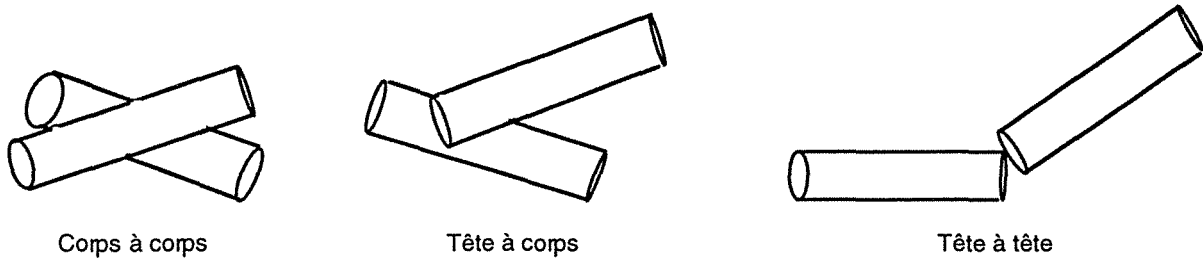


Fig 4-12 : Contacts entre fibres
(d'après Wang & Ogale 1993b)

Pour des rapports d'aspect importants, la plupart des contacts sont de type "corps à corps". Pour les rapports d'aspect plus faibles, les proportions de contacts de type "tête à corps" et "tête à tête" sont plus importantes. Selon Wang & Ogale, ces considérations seraient à l'origine des différents régimes observés.

4. Composites à charges carbonées

4.1. Production et propriétés des noirs de carbone

Le premier chapitre de la thèse de S. Hoppe (1995) contient une présentation plus détaillée de ces aspects.

Le noir de carbone est, selon la définition de l'IUPAC, "un matériau de carbone composé de sphères et d'agrégats de sphères de taille comprise entre 10 et 1000 nm" (Lahaye & Ehrburger-Dolle 1994).

Les différents noirs de carbone sont produits à partir de composés organiques, par différents procédés de fabrication :

- par combustion incomplète (procédé au four : noirs furnace),
- par décomposition thermique
 - de gaz de cokerie : noirs thermiques,
 - d'acétylène : noirs d'acétylène, très utilisés pour leurs propriétés électriques.

Les noirs de carbone sont des solides mal cristallisés, présentant un ordre cristallin à courte distance, semblable à la structure hexagonale du graphite. Le grain élémentaire de carbone a une structure "en pelure d'oignon". Il est constitué de mini-plans graphitiques accolés les uns aux autres en couches sphériques concentriques :

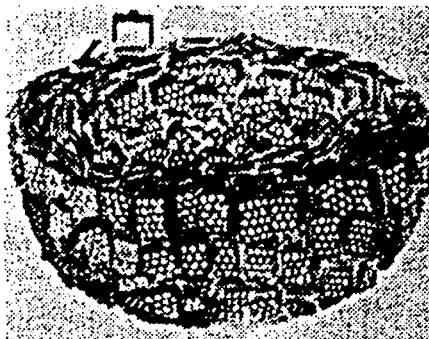


Fig 4-13 : Structure du grain élémentaire de noir de carbone (Bourrat 1993)

Un noir de carbone est d'autant plus conducteur qu'il contient une fraction importante de structures graphitiques, qui sont bien meilleures conductrices que les zones amorphes.

Les noirs thermiques sont constitués de particules sphériques dont le diamètre peut atteindre 500 nm. Dans les autres noirs de carbone, des particules sphériques d'un diamètre d'environ 20 nm s'associent par coalescence en *agrégats* indissociables, qui peuvent compter de quelques particules à plusieurs centaines pour les noirs d'acétylène.

Les agrégats présentent une grande diversité de formes. Herd & al. (1993) les ont classés en quatre catégories, selon la forme de leur projection dans un plan :

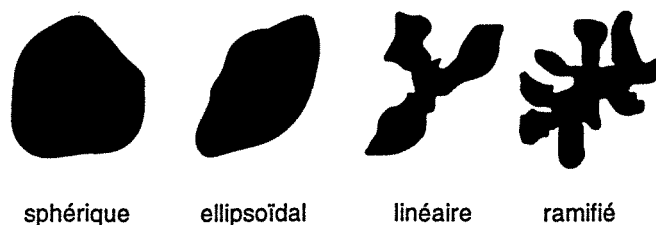


Fig 4-14 : Classification des formes des agrégats de carbone (d'après Herd & al. 1992)

La structure parfois complexe des agrégats peut être décrite par la géométrie fractale. La dimension fractale quantifie leur aspect plus ou moins tortueux. Il existe en fait de nombreuses définitions de dimensions fractales (dimensions fractales du périmètre, de la surface, cf. Herd & al. (1992)). On ne présente ici que la dimension fractale de masse D_m , définie par la relation suivante :

$$M \propto R^{D_m} \quad (4-18)$$

où M est la masse contenue dans une boîte de dimension R . D_m peut être déterminée par analyse d'images des projections d'agrégats sur un plan.

La dimension fractale de masse est différente selon le procédé de fabrication (Ehrburger-Dolle & Tencé 1990) :

	noir thermique	noir d'acétylène	noir four
D_m	3	2	1,8
géométrie	particules sphériques non regroupées	agrégats formés par un processus de regroupement d'amas (cluster-cluster aggregation)	agrégats formés par un processus limité par la diffusion (diffusion limited cluster aggregation)

Tableau 4-4 : Dimension fractale des agrégats de carbone

Au sein des poudres de noir de carbone, les agrégats s'organisent en ensembles plus importants, appelés agglomérats :

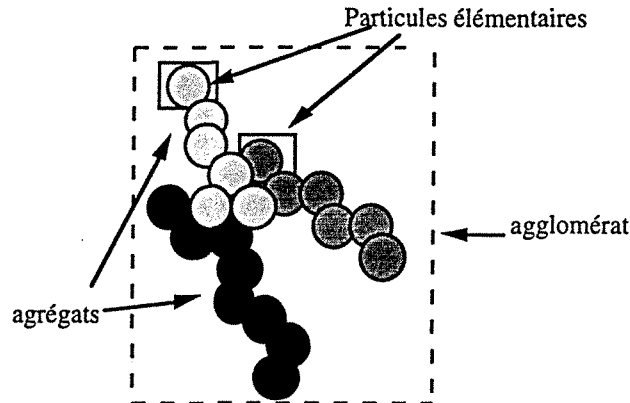


Fig 4-15 : Agglomérats de noir de carbone (d'après Gerspacher & O'Farrell 1992)

Les agglomérats sont des ensembles lâches, qui sont rompus lors de la dispersion du noir de carbone dans une matrice polymère. Ce n'est pas le cas des agrégats, qui forment une structure plus solide, peu dégradée lors de la fabrication de matériaux composites (si les taux de cisaillement restent modérés).

4.2. Structure et porosité interne du noir de carbone

Pour un noir de carbone, les deux propriétés importantes pour la valeur du seuil de percolation sont la structure et la porosité interne.

4.2.1. Structure

La *structure* d'un noir de carbone est une mesure de la porosité existant entre les particules élémentaires d'un agrégat. Cette grandeur est reliée au nombre de grains formant les agrégats :

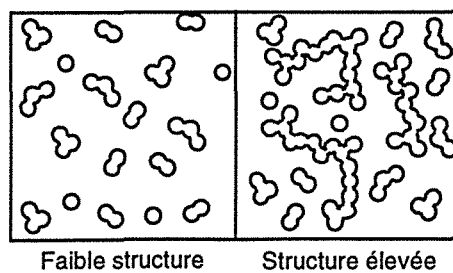


Fig 4-16 : Structure des noirs de carbone (d'après Smuckler & Finnerty 1974)

La structure v est mesurée (en ml/100g) par l'absorption du dibutyl phtalate sur un échantillon comprimé de noir de carbone (test DBPA).

La structure v est liée au mode d'empilement des agrégats : plus elle est élevée, plus la fraction maximale d'empilement et le seuil de percolation sont faibles. Ce résultat qualitatif a été modélisé par Janzen (1975), par la relation suivante :

$$f_c = \frac{1}{1 + 4\rho v} \quad (4-19)$$

où ρ est la densité d'une particule de noir de carbone (de l'ordre de $1,85 \text{ g/cm}^3$).

Quelques exemples de prédictions de ce modèle sont regroupés dans le tableau suivant :

	noir thermique	noir furnace		noir d'acétylène
Dénomination	Mogul (Cabot)	TB 4500 (Tokai Carbon)	Printex XE2 (Degussa)	Vulcan XC 72 (Cabot)
v (ml/100g)	30	160	400	178
f_c (%)	31,1 (*)	7,8	3,3	7,1

Tableau 4-5 : Structure des noirs de carbone et seuil de percolation

(*) : Ce résultat est proche du résultat expérimental $f_c = 32\%$ de Yacubowicz & al. (1988).

4.2.2. Porosité interne

Utiliser un noir de carbone de forte structure n'est pas l'unique moyen d'obtenir un seuil de percolation faible. Un faible seuil de percolation *massique* peut aussi être atteint avec un noir de carbone présentant une forte *porosité interne* :

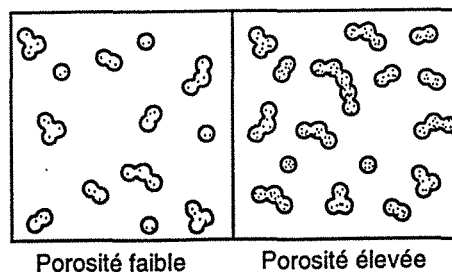


Fig 4-17 : Porosité interne des noirs de carbone
(d'après Smuckler & Finnerty 1974)

Le volume occupé par une même masse de noir de carbone au sein du composite est d'autant plus important que la porosité interne est élevée.

La porosité interne est quantifiée par la surface spécifique (surface BET, mesurée par absorption de gaz), qui varie de quelques dizaines de m^2/g à quelques centaines de m^2/g pour les noirs furnace, avec un record de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le Printex XE2.

4.3. Influence du temps d'agitation

On peut donc obtenir un seuil de percolation peu élevé avec des noirs de carbone de forte structure. Lors de la fabrication du matériau composite, le temps d'agitation est un paramètre important (Medalia 1986) :

- un temps trop court est insuffisant pour disperser la charge dans toute la matrice et permettre l'apparition de l'amas percolant,
- un temps trop long (ou un taux de cisaillement trop fort) risque d'endommager les charges et de réduire leur structure, ce qui demandera un taux de charge plus important pour créer l'amas percolant.

Pour obtenir un seuil de percolation peu élevé, il faut donc trouver un compromis entre la dispersion des charges et la préservation de leur structure.

De même, la viscosité du polymère ne doit pas être trop importante, de façon à ne pas gêner la dispersion du noir de carbone (Geuskens & al. 1991), et à ne pas recouvrir les particules conductrices d'une couche isolante.

4.4. Influence des propriétés interfaciales

4.4.1. Aspects qualitatifs

Miyazaka & al. (1982) ont dispersé un même noir de carbone dans différents polymères et ont montré que le seuil de percolation augmente avec la tension superficielle absolue du polymère. Le tableau suivant donne des ordres de grandeur des tensions superficielles des matrices et des charges :

	Matrices			Charges	
	silicone	polypropylène	poly vinyl-ester	noir de carbone	polyaniline
γ (mN.m ⁻¹)	20	30	38	55	70

Tableau 4-6 : Tensions superficielles absolues

Quand la tension superficielle de la matrice augmente, l'écart des tensions superficielles de la matrice et des charges est minimisé. Le polymère isolant a alors tendance à enrober la charge conductrice (Truong & al. 1994). Un taux de charge plus important est alors nécessaire pour former l'amas percolant : le seuil de percolation est élevé.

4.4.2. Modèles thermodynamiques

Deux modèles thermodynamiques ont été mis au point pour rendre compte de l'influence des interactions entre le noir de carbone et la matrice polymère sur le seuil de percolation.

Miyazaka & al. (1982) proposent l'équation suivante :

$$f_c = \frac{1}{1 + \frac{3}{\Delta g^* R} (\sqrt{\gamma_c} - \sqrt{\gamma_p})^2} \quad (4-20)$$

γ_c et γ_p sont les tensions superficielles absolues du carbone et du polymère, Δg^* une valeur universelle de l'énergie libre interfaciale, correspondant à l'apparition de l'amas percolant, et R le rayon des agglomérats de carbone.

Wessling (1991) propose un modèle basé sur la thermodynamique hors équilibre, et décrit la percolation comme une floculation de la phase conductrice (séparation de phase). Il propose l'équation suivante :

$$f_c = \frac{0,64 \phi_e}{\phi_f} \left(\frac{x}{(\sqrt{\gamma_c} - \sqrt{\gamma_p})^2} + y \right) \quad (4-21)$$

x et y sont des constantes empiriques, et ϕ_e/ϕ_f un rapport de volume qui décrit l'adsorption du polymère à la surface des particules conductrices.

Lux (1993b) critique ce dernier modèle, car il ne rend pas bien compte des valeurs expérimentales de la densité des composites.

5. Autres facteurs : polydispersité de la charge, fréquence

5.1. Polydispersité de la charge

Les modèles théoriques de seuil de percolation envisagent généralement des assemblées de particules (sphères ou fibres) monodisperses. En pratique, les charges des matériaux composites sont généralement polydisperses.

Quand il existe des particules de différente taille, les plus fines viennent se placer entre les plus grosses. Cela augmente la densité d'empilement, et donc le seuil de percolation. Ainsi, Berger & McCullough (1985) ont réalisé des composites contenant une poudre d'aluminium très polydispersée dans une résine polyester. Même avec une fraction volumique de 45% de charges, ces auteurs n'ont pu observer la percolation.

Les simulations numériques de Wang & Ogale (1993b) indiquent une croissance linéaire du seuil de percolation avec l'indice de polydispersité P :

$$P = \frac{d_w}{d_n} \quad \text{avec} \quad d_w = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad \text{et} \quad d_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (4-22)$$

où d_w et d_n sont les diamètres moyens en poids et en nombre.

L'augmentation théorique du seuil de percolation avec la polydispersité de la charge est cependant démentie par certains résultats expérimentaux (Kuzel & al. 1993).

5.2. Fréquence

Lafosse (1995) a étudié la permittivité de composites polytétrafluoroéthylène/polypyrrole depuis les basses fréquences jusqu'aux fréquences microondes (6 GHz). Il a trouvé un seuil de percolation de 9,5% (volumique) pour la conductivité en courant continu, et de 16% pour la permittivité à 2 GHz. Le matériau possède ainsi plusieurs seuils de percolation, qui se manifestent à différentes fréquences.

A basse fréquence, le saut d'électrons entre deux particules conductrices (hopping) est possible sur une longue distance. Des particules éloignées peuvent donc former un amas infini conducteur, et le seuil de percolation est faible. A haute fréquence, la période du champ électrique imposé est inférieure au temps de relaxation des paires d'états séparés par les sauts. Ceux-ci ne sont plus possibles qu'entre des amas très proches, et le seuil de percolation est plus élevé.

La notion de distance de saut (hopping) est représentée par la couronne pénétrable des modèles de percolation continue à inclusions core-shell (cf. §3.4). Ces modèles rendent compte d'un seuil de percolation d'autant plus faible que la distance de saut est importante (Chmutin & al. 1994b).

6. Composites à très bas seuil de percolation

Des méthodes modernes de synthèse permettent d'obtenir un seuil de percolation très bas pour des composites :

- chargés de polymères conducteurs,
- chargés de noir de carbone.

6.1. Composites chargés de polymères conducteurs

L'utilisation de charge de polymères conducteurs permet de réduire la masse surfacique des matériaux composites absorbants, ce qui est appréciable pour des applications aéronautiques. De plus, les composites à base de polymères conducteurs peuvent facilement être déposés sur des supports textiles ou en nid d'abeille (Olmedo & al. 1993). La variation du dopage permet en outre d'ajuster les propriétés électromagnétiques des composites au niveau souhaité.

Les principaux polymères conducteurs utilisés pour réaliser des matériaux absorbants sont le polypyrrole, la polyaniline et le polyalkylthiophène. Une revue des méthodes d'élaboration de matériaux composites polymères/polymères conducteurs (matériaux interpénétrés, greffés ou séquencés, matériaux chargés, méthodes d'encapsulation, électrodépôt) a été réalisée par Henry & al. (1994) (cf. aussi André & al. (1995)).

On évoque ici deux méthodes de synthèse de composites chargés de polymère conducteur :

- par dispersion de la charge dans une matrice,
- par synthèse du polymère conducteur *in situ*.

6.1.1. Dispersion du polymère conducteur dans la matrice

Banerjee & Mandal (1995) ont préparé des composites chargés de polyaniline dopée. Pendant la fabrication, un traitement aux ultrasons permet d'obtenir des nanoparticules conductrices de taille inférieures à 20 nm. On atteint ainsi des seuils de percolation inférieurs à 0,04% (volumique).

Yin & al. (1995) ont préparé des composites chargés de particules de polymère isolant (polyéthylène ou nylon) enrobées d'une fine couche de polymère conducteur (polypyrrole). Cette technique d'enrobage permet d'obtenir des seuils de percolation de l'ordre de 0,02% (volumique) pour des fibres enrobées.

6.1.2. Croissance du polymère conducteur *in situ*

L'utilisation d'une charge de polymère conducteur synthétisée au sein de la résine polymère (croissance *in situ*) présente deux avantages :

- elle permet d'obtenir des seuils de percolation bas (Olmedo & al. (1993) ont obtenu un seuil de 2% (volumique) pour du polypyrrole dans du téflon),
- les propriétés électromagnétiques des composites réalisés de cette manière sont beaucoup mieux reproductibles que lorsque la charge est dispersée dans la matrice (cf. Kaynak & al. 1994).

6.2. Composites chargés de noir de carbone

Le moyen d'obtenir un seuil de percolation peu élevé avec du noir de carbone est de le disperser dans un mélange de deux polymères non miscibles. Ce procédé peut mener à deux répartitions du noir de carbone (Sumita & al. 1991) :

- ou bien le noir de carbone est distribué préférentiellement dans l'un des polymères. Le composite devient alors conducteur par une *double percolation* : percolation du noir de carbone à l'intérieur du polymère où il se trouve, et percolation du polymère dans le matériau composite.

- ou bien le noir de carbone se concentre à l'interface des deux polymères.

Cette répartition est déterminée par le coefficient de mouillage ω , qui mesure l'affinité du noir de carbone pour chacun des polymères :

$$\omega = \frac{\gamma_{CB-B} - \gamma_{CB-A}}{\gamma_{A-B}} \quad (4-23)$$

($\gamma_{i,j}$ est la tension interfaciale entre les éléments i et j (en N/m) ; A et B désignent les polymères, CB le noir de carbone)

Si $\omega > 1$ ($\omega < -1$), le noir de carbone est distribué préférentiellement dans la phase A (B). Si $-1 < \omega < 1$, le noir de carbone se répartit à l'interface des deux polymères.

La dispersion du noir de carbone dans un mélange de polymères permet d'abaisser sensiblement le seuil de percolation, comme le montre le tableau suivant (Gubbels & al. 1994) :

Répartition du carbone	dans une matrice à un polymère	dans une des phases d'un copolymère	à l'interface de deux polymères
f_c (%)	5	3	0,4
t	2	1,5	1,3

Tableau 4-7 : Répartition du carbone, seuil de percolation (fraction massique) et exposant de la conductivité (carbone XE2, matrice polyéthylène ou polyéthylène/polystyrène)

Lorsque le noir de carbone est dispersé dans un seul polymère, il faut charger toute la matrice pour obtenir un amas percolant. Quand le noir de carbone est réparti préférentiellement dans une des phases d'un mélange de polymères, il suffit de charger cette phase pour obtenir la percolation. Le volume à occuper est encore moindre lorsque le carbone est localisé à l'interface des deux polymères.

Cette baisse du seuil de percolation a pour origine la baisse de la dimension de l'espace occupé par l'amas percolant. Ce résultat est confirmé par la valeur de l'exposant t de la conductivité. Cette valeur est proche de la valeur universelle d'un réseau de dimension 3 ($t = 1,9$) quand le carbone est dispersé dans un seul polymère, et proche de la valeur d'un réseau de dimension 2 ($t = 1,35$) quand le carbone est à l'interface des deux polymères.

La localisation préférentielle du carbone à l'interface d'un mélange polystyrène/polyisoprène a permis à Soares & al. (1995) d'obtenir un seuil de percolation de 0,2% (volumique). Pour ce type de composites, la technique de recuit permet de diminuer la tortuosité de l'amas percolant et d'abaisser le seuil de percolation et la résistivité des matériaux (Gubbels & al. 1995).

7. Conclusion

Pour abaisser le seuil de percolation, on peut donc utiliser les techniques ou les propriétés suivantes :

- ségrégation de fines particules conductrices,
- charges allongées,
- noirs de carbone à forte structure et/ou à forte porosité interne,
- polymère à faible tension de surface,
- polymères conducteurs synthétisés in situ,
- matrice formée d'un mélange de polymères non miscibles, avec localisation sélective de la charge à l'interface.

Références bibliographiques

- André A., Degobert P., Epron-Cognet F., Henry F. & Michel P.**
Elaboration de composites "polymères/polymères conducteurs"
Journal de Chimie Physique, **92**, 875-8, 1995
- Balberg I., Anderson C., Alexander S. & Wagner N.**
Excluded volume and its relation to the onset of percolation
Physical Review B, **30**, 7, 3933-43, 1984
- Banerjee P. & Mandal B.**
Conducting polyaniline nanoparticle blends
with extremely low percolation thresholds
Macromolecules, **28**, 3940-3, 1995
- Berger M. & McCullough R.**
Characterization and analysis of the electrical properties of a metal filled polymer
Composites Science and Technology, **22**, 81-106, 1985
- Bhattacharya S., Basu S. & De S.**
Effect of size, shape and oxide content of metal particles
on the formation of segregated networks in pvc composites
Composites, **9**, 3, 177-83, 1978
- Bigg D.**
An investigation on the effect of carbon black structure, polymer morphology
and processing history on the electrical conductivity of carbon black-filled
thermoplastics
Journal of Rheology, **28**, 5, 501-16, 1984a
- Bigg D.**
The effect of compounding on the conductive properties
of EMI shielding compounds
Advances in Polymer Technology, **4**, 3-4, 255-66, 1984b
- Bourrat X.**
Electrically conductive grades of carbon black. Structure and properties
Carbon, **31**, 2, 287-302, 1993
- Bug A., Safran S. & Webman I.**
Continuum percolation of rods
Physical Review Letters, **54**, 13, 1412-5, 1985
- Carmona F., Barreau F., Delhaes P. & Canet R.**
An experimental model for studying the effect of anisotropy
on percolation conduction
Journal of Physics Letters, **41**, L531-4, 1980
- Carmona F., Prudhon P. & Barreau F.**
Percolation in short fibres epoxy resin composites :
Conductivity behavior and finite size effects near thresholds
Solid State Communications, **51**, 4, 255-7, 1984

- Chmutin I., Letyagin S., Shevchenko V. & Ponomarenko A.**
Electroconducting polymer composites.
Structure, contact phenomena and anisotropy : a review
Polymer Science, **36**, 4, 576-88, 1994a
- Chmutin I., Ponomarenko A., Shevchenko V. & Godovski D.**
Analysis of peculiarities in percolation behavior
of some conducting polymer composites
Synthetic Metals, **66**, 1, 15-23, 1994 b
- Doyle W. & Jacobs I.**
The influence of particle shape on dielectric enhancement
in metal-insulator composites
Journal of Applied Physics, **71**, 8, 3926-36, 1992
- Ehrburger-Dolle F. & Tencé M.**
Determination of the fractal dimension of carbon black aggregates
Carbon, **28**, 2-3, 448-52, 1990
- Finney J.**
Random packings and the structure of liquids
I. The geometry of random close packing
Proceedings of the Royal Society of London A, **319**, 479-93, 1970
- Gerspacher M. & O'Farrell C.**
Advanced carbon black characterization and reinforcement modeling
Kautschuk & Gummi Kunststoffe, **45**, 2, 97-102, 1992
- Geuskens G., De Kezel E., Blacher S. & Brouers F.**
The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black-II
European Polymer Journal, **27**, 11, 1261-4, 1991
- Gokturk H., Fiske T. & Kalyon D.**
Effects of particle shape and size distributions on the electrical
and magnetic properties of nickel-polyethylene composites
Journal of Applied Polymer Science, **50**, 11, 1891-901, 1993
- Gubbels F., Jérôme R., Teyssié P., Vanlathem E., Deltour R.,
Calderone A., Parenté V. & Bredas J.L.**
Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends :
a useful tool to design electrical conductive composites
Macromolecules, **27**, 1972-4, 1994
- Gubbels F., Blacher S., Vanlathem E., Jérôme R.,
Deltour R., Brouers F. & Teyssié P.**
Design of electrical conductive composites : key role of the morphology
on the electrical properties of carbon black filled polymer blends
Macromolecules, **28**, 1559-66, 1995
- Gurland J.**
An estimate of contact and continuity of dispersions in opaque samples
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **236**, 642-6, 1966
- Henry F., Epron-Cognet F., Degobert P., Ramanitra L. & André A.**
Composites "polymères-polymères conducteurs" dans le domaine microondes
Journées Micro Ondes, Brest, octobre 1994

Herd C., McDonald G. & Hess W.

Morphology of carbon black aggregates : fractal versus euclidean geometry
Rubber Chemistry and Technology, 65, 1, 107-129, 1992

Herd C., McDonald G., Smith R. & Hess W.

The use of skeletonization for the shape classification of carbon black aggregates
Rubber Chemistry and Technology, 66, 4, 491-509, 1993

Hoppe S.

Contribution à l'étude de deux procédés d'élaboration de matériaux composites
présentant des propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences
Thèse INPL, 1995

Jagota A.

Discrete models or particle packings
Materials Research Society Symposium Proceedings, 278, 293-8, 1992

Janzen J.

On the critical conductive filler loading in antistatic composites
Journal of Applied Physics, 46, 966-9, 1975

Kaynak A., Unsworth J., Clout R., Mohan A. & Beard G.

A study of microwave transmission, reflection, absorption
and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films
Journal of Applied Polymer Science, 54, 3, 269-78, 1994

Kuo C. & Gupta P.

Rigidity and conductivity percolation thresholds in particulate composites
Acta Metallurgica et Materialia, 43, 1, 397-403, 1995

Kusy R.P.

Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates
Journal of Applied Physics, 48, 12, 5301-5, 1977

Kuzel R., Kubat J., Krivka I., Prokes J., Stefan O. & Klason C.

Heterogeneous systems based on precious metal powders and polymers
Materials Science and Engineering, B17, 1-3, 190-5, 1993

Lafosse X.

Percolation and dielectric relaxation in polypyrrole-teflon alloys
Synthetic Metals, 68, 227-31, 1995

Lahaye J. & Ehrburger-Dolle F.

Mechanisms of carbon black formation.
Correlation with the morphology of aggregates
Carbon, 32, 7, 1319-24, 1994

Lee B.L.

Electrically conductive polymer composite and blends
Polymer Engineering and Science, 32, 1, 36-42, 1992

Leung K. & Chandler D.

Theory of percolation in fluids of long molecules
Journal of Statistical Physics, 63, 5/6, 837-56, 1991

Lux F.

Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials
Journal of Materials Science, **28**, 2, 285-301, 1993a

Lux F.

Percolation in electrical conductive polymer filler systems .1. Density filler curves according to a new thermodynamic percolation model
Polymer Engineering and Science, **33**, 6, 334-42, 1993b

Malliaris A. & Turner D.T.

Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders
Journal of Applied Physics, **42**, 2, 614-8, 1971

Medalia A.

Electrical conduction in carbon black composites
Rubber Chemistry and Technology, **59**, 3, 432-54, 1986

Milewski J.

A study of the packing of milled fiberglass and glass beads
Polymer Plastics Technology Engineering, **3**, 1, 101-20, 1974

Milewski J.

The combined packing of rods and spheres in reinforcing plastics
Industrial and Engineering Chemistry Product Research Development
17, 4, 363-6, 1978

Miyazaka K., Watanabe K., Jojima E., Aida H., Sumita M. & Ishikawa K.

Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content
Journal of Materials Science, **17**, 1610-6, 1982

Munson-McGee S.

Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network
Physical Review B, **43**, 4, 3331-6, 1991

Olmedo L., Hourquebie P. & Jousse F.

Microwave absorbing materials based on conducting polymers
Advanced Materials, **5**, 5, 373-7, 1993

Ottavi H., Clerc J., Giraud G., Roussenq J., Guyon E. & Mitescu C.

Electrical conductivity of a mixture of conducting and insulating spheres : an application of some percolation concepts
Journal of Physics C, **11**, 1311-28, 1978

Roberts J. & Schwartz L.

Grain consolidation and electrical conductivity in porous media
Physical Review B, **31**, 9, 5990-7, 1985

Ruschau G.R. & Newnham R.E.

Critical volume fractions in conductive composites
Journal of Composite Materials, **26**, 18, 2727-35, 1992

Schwartz L. & Kimminau S.

Analysis of electrical conduction in the grain consolidation model
Geophysics, **52**, 1402-11, 1987

Smuckler J. & Finnerty P.

Performance of conductive carbon blacks in a typical plastics system
Advances in Chemistry Series, **134**, 171-83, 1974

Soares B., Gubbels F., Jérôme R., Theyssié P., Vanlathem E. & Deltour R.

Electrical conductivity in carbon black-loaded polystyrene-polyisoprene blends.
Selective localization of carbon black at the interface
Polymer Bulletin, **35**, 223-8, 1995

Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K. & Nakagawa H.

Dispersion of fillers and the electrical conductivity
of polymer blends filled with carbon black
Polymer Bulletin, **25**, 265-71, 1991

Truong V., Codd A. & Forsyth M.

Dielectric properties of conducting polymer composites at microwave frequencies
Journal of Materials Science, **29**, 16, 4331-8, 1994

Wang A. & Ogale S.

Simulation of the percolation behavior of quasi and transversely isotropic
short fiber composites with a continuum model
Composites Science and Technology, **46**, 4, 379-88, 1993a

Wang A. & Ogale S.

Continuum space simulation and experimental characterization
of electrical percolation behavior of particulate composites
Composites Science and Technology, **46**, 2, 93-103, 1993b

Wessling B.

Dispersion hypothesis and non-equilibrium thermodynamics : key elements
for a materials science of conductive polymers. A key to understanding polymer
blends or other multiphase polymer systems
Synthetic Metals, **45**, 119-49, 1991

Yacubowicz J. , Narkis M. & Benguigui L.

Dielectric properties of medium thermal black polyethylene systems
Polymer Engineering Science, **28**, 24, 1581-5, 1988

Yin X., Kobayashi K., Yoshino K., Yamamoto H., Watanuki T. & Isa I.

Percolation conduction in polymer composites containing polypyrrole coated
insulating polymer fiber and conducting polymer
Synthetic Metals, **69**, 367-8, 1995

Yu A.B. & Standish N.

Determination of the packing size of a non spherical particle :
an empirical approach
Special Publication of the Royal Society of Chemistry, **102**, 266-75, 1992

Yu A.B., Standish N. & McLean A.

Porosity calculation of binary mixtures of nonspherical particles
Journal of the American Ceramic Society, **76**, 11, 2813-6, 1993

Chapitre 5

Modèles de Milieu Effectif Généralisé

Résumé

Ce chapitre décrit l'obtention, à partir des lois de puissance et des modèles de milieu effectif, des équations de Milieu Effectif Généralisé (McLachlan, Michels). On précise ensuite les interprétations géométriques qu'on peut déduire des paramètres de ces modèles.

L'application du modèle de McLachlan à la permittivité diélectrique de matériaux composites donne de très bons résultats (meilleurs que ceux obtenus avec tous les autres modèles). Ces résultats peuvent être affinés par le modèle de Michels.

On a vu aux chapitres 2 et 3 les limites des modèles de milieu effectif au voisinage du seuil de percolation : les exposants critiques associés à ce modèle ($s = t = 1$) sont différents des valeurs universelles de la percolation sur réseaux. L'idée de modifier ces exposants a été émise notamment lors de l'étude des propriétés optiques des cermets, en vue de réaliser des capteurs solaires. Lafait & al. (1986) ont ainsi proposé de modifier les formes limites du modèle de Bruggeman en remplaçant les exposants s et t par leur valeur universelle (cf. Berthier & al. (1987), Lafait & al. (1990) et l'article de synthèse de Berthier (1988)).

Cette idée a été appliquée par McLachlan (1987), qui a modifié l'équation de Bruggeman en conservant une variation continue au seuil de percolation. Le nouveau modèle est appelé Milieu Effectif Généralisé (en anglais GEM), et une généralisation en a été récemment proposée par Michels (1992).

Initialement écrite pour la conductivité, l'équation du Milieu Effectif Généralisé a été également utilisée pour la modélisation d'autres grandeurs de transport :

- perméabilité magnétique (McLachlan & White 1987),
- conductivité thermique et module d'Young (McLachlan & al. 1988),
- permittivité complexe des émulsions (McLachlan 1989).

Ce modèle proposé par McLachlan est utilisé par un nombre croissant d'auteurs : Pan & al. 1994, Truong & Ternan 1995, Lafosse 1995 (ces deux derniers articles traitent de la permittivité aux fréquences microondes de matériaux composites chargés de polymères conducteurs).

La construction des modèles de Milieu Effectif Généralisé (avec les notations de McLachlan) fait l'objet du premier paragraphe, et les interprétations géométriques correspondantes (forme des particules, enrobage relatif des phases) du second paragraphe (*). Le troisième paragraphe développe les interprétations théoriques de ces modèles (synthèse de plusieurs lois, interpolation entre deux lois de puissance). Le quatrième paragraphe présente les aspects de l'optimisation numérique, et le cinquième paragraphe les résultats de la modélisation des propriétés des matériaux composites.

(*) Ces questions ont fait l'objet d'une communication au congrès PIERS 95 (Gilormini & al. 1995).

1. Construction des modèles de Milieu Effectif Généralisé

1.1. Eléments de base

Les deux éléments de base des modèles de Milieu Effectif Généralisé sont :

- les lois de puissance,
- le modèle de milieu effectif symétrique de Bruggeman.

(Le modèle de milieu effectif asymétrique de Bruggeman n'est pas nécessaire à la construction de la GEM, mais il est utilisé pour les interprétations géométriques, cf. §2.1.2).

1.1.1. Réécriture des lois de puissance

Pour construire l'équation de la GEM, McLachlan écrit les lois de puissance pour la fraction volumique f' (et non plus la probabilité p pour un élément du réseau d'être conducteur), en utilisant les notations suivantes :

- f (f) est la fraction volumique de phase conductrice (isolante),
- f'_c (f'_c) est la fraction volumique critique de phase conductrice (isolante), au-delà de laquelle le matériau composite devient conducteur (isolant).

f'_c est ainsi le seuil de percolation de la transition isolant-conducteur (calculé de manière théorique pour tous les modèles des chapitres 1 et 2), et f_c le seuil de percolation de la transition conducteur-supraconducteur. Les différentes grandeurs sont reliées par les équations suivantes :

$$f' + f = 1 \quad \text{et} \quad f'_c + f_c = 1 \quad (5-1)$$

Avec ces notations, les lois de puissance deviennent :

$$\sigma_m = \sigma_h \left(\frac{f'_c}{f'_c - f'} \right)^s \quad \text{et} \quad \sigma_m = \sigma_i \left(\frac{f' - f'_c}{1 - f'_c} \right)^t \quad (5-2)$$

(composite avec un conducteur parfait)

(composite avec un isolant parfait)

et McLachlan les écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} = \left(1 - \frac{f'}{f'_c} \right)^s \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_m}{\sigma_i} = \left(1 - \frac{1 - f'}{1 - f'_c} \right)^t = \left(1 - \frac{f}{f_c} \right)^t \quad (5-3)$$

(composite avec un conducteur parfait)

(composite avec un isolant parfait)

1.1.2. Modèle symétrique de Bruggeman

Rappelons l'équation du modèle symétrique de Bruggeman pour des particules ellipsoïdales orientées :

$$f \frac{\sigma_i - \sigma_m}{L \sigma_i + (1 - L) \sigma_m} + (1-f) \frac{\sigma_h - \sigma_m}{L \sigma_h + (1 - L) \sigma_m} = 0 \quad (5-4)$$

1.2. Cas du contraste électrique infini

Les lois de puissance (5-3) ont été initialement écrites pour des composites dont l'une des phases est un conducteur (ou un isolant) parfait. Pour de tels composites, l'équation symétrique de Bruggeman (5-4) se réduit aux formes limites suivantes :

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} = \frac{L' - f'}{L'} = 1 - \frac{f'}{L'} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_m}{\sigma_i} = \frac{f' - L}{1 - L} = 1 - \frac{f}{1 - L} \quad (5-5)$$

(composite avec un conducteur parfait)

(composite avec un isolant parfait)

où L' (L) est le facteur de dépolarisation des particules conductrices (isolantes).

Dans le cas du contraste électrique infini, le modèle symétrique de Bruggeman est donc caractérisé par :

- un seuil de percolation égal au facteur de dépolarisation ($f'_c = L'$ ou $f_c = 1 - L$),
- des exposants critiques $s = t = 1$, différents des valeurs universelles observées pour la percolation sur réseaux.

1.3. Equations du Milieu Effectif Généralisé

L'équation du Milieu Effectif Généralisé est une modification astucieuse de la loi de Bruggeman symétrique. Dans cette équation, McLachlan remplace le facteur de dépolarisation L par le seuil de percolation f'_c , et introduit un exposant $1/t$ pour la conductivité. La nouvelle équation a ainsi la forme du modèle symétrique de Bruggeman :

$$f' \frac{\Sigma_i - \Sigma_m}{\Sigma_i + \frac{1 - f'_c}{f'_c} \Sigma_m} + (1-f') \frac{\Sigma_h - \Sigma_m}{\Sigma_h + \frac{1 - f'_c}{f'_c} \Sigma_m} = 0 \quad \text{avec} \quad \Sigma \equiv \sigma^{\frac{1}{t}} \quad (5-6)$$

Elle est construite pour se réduire aux lois de puissance (5-3) quand l'une des phases est un conducteur (ou un isolant) parfait.

Michels (1992) a proposé une modification de l'équation de McLachlan pour tenir compte des deux exposants critiques s et t des lois de puissance pour la conductivité :

$$f' \frac{T_i - T_m}{T_i + \frac{1 - f'_c}{f'_c} T_m} + (1 - f') \frac{\Sigma_h - \Sigma_m}{\Sigma_h + \frac{1 - f'_c}{f'_c} \Sigma_m} = 0$$

avec $\Sigma \equiv \sigma^{\frac{1}{s}}$ et $T \equiv \sigma^{\frac{1}{t}}$ (5-7)

2. Interprétations géométriques

2.1. Facteurs de dépolarisation

La GEM est une modification du modèle symétrique de Bruggeman pour remplacer ses formes limites (5-5) (exposants $s = t = 1$) par les lois de puissance (5-3) (exposants s et t). McLachlan propose d'identifier les formes limites des différents modèles pour relier les facteurs de dépolarisation des particules (présents dans les équations de Bruggeman) aux paramètres de percolation (présents dans les lois de puissance). Cette identification distingue deux cas :

- le cas des particules ellipsoïdales orientées,
- le cas des particules ellipsoïdales aléatoirement orientées.

2.1.1. Particules ellipsoïdales orientées

Dans ce cas, la valeur des facteurs de dépolarisation est déduite en identifiant les formes limites (5-5) du modèle symétrique de Bruggeman, avec les lois de puissance (5-3) développées au premier ordre pour les faibles valeurs de f' et f . On obtient ainsi :

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} \approx 1 - s \frac{f'}{f'_c} \approx 1 - \frac{f'}{L'} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_m}{\sigma_i} \approx 1 - t \frac{f}{f_c} \approx 1 - \frac{f}{1 - L} \quad (5-8)$$

(composite avec un conducteur parfait)

(composite avec un isolant parfait)

L'identification de ces expressions mène à :

$$L' = \frac{f'_c}{s} \quad \text{et} \quad L = 1 - \frac{f_c}{t} \quad (5-9)$$

(pour les particules conductrices)

(pour les particules isolantes)

Ces équations constituent une différence importante entre la GEM et le modèle de Bruggeman symétrique. Pour celui-ci, le facteur de dépolariation et le seuil de percolation sont des grandeurs équivalentes, qui ont la même valeur numérique ($f_c = L'$). Ce n'est plus vrai pour le modèle de McLachlan, pour lequel le facteur de dépolariation est déduit *a posteriori* du seuil de percolation, par la relation (5-9).

La variation des facteurs de dépolariation L et L' avec le rapport d'aspect c/a a déjà été présentée (chapitre 1, figure 1-5). Une valeur proche de 0 correspond à un ellipsoïde allongé (aiguille), $1/3$ à une sphère, et une valeur proche de 1 à un ellipsoïde aplati (disque).

2.1.2. Particules ellipsoïdales aléatoirement orientées

On a vu au chapitre 2 que dans le cas du contraste électrique infini, les modèles symétriques de milieu effectif à particules ellipsoïdales aléatoirement orientées se réduisent à des équations du second degré, difficilement comparables avec les lois de puissance. Pour obtenir une forme limite linéaire semblable à (5-5), McLachlan utilise donc le modèle asymétrique de Bruggeman (cf. chapitre 1) :

$$\frac{\sigma_m - \sigma_i}{\sigma_h - \sigma_i} \left(\frac{\sigma_m + \alpha \sigma_i}{\sigma_h + \alpha \sigma_i} \right)^\gamma \left(\frac{\sigma_h}{\sigma_m} \right)^\beta = 1 - f \quad (5-10)$$

Dans le cas du contraste électrique infini, les formes limites de ce modèle sont :

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} = (1 - f)^{m'} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_m}{\sigma_i} = (1 - f)^m \quad (5-11)$$

(composite avec un conducteur parfait)

(composite avec un isolant parfait)

avec :

$$m' = \frac{1}{\beta} = \frac{1 + 3L'}{3L'(1 - L')} \quad \text{et} \quad m = \frac{1}{1 - \beta + \gamma} = \frac{5 - 3L}{3(1 - L^2)} \quad (5-12)$$

(pour les particules conductrices)

(pour les particules isolantes)

Les facteurs de forme sont désignés par la lettre m en référence à la loi d'Archie, qui exprime la conductivité σ_m de roches poreuses saturées d'eau par :

$$\sigma_m = \sigma_w (\phi - 0)^m \quad (5-13)$$

où σ_w est la conductivité de l'eau, ϕ la porosité et m un exposant appelé "indice de cimentation".

Ces roches sont représentées par une géométrie asymétrique à hôte conducteur (l'eau occupant le volume des pores) et inclusions isolantes (les pierres). Cette géométrie correspond à un seuil de percolation nul (comme dans la loi d'Archie) : la roche reste conductrice, même pour des porosités très faibles. De par sa géométrie, ce système est correctement décrit par un modèle de type "Bruggeman asymétrique" : le modèle de Sen, Scala & Cohen (déjà évoqué au chapitre 1, § 4.1.1).

La variation des facteurs m et m' avec le rapport d'aspect c/a est représentée sur la figure suivante :

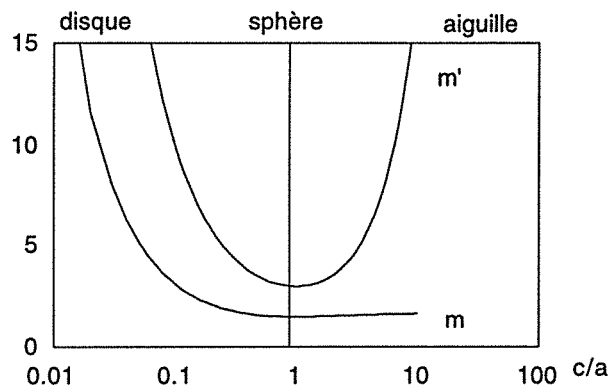


Fig 5-1 : Facteurs de forme m et m'

Les particules sphériques conductrices (isolantes) sont caractérisées par $m' = 3$ et $m = 3/2$.

Pour les particules conductrices, une valeur unique de m' correspond à des ellipsoïdes aplatis ou à des ellipsoïdes allongés.

Pour des particules isolantes allongées, m est compris entre $3/2$ (sphères) et $5/3$ (aiguilles). Les valeurs de m supérieures à $5/3$ décrivent des ellipsoïdes aplatis.

L'identification des formes limites (5-11) et des lois de puissance (5-3) se fait par la technique de développement limité déjà présentée au paragraphe précédent, et mène aux relations :

$$m' = \frac{s}{f_c} \quad \text{et} \quad m = \frac{t}{f_c} \quad (5-14)$$

(pour les particules conductrices) (pour les particules isolantes)

2.1.3. Conditions de validité

Les équations (5-9) et (5-14) des facteurs de forme ont été obtenues par des développements limités à faible fraction volumique d'isolant (ou de conducteur). Cela implique que :

- L et m caractérisent les particules isolantes
pour des matériaux peu concentrés en phase isolante,
- L' et m' caractérisent les particules conductrices
pour des matériaux peu concentrés en phase conductrice.

Les matériaux envisagés dans ce mémoire remplissant la deuxième condition, ce sont L' et m' que l'on pourra interpréter avec le plus de confiance.

2.1.4. Cas particulier : modèle de McLachlan, $t = 1$

Pour ce modèle, les deux exposants critiques sont égaux. Les facteurs de forme sont reliés entre eux par les équations suivantes :

$$L' - L = 1 - \frac{1}{t} \quad \text{et} \quad \frac{1}{m} + \frac{1}{m'} = \frac{1}{t} \quad (5-15)$$

Quand $t = 1$, la première équation montre que les particules des deux phases ont la même forme ($L' = L$). Ce résultat est parfaitement logique, car $t = 1$ correspond au modèle symétrique de Bruggeman (même facteur de dépolarisation pour les deux phases). Quand t augmente, l'écart entre les formes des deux particules devient plus important.

Pour $t = 1$, l'égalité des facteurs de forme ne peut être réalisée avec la deuxième équation. On obtient en effet $m = m' = 2$, ce qui n'a pas d'interprétation physique (car $m' \geq 3$).

2.2. Microstructure

Une fois le matériau composite fabriqué, il est intéressant de savoir laquelle des deux phases a tendance à enrober l'autre. C'est la réponse à cette question que l'on désigne ici par le terme de "microstructure".

Si l'une des phases enrobe parfaitement l'autre, le matériau a une structure géométrique asymétrique (cf. figure 1-1) :

- avec une matrice conductrice : le matériau est "toujours conducteur", et $f_c = 1$,
- avec une matrice isolante : le matériau est "toujours isolant", et $f_c = 0$.

McLachlan & al. (1990) caractérisent ces deux géométries par des valeurs extrêmes des facteurs de dépolarisation L et L' :

- quand la phase conductrice forme une matrice continue, $f_c = 0$ entraîne $L' = 0$,
- quand la phase isolante forme une matrice continue, $f_c = 1$ entraîne $L = 1$.

Gilormini & Greffe (1994) ont repris cette idée en envisageant le cas de particules sphériques. Pour une structure symétrique, on a alors $f_c = 1/3$. Pour caractériser la microstructure, il suffit donc de comparer la valeur de f_c aux valeurs 0, 1/3 et 1 (ou, par raison de symétrie, la valeur de f_c aux valeurs 1, 2/3 et 0). La proximité de la microstructure à la microstructure symétrique est alors donnée qualitativement par la figure suivante :

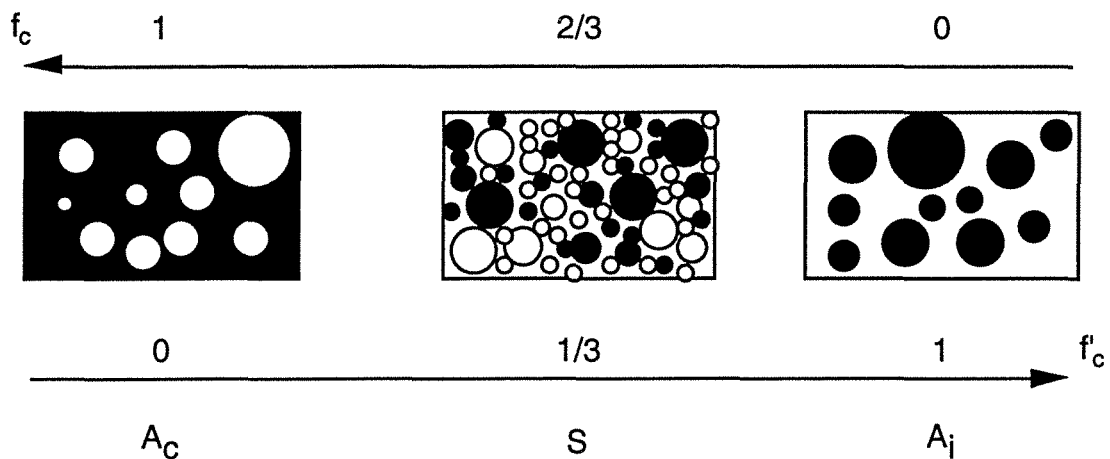


Fig 5-2 : Microstructures et seuils de percolation (particules sphériques)
(A_c = asymétrique à hôte conducteur, S = symétrique, A_i = asymétrique à hôte isolant)

Cette caractérisation se fait de manière quantitative à l'aide d'une fonction $P(f_c)$ ou $Q(f_c)$, prenant les valeurs :

- -1 (1) pour une microstructure asymétrique à hôte conducteur (isolant),
- 0 pour une microstructure symétrique.

Les fonctions P et Q les plus simples sont des polynômes :

$$P(f_c) = -\frac{3}{2} f_c^2 + \frac{7}{2} f_c - 1 \quad \text{et} \quad Q(f_c) = -\frac{3}{2} f_c^2 - \frac{1}{2} f_c + 1 \quad (5-16)$$

La fonction $P(f'_c)$ est représentée sur la figure suivante :

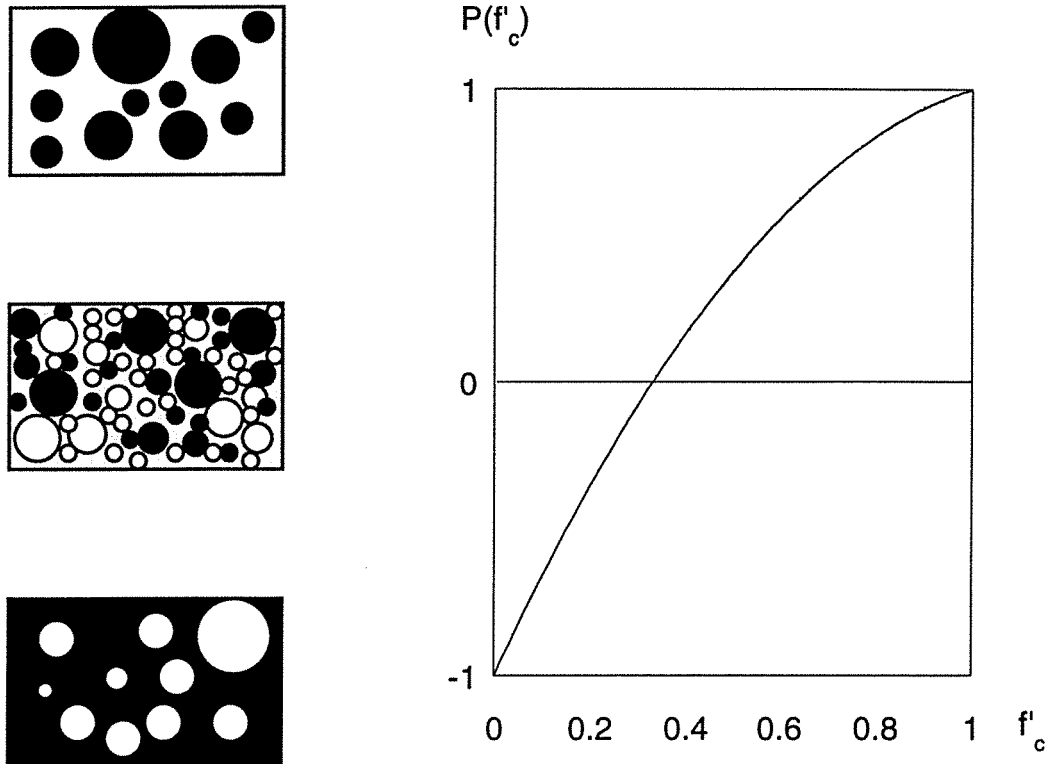


Fig 5-3 : Fonction de quantification de la microstructure (particules sphériques)

Cette technique a été utilisée pour des composites à matrice polymère isolante chargée de polymères conducteurs (Courric & al. 1994), et a montré que la phase conductrice avait, dans ces composites, tendance à enrober la phase isolante.

3. Interprétations théoriques du modèle de la GEM

Le modèle de la GEM peut être interprété de plusieurs façons. On peut ainsi le présenter comme :

- une combinaison des modèles de Bruggeman et des lois de puissance (§3.1),
- une équation d'interpolation entre deux lois de puissance (§3.2).

3.1. La GEM comme combinaison de plusieurs modèles

Les modèles cités par McLachlan pour présenter la GEM sont les modèles symétrique et asymétrique de Bruggeman, et les lois de puissance. Aucun d'eux ne possède à la fois un seuil de percolation "non trivial" (différent de 0 ou 1), une variation continue de la conductivité au seuil de percolation et des exposants critiques différents de 1. Le modèle de Milieu Effectif Généralisé réalise la synthèse de ces trois caractéristiques, comme le montre le tableau suivant :

	Seuil de percolation "non trivial"	Continuité au seuil de percolation	Exposants critiques différents de 1
Bruggeman asymétrique		*	*
Bruggeman symétrique	*	*	
Lois de puissance	*		*
GEM	*	*	*

Tableau 5-1 : Caractéristiques des différentes lois de mélange

Cette synthèse est illustrée par le graphe suivant, qui compare les modèles de Bruggeman et de la GEM pour des particules sphériques, dans le cas d'un contraste électrique important ($\sigma_h = 1$ et $\sigma_i = 1000$) :

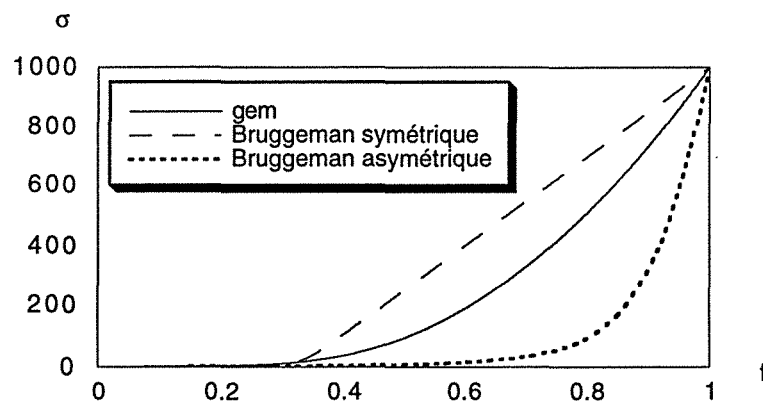


Fig 5-4 : Comparaison de la GEM ($t = 2$, $f_c = 1/3$) et des modèles symétrique et asymétrique de Bruggeman (inclusions sphériques)

Cette figure montre que la GEM "emprunte" :

- au modèle symétrique : le seuil de percolation "non trivial",
- au modèle asymétrique : l'exposant critique t différent de 1.

3.2. La GEM comme interpolation entre deux lois de puissance

Les modèles de Milieu Effectif généralisé construisent des interpolations continues entre deux lois de puissance. On présente ici :

- les différences entre les modèles de McLachlan et Michels (§3.2.1),
- l'influence des exposants s et t (§3.2.2).

3.2.1. Différences entre les deux modèles

Le modèle de Michels est une généralisation de celui de McLachlan : si $s = t$, l'équation (5-7) se réduit à l'équation (5-6). La première différence entre les deux modèles réside ainsi dans le nombre d'exposants : McLachlan décrit la percolation avec un seul exposant, et Michels avec deux. Le tableau suivant recense les autres différences :

	McLachlan	Michels
Mélange conducteur-supraconducteur ($\sigma_i = +\infty$)	$\sigma_m = \sigma_h \left(\frac{p_c}{p_c - p} \right)^t$	$\sigma_m = \sigma_h \left(\frac{p_c}{p_c - p} \right)^s$
Mélange superisolant-conducteur ($\sigma_h = 0$)	$\sigma_m = \sigma_i \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^t$	$\sigma_m = \sigma_i \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^t$
$\sigma_m(p_c)$	$\propto \sqrt{\sigma_i \sigma_h}$	$\propto \sigma_i^{1-u} \sigma_h^u$
Exposant u	$\frac{1}{2}$	$\frac{t}{s+t}$

Tableau 5-2 : Comparaison des modèles de McLachlan et Michels

Ce tableau montre que pour un contraste des conductivités σ_i / σ_h infini (mélange conducteur-supraconducteur ou superisolant-conducteur), le modèle de McLachlan respecte la loi de puissance "en t" (3-24) en aval du seuil de percolation, mais pas la loi "en s" (3-25) en amont. De plus, la conductivité au seuil de percolation donnée par ce modèle n'est pas en accord avec la loi "en u" (3-26), car $u = 1/2$ pour toute valeur de t.

Constatant cet écart à la théorie de la percolation, Michels a modifié le modèle de McLachlan pour respecter toutes les lois de puissance : la GEM à deux exposants décrit le comportement en amont du seuil de percolation par l'exposant s, celui en aval par l'exposant t, et la conductivité au point critique par l'exposant u.

Ces différences sont illustrées sur la figure suivante :

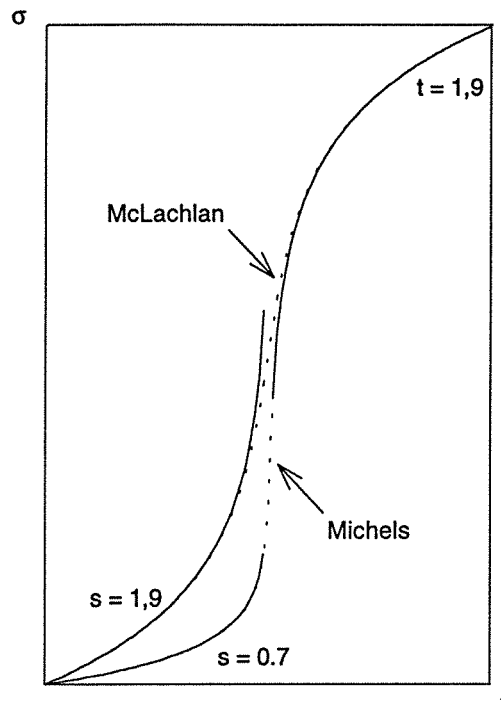


Fig 5-5 : Lois de puissance et équations de Milieu Effectif Généralisé
(contraste de 10^6 entre les conductivités des deux phases, échelle logarithmique pour la conductivité)

Les lois de puissance sont représentées par les courbes continues, limitées par l'existence du régime critique. Les interpolations de Milieu Effectif Généralisé sont représentées par les courbes en pointillé. Les différences entre les deux modèles sont les suivantes :

- le modèle de Michels est une interpolation entre les lois de puissance caractérisées par les valeurs universelles des exposants ($s = 0,7$ et $t = 1,9$),
- le modèle de McLachlan "respecte" la valeur universelle ($t = 1,9$) en aval du seuil de percolation mais "utilise" la valeur non universelle ($s = 1,9$) en amont,
- le profil du modèle de Michels est plus abrupt (variation plus importante de la conductivité en amont de la percolation) que le profil du modèle de McLachlan,
- l'interpolation proposée par McLachlan s'écarte plus des lois de puissance que celle proposée par Michels.

3.2.2. Influence des exposants s et t

L'influence des exposants s et t dans le modèle de la GEM à deux exposants est représentée en échelle logarithmique sur les figures suivantes :

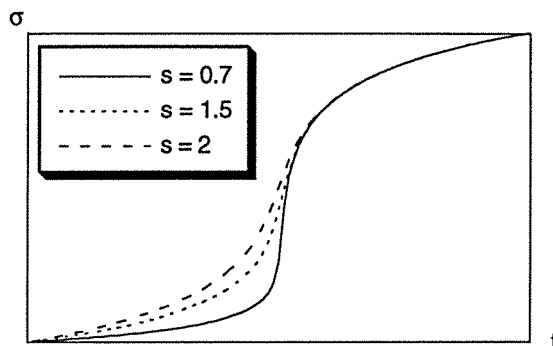


Fig 5-6 : Influence de s ($f_c = 0,5$, $t = 2$, échelle logarithmique)

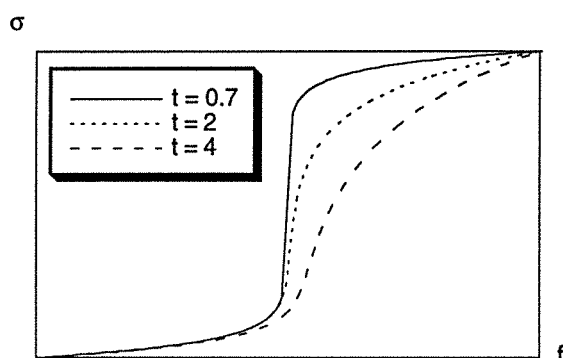


Fig 5-7 : Influence de t ($f_c = 0,5$, $s = 0,7$, échelle logarithmique)

Plus s est faible, plus le changement de conductivité avec la fraction volumique est abrupt en amont du seuil de percolation. Plus t est faible, plus la croissance de la conductivité est rapide en aval du seuil de percolation.

La variation de la conductivité au voisinage du seuil de percolation est donc d'autant plus importante que les valeurs de s et t sont faibles.

Il est également intéressant de représenter les courbes précédentes sur une échelle linéaire :

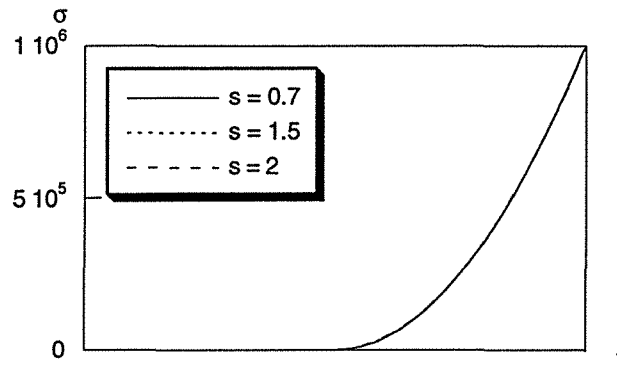


Fig 5-8 : Influence de s ($f_c = 0,5$, $t = 2$, échelle linéaire)

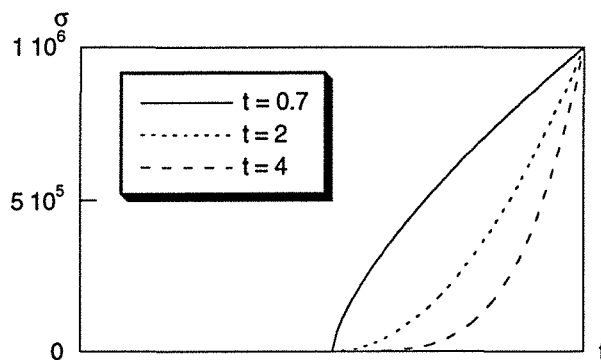


Fig 5-9 : Influence de t ($f_c = 0,5$, $s = 0,7$, échelle linéaire)

La première figure montre que l'influence de s n'est sensible que dans le domaine des faibles conductivités, en amont de la percolation. Cette influence n'est pas décelable sur une courbe avec une échelle linéaire. s décrit la croissance de la conductivité avec la fraction volumique avant la formation de l'amas percolant, dans le domaine des faibles conductivités.

La deuxième figure montre que t décrit la croissance de la conductivité avec la fraction volumique après la formation de l'amas percolant, dans le domaine des fortes conductivités. L'influence de t est parfaitement décelable sur une échelle linéaire : pour une fraction volumique donnée de phase conductrice, la conductivité du composite est d'autant plus importante que la valeur de t est faible.

4. Aspects de l'optimisation numérique

4.1. Efficacité du modèle de McLachlan

Le but de ce paragraphe est de montrer pourquoi le modèle du Milieu Effectif Généralisé est bien adapté à la modélisation de la permittivité diélectrique des matériaux composites envisagés. On présente d'abord les données expérimentales (§4.1.1), puis la variation des paramètres du modèle nécessaire pour ajuster la courbe théorique à ces données (§4.1.2).

4.1.1. Données expérimentales

La figure suivante montre des mesures de la permittivité diélectrique d'un matériau composite dans la bande radar (ici à 10 GHz) :

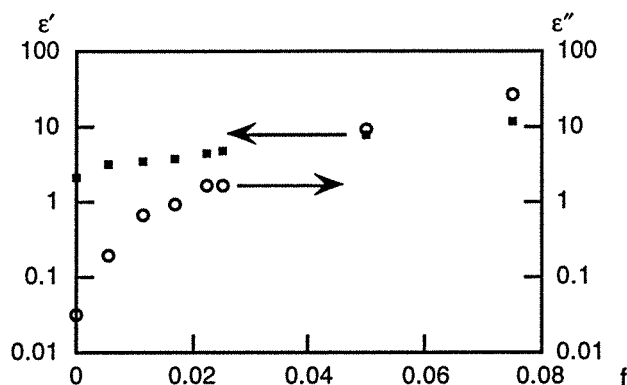


Fig 5-10 : Permittivité d'un composite à charge carbonée à 10 GHz (échelle logarithmique)

La variation de la permittivité est sensiblement différente du "profil percolant" observé pour des mesures de conductivité en courant continu (cf. figure 5-5). Il existe deux différences entre les figures 5-5 et 5-10 :

- la variation des propriétés avec le taux de charge est nettement moins importante pour la permittivité que pour la conductivité. Quand on augmente le taux de charge en inclusions conductrices, ϵ' ne change que d'un ordre de grandeur (de 2 à 20), et ϵ'' d'environ 4 ordres de grandeur (de 0,01 à 30).

- il est impossible de déterminer une fraction volumique critique (seuil de percolation) pour laquelle l'une des propriétés (ϵ' ou ϵ'') augmente brutalement de plusieurs ordres de grandeur. Si la composante imaginaire de la permittivité change de plusieurs ordres de grandeur, sa croissance est néanmoins très progressive et ne suit pas un profil percolant.

Pour les fréquences envisagées dans ce mémoire, le seuil de percolation n'est pas apparent sur les mesures de la permittivité en fonction de la fraction volumique.

4.1.2. Influence des paramètres de la GEM

Nous allons maintenant montrer comment la GEM peut à la fois rendre compte du profil percolant de la figure 5-5 et des données expérimentales de la figure 5-10. Deux paramètres permettent de réaliser ce passage :

- le contraste électrique,
- l'exposant critique t .

4.1.2.1. Influence du contraste électrique

La variation des propriétés du composite due à la percolation est d'autant plus importante que le contraste σ_i / σ_h des conductivités des deux phases est grand.

Ainsi, pour un contraste de 8 ordres de grandeur entre les deux conductivités, le profil calculé par la GEM est assez proche d'un échelon. Si le contraste est réduit à 4 ordres de grandeur, la variation de la conductivité avec la fraction volumique devient plus progressive au voisinage du seuil de percolation (l'échelon devient une courbe "en S") :

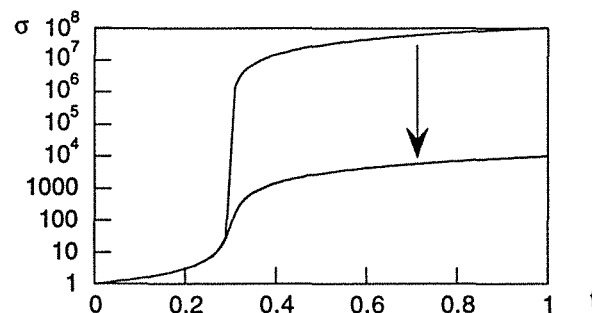


Fig 5-11 : Profil théorique de la GEM (contraste de 4 ou 8 ordres de grandeur, $t = 1$)

(échelle logarithmique)

4.1.2.2. Influence de l'exposant critique t

Plus t est élevé, plus la variation de la conductivité au voisinage de la percolation est progressive. La valeur de t influe donc sur la courbure après la percolation.

Ainsi, si on transforme la figure précédente en utilisant $t = 2$ au lieu de $t = 1$, le nouveau profil théorique présente une variation de courbure nettement moins importante :

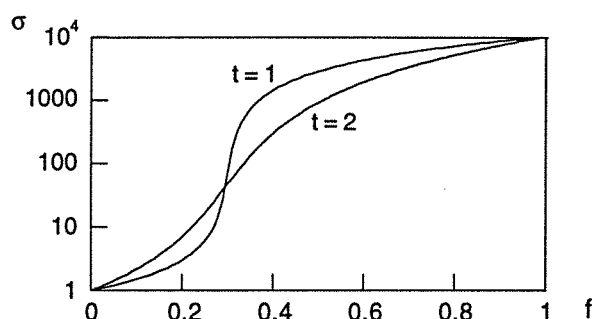


Fig 5-12 : Profil théorique de la GEM (contraste de 4 ordres de grandeur, $t = 1$ ou $t = 2$) (échelle logarithmique)

Ce dernier profil, dont le point d'inflexion est à peine décelable, se prête bien à la modélisation des mesures expérimentales de la figure 5-10. La GEM peut donc modéliser des profils percolants de conductivité en courant continu, mais aussi des profils non percolants de permittivité diélectrique, à condition d'utiliser pour cela :

- un faible contraste entre les caractéristiques des phases conductrice et isolante,
- une valeur élevée pour l'exposant t .

4.2. Calcul de la conductivité

4.2.1. Modèle de McLachlan

L'équation (5-6) de la GEM à un exposant se développe sous la forme :

$$(1 - f'_c) \Sigma_m^2 + ((f'_c - (1 - f)) \Sigma_h + (f'_c - f) \Sigma_i) \Sigma_m - f'_c \Sigma_h \Sigma_i = 0 \quad (5-17)$$

qui est de la forme :

$$ax^2 + bx + c = 0 \text{ avec } x = \Sigma_m = \sigma_m^{\frac{1}{t}} \quad (5-18)$$

La résolution de cette équation du second degré est immédiate.

4.2.2. Modèle de Michels

L'équation (5-7) de la GEM à deux exposants est équivalente à une équation polynômiale :

$$(1 - f'_c) \Sigma_m T_m + (f'_c - (1 - f)) \Sigma_h T_m + (f'_c - f) \Sigma_m T_i - f'_c \Sigma_h T_i = 0 \quad (5-19)$$

qui est de la forme :

$$a' x^{\alpha+\beta} + b' x^\alpha + c' x^\beta + d' = 0 \text{ avec } x = \sigma_m ; \alpha = \frac{1}{s} ; \beta = \frac{1}{t} \quad (5-20)$$

α et β ne sont pas entiers, et la résolution de cette équation utilise une méthode itérative, qui consiste à calculer $x_{n+1} = g(x_n)$ jusqu'à ce que la suite prenne des valeurs consécutives quasiment égales. Le choix de la fonction g est déterminant pour assurer la convergence, notamment quand x_n est complexe et la fraction volumique proche du seuil de percolation. La résolution de l'équation du modèle à deux exposants (5-19) est donc nettement moins immédiate que celle du modèle à un seul exposant (5-17).

4.3. Recherche d'un optimum

4.3.1. Paramètres libres

Pour modéliser la permittivité diélectrique d'un matériau composite, les paramètres libres des modèles de Milieu Effectif Généralisé sont :

- la permittivité de la phase conductrice $\epsilon_i = \epsilon'_i - j \epsilon''_i$,
- le seuil de percolation f'_c ,
- les exposants de percolation s et t .

ϵ_i est le premier paramètre libre des deux modèles. On a montré au paragraphe 4.1.2 que le contraste des permittivités ϵ_i et ϵ_h doit être relativement faible pour rendre compte de mesures semblables à celles de la figure 5-10.

Pour les données expérimentales que l'on cherche à modéliser, le seuil de percolation f'_c n'est pas détectable par une variation brutale de la permittivité (cf. §4.1.1). Sa valeur ne peut être connue qu'en détectant la formation de l'amas percolant, par analyse d'images de coupes du matériau composite aux fractions volumiques proches de la percolation. Cette information est rarement disponible, et f'_c est le second paramètre libre des modèles, centre de la transition entre le régime décrit par l'exposant s (ou t), et celui décrit par l'exposant t .

Enfin, les exposants critiques s et t ne sont pas pris égaux à leur valeur universelle : ce sont des paramètres libres utilisés pour déformer la courbe du modèle avant ou après f_c .

4.3.2. Algorithmes d'optimisation

L'optimisation des paramètres libres est différente pour les modèles de McLachlan et Michels.

Pour la GEM à un exposant, quels que soient le point de départ de l'optimisation et les contraintes imposées aux paramètres libres, l'algorithme employé converge rapidement vers un optimum unique. Cet algorithme est donc très "robuste" (c'est-à-dire qu'il est insensible aux conditions d'initialisation du problème numérique).

Pour la GEM à deux exposants, les paramètres du modèle ne peuvent être traités simultanément. Il faut optimiser successivement les paramètres de percolation (s , t et f_c) et la permittivité de la phase conductrice ϵ_i . De plus, l'optimisation est très fortement dépendante des valeurs initiales des paramètres libres. Si ceux-ci sont choisis au hasard, on ne trouve pas un bon résultat (c'est-à-dire un faible écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées). Le programme d'optimisation ne donne un résultat satisfaisant que si son point de départ est l'optimum trouvé par le modèle de la GEM à un exposant. Au contraire du modèle à un exposant, l'algorithme du modèle à deux exposants est donc très "sensible".

La GEM de McLachlan est une première approximation qui peut être affinée par la GEM de Michels. L'optimisation de ce modèle se fait donc de la manière suivante :

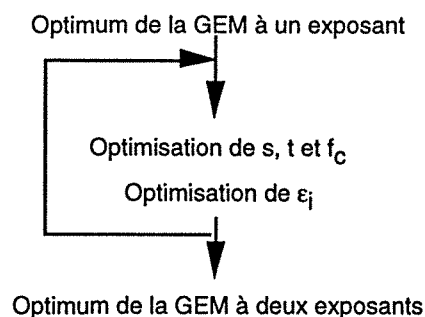


Fig 5-13 : Optimisation des paramètres de la GEM à deux exposants

L'optimum du modèle de Michels est obtenu par dérivations successives à partir de l'optimum du modèle de McLachlan.

L'évolution des paramètres des lois de puissance au cours de l'optimisation du modèle de Michels est montrée sur la figure suivante :

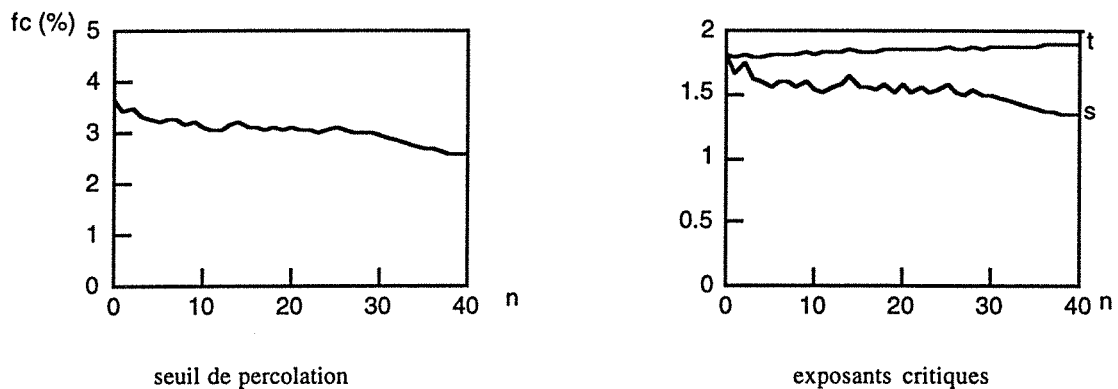


Fig 5-14 : Variation des paramètres libres décrivant la percolation au cours des itérations (GEM à 2 exposants) (n est le nombre d'itérations)

On observe que la valeur du paramètre f_c diminue au cours des itérations : le nouvel algorithme trouve un point d'inflexion différent de celui du modèle de McLachlan. L'exposant t reste sensiblement constant, alors que s diminue. L'algorithme de Michels trouve donc une courbure sensiblement identique après la percolation, mais plus prononcée avant la percolation, en accord avec les lois de puissance 3D ($s < t$).

Les deux autres paramètres libres (ε'_i et ε''_i) augmentent au cours des itérations.

4.3.3. Qualité des optimisations et temps de calcul

On a vu que le modèle de Michels possède plus de degrés de liberté que celui de McLachlan. L'optimisation de deux exposants au lieu d'un permet d'ajuster plus finement la courbe théorique aux données expérimentales. Le nouveau modèle donne un meilleur accord théorie-expérience, au prix d'un temps de calcul nettement plus élevé (de nombreuses itérations sont nécessaires pour parvenir à l'optimum).

5. Résultats de la modélisation

Ce paragraphe compare les modèles de milieu effectif et le modèle de McLachlan (§5.1), puis les modèles de GEM à un ou deux exposants (§5.2). On interprète les valeurs optimisées des paramètres des modèles dans le paragraphe 5.3, puis on envisage l'emploi du modèle de McLachlan sur une gamme de fréquences dans le paragraphe 5.4.

5.1. Comparaison des modèles de Bruggeman et de McLachlan

Pour montrer les qualités du modèle de McLachlan par rapport aux modèles de milieu effectif, on choisit de le comparer au modèle de Bruggeman symétrique (inclusions ellipsoïdales orientées, équation 2-11), dont il est plus proche que du modèle du potentiel cohérent.

5.1.1. Matériaux "tests"

Le tableau suivant compare les paramètres optimisés des modèles de Bruggeman symétrique et de la GEM pour les matériaux déjà testés aux chapitres 1 et 2 :

	Bruggeman				GEM				
	ϵ'_i	ϵ''_i	L' (%)	χ^2	ϵ'_i	ϵ''_i	f_c (%)	t	χ^2
époxy + corax L6	156	158	9,0	0,051	186	203	9,1	1,12	0,044
PVC + C1	674	424	3,5	0,848	189	114	2,9	0,68	0,238
latex + XE2	465	237	6,4	0,608	496	252	6,9	1,02	0,606

Tableau 5-3 : Optimisation des paramètres des modèles de Bruggeman et de McLachlan

Pour les trois matériaux envisagés, l'exposant critique t du modèle de McLachlan est plus proche de la valeur des modèles de milieu effectif ($t = 1$) que de la valeur universelle de la percolation sur réseaux ($t = 1,9$). La comparaison des valeurs de la fonction d'écart amène à distinguer deux cas :

- $t \approx 1$ (époxy + corax L6, latex + XE2),
- $t < 1$ (PVC + C1).

5.1.1.1. $t \approx 1$

Pour les deux matériaux correspondants à ce cas (époxy + corax L6, latex + XE2), les valeurs optimisées des paramètres des deux modèles sont très proches :

- la permittivité de la phase conductrice est semblable,
- le seuil de percolation du modèle de McLachlan est sensiblement égal au facteur de dépolarisation du modèle de Bruggeman,
- l'exposant t est proche de la valeur caractéristique des modèles de milieu effectif ($t = 1$).

Pour ces matériaux, les modèles de Bruggeman symétrique et McLachlan sont en fait quasiment équivalents. Cela se traduit par des valeurs voisines de la fonction d'écart, et par des courbes théoriques très proches l'une de l'autre, comme le montre la figure suivante :

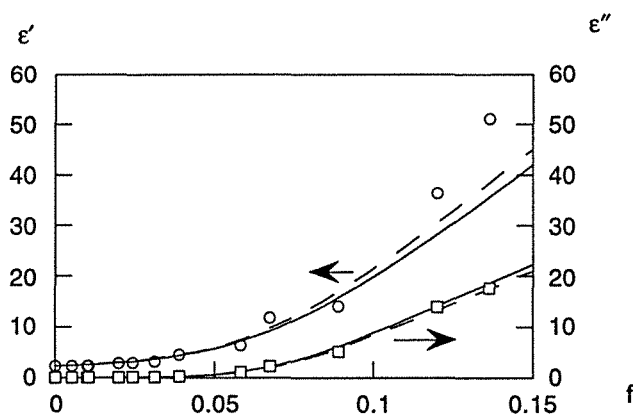


Fig 5-15 : Comparaison des modèles de Bruggeman symétrique (courbes continues) et GEM (courbes pointillées) (latex + XE2)

5.1.1.2. $t < 1$

Pour le matériau (PVC + C1), la valeur optimisée de t est faible ($t = 0,68$), et proche de la valeur théorique de l'exposant de la probabilité de percolation ($\beta = 0,41$ en 3D). Le modèle de McLachlan donne un meilleur accord théorie-expérience que le modèle de Bruggeman, mais la différence entre les deux courbes théoriques n'est pas aussi importante que le laisserait supposer la forte différence des fonctions d'écart (0,24 contre 0,85) :

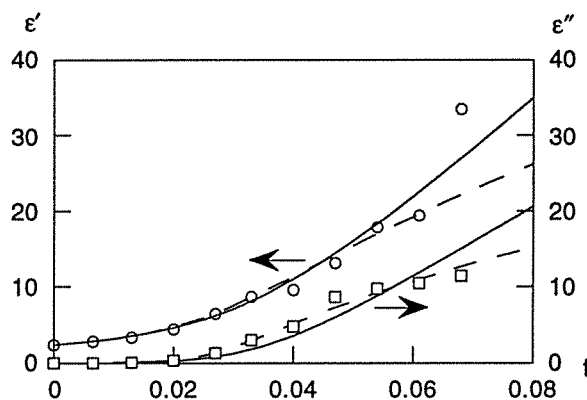


Fig 5-16 : Comparaison des modèles de Bruggeman symétrique (courbes continues) et GEM (courbes pointillées) (PVC + C1)

5.1.2. Autres matériaux (PS + XE2)

Pour d'autres matériaux, le modèle de McLachlan est plus proche des mesures expérimentales que le modèle symétrique de Bruggeman. C'est notamment le cas des matériaux à matrice polystyrène chargés de carbone XE2 (PS+XE2), synthétisés au LSGC par S. Hoppe (Thèse Hoppe 1995) :

	Bruggeman				McLachlan				
	ϵ'_i	ϵ''_i	$L' (%)$	χ^2	ϵ'_i	ϵ''_i	$f_c (%)$	t	χ^2
f = 10 GHz	162	448	0,57	0,69	<10	4160	3,6	1,81	0,17
f = 14 GHz	281	298	0,63	0,76	<10	1423	4,1	1,51	0,21
f = 18 GHz	185	298	0,57	0,71	<10	913	3,3	1,69	0,53

Tableau 5-4 : Optimisation des paramètres des modèles de Bruggeman et McLachlan

Pour ces matériaux, les paramètres optimisés sont différents pour les deux modèles :

- pour le modèle de McLachlan, la partie réelle de la permittivité de la phase conductrice est très inférieure à la partie imaginaire (*),
- le seuil de percolation et le facteur de dépolarisation ont des valeurs différentes,
- l'exposant critique t de la GEM est proche de la valeur universelle de la percolation sur réseaux 3D.

Le modèle de McLachlan est plus pertinent au voisinage du seuil de percolation, ce qui se traduit en comparant aussi bien les valeurs de la fonction d'écart que les courbes théoriques des deux modèles :

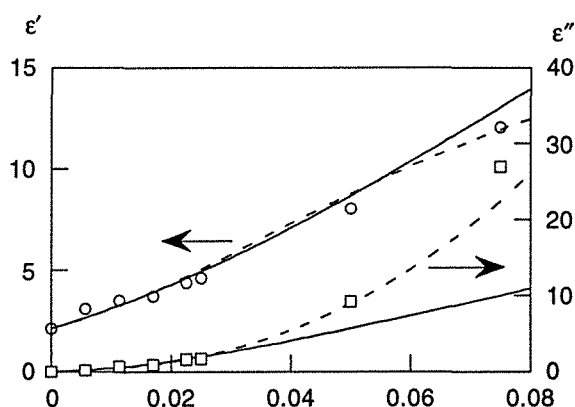


Fig 5-17 : Comparaison des modèles de Bruggeman symétrique (courbes continues) et GEM (courbes pointillées) (PS + XE2 à 10 GHz)

La figure précédente montre que le modèle de la GEM rend nettement mieux compte que le modèle de Bruggeman de la croissance de la partie imaginaire de la permittivité des matériaux envisagés.

5.1.3. Conclusion

Quand la valeur optimisée du paramètre t est voisine de 1, le modèle de Bruggeman symétrique est aussi performant que la GEM. Le modèle de McLachlan donne de meilleurs résultats si t est nettement supérieur à 1.

(*) En pratique, toute valeur de ϵ'_i comprise entre 0,01 et 10 donne la même valeur pour χ^2 (l'influence de ϵ'_i n'est sensible que pour les fractions volumiques proches de 1, c'est-à-dire hors du domaine expérimental exploré).

5.2. Comparaison des modèles de McLachlan & Michels

5.2.1. Matériaux "tests"

Le tableau suivant compare les paramètres optimisés des deux modèles de Milieu Effectif Généralisé pour les matériaux déjà testés aux chapitres 1 et 2 :

Matériau	McLachlan					Michels						
	ϵ'_i	ϵ''_i	f'_c (%)	t	χ^2	ϵ'_i	ϵ''_i	f'_c (%)	s	t	u	χ^2
époxy + corax L6	186	203	9,1	1,12	0,044	182	204	9,5	1,16	1,11	0,49	0,043
PVC + C1	189	114	2,9	0,68	0,238							(*)
latex + XE2	496	252	6,9	1,02	0,606	520	245	7,49	0,85	1,04	0,55	0,577

Tableau 5-5 : Optimisation des paramètres des modèles de Milieu Effectif Généralisé (matériaux "tests")

(*) Le modèle de Michels ne donne pas de meilleurs résultats que celui de McLachlan

Pour ces matériaux :

- ou bien l'optimum du modèle de Michels est quasiment confondu avec celui du modèle de McLachlan (époxy + corax L6, latex + XE2),
- ou bien le modèle de Michels ne possède pas d'optimum meilleur que celui du modèle de McLachlan (PVC + C1).

On déduit de ces observations le résultat suivant :

si les propriétés d'un matériau composite sont correctement modélisées par le modèle de McLachlan avec un exposant t inférieur ou égal à 1, ou proche de cette valeur, alors le modèle de Michels n'en donne pas une modélisation de bien meilleure qualité (aux deux modèles correspondent des fonctions d'écart sensiblement égales).

5.2.2. Autres matériaux

Les modèles de Milieu Effectif Généralisé ont été comparés pour les composites (PS + XE2), ainsi que pour des matériaux à matrice poly-vinylester (PVE) chargés de polypyrrole (pour lesquels la permittivité diélectrique a été mesurée dans la bande radar entre 1 et 20 GHz) :

Matériau	McLachlan					Michels						
	ϵ'_i	ϵ''_i	f'_c (%)	t	χ^2	ϵ'_i	ϵ''_i	f'_c (%)	s	t	u	χ^2
PS +XE2 (10 GHz)	<10	4160	3,60	1,81	0,17	900	5656	2,47	1,30	1,88	0,59	0,13
PS +XE2 (14 GHz)	<10	1423	4,10	1,51	0,21	438	1866	2,48	0,96	1,56	0,62	0,14
PS +XE2 (18 GHz)	<10	913	3,30	1,69	0,53	324	1260	1,44	0,91	1,67	0,65	0,43
PVE (1,3 GHz)	1153	9724	10,06	2,20	0,29	7936	14430	5,94	1,48	2,47	0,63	0,24
PVE (4,1 GHz)	26	1877	9,88	1,85	0,27	1084	2621	5,33	1,11	2,02	0,65	0,15
PVE (15,6 GHz)	4	122	9,92	0,87	0,83	42	166	7,49	0,70	0,99	0,59	0,67

Tableau 5-6 : Optimisation des paramètres des modèles de Milieu Effectif Généralisé

Ces calculs constituent, à notre connaissance, le premier traitement de données expérimentales par le modèle de Michels (l'article original ne présente que l'équation du modèle).

Par rapport au modèle de McLachlan, le modèle de Michels est caractérisé par :

- une courbe théorique plus proche des résultats expérimentaux (fonction d'écart inférieure),
- un seuil de percolation inférieur,
- un exposant t semblable, et un exposant s inférieur à t,
- une permittivité diélectrique de la phase conductrice plus élevée (tant pour la partie réelle que pour la partie imaginaire).

Le meilleur accord du modèle de Michels avec les données expérimentales est illustré par les figures suivantes pour les matériaux à charges carbonées :

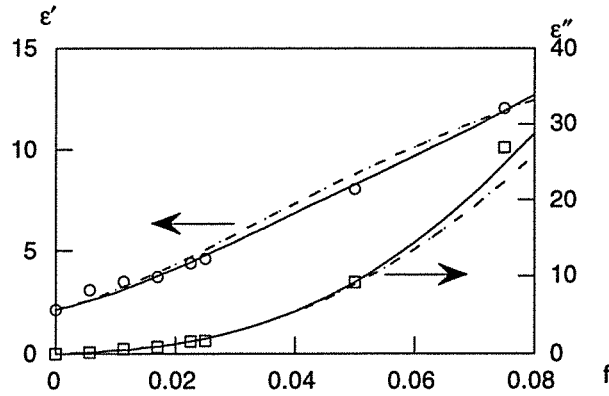


Fig 5-18 : Modélisation par les lois de Milieu Effectif Généralisé (PS + XE2 à 10 GHz)
(courbes pointillées = modèle de McLachlan ($t = 1,81$), courbes continues = modèle de Michels)

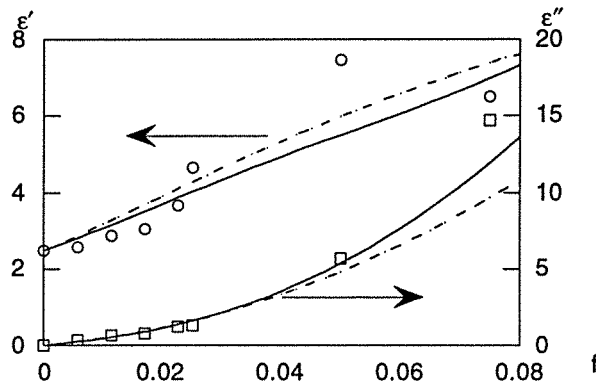


Fig 5-19 : Modélisation par les lois de Milieu Effectif Généralisé (PS + XE2 à 18 GHz)
(courbes pointillées = modèle de McLachlan ($t = 1,69$), courbes continues = modèle de Michels)

Ces courbes montrent que le modèle de Michels rend nettement mieux compte de la croissance de la composante imaginaire de la permittivité que le modèle de McLachlan. Pour la composante réelle, la différence de qualité des deux modèles est nettement moins visible.

Les figures suivantes montrent les résultats des deux modèles pour les composites chargés de polypyrrole :

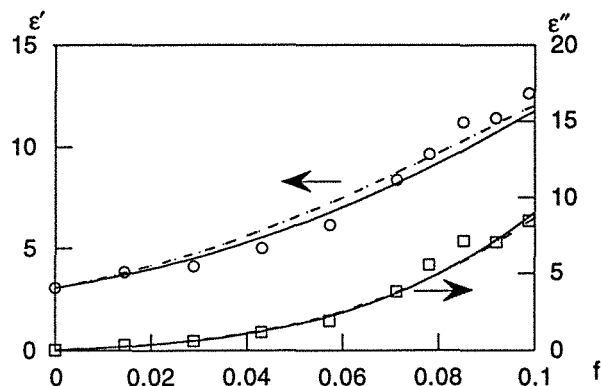


Fig 5-20 : Modélisation par les lois de Milieu Effectif Généralisé (PVE à 4,1 GHz)
(courbes pointillées = modèle de McLachlan ($t = 1,85$), courbes continues = modèle de Michels)

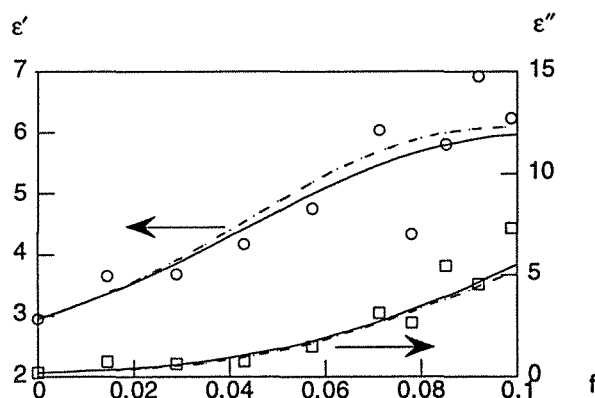


Fig 5-21 : Modélisation par les lois de Milieu Effectif Généralisé (PVE à 15,6 GHz)
(courbes pointillées = modèle de McLachlan ($t = 0,87$), courbes continues = modèle de Michels)

Pour les composites à charge de polypyrrole, les courbes des deux modèles sont très proches l'une de l'autre, notamment celles de la composante imaginaire de la permittivité. Le progrès apporté par le modèle de Michels par rapport au modèle de McLachlan est moins flagrant que pour les matériaux à inclusions carbonées.

5.2.3. Conclusion

Les résultats précédents montrent que la GEM de Michels, raffinement du modèle de McLachlan, permet parfois d'obtenir une courbe plus proche des valeurs expérimentales. Ce modèle, bien qu'en meilleur accord avec les lois de puissance, nécessite un plus grand temps de calcul pour une courbe théorique qui n'est pas toujours très différente de celle de McLachlan. L'amélioration obtenue est en général d'autant meilleure que l'exposant t est proche de sa valeur universelle (cf. figures 5-18 à 5-21).

5.3. Interprétation des paramètres optimisés

5.3.1. Permittivité de la phase conductrice

Certains auteurs suggèrent que dans le cas du carbone, la partie réelle de la permittivité du grain élémentaire est nulle (Thèse Guillot, p.46). Cette grandeur n'est pas mesurable en hyperfréquences (elle est masquée par la partie imaginaire). D'autres auteurs considèrent ϵ'_i comme un paramètre libre de l'optimisation, et trouvent une valeur du même ordre de grandeur que ϵ''_i (McLachlan, Priou, Henry & al. 1992). Ce résultat, confirmé par la présente étude (à l'exception du modèle de McLachlan appliqué aux matériaux PS + XE2), n'est pas expliqué à l'heure actuelle. Guillot propose d'attribuer cette valeur inattendue de la permittivité aux agglomérats (et non plus aux grains) de carbone.

A partir de la composante imaginaire de la permittivité, il est possible de calculer la conductivité de la phase conductrice (exprimée ici en S/cm), par l'expression :

$$\sigma_i = \omega \epsilon_0 \epsilon''_i \quad (\text{avec } \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}) \quad (5-21)$$

Les valeurs calculées par cette expression sont regroupées dans le tableau suivant :

	Matériaux "tests"			PS + XE2			PVE		
	corax L6	C1	XE2	f = 10 GHz	f = 14 GHz	f = 18 GHz	f = 1,3 GHz	f = 4,1 GHz	f = 15,6 GHz
McLachlan	1,69	0,60	1,40	23,1	11,1	9,1	7,0	4,3	1,05
Michels	(*)	(*)	(*)	31,5	14,5	12,7	10,4	6,0	1,44

Tableau 5-7 : Conductivité de la phase conductrice (en S/cm)
(*) : pas d'optimum

Les conductivités de la phase conductrice sont comprises entre 1 et 30 S/cm, ce qui caractérise des bons conducteurs. La conductivité du polypyrrole, quoiqu'inférieure, est du même ordre de grandeur que celle du carbone XE2, dont le caractère conducteur est connu. Pour ce carbone, on trouve cependant une conductivité nettement moins importante dans la matrice "latex". Ceci indique que la conductivité σ_i ne caractérise pas seulement le carbone, mais aussi son environnement : le latex a un caractère filmogène qui contrarie la conduction par le noir de carbone et réduit la conductivité apparente de la phase conductrice.

La conductivité calculée par la relation précédente varie de façon importante avec la fréquence (notamment pour le polypyrrole). Ce problème vient de l'inversion des lois de mélange nécessaire à la caractérisation de la phase conductrice : il faut rappeler que ε''_i est un paramètre *mathématique* optimisé, et non une mesure.

5.3.2. Seuil de percolation et exposants critiques

Pour tous les matériaux envisagés, les valeurs optimisées du seuil de percolation sont inférieures à 10%. Ces valeurs faibles indiquent une microstructure proche de la géométrie asymétrique à hôte conducteur.

Les valeurs optimisées des exposants critiques sont regroupées dans le tableau suivant :

		Matériaux "tests"			PS + XE2			PVE		
		corax L6	C1	XE2	f = 10 GHz	f = 14 GHz	f = 18 GHz	f = 1,3 GHz	f = 4,1 GHz	f = 15,6 GHz
McLachlan	t_1	1,12	0,68	1,02	1,81	1,51	1,69	2,20	1,85	0,87
Michels	s	1,16	(*)	0,85	1,30	0,96	0,91	1,48	1,11	1,70
	t_2	1,11	(*)	1,04	1,88	1,56	1,67	2,47	2,02	0,99
	u	0,49	(*)	0,55	0,59	0,62	0,65	0,63	0,65	0,59

Tableau 5-8 : Valeurs optimisées des exposants critiques
(*) : pas d'optimum

Dans ce paragraphe, on note t_1 et t_2 les valeurs optimisées de t pour les modèles de McLachlan (un exposant) et Michels (deux exposants).

Pour les matériaux "tests", t_1 est proche de la valeur théorique des modèles de milieu effectif ($t = 1$), ce qui correspond à une augmentation rapide des propriétés du composite avec la fraction volumique. s et t_2 sont quasiment égaux à t_1 , si bien que l'exposant u est proche de $1/2$.

Pour les matériaux (PS + XE2), t_1 varie peu avec la fréquence et reste proche de la valeur universelle $t = 1,9$ (croissance modérée de la conductivité après le seuil de percolation). t_2 est voisin de t , et les exposants de Michels vérifient l'inégalité suivante observée sur des réseaux 3D :

$$s < t \quad (5-22)$$

u est proche de 0,60 pour ces matériaux.

Pour les matériaux à charge de polypyrrole, les valeurs de t_1 sont très différentes selon la fréquence (cf. §5.4) : proches de la valeur universelle à 1 et 4 GHz, t_1 prend la valeur des lois de milieu effectif de Bruggeman à 15,6 GHz ($t = 1$). Les exposants s et t vérifient l'inégalité (5-22), et u est proche de 0,60, comme pour les matériaux (PS + XE2).

On peut retenir les résultats suivants :

- les exposants critiques ne sont pas égaux à leurs valeurs universelles, mais ils en sont parfois proches (matériaux PS+ XE2, PVE + polypyrrole),
- le modèle de Michels décrit une transition plus abrupte en amont qu'en aval du seuil de percolation ($s < t$).

5.3.3. Facteurs de forme

Le seuil de percolation et les exposants critiques permettent de calculer des facteurs de forme (relations 5-9 et 5-14). Les résultats étant semblables d'un matériau (et d'un modèle) à l'autre, on présente ici le cas du matériau (PS + XE2) à 10 GHz, modélisé par l'équation de McLachlan ($f'_c = 3,6\%$, $t = 1,87$) :

	Phase conductrice		Phase isolante	
	L' (particules orientées)	m' (particules non orientées)	L (particules orientées)	m (particules non orientées)
Facteur de forme	0,020	49,8	0,467	1,877
Rapport d'aspect c/a	10	> 10	0,62	0,25

Tableau 5-9 : Facteurs de forme (PS + XE2 à 10 GHz, modèle de McLachlan)

La phase isolante est, d'après le modèle, constituée d'ellipsoïdes aplatis. Il faut cependant noter que cette interprétation a été déduite en supposant que les matériaux peu concentrés en phase isolante, ce qui est loin d'être le cas ici.

Le modèle trouve une phase conductrice constituée d'ellipsoïdes très allongés ($c/a \geq 10$), qui représentent les agrégats de carbone.

5.4. Optimisation sur une gamme de fréquences

L'algorithme du Milieu Effectif Généralisé a été conçu pour modéliser les propriétés de transport en fonction de la fraction volumique, à une fréquence donnée. Il ne s'intéresse pas à la variation avec la fréquence. La double modélisation (à la fois en fonction de la fraction volumique et en fonction de la fréquence) a été réalisée pour des matériaux composites à matrice poly-vinylester (PVE), chargées d'un polymère conducteur (polypyrrole). Les mesures disponibles concernent une dizaine de fractions volumiques comprises entre 0 et 10%, et 48 fréquences régulièrement espacées dans la bande radar entre 1 et 20 GHz.

Le modèle de Michels demandant trop de temps de calcul, on a utilisé le modèle de McLachlan, en 2 étapes :

- optimisation fréquence par fréquence (§5.4.1),
- optimisation sur une gamme de fréquences (§5.4.2).

5.4.1. Optimisation fréquence par fréquence

Pour chaque fréquence, les paramètres (f_c , t , $\epsilon_i = \epsilon'_i - j\epsilon''_i$) sont optimisés. On réalise donc n optimisations à n fréquences différentes, avec 4 paramètres libres pour chaque optimisation.

Pour les 16 dernières fréquences de la gamme explorée, les mesures sont dispersées et l'accord théorie-expérience peu satisfaisant. On montrera donc ici les résultats pour les 32 premières fréquences (de 1,3 à 13,6 GHz).

5.4.1.1. Paramètres des lois de puissance

Les valeurs optimisées des paramètres des lois de puissance sont représentées sur la figure suivante :

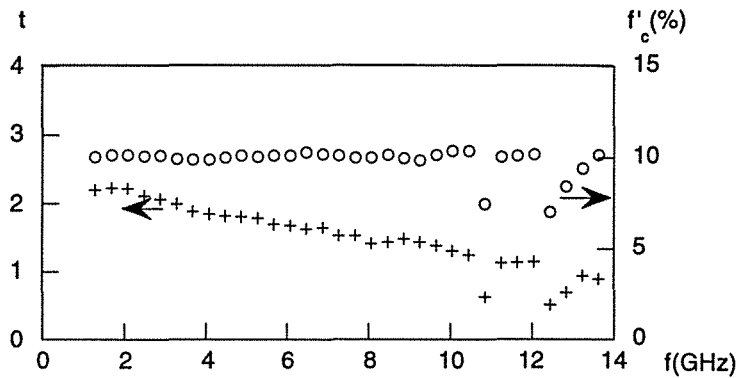


Fig 5-22 : Variation des paramètres t et f_c avec la fréquence (PVE + polypyrrole)

Le seuil de percolation f_c ne dépend quasiment pas de la fréquence ($f_c = 10\%$).

L'exposant de percolation t dépend de façon importante de la fréquence : proche de la valeur universelle ($t = 1,9$) au début de la bande de fréquences, t décroît vers la valeur des lois classiques de milieu effectif ($t = 1$) quand la fréquence augmente.

5.4.1.2. Permittivité de la phase conductrice

Les valeurs optimisées pour la permittivité ϵ_i de la phase conductrice sont représentées sur la figure suivante :

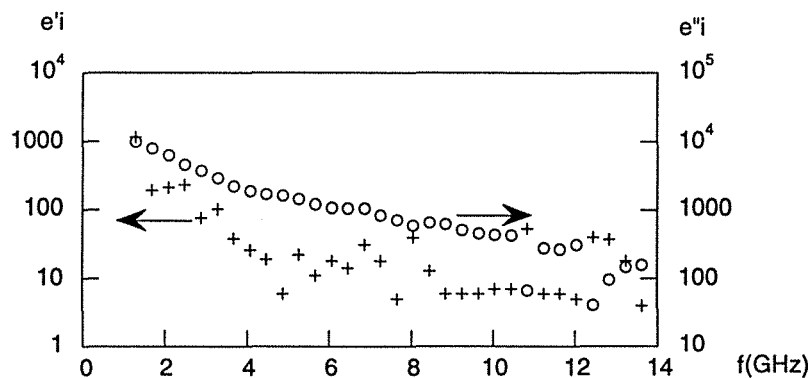


Fig 5-23 : Variation de la permittivité de la phase conductrice avec la fréquence (PVE + polypyrrole)

Les deux composantes de la permittivité de la phase conductrice sont des fonctions décroissantes de la fréquence.

ϵ'_i est inférieur à 100 sur la plus grande partie de la gamme de fréquences.

ϵ''_i obéit sensiblement à une décroissance en $1/\omega$.

5.4.1.3. Résultats

Les figures suivantes montrent les résultats de la modélisation à 2 et 12 GHz :

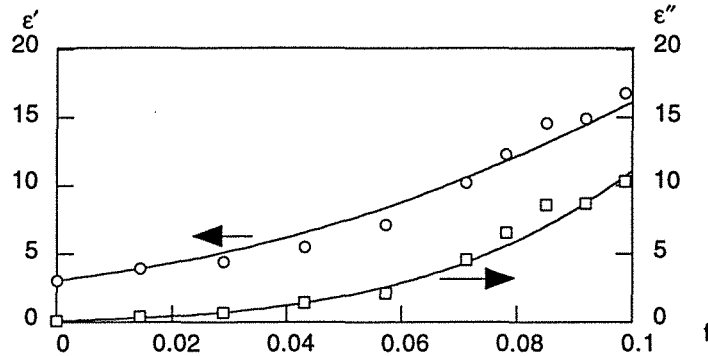


Fig 5-24 : Modélisation par l'équation de McLachlan
(optimisation fréquence par fréquence ; PVE à 2,1 GHz)
($t = 2,22$, $f_c = 10,17\%$, $\varepsilon_i = (212_6246)$, $\chi^2 = 0,26$)

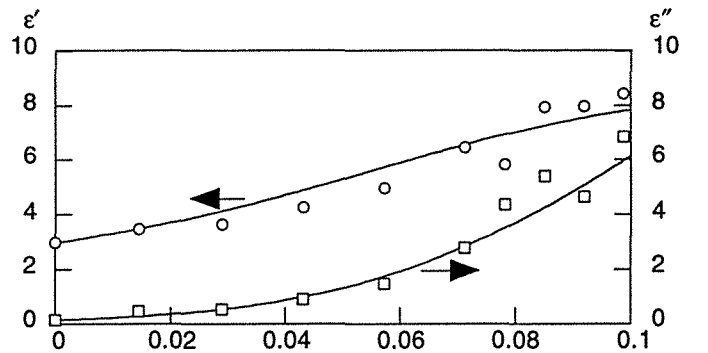


Fig 5-25 : Modélisation par l'équation de McLachlan
(optimisation fréquence par fréquence ; 12 GHz)
($t = 1,15$, $f_c = 10,19\%$, $\varepsilon_i = (5_311)$, $\chi^2 = 0,40$)

Ces figures montrent le bon accord entre la théorie et l'expérience. Cet accord est meilleur au début qu'à la fin de la gamme de fréquences, mais le modèle reste satisfaisant pour toutes les fréquences.

5.4.2. Optimisation sur une gamme de fréquences

5.4.2.1. Principe

L'optimisation précédente a été effectuée pour chacune des fréquences de mesures. Le but de la nouvelle optimisation est d'étendre la modélisation par la GEM à l'ensemble des fréquences.

Pour cela, on envisage un groupe de n fréquences, pour lesquelles :

- les paramètres t et f'_c sont communs,
- la permittivité ϵ_i est représentée par :

$$\epsilon_i = \epsilon'_i - j \frac{\sigma_i}{\epsilon_0 \omega} \quad (5-23)$$

(σ_i est la conductivité de la phase conductrice)

Cette modélisation n'utilise donc que 4 paramètres (f'_c , t , ϵ'_i et σ_i) pour calculer la permittivité sur toute la gamme de fréquences (de 1,3 à 13,6 GHz).

5.4.2.2. Résultats

Les résultats de l'optimisation sont regroupés dans le tableau suivant :

Matrice	Gamme de fréquences (GHz)	f'_c (%)	t	ϵ'_i	σ_i (S/cm)	χ^2	χ^2_{total}
PVE	1,3_13,6	9,55	1,58	150	2,84	21,0	11,2

Tableau 5-10 : Optimisation des paramètres du modèle de McLachlan sur une gamme de fréquences

χ^2 représente l'écart théorie-expérience pour la nouvelle optimisation (une optimisation pour n fréquences groupées).

χ^2_{total} représente l'écart théorie-expérience pour l'ensemble des optimisations précédentes (n optimisations pour n fréquences séparées).

On peut déduire les conclusions suivantes :

- les mesures sur l'ensemble des fréquences peuvent être modélisées à l'aide d'un seul exposant $t = 1,58$ proche de la valeur universelle $t = 1,9$,

- les inclusions de polypyrrole ont une conductivité σ_i élevée, comparable à celle de certains carbones (la conductivité du carbone est comprise entre 0,1 et 20 S/cm).

- ($\chi^2 > \chi^2_{total}$) : on a vu au paragraphe précédent que les paramètres f'_c , t et ϵ'_i variaient en fonction de la fréquence. La nouvelle optimisation remplace ces paramètres variables par une valeur moyenne unique ; l'effet de moyenne ainsi créé a pour conséquence un moins bon accord théorie-expérience.

Les résultats des 2 optimisations (fréquences séparées, fréquences groupées) sont représentés sur les figures suivantes (2 et 12 GHz) :

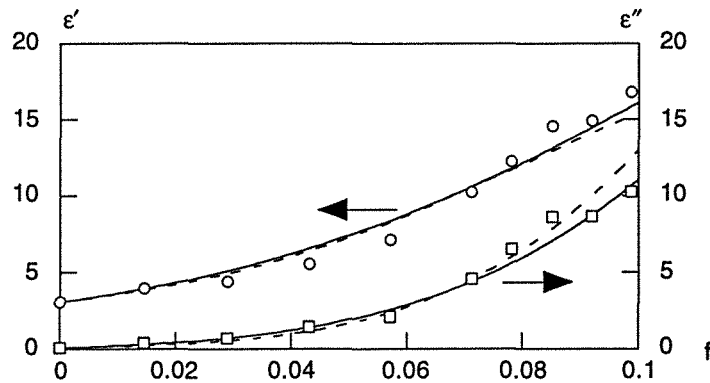


Fig 5-26 : Modélisation par l'équation de McLachlan (2,1 GHz)

courbes continues : fréquences séparées ($t = 2,22$, $f_c = 10,17\%$, $\epsilon_i = (212_6246)$, $\chi^2 = 0,26$)
 courbes pointillées : fréquences groupées ($t = 1,58$, $f_c = 9,55\%$, $\epsilon_i = (150_2443)$, $\chi^2 = 0,43$)

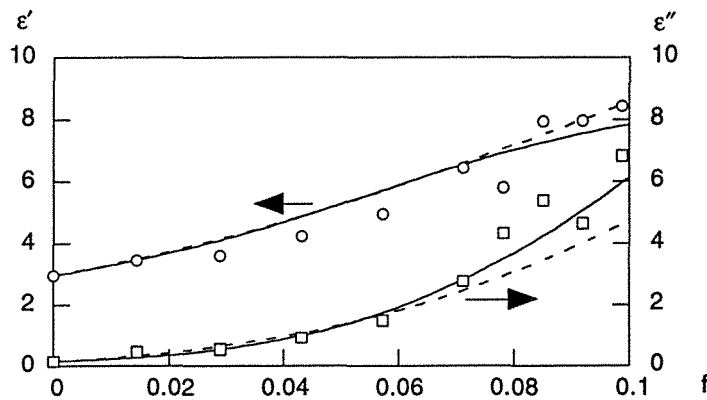


Fig 5-27 : Modélisation par l'équation de McLachlan (12 GHz)

courbes continues : fréquences séparées ($t = 1,15$, $f_c = 10,19\%$, $\epsilon_i = (5_311)$, $\chi^2 = 0,40$)
 courbes pointillées : fréquences groupées ($t = 1,58$, $f_c = 9,55\%$, $\epsilon_i = (150_424)$, $\chi^2 = 0,62$)

La différence entre les 2 optimisations est plus forte à 12 GHz qu'à 2 GHz. On voit cependant que l'optimisation à fréquences groupées est assez satisfaisante, même à 12 GHz (cf. Fig 5-27).

5.4.3. Conclusion

Le modèle de McLachlan fournit une bonne modélisation quand on traite les données fréquence par fréquence. L'extension du modèle à un ensemble de fréquences donne des résultats satisfaisants, mais l'accord théorie-expérience diminue dès que l'on considère les paramètres f_c et t constants sur toute la gamme de fréquences.

Références bibliographiques

- Berthier S., Driss-Khodja K. & Lafait J.**
Mean field theory and scaling laws for the optical properties of inhomogeneous media
Journal de Physique, 48, 601-10, 1987
- Berthier S.**
Fonction diélectrique des milieux inhomogènes
Annales de Physique, 13, 6, 503-95, 1988
- Courric S., Tran V.H., Dupuis N., Gilormini P. & Greffe J.L.**
Propriétés électromagnétiques et structure d'alliages de PVC/dérivés du poly(P-phénylène-1,3,5-hexatriénylène)
Journal de Chimie Physique, 92, 4, 895-8, 1995
- Gilormini P. & Greffe J.L.**
L'équation du Milieu Effectif Généralisé. Principe, forme des particules et microstructure géométrique du matériau
Communication orale présentée aux Journées Micro Ondes, Brest, octobre 1994
- Gilormini P., Greffe J.L. & Priou A.**
Describing the permittivity of percolative composite materials with General Effective Medium equations
Communication orale présentée au congrès PIERS 1995, Seattle, juillet 1995
- Guillot T.**
Contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques des mélanges aléatoires du type diélectrique/conducteur
Thèse de l'Université de Paris VI, 1992
- Hoppe S.**
Contribution à l'étude de deux procédés d'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés d'absorption aux ondes hyperfréquences
Thèse INPL, 1995
- Lafait J., Berthier S. & Regalado L.**
New phenomenological approach for the optical dielectric function of inhomogeneous media near the percolation
Proceedings SPIE International Society of Optical Engineering, 652, 184-91, 1986
- Lafait J., Berthier S., Gadenne M. & Gadenne P.**
Optical properties of granular metallic media near the percolation threshold
Materials Research Society Symposia Proceedings, 195, 53-64, 1990
- Lafosse X.**
Percolation and dielectric relaxation in polypyrrole-teflon alloys
Synthetic Metals, 68, 227-31, 1995
- McLachlan D.**
An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structure
Journal of Physics C, 20, 865-77, 1987

McLachlan D. & White H.

Equation for the permeability of binary magnetic mixtures

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **67**, 37-42, 1987**McLachlan D., Deprez N. & Sigalas I.**

The measurement and comparative analysis of the electrical and thermal conductivities, permeability and Young's modulus of sintered nickel

Solid State Communications, **66**, 8, 869-72, 1988**McLachlan D.**

The complex permittivity of emulsions : an effective media percolation equation

Solid State Communications, **72**, 8, 831-4, 1989**McLachlan D., Blaszkiewicz M. & Newnham R.**

Electrical resistivity of composites

Journal of the American Ceramic Society, **73**, 8, 2187-203, 1990**McLachlan D., Priou A. , Henry F., Chênerie I. & Issac E.**

Modeling of the permittivity of composite materials with a general effective media equation

Journal of Electromagnetic Waves and Applications, **6**, 9, 1099-131, 1992**Michels M.**

Scaling relations and the general effective medium equation for isolator-conductor mixtures

Journal of Physics Condensed Matter, **4**, 15, 3961-6, 1992**Pan Y., Zhang Wu G. & Su Yi X.**

Vanadium sesquioxide polymer composites : the study of electrical conductivity

Journal of Materials Science, **29**, 21, 5757-64, 1994**Truong V. & Ternan J.**

Complex conductivity of a conducting polymer composite at microwave frequencies

Polymer, **36**, 5, 505-9, 1995

Conclusion

Conclusion

Ce travail constitue une contribution à la modélisation des propriétés électromagnétiques des matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences, chargés de noir de carbone ou de polymères conducteurs. Il s'intéresse essentiellement aux variations de la permittivité diélectrique avec la fraction volumique de charges conductrices.

Dans l'abondante littérature consacrée à ce sujet, de très nombreuses lois de mélange ont été proposées. Le premier chapitre propose deux méthodes simples pour apprécier l'aptitude de ces modèles à décrire les données expérimentales envisagées :

- le calcul théorique du seuil de percolation,
- le calcul de la conductivité d'un composite à fort contraste électrique.

Ces deux critères permettent de classer les modèles en différentes catégories, qui correspondent aux étapes chronologiques de la modélisation.

Les modèles les plus simples, présentés dans le premier chapitre, sont basés sur la représentation géométrique asymétrique (inclusions dispersées dans une matrice continue). Ces modèles décrivent des matériaux "toujours isolants" ou "toujours conducteurs" (quelle que soit la fraction volumique de charges conductrices). Apparentés au modèle de Maxwell-Garnett (proposé en 1904), ils constituent des *bornes* pour la permittivité des composites. Mais aucune borne, si sophistiquée soit-elle, ne peut rendre compte d'une transition isolant-conducteur. Ces modèles ne sont donc pas adaptés au problème à traiter.

La représentation géométrique symétrique (mélange de deux types de particules) permet de rendre compte d'une transition isolant-conducteur. Avec l'hypothèse de milieu effectif (ou calcul de champ moyen), le modèle symétrique de Bruggeman, proposé vers 1935, constitue un progrès décisif dans la modélisation des matériaux composites. De nombreuses variantes de ce modèle sont depuis apparues, avec des considérations géométriques parfois complexes. Ces modèles sont voisins, et le meilleur d'entre eux est celui auquel est associé le seuil de percolation théorique le plus bas (modèle du potentiel cohérent). Néanmoins, l'hypothèse de moyenne perd toute validité au voisinage du seuil de percolation. La variation linéaire des propriétés avec l'écart au point critique, prévue par ces modèles ($s = t = 1$), n'est en effet pas vérifiée.

Les phénomènes de percolation géométrique et électrique, très étudiés à partir des années 70 (notamment par Kirkpatrick et Stauffer), présentent de fortes analogies avec une transition de phase du second ordre. Cette analogie, développée au troisième chapitre, montre que les propriétés des composites doivent être décrites, au voisinage du seuil de percolation, par les lois de puissance. Mais ces lois ne sont pas continues au seuil de percolation.

Les lois continues de milieu effectif et les lois discontinues de puissance ont été combinées par McLachlan (vers 1987) pour créer les modèles de Milieu Effectif Généralisé (GEM). Le cinquième chapitre montre que parmi toutes les lois de mélanges, les modèles de McLachlan et Michels sont les mieux adaptés aux données expérimentales envisagées.

Une étude succincte montre cependant que la modélisation n'est pas simplement extrapolable au domaine fréquentiel. Des travaux et des mesures complémentaires seraient nécessaires pour réaliser cette extension, notamment pour déterminer si l'exposant critique t dépend fortement ou non de la fréquence de mesure (cf. chapitre 5, § 5.4).

De même, si les interprétations géométriques des paramètres de la GEM sont désormais clairement établies, les modèles ne deviennent prédictifs que si on contrôle précisément la morphologie des charges conductrices. L'analyse d'images est dans ce domaine un outil de caractérisation précieux (développé à Nancy par B. Péchard-Presson, M.N. Pons et H. Vivier, à Paris VI par l'équipe du Professeur Lafait, à Fontainebleau par l'équipe de Monsieur Jeulin, du centre de Morphologie Mathématique de l'ENSMP).

Des progrès restent ainsi à accomplir dans le domaine de la modélisation. Il serait par exemple intéressant de comparer le modèle phénoménologique du Milieu Effectif Généralisé avec les travaux plus analytiques de la théorie des agrégats, développés par Robin et Souillard (de la société XRS).

L'analyse théorique et la comparaison des lois de mélange est complétée par le quatrième chapitre, qui décrit les moyens pratiques d'obtenir un seuil de percolation bas. Les recherches dans ce domaine sont soutenues activement par la DRET et les industriels, en particulier pour les composites chargés de polymères conducteurs.

On peut ainsi citer les techniques suivantes :

- les matériaux interpénétrés (croissance du polymère conducteur in situ),
- les copolymères séquencés, alternant des parties isolantes et des parties conductrices (travaux de l'équipe du Professeur François à Strasbourg),
- les polymères conducteurs greffés à la surface de polymères isolants,
- les techniques d'encapsulation, développées par l'équipe de Monsieur Henry du CNRS de Thiais, qui permettent de remédier au dédopage des polymères conducteurs au cours du temps.

Les polymères conducteurs constituent une direction de recherche prometteuse, avec les avantages suivants :

- reproductibilité des composites fabriqués,
- modulation des propriétés électromagnétiques des composites par variation du taux de dopage des polymères conducteurs,
- obtention de matériaux peu chargés, donc faciles à mettre en forme.

De nombreux travaux restent nécessaires pour transposer ces recherches de laboratoire au stade industriel.

Annexes

Annexe 1 : Mesures de la permittivité diélectrique	211
Annexe 2 : Publication, communications	215

Annexe 1 : Mesures de la permittivité diélectrique

Les méthodes de mesure de la permittivité diélectrique sont décrites notamment dans la thèse de Guillot (1992). On se contente ici de citer les principaux appareillages de mesure :

- analyseurs d'impédance pour les mesures entre 10 et 10⁷ Hz,
- ligne coaxiale pour les mesures entre 10⁶ Hz, et 10⁹ Hz,
- mesure en espace libre entre 10 et 18 GHz,
- mesure en cavité pour les fréquences voisines de 10 GHz.

1. Matériaux tests

f (%)	ϵ'	ϵ''
0	3,1	0,2
4,70	5,6	0,9
6,44	6,5	1,6
7,55	8,0	2,7
8,93	9,3	3,7
11,70	11,5	6,0
24,80	32,0	30,0

Tableau 1 : Epoxy + noir de carbone corax L6

(Mesures CNRS Thiais à 15 GHz, en cavité)

f (%)	ϵ'	ϵ''
0	2,41	0,01
0,66	2,80	0,03
1,30	3,35	0,12
2,00	4,40	0,38
2,70	6,48	1,32
3,30	8,64	3,00
4,00	9,60	4,80
4,70	13,10	8,70
5,40	17,80	9,70
6,10	19,40	10,50
6,80	33,50	11,41

Tableau 2 : PVC + noir de carbone C1

(Mesures Institut du Pin à 9,5 GHz)

f (%)	ϵ'	ϵ''
0	2,20	0,01
0,53	2,24	0,01
1,00	2,30	0,02
1,06	2,30	0,02
1,99	2,80	0,06
2,43	3,00	0,10
3,12	3,22	0,13
3,90	4,46	0,32
5,82	6,35	1,05
6,75	11,78	4,14
8,90	14,03	3,04
12,00	36,32	13,94
13,64	51,08	17,62

Tableau 3 : latex + noir de carbone XE2

(Mesures CNRS Thiais à 10 GHz, en cavité)

2. PS + XE2

f (%)	ϵ'	ϵ''
0	2,13	0,03
0,57	3,10	0,20
1,14	3,49	0,64
1,70	3,73	0,89
2,26	4,37	1,61
2,50	4,62	1,69
5,00	8,04	9,23
7,50	12,04	26,94

Tableau 4 : Polystyrène + noir de carbone XE2

(Mesures CERT- ONERA à 10 GHz, en espace libre)

f (%)	ϵ'	ϵ''
0	2,44	0,04
0,57	2,76	0,23
1,14	3,07	0,54
1,70	3,29	0,72
2,26	3,97	1,22
2,50	4,81	1,63
5,00	8,01	7,14
7,50	8,42	18,52

Tableau 5 : Polystyrène + noir de carbone XE2

(Mesures CERT- ONERA à 14 GHz, en espace libre)

f (%)	ϵ'	ϵ''
0	2,49	0,02
0,57	2,58	0,37
1,14	2,88	0,66
1,70	3,05	0,81
2,26	3,66	1,23
2,50	4,65	1,33
5,00	7,46	5,70
7,50	6,50	14,68

Tableau 6 : Polystyrène + noir de carbone XE2

(Mesures CERT- ONERA à 18 GHz, en espace libre)

Annexe 2 : Publication et communications

Publication :

Courric S., Tran V.H., Dupuis N., Gilormini P. & Greffe J.L.
Propriétés électromagnétiques et structure d'alliages de PVC/dérivés du poly(P-
phénylène-1,3,5-hexatrienylène)
Journal de Chimie Physique, **92**, 4, 895-8, 1995

Communications :

Gilormini P. & Greffe J.L.
L'équation du Milieu Effectif Généralisé. Principe, forme des particules et
microstructure géométrique du matériau
Communication orale présentée aux Journées Micro Ondes, Brest, octobre 1994

Gilormini P., Greffe J.L. & Priou A.
Describing the permittivity of percolative composite materials with General
Effective Medium equations
Communication orale présentée au congrès PIERS 1995, Seattle, juillet 1995

Préparation d'alliages à base de PVC / poly(*p* - phénylène-1,3,5-hexatriénylène): propriétés électromagnétiques et structure

S. Courric^{(1)*}, V.H. Tran⁽¹⁾, N. Dupuis⁽²⁾, J-P. Parneix⁽²⁾,
P. Gilormini⁽³⁾, J-L. Greffe⁽³⁾

(1) Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS), CNRS ,
BP 24, 69390 Vernaison

(2) Laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière (PIOM), URA CNRS 1506, ENSCP
Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex

(3) Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), CNRS, ENSIC,
1 rue Granville, B.P. 451, 54001 Nancy Cedex

RESUME

Des composites conducteurs ont été réalisés après synthèse d'oligomères conjugués à base de poly(*p*-phénylène-1,3,5-hexatriénylène), dispersion dans une matrice polymère PVC isolante, et dopage à l'acide sulfurique du film obtenu. Des mesures effectuées en hyperfréquence de 10 kHz à 10 GHz ont permis de mettre en évidence des valeurs de conductivité de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} Scm⁻¹, et ont également servi de support à des travaux de modélisation de la permittivité diélectrique selon la théorie du Milieu Effectif Généralisé(GEM) proposée par McLachlan; des informations sur la forme des particules et la microstructure des composites ont pu en être déduites.

ABSTRACT

Conductive blends were obtained from conjugated oligomers of poly(*p*-phenylene-1,3,5-hexatriénylène) derivatives dispersed in an insulating matrix of PVC and doped by sulfuric acid. Permittivity measurements from 10 kHz to 10 GHz point out that their conductivity are in a range of 10^{-3} to 10^{-1} Scm⁻¹ and allow us to develop modelization of the radioelectric properties, using McLachlan's General Effective Medium(GEM) Theory. The optimization of the GEM parameters bring informations concerning the shape of the particles and the microstructure of the composite materials.

KEY WORDS

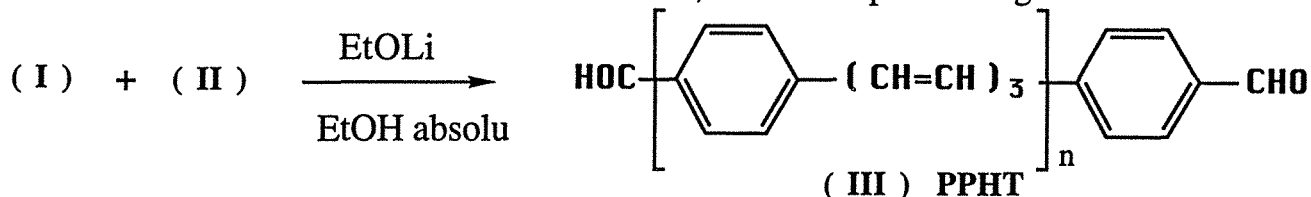
* poly(*p*-phenylene-1,3,5-hexatriénylène) * Conductive blends * Microwave properties
* General Effective Medium(GEM) Theory * Shape and microstructure informations

INTRODUCTION

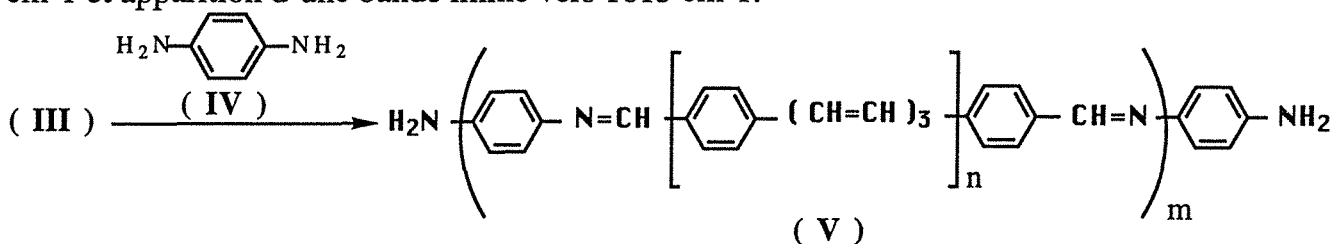
Le besoin de mise en oeuvre aisée des polymères conducteurs pour leur application à grande échelle a permis le développement important ces dernières années des alliages mettant en jeu, d'une part un polymère conducteur, et d'autre part un polymère isolant. Le polymère conducteur peut être généré in-situ dans la matrice par polymérisation chimique ou électrochimique⁽¹⁾, ou incorporé après synthèse par solubilisation ou dispersion. Nos études concernent un alliage thermoplastique conducteur PVC / poly(*p*-phénylène-1,3,5-hexatriénylène) (PVC/PPHT) réalisé par dispersion d'oligomères dérivés du PPHT choisis pour leur potentialités conductrices et leur facilité de dopage par les acides. Les publications décrivant les propriétés électromagnétiques de tels alliages restent néanmoins rares⁽²⁾. C'est pourquoi, afin de caractériser et contrôler ces propriétés, l'utilisation de la théorie du Milieu Effectif Généralisé(GEM), proposée par McLachlan⁽³⁾, et de ses développements nous a permis d'accéder à la microstructure du matériau et à la forme de ses composants.

EXPERIMENTAL

Synthèse: Le polymère conjugué est obtenu dans un premier temps sous forme de précipité jaune-orange par réaction de Wittig du dibromure de trans-1,4-bis(triphenylphosphonium)-2-butène (4) (I) sur le téréphthaldicarboxaldéhyde (II) en présence d'éthanolate de lithium (5) dans l'éthanol absolu, sous atmosphère d'argon.



Ce précipité est constitué d'oligomères du poly(*p*-phénylène-1,3,5-hexatriénylène) PPHT (III). Ceux-ci sont alors traités dans un deuxième temps par condensation à reflux dans l'éthanol de la *p*-phénylène-diamine (IV), conduisant à une poudre marron clair (V) afin d'augmenter la longueur de conjugaison. Cette formation de liaisons azométhines peut être suivie par spectroscopie infra-rouge par la diminution de la bande carbonyle à 1695 cm⁻¹ et apparition d'une bande imine vers 1613 cm⁻¹.



Le produit (V) (oligomères $n = 4-9$, $m = 1,2$) insoluble est filtré, séché et finement broyé au mortier puis incorporé à une solution de PVC (ATOCHEM, PVC XII) dans du tétrahydrofurane (THF); l'ensemble est maintenu une heure à 60°C sous forte agitation puis est coulé. Après évaporation lente du THF, le film jaune obtenu est dopé à l'acide sulfurique concentré par traitement pendant quatre jours à 60 °C au cours desquels il prend une teinte noire. Il faut souligner que le traitement à l'acide sulfurique concentré de la matrice PVC peut induire la modification chimique d'une fraction des motifs PVC en motifs de type polyacétylène (PA) par déhydrochloration⁽⁶⁾ et dopage simultané.

Caractérisation: Les mesures en hyperfréquence de ces composites à matrice hôte PVC (pastilles compactées de diamètre: 6,54 mm, et d'épaisseur: 250 à 470 μm) ont été réalisées cent vingt jours après dopage et stockage à l'air ambiant; l'analyseur d'impédance est un HP 4192, travaillant dans le domaine 10 à 13000 kHz et pour les fréquences allant jusqu'à 10 GHz, un analyseur de réseau HP 8510 a été utilisé.

RÉSULTATS

Propriétés électromagnétiques:

Les mesures hyperfréquences ont été réalisées sur des échantillons de composites à matrice hôte PVC présentant un taux volumique en polymère conducteur (V) compris entre 18 et 26%. Cette gamme peu étendue de fractions volumiques ne nous permet malheureusement pas d'analyser avec pertinence la valeur d'un seuil de percolation. Les échantillons présentent des caractéristiques nettement différenciées selon qu'ils se trouvent sous forme neutre ou dopée par l'acide sulfurique: en effet les mesures de permittivité diélectrique ϵ' et ϵ'' , et de conductivité σ en fonction de la fréquence montrent une augmentation d'un facteur allant jusqu'à 10⁴ après dopage (Figures 1 et 2). On peut observer un comportement classique de variation de ϵ'' et donc de la conductivité σ en fonction de la fréquence, correspondant à un phénomène de conduction macroscopique.

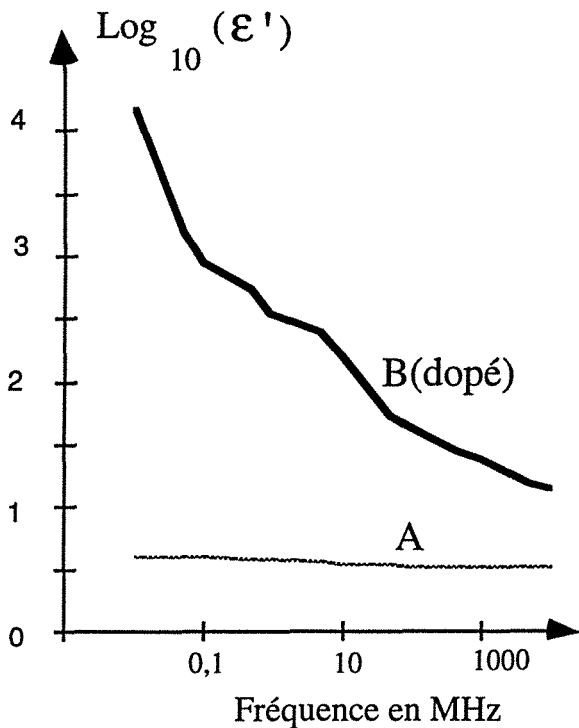


Fig.1: Évolution de la permittivité ϵ' en fonction de la fréquence, avant (A) et après dopage (B), dans un alliage à 25,5% en volume de dérivé V

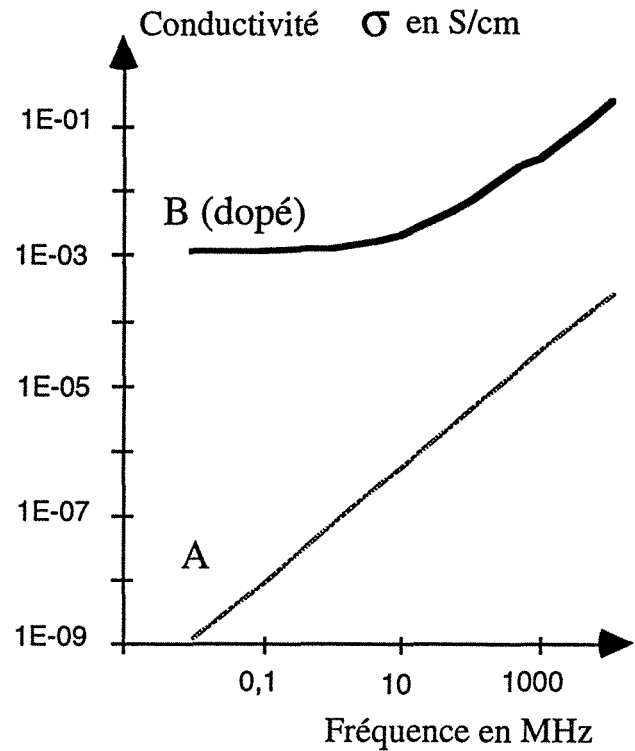


Fig.2: Évolution de la conductivité σ en fonction de la fréquence, avant (A) et après dopage (B), dans un alliage à 25,5% en volume de dérivé V

Modélisation selon la théorie du Milieu Effectif Généralisé (GEM):

L'équation du Milieu Effectif Généralisé de McLachlan⁽³⁾ est :

$$f' \frac{\epsilon_i^{\frac{1}{t}} - \epsilon_m^{\frac{1}{t}}}{\epsilon_i^{\frac{1}{t}} + \frac{1-f'_c}{f'_c} \epsilon_m^{\frac{1}{t}}} + (1-f') \frac{\epsilon_h^{\frac{1}{t}} - \epsilon_m^{\frac{1}{t}}}{\epsilon_h^{\frac{1}{t}} + \frac{1-f'_c}{f'_c} \epsilon_m^{\frac{1}{t}}} = 0 \quad (1)$$

Les paramètres f'_c (seuil de percolation isolant-conducteur), t (exposant de percolation) et ϵ_i (permittivité des inclusions conductrices) ont été optimisés à partir des mesures de nos échantillons entre 10 et 13000 kHz.

Des développements récents⁽⁷⁾ permettent de déduire des informations géométriques à partir des paramètres f'_c et t . Le matériau composite est considéré comme un mélange biphasique d'une phase isolante et d'une phase conductrice. Chaque phase est constituée de particules assimilées à des ellipsoïdes de révolutions (demi axes $a=b \neq c$) caractérisés par le rapport c/a . Ce rapport est lié aux facteurs de forme L et m (pour la phase isolante), correspondant respectivement à des ellipsoïdes alignés ou aléatoirement orientés (la phase conductrice est caractérisée par les facteurs L' et m'). Ces paramètres sont calculés par les formules suivantes :

$$L = 1 - \frac{f'_c}{t} \quad \text{et} \quad m = \frac{t}{f'_c} \quad (\text{phase isolante}) \quad (2), (3)$$

$$L' = \frac{f'_c}{t} \quad \text{et} \quad m' = \frac{t}{f'_c} \quad (\text{phase conductrice}) \quad (4), (5)$$

D'autre part, la microstructure des matériaux composites peut être caractérisée en terme d'enrobage respectif d'une phase par l'autre à l'aide du polynôme $P(f'_c) = -\frac{3}{2} f'_c{}^2 + \frac{7}{2} f'_c - 1$. Ce polynôme prend une valeur proche de -1 [1] pour un

matériau asymétrique où la phase conductrice [isolante] tend à enrober la phase isolante [conductrice]. Une valeur proche de 0 correspond au contraire à un matériau symétrique, mélange de deux types de particules où aucune des phases ne tend à enrober l'autre.

Les résultats de l'optimisation de la GEM sont regroupés dans le tableau suivant :

Non dopé	Phase isolante	$L = 0,788$ $c/a = 0,16$ $m = 4,728$ $c/a = 0,05$	$t = 4,62$ $f'c = 2,1\%$
	Phase conductrice	$L' = 0,016$ $c/a > 10$ $m' = 223$ $c/a < 0,01$ ou $c/a > 10$	$P(f'c) = -0,93$
Dopé	Phase isolante	$L = 0,792$ $c/a = 0,16$ $m = 4,808$ $c/a = 0,05$	$t = 4,45$ $f'c = 7,5\%$
	Phase conductrice	$L' = 0,017$ $c/a > 10$ $m' = 59,7$ $c/a < 0,01$ ou $c/a > 10$	$P(f'c) = -0,75$

Tableau 1 : Paramètres de la GEM et informations géométriques, avant et après dopage

Nous pouvons en déduire les informations suivantes :

*) Forme des particules :

- la phase isolante est formée d'ellipsoïdes très aplatis ($c/a \ll 1$, disques)
- la phase conductrice est formée d'ellipsoïdes très allongés ($c/a > 10$, agrégats en forme d'aiguilles)

La morphologie n'est pas modifiée par le dopage (L , m , L' , m' varient peu)

*) Microstructure :

La fonction $P(f'c)$ prend des valeurs proches de -1, ce qui caractérise une microstructure asymétrique à hôte conducteur (Figure 3). Nous pouvons donc considérer que la phase conductrice a une forte tendance à enrober la phase isolante. Ceci est en accord avec le fait que le traitement acide de la matrice PVC et sa dégradation en analogue PA provoque, au moins superficiellement, la formation d'une phase conductrice mixte [dérivé (V) dopé et PVC modifié], schématisée ici en noir, englobant des îlots isolants de PVC intact (en blanc).

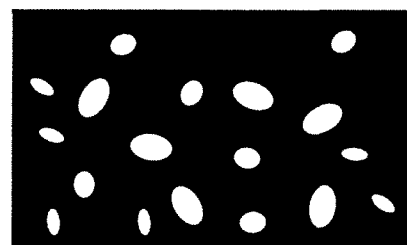


Fig.3: Microstructure asymétrique à hôte conducteur (en noir) :
Modèle de Bruggeman

CONCLUSION

Cette étude met en évidence les propriétés électromagnétiques d'un alliage facilement mis en oeuvre par simple dispersion dans le PVC d'oligomères du PPHT. L'utilisation de la modélisation à l'aide de la théorie de McLachlan nous permet d'une part de décrire la forme des composants de cet alliage, sa microstructure, mais aussi d'affirmer que le dopage à l'acide sulfurique ne modifie en rien ces facteurs structuraux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.A. Zoppi, M.I. Felisberti & M-A. De Paoli,
J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem. **32**, 1001 (1994)
- (2) F. Jousse, C. Deleuze & L. Olmedo, J. Chim. Phys. **89**, 1143 (1992)
- (3) D.S. McLachlan, J. Phys. C Solid State Phys. **20**, 865 (1987)
- (4) R.N. McDonald & T.W. Campbell, J. Org. Chem., **24**, 1969 (1959)
- (5) Y. Sonoda & K. Kaeriyama, Polymer, **33**(11), 2437 (1992)
- (6) E.D. Owen & M. M. Al-Awar, Polymer, **35**(13), 2840 (1994)
- (7) P. Gilormini & J.L. Greffe
3èmes Journées de Caractérisation Microonde et Matériaux Brest Octobre 1994

L'équation du Milieu Effectif Généralisé. Principe, forme des particules et microstructure géométrique du matériau.

GILORMINI Pascal, GREFFE Jean-Louis
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
1, rue Grandville BP 451 54001 Nancy
Tel : 83 17 52 30 / Fax : 83 32 29 75

Résumé

L'obtention de l'équation du Milieu Effectif Généralisé (de McLachlan) utilisée pour décrire la conductivité électrique de matériaux hétérogènes binaires est présentée de façon détaillée. Les interprétations géométriques concernant la forme des particules isolantes et conductrices sont précisées. Une nouvelle expression est proposée, pour quantifier l'enrobage d'une phase par l'autre.

Pour le calcul de leurs propriétés électromagnétiques par les lois de mélange, les matériaux composites sont souvent représentés par des mélanges binaires dont l'un des constituants est conducteur et l'autre isolant. Une des plus récentes et des plus performantes lois de mélange est la théorie du Milieu Effectif Généralisé (GEM), proposée par McLachlan¹, que l'on décrit ici pour la modélisation de la conductivité électrique. La première partie présente les modèles utilisés pour construire cette théorie (milieu effectif de Bruggeman et théorie de la percolation). La seconde partie montre l'identification mathématique de ces modèles, et les interprétations géométriques

Abstract

Construction of McLachlan's General Effective Medium equation to describe the electrical conductivity of binary heterogeneous materials is analysed. Geometrical interpretations of the shape of insulating and conducting particles is given. A new expression is proposed to quantify which phase tends to coat the other.

concernant les phases isolantes ou conductrices qui en découlent. La troisième partie propose un outil quantitatif pour décrire la microstructure des matériaux en terme d'enrobage d'une phase par l'autre.

1) Modèles de base de la GEM

La théorie de la GEM est une interpolation conçue à partir des théories (symétrique et asymétrique) de milieu effectif de Bruggeman et de la théorie de la percolation.

1.1) Représentations géométriques de Bruggeman

Le modèle symétrique de Bruggeman considère le matériau comme un mélange de deux types de particules ellipsoïdales alignées (conductrices ou isolantes). La représentation géométrique correspondante est donnée par le schéma suivant (les particules conductrices sont représentées en noir et les isolantes en blanc) :

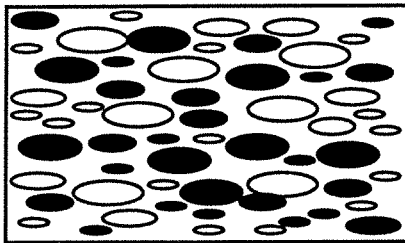


Fig n°1 : Modèle symétrique de Bruggeman (particules ellipsoïdales alignées)

Le modèle asymétrique de Bruggeman considère le matériau comme une dispersion d'une phase (conductrice ou isolante) dans un milieu continu formé par l'autre phase (isolante ou conductrice). La dispersion est représentée par des particules ellipsoïdales, conductrices ou isolantes, alignées ou aléatoirement orientées. Les schémas suivants présentent le cas de particules aléatoirement orientées, dans une phase continue conductrice ou isolante :

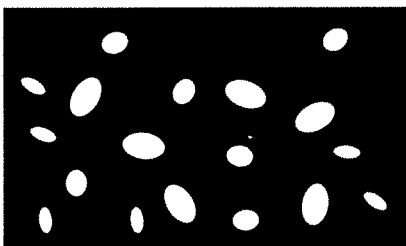


Fig n°2 : Modèle asymétrique de Bruggeman (phase continue conductrice)

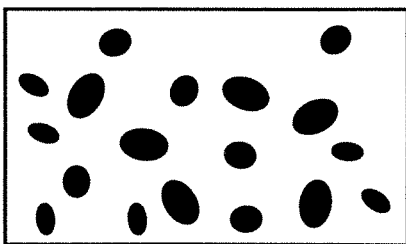


Fig n°3 : Modèle asymétrique de Bruggeman (phase continue isolante)

La forme des particules ellipsoïdales isolantes (conductrices) est caractérisée par le facteur de dépolariation L (L') quand les particules sont alignées, et par un facteur m (m') quand elles sont aléatoirement orientées (cf équations du §1.2)).

1.2) Equations des modèles de milieu effectif

L'équation du modèle symétrique (particules ellipsoïdales alignées) est :

$$f \frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + \frac{1-L}{L} \sigma_m} + (1-f) \frac{\sigma_h - \sigma_m}{\sigma_h + \frac{1-L}{L} \sigma_m} = 0 \quad (1)$$

(les deux types de particules sont désignées par les indices 1 et h, correspondant aux fractions volumiques f et 1-f).

L'équation du modèle asymétrique est :

$$\frac{\sigma_m - \sigma_d}{\sigma_h - \sigma_d} \left(\frac{\sigma_h}{\sigma_m} \right)^L = 1 - f \quad (2)$$

pour des particules ellipsoïdales alignées,

et :

$$\frac{\sigma_m - \sigma_d}{\sigma_h - \sigma_d} \left(\frac{\sigma_m + \alpha \sigma_d}{\sigma_h + \alpha \sigma_d} \right)^\gamma \left(\frac{\sigma_h}{\sigma_m} \right)^\beta = 1 - f \quad (3)$$

pour des particules ellipsoïdales aléatoirement orientées².

(la phase dispersée est désignée par l'indice d, la phase continue par l'indice h. Les fractions volumiques respectives de d et h sont f et 1-f).

1.3) Théorie de la percolation

La théorie de la percolation décrit la transition isolant-conducteur (conducteur-isolant) dans un matériau contenant une phase dispersée de conductivité infinie (nulle). Elle a pour paramètre l'exposant de percolation t et le seuil de percolation isolant-conducteur f_c (ou le seuil de percolation conducteur-isolant f_c = 1 - f_c).

Dans le cas d'une phase dispersée parfaitement isolante (conductivité nulle), l'équation de percolation utilisée par McLachlan est :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_h} = \left(1 - \frac{f}{f_c}\right)^t \quad (4a)$$

où f est la fraction volumique d'isolant parfait, et f_c le seuil de percolation conducteur-isolant au-delà duquel le matériau devient isolant.

Dans le cas d'une phase dispersée parfaitement conductrice (conductivité infinie), l'équation de percolation utilisée par McLachlan est :

$$\frac{\rho_m}{\rho_h} = \left(1 - \frac{f'}{f'_c}\right)^t \quad (4b)$$

où f' est la fraction volumique de conducteur parfait, et f'_c le seuil de percolation isolant-conducteur au-delà duquel le matériau devient conducteur.

2) Identification des modèles, forme des particules

Les deux modèles de milieu effectif de Bruggeman concernent des matériaux biphasiques dont les deux phases ont une conductivité finie et non nulle (mélange à contraste fini). Au contraire, pour la théorie de la percolation, une des phases a une conductivité infinie ou nulle (conducteur ou isolant parfait, mélange à contraste infini).

L'identification des différents modèles précédemment exposés se fait dans le cas du contraste infini.

Quand la phase 1 a une conductivité nulle ou infinie, la théorie symétrique de Bruggeman se réduit à des lois linéaires :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_h} = 1 - \frac{f}{1-L} \quad \text{et} \quad \frac{\rho_m}{\rho_h} = 1 - \frac{f'}{L'} \quad (5a), (5b)$$

Quand la phase d a une conductivité nulle ou infinie, la théorie asymétrique de Bruggeman se réduit à des lois puissance :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_h} = (1-f)^{\frac{1}{1-L}} \quad \text{et} \quad \frac{\rho_m}{\rho_h} = (1-f')^{\frac{1}{L'}} \quad (6a), (6b)$$

pour des ellipsoïdes alignés,

et :

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_h} = (1-f)^m \quad \text{et} \quad \frac{\rho_m}{\rho_h} = (1-f')^{m'} \quad (7a), (7b)$$

pour des ellipsoïdes aléatoirement orientés.

Pour construire la GEM, les relations (5a) à (7b) sont identifiées avec les équations de percolation (4a) et (4b). Au moyen de développements limités à faible fraction volumique f (ou f'), toutes les équations sont ramenées à la forme linéaire (5). Cette identification mathématique permet de relier les caractéristiques géométriques des particules aux paramètres de l'équation de percolation. On obtient ainsi les équations :

$$L = 1 - \frac{f_c}{t} \quad \text{et} \quad m = \frac{t}{f_c} \quad (8), (9)$$

pour les particules isolantes,

$$L' = \frac{f'_c}{t} \quad \text{et} \quad m' = \frac{t}{f'_c} \quad (10), (11)$$

pour les particules conductrices.

La GEM est l'équation pour un mélange à contraste fini, redonnant les équations de percolation (4a) et (4b) dans le cas du contraste infini. Son équation est :

$$f \frac{\sigma_1^{\frac{1}{t}} - \sigma_m^{\frac{1}{t}}}{\sigma_1^{\frac{1}{t}} + \frac{f_c}{1-f_c} \sigma_m^{\frac{1}{t}}} + (1-f) \frac{\sigma_h^{\frac{1}{t}} - \sigma_m^{\frac{1}{t}}}{\sigma_h^{\frac{1}{t}} + \frac{f_c}{1-f_c} \sigma_m^{\frac{1}{t}}} = 0 \quad (12)$$

3) Quantification de la microstructure

L'équation de la GEM peut être interprétée comme une interpolation entre les différents modèles de milieu effectif de Bruggeman.

Ceux-ci présentent des microstructures variées (asymétrique avec hôte conducteur (A_c) ou isolant (A_i), symétrique(S)), représentées sur le schéma suivant :

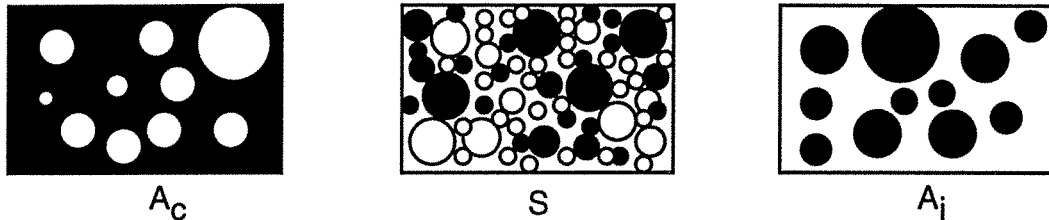


Fig n°4 : Microstructures des modèles de Bruggeman symétrique et asymétrique (inclusions sphériques)

Ces microstructures correspondent à des comportements électriques différents : la microstructure asymétrique à hôte conducteur (isolant) donne un matériau conducteur (isolant) à toute fraction volumique, sans seuil

de percolation. Seule la microstructure symétrique présente une transition isolant-conducteur au seuil de percolation $f'_c = 1/3$, comme le montre le schéma suivant :

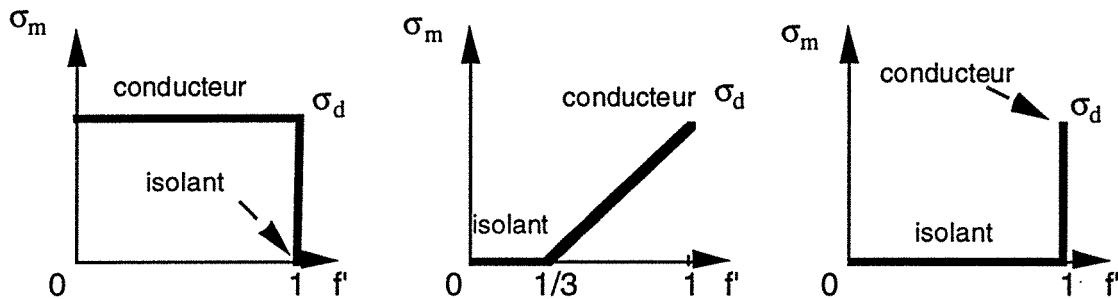


Fig n°5: Conductivité vs fraction volumique du conducteur pour les modèles de Bruggeman

Pour préciser de quelle microstructure un matériau donné est le plus proche, on examine la position du seuil de percolation isolant-conducteur f'_c par rapport à $1/3$. Cette caractérisation se fait à l'aide d'une fonction $P(f'_c)$ (ou $Q(f'_c)$), prenant les valeurs :

- -1 (1) pour une microstructure asymétrique à hôte conducteur (isolant),
- 0 pour une microstructure symétrique.

Une valeur de $P(f'_c)$ proche de -1 (1) correspond à un matériau de structure asymétrique au sens de Bruggeman, où la phase conductrice (isolante) forme facilement un réseau continu. Une valeur proche de 0 correspond à une microstructure symétrique.

Bibliographie :

[1] McLachlan D.S., J. Phys. C Solid State Phys. **20** (1987) 865-877

[2] Meredith R. et Tobias C., Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. **2** (1962) 15-47

Les fonctions P et Q les plus simples sont les polynômes suivants :

$$P(f'_c) = -\frac{3}{2} f'_c{}^2 + \frac{7}{2} f'_c - 1 \quad (13)$$

$$Q(f'_c) = -\frac{3}{2} f'_c{}^2 - \frac{1}{2} f'_c - 1 \quad (14)$$

**Describing the permittivity of percolative composite materials
with General Effective Medium equations**

P. Gilormini (1,*), J.L. Greffe (1), A. Priou (2)

(1) Laboratoire des Sciences du Génie Chimique Bâtiment GP2 1, rue Grandville F 54001 Nancy Cedex, France

E-mail : greffe@ensic.u-nancy.fr

(2) Ministry of Defense DGA-DRET-SDR 26, Bd Victor F 00460 Armées Paris, France

To describe transport properties of composite materials which present a percolation transition, one of the most efficient mixing law is General Effective Medium (GEM) equation, proposed by McLachlan. This equation is founded on Bruggeman's effective medium theory (EMT) and on percolation theory. In the theoretical part of this paper, all equations are presented for the conductivity σ . Experimental results are given for the dielectric permittivity ϵ .

EMT describes the conductivity of a mixture of two types of particles (insulating and conducting ellipsoids, symmetric case), or of a dispersion of one phase in a continuous host (aligned or randomly oriented ellipsoids, asymmetric case). Both equations are valid for every volume fraction of the conducting phase. Percolation theory describes the conductivity of the composite near a percolation threshold. EMT and percolation theory are identified in the case where one phase is a perfect insulator or a perfect conductor. Their combination forms GEM equation, which adjustable parameters are percolation threshold f'_c and scaling exponent t . From the identification of EMT and percolation theory, geometrical informations can be deduced from GEM's parameters. They concern the shape of conducting and insulating particles, given by depolarization coefficients. In the case of spherical particles, the position of the percolation threshold is interpreted in terms of microstructure : $f'_c = 0$ (resp. 1) corresponds to an asymmetric microstructure with a conducting (resp. insulating) host, whereas $f'_c = 1/3$ corresponds to a symmetric mixture of two types of particles.

GEM's equation uses the same scaling exponent t on each side of the percolation threshold. Michels recently proposed a modification of GEM equation, in order to account for scaling theory results. This modified equation uses two scaling exponents s and t , respectively below and above the percolation threshold. It obeys classical scaling laws for the conductor-insulator and the superconductor-conductor mixtures. Both models are compared with permittivity data of carbon black/polymer composites in the microwave range.

(*) Author to whom correspondance should be adressed.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur GIRAUD Guy, Professeur, IUSTI Marseille,

Monsieur HENRY François, Directeur de Laboratoire, CNRS/OMM

Thiais.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur GILORMINI Pascal

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contribution à la modélisation de la permittivité diélectrique de
matériaux composites absorbants aux ondes hyperfréquences. Lois de
changement d'échelle et équation du Milieu Effectif Généralisé".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 8 Décembre 1995

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS

