

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

**Spécialité:** *Physique*

**Option :** *Propriétés Electronique des matériaux*

Mémoire pour l'obtention du

## **Diplôme de Magister**

**Présenté par :**

**Timaoui Mohamed Abdeldjalil**

*Intitulé :*

***Caractérisation électrique des contacts entre grains des composites par la spectroscopie diélectrique***

Soutenu le : 25 /01/2012

Devant le Jury composé de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Univ. D'origine</u>
Président	Mr. ZEKRI Nouredine	Professeur	USTO
Examineur	Mr. BELASRI Ahmed	Professeur	USTO
Examineur	Mr. BOUAMRANE Rachid	Professeur	USTO
Rapporteur	Mr. ZEKRI Lotfi	M C(A)	USTO

**2011/2012**

# ***Caractérisation électrique des contacts entre grains des composites par la spectroscopie diélectrique***

## ***Résumé***

*Comprendre le phénomène de transition de conduction dans les milieux granulaires métalliques et diélectrique est un problème complexe dépendant d'un nombre important de paramètres globaux, relatifs au contact entre grains, la taille des amas, et la concertation des échantillons.*

*Notre travail est d'étudier les propriétés électriques d'un composite granulaire à deux dimensions. Plus précisément, un model électrique de contact entre grains puis un circuit équivalent est déterminé. Le circuit obtenu est résolu par les lois de Kirchhoff.*

*Nous avons présenté l'effet des contacts entre grains dans un mélange métal diélectrique sur le comportement du spectre d'impédance. Le contact entre grain est modélisé par un circuit RLC dans le cas d'un contact entre conducteurs et RC dans les autres cas.*

*Le travail est fait pour une gamme de fréquence allant de  $10^{-12}$  jusqu'à  $10^4$  Hz pour pouvoir négliger l'effet de la self.*

*Nous avons trouvé que la partie imaginaire de spectre d'impédance, présente deux pics. Pour des concentrations légèrement inférieures à 1, le premier correspond au lien conducteur et le deuxième dépend de la taille et la forme des amas*

***Mot clé :*** *Percolation, spectroscopie d'impédance, contact, composite.*

## ***Remerciement***

*Je remercie Allah de m'avoir donné le courage, la volonté, et la patience de pouvoir terminer cette thèse.*

*Je tiens à remercier en premier lieu le responsable du laboratoire d'études physique des matériaux d'USTO le Professeur N.Zekri pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir accepté d'être le président de cette thèse.*

*Mes remerciements vont conjointement et tout particulièrement à L.Zekri, pour leur encadrement et leur soutien qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Ses vastes connaissances et la pertinence de ses conseils m'ont été d'un grand secours.*

*J'adresse mes remerciements au professeur A.Belasri pour avoir accepté de participer au jury de thèse.*

*Je remercie le professeur R.Bouamrane de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce mémoire.*

*Je tiens à remercier mes collègues du LEPM et mes amis, chacun par son nom qui sont toujours soutenu mes effort.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail  
Aux deux lumières de mon chemin à mes très chers parents qui ont  
Largement contribué à mon éducation et à mon enseignement.  
À mes sœurs et à toute ma famille.  
A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

# Table des matières

Introduction générale .....	4
-----------------------------	---

## **Chapitre I - La théorie de la percolation**

I- Introduction .....	8
I.1- Définition .....	8
I.2- Les types de percolations .....	8
I.2.2- La percolation de Liens .....	8
I.2.1- La percolation de sites .....	9
I.3- Seuil de Percolation .....	10
I.4- Quelques généralités .....	12
I.5- Lois d'échelle .....	15
I.6- Exposants critiques .....	16
I.7- Domaine d'application de la percolation .....	18

Bibliographies.....	19
---------------------	----

## **Chapitre II : Propriété diélectriques des composites**

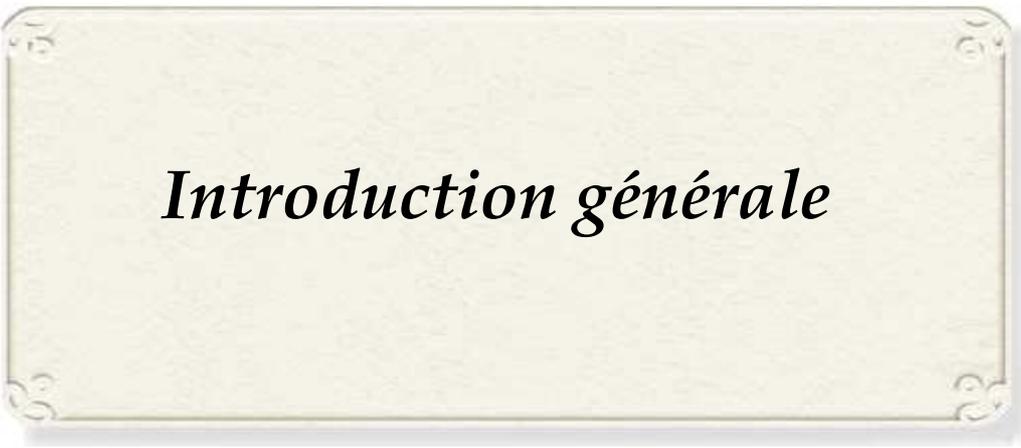
II - Introduction .....	21
II.1- Définition du composite métal -isolant .....	21
II.1.a- les métaux .....	21
II.1 .b- Les diélectriques .....	22
II.2- l'approximation de milieu effectif(AME) .....	22
II.3- Théorie de champ local .....	25
II.4- Transport électrique dans les matériaux .....	28
II.4.1- Domaine fréquentiel .....	29

II.4.1.a- Équation de maxwell .....	29
II.4.1.b- Domaine de conduction : ( $\omega \ll 1/\tau$ ) .....	31
II.4.1.c- Domaine de relaxation : $1/\tau \ll \omega < \omega_p$ .....	31
II.4.1.d- Domaine de transmission ( $\omega \gg \omega_p$ ).....	32
II.4.2- Réponse en fréquence d'un diélectrique .....	32
II.4.2- Pertes diélectrique .....	33
II.5- Théorie de Debye .....	34
II.6- Spectroscopie d'impédance .....	34
II.6.1- Impédance électrique .....	35
II.6.2- Analyse des spectres d'impédance .....	36
II.6.3- Analyse de relaxation diélectrique .....	37
II.6.4- Modèles de la relaxation diélectrique .....	37
II.6.4.1- Modèle de relaxation de Debye .....	37
II.6.4.2- Modèle de Cole-Cole .....	39
II.6.4.3- Modèle de Davidson-Cole .....	40
II.6.4.4- Modèle de Havriliak-Negami .....	41
<b>Bibliographies</b> .....	43
<b>Chapitre III-Modélisation et méthodes de calculs</b>	
III- Introduction .....	46
III.1- Applications des modèles RC et RL C .....	46
III.1.a- modèle R -C .....	46
III.1.b- Modèle R L-C. ....	48
III.2- Méthode de calcul .....	53
III.2.a- Méthode exacte ME .....	54
III.2.b- La méthode de franc et Lobb .....	56

III.2.c- Méthode de Matrice de Transfert .....	58
<b>Bibliographies .....</b>	<b>61</b>

## **Chapitre IV- Contact inter-grains**

IV.1- Contact électrique .....	65
IV-3- Contact électrique entre deux corps .....	66
IV-4- Conversion d'un milieu granulaire en circuit électrique .....	67
IV-5- Etude de courant sur un animal .....	72
IV.6- Présentation des résultats .....	72
Conclusion .....	79
Conclusion générale .....	83



*Introduction générale*

### Introduction générale

La matière granulaire étant très commune dans la nature comme dans l'industrie, les problèmes qui y sont liés ont été traités dans de nombreux domaines de recherche, ces efforts ont abouti à des développements importants aussi bien en recherche théorique qu'en recherche expérimentale et numérique.

Ce travail préliminaire sur les systèmes simples cherche à obtenir des lois pour généraliser les solutions à des assemblages plus complexes et plus proches de la réalité naturelle en terme de formes, polydispersité et propriétés électriques des contacts entre grains, car au-delà de la diversité des propriétés électriques des système de grains, il existe des caractéristiques communes qui reposent sur la géométrie de désordre qu'il faut maîtriser sur des assemblages simplifiés avant d'espérer obtenir des lois plus générales.

Les propriétés diélectrique dans ce genre de matériau varient sensiblement selon la nature des composites par exemple pour des polymères dopés au noir de Carbone on a une conductivité électrique proche de celle du cuivre ce qui prédit un futur florissant concernant les batteries légères. D'autres composites présentent une très grande résistance à la corrosion et sont donc utilisés comme moyen de revêtement dans l'industrie navale.

Les composites métal-isolant ont été modélisés par des théories célèbres telles que la théorie du milieu effectif dans un plan, pour un réseau permet de déterminer une impédance complexe totale. Et la théorie de percolation. Cette dernière est caractérisée par une transition de phase du second ordre et des exposants critiques universels. Le champ d'application de la théorie de percolation dépasse largement le domaine de la science des matériaux. Ce modèle mathématique décrit aussi de nombreux phénomènes tels que l'épidémie [1] et les feux de forêts [2].

Notre travail consiste à étudier le comportement de l'impédance et la permittivité complexe des matériaux composites d'un mélange métal/ isolant ont été modélisés par les circuits RC et RL-C soumis à un courant variable, est appliqué pour un système à 2D constitué des contacts des grains conducteurs - isolants disposés aléatoirement.

Dans ce travail nous avons utilisé une méthode appelée Méthode Exacte (ME) pour calculer l'impédance effective d'un mélange composite binaire. Cette méthode est basée sur la résolution exacte des équations de Kirchhoff pour un réseau d'impédances qui exige l'utilisation de matrices d'ordre  $N^2 \times N^2$  (où N est la taille du réseau carré).

Le premier chapitre présente une vue générale sur la théorie de percolation et ses grandeurs essentielles comme le seuil de la percolation  $p_c$  et les exposants critiques engendré par la transition de phase.

Le second chapitre donne une vue générale sur les propriétés principales des matériaux conducteurs et diélectriques et leurs comportements fréquentiels, et la technique de spectroscopie d'impédance et ses application dans la caractérisation des matériaux.

Le troisième chapitre présente le modèle utilisé et quelques méthodes de calculs qui permettent de déterminer les grandeurs physiques caractérisant nos systèmes.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats, discussions et interprétations, nous étudierons l'effet des contacts entre les grains ainsi que l'effet de taille (réseau, amas) sur l'impédance équivalente d'un mélange métal/ isolant, et nous le modéliserons par deux circuits RC et RL-C soumis à un courant variable, les calculs seront faites dans une gamme des fréquences [ $10^{-10}$ - $10^4$ Hz] appliqué pour un système à 2D.

### Bibliographies

[1] Nouredine Zekri, Jean Pierre Clerc . R. Physique 3 (2002) 741-747

[2] Bernard Porterie, Nouredine Zekri, Jean-Pierre Clerc and Jean-Claude Loraud *Comptes Rendus Physique, Volume 6, Issue 10, (2005), 1153-1160*

# *Chapitre I*

## *La théorie de la percolation*

## I- Introduction

Le concept de percolation a été introduit en 1956 par J. M. Hammersley et S. R. Broadbent [1], il permet une description statistique des systèmes formés d'objets pouvant être reliés entre eux. La théorie de percolation a trouvé des applications dans divers domaines. Elle a ensuite été utilisée en sciences physiques pour étudier les transitions de phases (thermiques et Magnétiques), en sciences de la terre et de l'environnement (champs pétroliers, feux de forêt, hydrologie...), etc. Ce modèle a été apprécié par beaucoup de chercheurs. Ces derniers n'ont pas hésité à porter leurs contributions, citons à titre d'exemple : les Études des systèmes percolant (Kirkpatrick) qui ont d'abord été effectués au moyen de Simulations numériques sur des réseaux réguliers infinis définis par une dimension d'espace et une maille élémentaire (cubique, hexagonal...). Une série d'études a été Réalisée par la suite notamment par le physicien Pierre Gille de Gennes sur différents milieux et sur différentes structures [2]. Depuis, le nombre de problèmes traités par le modèle de percolation n'a cessé d'être en hausse.

### I.1- Définition

Le mot percolation est tiré du latin « percolar », signifiant coulé à travers [3]. La percolation est un modèle qui traite les problèmes qui découlent des milieux désordonnés, en effet face aux difficultés rencontrés lors de la transmission d'information dans ces milieux, la percolation se présente alors comme la théorie idéal pouvant élucider un grand nombre de ces problèmes.

### I.2- Les types de percolations

Il existe deux types de percolations :

#### I.2.1- La percolation de Liens

Pour assurer le passage de l'information dans le système, il faut qu'une suite de sites connectés entre eux par des liens intègres existe [4]. La probabilité pour qu'un lien soit actif est noté  $p$ , est pour laquelle un lien est coupé est  $q$  avec  $q = 1 - p$  d'une

façon générale la percolation de liens concerne des structures en grille et où le contact entre deux mailles voisines s'établit à l'aide d'un lien.

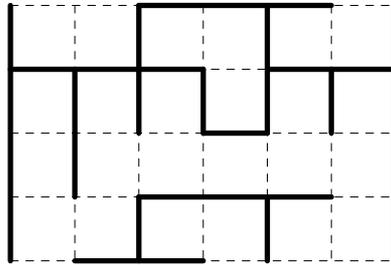


Figure (I-1) : percolation des liens.

### I.2.2- La percolation de sites

Un ensemble d'éléments (sites) appartenant à un système sont reliés entre eux par des liens, la variation d'activité des sites entraîne la formation d'une structure Aléatoire appropriée, la transmission d'information dépend entièrement de cette Structure [4]. Lorsqu'un nombre fini de sites actifs sont reliés entre eux par des liens, on dit qu'ils forment un amas finis, si deux sites sont reliés entre eux au moins par un lien, on dit qu'ils appartiennent au même amas.

La probabilité pour qu'un site soit actif est proportionnelle à  $p$  et celle pour laquelle il est inactif correspond à  $q$ , de telle manière que  $q = 1 - p$  [5].

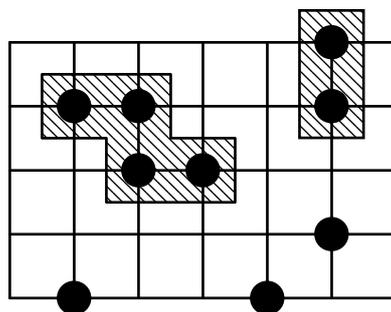


Figure (I-3) : Percolation de sites.

### I.3- Seuil de Percolation

Entre plusieurs sous unités d'un système quelconque. Lorsque  $p=0$ , toutes les sous unités sont totalement isolées les unes des autres. Par contre, lorsque  $p=1$ , toutes les sous unités sont connectées à leurs voisines; il y a donc connexion du système d'un bout à l'autre [6].

En commençant par  $p=0$ , on crée des connexions de telle sorte qu'on augmente la valeur de  $p$ . La valeur critique  $p_c$  de  $p$  est définie au point où il y a une première connexion d'un bout à l'autre du système.

Pour  $p < p_c$ , il n'existe aucune connexion continue. Pour  $p > p_c$ , il existe au moins une connexion continue des sous unités d'un point à l'autre du système.

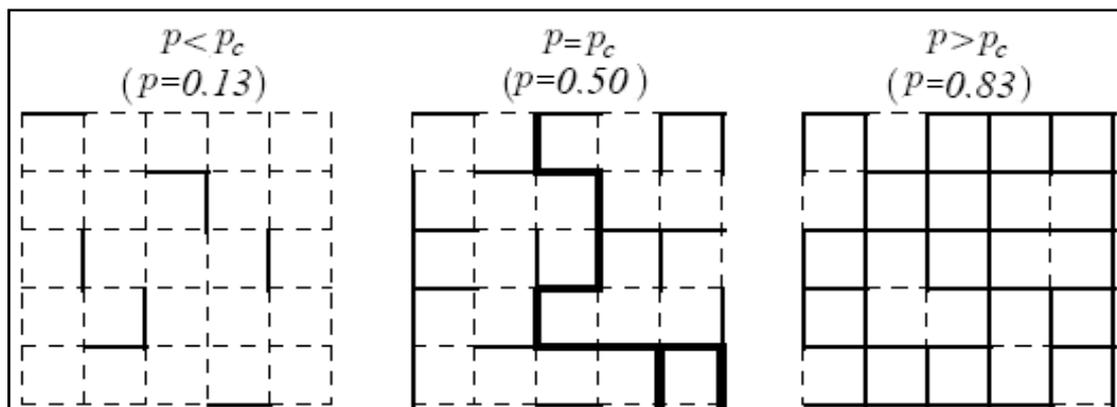


Figure (I-6) : Apparition d'une connexion du système d'un bout à l'autre à partir d'une certaine proportion (ici  $p_c=0,5$ ) des liens [7].

L'existence d'un chemin conducteur entre deux sites actifs dépend de l'existence de sites conducteurs reliés par des liens actifs. S'il existe un chemin conducteur entre un ensemble de site relié, on dit qu'ils appartiennent tous au même amas. Le réseau de liens est généralement utilisé dans le réseau triangulaire ou nid d'abeille, aussi il est utilisé dans le réseau carré à deux dimensions, ou cubique à trois dimensions.

Dans la théorie de la percolation, l'existence du seuil est fondamentale. Cette valeur critique se caractérise par [8] :

$$P(p) \begin{cases} = 0 & p < p_c \\ > 0, & p > p_c \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

La forme générale de la fonction de probabilité de percolation  $P(p)$  est présentée sur la Figure (I-6).

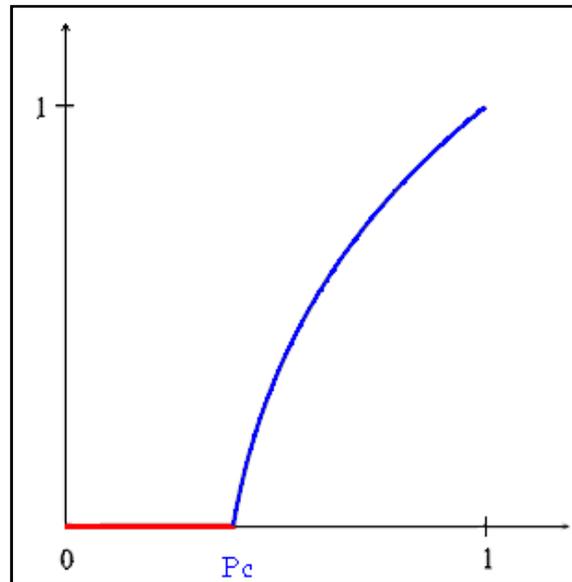


Figure (I-6) : Variation de la probabilité de percolation  $P(p)$ .

A l'exception de quelques cas particuliers pour lesquels les valeurs de  $p_c$  sont calculées analytiquement [9],  $p_c$  est estimé au moyen de simulations numériques (Tableau I-2).

Tableau (I-2) : Valeurs de  $P_c$  pour différents réseaux à 2 et 3 dimensions \*valeurs exactes.

Réseau	dimension	site	Lien
Nid 'abeille	2	0.6962	0.65271
Carré		0.59275	0.05*
triangulaire		0.5*	0.34719
Diamant	3	0.428	0.388
Cubique simple		0.3117	0.1492
Cubique centré		0.245	0.1787
Cubique face centrée		0.198	0.199

#### I.4- Quelques généralités

On appelle amas "cluster" un groupe de sites occupés et connectés entre eux par leurs plus proches voisins. Un amas constitué de  $s$  sites est appelé  $s$ -amas ou " $s$ -cluster" [10]. Les propriétés morphologiques d'un réseau sont alors définies par des lois probabilistiques sur le nombre moyen de  $s$ -cluster ( $N_s$ ) ramené au nombre total de sites du réseau ( $N$ ):

$$n_s = \frac{N_s}{N} \quad (\text{I.2})$$

Au fur et à mesure que  $p$  augmente, les liens actifs apparaissent dispersés à travers le système, ceci va former des zones isolées de plusieurs liens actifs, ces zones sont appelées amas finis. Si on augmente d'avantage la valeur  $p$ , ces zones vont s'étendre à travers tout le réseau, les différents amas vont se coller. Voir même former un seule grand amas (amas infinis) qui relie les deux extrémités du réseau et qui permet le passage d'un côté à l'autre côté du réseau. Cette valeur pour laquelle il y a formation d'un amas infinis est le seuil de percolation noté  $p_c$ .

On définit ainsi les grandeurs suivantes :

La probabilité pour un site d'appartenir à un s-amas.

$$P_s = s \cdot n_s \quad (\text{I.3})$$

Le nombre total d'amas.

$$G(p) = \sum_s n_s \quad (\text{I.4})$$

La probabilité pour un site d'appartenir à un amas.

$$\sum_s s \cdot n_s \quad (\text{I.5})$$

La taille moyenne des amas à la concentration

$$S(p) = \frac{\sum_s s \cdot P_s}{\sum_s P_s} \quad (\text{I.6})$$

Chaque site peut être vide avec une probabilité  $1 - p$  ou occupé et connecté à un amas de taille finie avec une probabilité  $\sum_s s \cdot n_s$  ou infinie avec une probabilité  $p \cdot P_\infty$  on aura donc

$$(1 - p) + \sum_s s \cdot P_s + p \cdot P_\infty = 1 \quad (\text{I.7})$$

D'où

$$\sum_s s \cdot n_s = p(1 - P_\infty) \quad (\text{I.8})$$

$P_\infty$  : Pour un site occupé d'appartenir à l'amas infini.

De nombreuses études ont été consacrées au comportement de structures hétérogènes au voisinage de la transition de phase. Celles-ci ont montré qu'au voisinage de  $p_c$ , toutes les quantités caractéristiques des amas, telle que la longueur

de corrélation  $\xi$  (distance moyenne entre sites occupés dans un même amas), varient comme une puissance de la différence  $|p - p_c|$

$$\left\{ \sum_s n_s(p) \right\} \propto |p - p_c|^{2-\alpha} \quad (\text{I.9})$$

$$\left\{ \sum_s s \cdot n_s(p) \right\} \propto |p - p_c|^\beta \quad (\text{I.10})$$

$$\left\{ \sum_s s^2 \cdot n_s(p) \right\} \propto |p - p_c|^{-\gamma} \quad (\text{I.11})$$

$$\left\{ \sum_s s \cdot n_s(p) e^{-hs} \right\} \propto h^{1/\delta} \quad (\text{I.12})$$

$$\xi(p) \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad (\text{I.13})$$

Représente la partie singulière ou critique de la quantité concernée ;  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\nu$  sont les exposants critiques universels. Ou  $\xi$  est définie par la probabilité  $g(x)$  de trouver à une distance  $x$  d'un point de l'amas un autre point appartenant également à cet amas. La probabilité  $g(x)$  suit le Comportement :

$$g(x) \propto e^{-x/\xi} \quad \text{Pour } p < p_c \quad (\text{I.14})$$

Nous pouvons aussi définir cette grandeur comme étant la longueur pour laquelle la masse de l'amas infini croit de manière uniforme.

Une autre grandeur suivant cette loi en puissance est la distribution des tailles des amas à la percolation. [11,12].

$$n_s(p_c) \propto s^{-\tau} \quad (\text{I.15})$$

Nous pouvons aussi définir cette grandeur comme étant la longueur pour laquelle la masse de l'amas infini croit de manière uniforme.

Une autre grandeur suivant cette loi en puissance est la distribution des tailles des amas à la percolation. [11,12].

### I.5- Lois d'échelle

Au voisinage de  $p_c$ , l'insensibilité du comportement des grandeurs caractéristiques d'un problème de percolation aux détails microscopiques de la structure sur lequel il évolue, se résume dans les relations appelées « lois d'échelle ». Celles-ci concernent principalement  $\xi(p)$ ,  $P_\infty(p)$ ,  $s(p)$  et  $n_s(p)$ . Le degré de validité de ces relations n'étant pas totalement connu, les termes des diverses équations seront séparés par la relation logarithmique.

Pour des valeurs inférieures au seuil aussi bien que pour des valeurs supérieures, la Taille linéaire des amas finis se caractérise par la longueur de corrélation. Elle se Définit comme la distance moyenne entre deux sites du même amas. Au voisinage de  $p_c$  c'est-à-dire lorsque  $p - p_c$  est faible, la longueur de corrélation augmente selon [13].

$$\xi(p) \approx |p - p_c|^{-\nu} \quad p > p_c \quad (\text{I.16})$$

L'exposant  $\nu$  est identique pour  $p > p_c$  et  $p < p_c$  et il ne dépend que de la dimension  $d$ . Autrement dit. La longueur de corrélation croît au dessous du seuil de la même Façon critique qu'elle décroît au dessus du seuil [14]. Pour un site, la probabilité d'appartenir à l'amas infini  $p_\infty(p)$ , dépend de la Proportion d'éléments actifs. Au voisinage du seuil critique, la décroissance de  $p_\infty(p)$  Vers 0 s'effectue selon une loi puissance de  $(p - p_c)$  au fur et à mesure que  $p$  tend Vers  $p_c$  par valeurs supérieures. De façon formelle, ceci se traduit par [15].

$$p_\infty(p) = (p - p_c)^\beta \quad (\text{I.17})$$

Le coefficient  $\beta$  dépend lui aussi de la dimension  $d$  du modèle, mais contrairement à la longueur de corrélation, la loi d'échelle n'est valide que pour des valeurs supérieures au seuil. En effet, la probabilité d'existence d'un amas infini est nulle pour  $p < p_c$  d'où une probabilité nulle d'en faire partie. La taille moyenne des amas finis  $S(p)$  suit également une loi d'échelle. Au voisinage de  $p_c$ , son évolution est supposée diverger selon la relation suivante [13].

$$S(p) = [p - p_c]^{-\gamma} \quad (\text{I.18})$$

Le coefficient  $\gamma$  dépend de la dimension où évolue le problème. De plus, la valeur de  $\gamma$  est identique au dessus et au dessous du seuil de percolation au voisinage du seuil de percolation, seuls ont une influence les amas de taille voisine de  $\xi$  soit  $s_\xi$ , cette taille type suit loi en :

$$s_\xi = \infty |p - p_c|^{-\frac{1}{\sigma}} \quad (\text{I.19})$$

Le nombre d'amas normalisé par site suit également une loi d'échelle selon la relation suivante

$$\sum_s n_s \propto |p - p_c|^{2-\alpha} \quad (\text{I.20})$$

Les lois d'échelles insistent sur le caractère critique de la transition de percolation. Elles rendent compte de l'évolution de certaines grandeurs statistiques au voisinage du seuil de percolation. La caractéristique principale de ces lois d'échelle est leur universalité, car les exposants qui sont liés à chacune d'entre elles ne dépendent que de la dimension du problème et pas des détails du réseau [8].

### I.6- Exposants critiques

Les exposants critiques attachés aux lois d'échelles ne sont pas indépendants [8,16]. La théorie physique d'échelle suppose que ces exposants sont interdépendants. Selon les relations d'échelle.

Les relations d'échelle sont les équations de correspondance entre exposants, elles sont valide pour tous les réseaux

$$2 - \alpha = \frac{\tau - 1}{\sigma} \tag{I.21}$$

$$\beta = \frac{\tau - 2}{\sigma} \tag{I.22}$$

$$\gamma = \frac{3 - \tau}{\sigma} \tag{I.23}$$

Il existe d'autres relations comme [17]:

$$\sigma = \frac{1}{(\beta + \gamma)} \tag{I.24}$$

$$\tau = 2 + \frac{\beta}{(\beta + \gamma)} \tag{I.25}$$

$$2 - \alpha = \frac{(\tau - 1)}{\sigma} = 2\beta + \gamma \tag{I.26}$$

La validité de ses relations d'échelle n'est généralement pas contestée [18]. Elles montrent ainsi que tout dépend de deux exposants, peu importe qu'il s'agisse de  $\sigma$  et  $\tau$  ou  $\beta$  et  $\gamma$  car de ces deux exposants il est possible de déduire tous les autres [19]. Le tableau (I-3) donne quelques valeurs typiques des exposants critiques pour différents paramètres et pour les dimensions 2 et 3 [10].

*Tableau (I-3) : Quelques exposants critiques au voisinage du seuil de percolation.*

EXPOSANT CRITIQUE	d = 2	d = 3
G- nombre total d'amas	-2/3	-0.6
B-amas infini	5/36	0.44
$\gamma$ -taille moyenne des amas finis	43/3	1.8
$\nu$ -longueur de corrélation	4/3	0.88
$\mu$ -conductivité	1.3	2.0

### I.7- Domaine d'application de la percolation

Le champ d'application de la percolation a dépassé amplement l'unique domaine de la physique en donnant ainsi à cette théorie un caractère pluridisciplinaire [4]. des exemples d'application sont présentés dans le tableau suivant.

Phénomènes ou systèmes	Phases
Flux de liquide dans un milieu poreux	Humidité locale / étendue
Propagation de maladies dans une population	Endiguement / épidémie
Communication ou réseau de résistances	Déconnexion / connexion
Matériaux composites conducteur-isolant	Isolant / conducteur
Quark dans les matières nucléaires	Confinement / non-confinement
Transformation magnétique	Paramagnétique/ ferromagnétique
Transition de glaciation	Liquide / glace

La principale propriété à retenir est l'existence d'un seuil de percolation bien déterminé et universelles au voisinage de ce seuil, mettant en évidence le caractère critique de toutes les transitions de percolation [20].

## Bibliographies

- [1] S.R. Broadbent, J. M. Hammersley, *Percolation processes I. Crystals and mazes*, Proc. Camb. Phil. Soc. 53,629-641(1957).
- [2] Sen, Parongama. "Nature of the largest cluster size distribution at the percolation threshold", J. Phys. A : Math. Gen. Vol 34Issue 41 8477-8483 (2001).
- [3] François Arnaud, « *Mesure du bruit sur un matériau composite* », thèse de doctorat. Université de Joseph Fourier-Grenoble (2003).
- [4] Stéphane Pajot, « *Percolation et économie* », thèse de doctorat, (2001).
- [5] Frédéric Darboux, « *Modélisations expérimentale du ruissellement* », thèse de doctorat. Université de Rennes 1. (1999).
- [6] P.G. de Gennes, « *La percolation : un concept unificateur* », La Recherche N°72, Nov. 919 (1975).
- [7] R. Coelho, B. Aldenize, « *Les diélectriques: propriétés diélectriques des matériaux isolants* », Ed. Hermès (1993).
- [8] Kesten 11« *Percolation Theory and First-Passage Percolation* », Annals of Probability, **vol. 15**, n° 4, 1231 1271(1987).
- [9] D. Stauffer, A. Aharony, "Introduction to Percolation Theory", 2<sup>nd</sup> ed. (Taylor & Francis, London), (1992).
- [10] S. Berthier, *Optique des milieux composites*, Polytechnica, Paris (1993).
- [11] J. Hoshen, D. Stauffer, G. H. Bishop, R. J. Harrison, G. D. Quinn, J. Phys. A12 ,1285(1979).
- [12] [A. Kapitulnik, A. Aharony, G. Deutscher, D. Stauffer, J. Phys. A16, L269 (1983)
- [13] Bunde A, Havlin S, « *Percolation I* », in Bunde A, Havlin S. (eds), *Fractals and Disordered Systems*, Berlin, Springer-Verlag, (1991), 51 95.
- [14] Clerc JR, Giraud G, Roussenoq J, Blanc R, Carton JR, Guyon E, Ottavi H, Stauffer fl « *La percolation modèles, simulations analogiques et numériques* », Annales de Physiques, **vol. 8**, ,105 (1983).
- [15] Grimmett G, *Percolation*, New York, Springer-Verlag, 296 (1989).
- [16] A. Donnadiou Thin Sol. Films 6 249(1970)
- [17] F.Brouers, S. Blacher et A.K.Sarychev *Fractals in the Natural and Applied Sciences*,Ch et H, Londres. 237 (1995).
- [18] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin Solid State Physics HRW, Philadelphie. (1976).
- [19] R.J.Bell et P.Dean, Discuss. Faraday Soc. 50, 55; B.Kramer et D.Weaire, (1970).

## *Chapitre II*

### *Propriété diélectriques des composites*

## II- Introduction

Le succès des matériaux composites provient de la possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes. La caractéristique effective d'un matériau composite ne dépend pas seulement des propriétés physiques de ses constituants, mais elle est également déterminée par la micro géométrie d'un tel système hétérogène. Il s'agit principalement des formes d'inclusions, de leur répartition dans la matrice, de leur orientation par rapport aux contraintes externes (forces électriques, forces mécaniques, ...), et de leur fraction volumique (concentration). Ainsi, la caractéristique effective du matériau est une fonction très complexe, dépendant de tous ces facteurs, et difficile à décrire. Notre travail porte précisément sur les propriétés diélectriques des matériaux hétérogènes, et plus particulièrement sur leur permittivité effective ( $\epsilon$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et la perméabilité magnétique ( $\mu$ ). Ces grandeurs peuvent dépendre de la fréquence, dans ce cas elles sont complexes [1]

### II.1- Définition du composite métal -isolant

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites.

Le phénomène de transport concerne le déplacement de charges libres sous l'action d'un champ électrique. Ces charges peuvent être des électrons, des trous, des protons ou des ions.

#### II.1.a- les métaux

Dans un métal, les porteurs de charges sont les électrons de conduction de densité volumique  $n_e$ . On a par conséquent. [2], [3].

$$\mu = -\frac{e\tau}{m_e} \quad (\text{II.1})$$

Et 
$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (\text{II.2})$$

$\mu$  : *mobilité*, caractérise un type de porteur dans un milieu donné,  $\tau$  : temps caractéristique de relaxation,  $\gamma$  : la conductivité du matériau.

### II.1.b- Les diélectriques

Un diélectrique: est une substance dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être Polarisable par un champ électrique.

Un isolant: est une substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents.

$$\text{Isolant} = \text{diélectrique}$$

### II.2- l'approximation de milieu effectif(AME)

L'AME c'est Bruggman le premier en 1935 qui l'a introduit [4] pour un composite binaire elle a rendu homogène les propriétés locales de ce mélange Si par exemple, le système est caractérisé par deux conductivités locales  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de concentration  $p_1$  et  $p_2$ . L'approximation consiste à décrire le système comme s'il était composé de conductivités moyennes  $p_1\sigma_1 + p_2\sigma_2$ . Plusieurs méthodes d'approximations ont été utilisées auparavant (début du siècle) mais nous nous contenterons de décrire l'une des plus utilisées, celle de Bruggman et Landauer. Cette approximation est étroitement liée à des approches similaires aussi bien dans la théorie du magnétisme que dans celle des états électronique en milieux désordonnés.

On distingue deux types de composants dans un mélange aléatoire des petits grains conducteurs (composant1 isolant) et (composant2 conducteurs), ces composants remplissent complètement le volume dans les 3D (et la surface dans le cas de 2D) il y a un très bon contact entre les grains Figure (II-1).

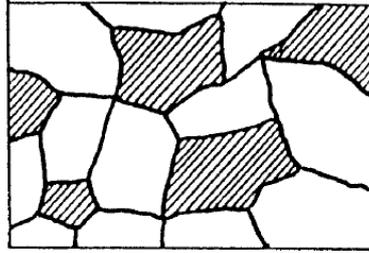


Figure (II-1) : Mélange (conducteur/isolant).

Sur la figure, la partie (1) est entourée des deux composants 1 et 2 assortis. Cette partie à une forme bien déterminée en supposition (sphère dans le cas de 3D ou cercle dans le cas de 2D) elle est fixée non pas dans un milieu d'origine mais dans un milieu homogène déterminé d'une façon self consistante de conductivité  $\sigma_e$ , qui caractérise le mélange. Ceci n'est réalisable que si la position de chaque composant est non corrélé.

Si  $E$  est le champ électrique appliqué au mélange, sur la surface de cette région apparaissent des charges créant un dipôle électrique de moment  $\vec{P}$  :

$$\vec{P} = \vec{E}a^3 \frac{\sigma_1 - \sigma_e}{\sigma_1 + \sigma_e} \quad (\text{II.3})$$

S'il existe dans le mélange  $N_1$  composants par unité de volume, il y'aura donc une densité de polarisation :

$$\vec{P}_1 = N_1 \vec{E}a^3 \frac{\sigma_1 - \sigma_e}{\sigma_1 + \sigma_e} = p_1 \vec{E} \frac{\sigma_1 - \sigma_e}{\sigma_1 + \sigma_e} \quad (\text{II.4})$$

Avec  $p_1$  la concentration du composant 1 dans le mélange.

De manière similaire, nous obtenons pour le composant 2 :

$$\vec{P}_2 = p_2 \vec{E} \frac{\sigma_2 - \sigma_e}{\sigma_2 + \sigma_e} \quad (\text{II.5})$$

$p_2$  étant la concentration du composant 2.

Considérons maintenant la situation représentée dans la Figure (II-2). La région II représente le mélange de conductivité  $\sigma_e$  soumis au champ  $\vec{E}_I$ , alors que  $\vec{E}_{II}$  est le

champ dans la région homogène II. Les deux régions sont soumises au même courant et ont la même conductivité [5]. Nous aurons donc :

$$\vec{E}_I = \vec{E}_{II} \quad (\text{II.6})$$



Figure (II-2) : Milieu Homogène (I) et biphasique (II).

Or

$$\text{div}(\vec{E}_I) = -4\pi \text{div}(\vec{P}) \quad (\text{II.7})$$

Ce qui nous conduit à :

$$\vec{E}_I - \vec{E}_{II} = -4\pi(\vec{P}_1 + \vec{P}_2) \quad (\text{II.8})$$

En combinant les équations(II.6) et (II.7):

$$\vec{P}_1 + \vec{P}_2 = \vec{0} \quad (\text{II.9})$$

Ce qui mène à l'équation suivant pour  $\sigma_e$  :

$$p_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_e}{\sigma_1 + 2\sigma_e} + p_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_e}{\sigma_2 + 2\sigma_e} = 0 \quad (\text{II.10})$$

Cette équation a comme solution :

$$\sigma_e = \frac{1}{4} \left[ (3p_2 - 1)\sigma_2 + (3p_1 - 1)\sigma_1 + \sqrt{[(3p_2 - 1)\sigma_2 + (3p_1 - 1)\sigma_1]^2 + 8\sigma_1\sigma_2} \right] \quad (\text{II.11})$$

Cette équation conduit pour un composite bidimensionnel (métal - isolant), au seuil de percolation à la relation :

$$\sigma_e = \sqrt{\sigma_{\text{métal}} \sigma_{\text{isolant}}} \quad (\text{II.12})$$

### II.3- Théorie de champ local

Le champ électrique local  $E_1$  est par définition le champ régnant à l'emplacement d'un dipôle  $i$  donné, autrement dit c'est la résultante du champ macroscopique appliqué  $\vec{E}$  et des champs créés par tous les autres dipôles  $\vec{E}_j$  [6.11 .14 .15].

$$(\vec{E}_{loc})_i = \vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j \quad (\text{II.13})$$

Ce terme qui représente l'interaction de chaque dipôle avec le champ appliqué.

Considérons un matériau diélectrique se trouvant dans un champ électrique  $E$ , et les particules du diélectrique se trouvant dans une cavité macroscopique sphérique centrée sur le dipôle de référence  $i$  sépare l'espace en deux régions. Les charges proches, à l'intérieur de la cavité, agissent individuellement sur  $i$  alors que les charges éloignées, extérieures à la cavité, agissent comme un continuum caractérisé par des densités. La dimension de la cavité de Lorentz est celle au-delà de laquelle on peut définir des grandeurs moyennes. En appliquant cette démarche à des milieux inhomogènes de type cermet, le rayon de la cavité devra être supérieur à la longueur de corrélation  $\xi$ .

On a donc trois contributions au champ local:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (\text{II.14})$$

$\vec{E}_2$  est le champ macroscopique créé par un milieu continu uniformément polarisé  $\vec{P}$ . Si la cavité est sphérique, ce champ est donné par un calcul électrostatique élémentaire:

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II.15})$$

$\vec{E}_1$  est la somme des champs individuels créés par les  $n$  dipôles situés à l'intérieur de la cavité. Cette somme a été calculée pour la plupart des structures cristallines et pour différentes valeurs de  $n$ , pour de simples considérations cubiques et purement aléatoires des dipôles ( $n \gg 1$ ) l'équation (II.14) s'écrit

$$\vec{E}^{loc} = \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon}{3\varepsilon_0} \vec{E} \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} \quad (\text{II.17})$$

Pour définir la fonction diélectrique d'un milieu effectif, il existe plusieurs approches dont une basée sur la théorie de Mie adoptée par Nicklasson [7, 8,9] qui a l'avantage de bien mettre en évidence la nature et la réalité physique du milieu effectif. Une telle approche est mal adaptée aux milieux à deux dimensions. Une autre approche, présentée ici, est basée sur le calcul du champ local polarisant chaque inclusion et oblige ou un passage par l'état mésoscopique de la matière [10]. Le concept de champ local s'applique quelle que soit la dimension du système, même s'il a été très peu utilisé en dehors de la dimension trois.

La fonction diélectrique d'un milieu est définie par les équations (II.10) et (II.12).

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + p = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{II.18})$$

D'où

$$p = (\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} \quad (\text{II.19})$$

La polarisation  $p$  est par définition la somme de tous les moments multipolaires induits. Elle peut donc être reliée à une caractéristique des constituants microscopiques du milieu: la polarisabilité. Dans le cas où les moments multipolaires d'ordre supérieur à deux sont négligeables [6], on obtient une relation entre la polarisation (dipolaire)  $\vec{P}$  et la polarisabilité  $\alpha$  de la forme:

$$\vec{P} = \sum_K N_K \alpha_K (\vec{E}_{loc})_K \quad (\text{II.20})$$

Où la sommation s'effectue sur les différents types de dipôles.  $N_K$  est le nombre de dipôles  $k$  par unité de volume et  $\vec{E}_{loc}$  est le champ inducteur qui polarise le dipôle. Cette équation va nous permettre de relier les caractéristiques microscopiques et macroscopiques du milieu. Des deux équations précédentes (II.18) et (II.19) on obtient:

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)E = \sum_k N_k \alpha_k (E_{loc})_k \quad (\text{II.20})$$

Par conséquent, si on peut établir une relation entre le champ macroscopique appliqué  $E$  et le champ local  $E_l$ , on peut alors obtenir une relation entre  $\varepsilon$ , grandeur macroscopique caractéristique du milieu et  $\alpha_k$  qui caractérisant ses constituants élémentaires.

L'établissement de relations entre les grandeurs macroscopiques et les grandeurs microscopiques de la matière est un problème physique d'une grande complexité et nécessite de nombreuses approximations qui sont loin d'être satisfaisantes.

En effet, on suppose que l'équation (II.17) qui relie la fonction diélectrique  $\varepsilon$  à la polarisabilité  $\alpha$  s'applique aussi bien au cas des atomes et des molécules qu'à celui d'une inclusion de plusieurs centaines d'Angström d'un matériau  $k$  caractérisé lui même par une fonction diélectrique  $\varepsilon_k$ . Il faut pour cela que la relation linéaire (II.15) soit applicable, ce qui suppose :

a) que l'approximation dipolaire soit satisfaisante aussi bien pour l'atome que pour l'inclusion. Ceci limite les formes acceptables de cette dernière.

b) et que le champ soit uniforme sur le dipôle. Ceci limite donc la taille supérieure de l'inclusion (approximation quasi-statique).

Dans ces conditions la fonction diélectrique effective  $\varepsilon_e$  est donnée

$$(\varepsilon_e - \varepsilon_0)\vec{E} = \sum_K N_K \alpha_K (\vec{E}_m)_K \quad (\text{II.21})$$

Où  $N_K$  est le nombre d'inclusions k par unité de volume,  $\alpha_K$  leur polarisabilité et  $(\vec{E}_m)_K$  le champ inducteur sur l'inclusion k.  $\alpha_K$  est reliée à la fonction diélectrique du matériau k par:

$$(\varepsilon_K - \varepsilon_0)\vec{E} = Na_K \alpha_K (\vec{E}_{loc})_K \quad (\text{II.22})$$

$Na_K$  est le nombre d'atomes k par unité de volume du matériau k et  $(\vec{E}_{loc})_K$  le champ local dans le matériau pur. L'avant dernière équation devient alors:

$$(\varepsilon_e - \varepsilon_0) = \sum_K \frac{Na_K}{N_K} (\varepsilon_K - \varepsilon_0) \frac{(\vec{E}_m)_K}{(\vec{E}_{loc})_K} \quad (\text{II.23})$$

$\frac{Na_K}{N_K}$  est la fraction volumique  $p_K$  occupée par le matériau k dans le composite. Il faut déterminer la relation entre le champ inducteur mésoscopique  $(\vec{E}_m)_K$  polarisant l'inclusion et le champ local microscopique  $(\vec{E}_{loc})_K$  polarisant ses atomes. Ce problème est traité par Lorentz [11] et qui conduit à l'équation de Clausius-Mossotti [12,13].

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_K N_K \alpha_K \quad (\text{II.24})$$

#### II.4- Transport électrique dans les matériaux

On distingue plusieurs types de matériaux en fonction de leur résistivité  $\rho$  :

-Les conducteurs  $\rho < 10^{-6} \Omega \text{ m}$ ,  $\sigma = 10^5 \Omega \text{ m}^{-1}$

-Les isolants  $\rho > 10^{10} \Omega \text{ m}$ ,  $\sigma = 10^{-7} \Omega \text{ m}^{-1}$  Tous les électrons sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

-Les semi-conducteurs  $10^{-7} \Omega \text{ m} < \rho < 10^5 \Omega \text{ m}$

La classification des matériaux désignée si dessus reste floue, car de façon importante de la nature cristalline, de la pureté et de la température, d'où dépend la conductivité du même matériau, la distinction véritable réside dans les mécanismes mis en jeu dans la conduction électrique. Ces mécanismes proviennent du fait que dans un conducteur les charges mobiles ne sont pas totalement libres ; car les charges fixes qui composent le matériau interagissent entre elles.

#### II.4.1- Domaine fréquentiel

##### II.4.1.a- Équation de maxwell

Les équations de maxwell sont invariantes par rapport à la conjugaison de charge. Dans ce cas, la seule mise en jeu est la charge électrique, mais elle entraîne un changement de signe  $\rho$  et  $j$ , de la densité de charge et de courant, ainsi que de  $E$  et  $H$ , les champs électrique et magnétique. Cependant globalement, les équations restent intactes.

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (\text{II.25})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{II.27})$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{II.28})$$

$\vec{E}$  : Champ électrique (V/m)

$\vec{D}$  : Vecteur de déplacement (C/m)

$\vec{B}$  : Induction magnétique (Tesla)

$\vec{H}$  : Champ magnétique (A/m)

Les équations fondamentales (II.25) et (II.26) résultent respectivement de la relation de maxwell-faraday et de la relation de maxwell-ampère les deux équations en divergence (II.27) et (II.28) du théorème de gauss et de la caractéristique de l'induction magnétique (soumise à l'impossible de l'existence de charge magnétiques libre).

Soit un moment dipolaire  $p$  créé par le déplacement  $s$  d'une charge effective  $e^*$

$$p = e^* s \quad (\text{II.29})$$

L'équation du mouvement collectif d'un oscillateur harmonique dans un champ électrique externe  $E$  est

$$\ddot{s} + \gamma \dot{s} = -\omega_0^2 s + \frac{e^*}{\mu} E \quad (\text{II.30})$$

$\gamma$  La constant d'amortissement qui décrit la durée de vie finie des ondes normaux de vibration.

$\mu$  Étant la masse réduite.

$\omega_0$  La fréquence plasmon.

La polarisation  $P$  sera donnée par :

$$P = \left( \frac{e^{*2} N / \mu V}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} + \epsilon_0 \frac{N}{V} \alpha \right) E \quad (\text{II.31})$$

La fonction diélectrique peut se mettre sous la forme

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2 (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\text{II.32})$$

En séparant  $\epsilon(\omega)$  en une partie réelle et une partie imaginaire on aura :

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) \omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (\text{II.33})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_{st} - \varepsilon_\infty)\omega_0^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2} \quad (\text{II.34})$$

Un métal a en effet trois types de comportement selon la fréquence .Il y a le domaine de la conduction, le domaine de relaxation pour l'infrarouge et l'optique, et le domaine de transmission pour l'ultraviolet.

Ce qui permet de confirmer certains résultats expérimentaux selon le modèle de Drude.

La conductivité électrique pour les fréquences de l'ordre de 100thz s'écrit :

$$\vec{j} = \frac{\sigma}{1 + i\omega\tau} \vec{E} \quad (\text{II.35})$$

#### II.4.1.b- Domaine de conduction ( $\omega \ll 1/\tau$ )

La fréquence de plasmon est de l'ordre de  $3 \times 10^{15} \text{ Hz}$ , ce domaine qui s'étend jusqu'à l'infrarouge lointain est appelé domaine de l'effet de peau classique.

Dans le cas ou la partie imaginaire de  $\varepsilon$  est très grande devant le module de la partie réelle ( $\varepsilon'' \gg \varepsilon'$  ou  $\sigma \gg \omega\varepsilon$ ), et pour des gammes de fréquence supérieures au tétra hertz l'équation précédente de Drude se réduit à la loi d'Ohm.

#### II.4.1.c- Domaine de relaxation $1/\tau \ll \omega < \omega_p$

Dans cet intervalle  $\varepsilon'$  est négatif. Le comportement du conducteur est analogue à celui d'un plasma sans pertes (les collisions sont négligeables). L'onde incidente sur le métal est réfléchié comme le serait une radioélectrique par un gaz ionisé à une fréquence inférieure à la fréquence plasmon. Ce domaine de relaxation peut être le siège d'un phénomène appelé effet de peau anormal. Ce phénomène se produit quand la profondeur de pénétration de l'onde est très inférieure à sa longueur. Cet effet de peau anomal diminue la conductivité électrique du matériau.

#### II.4.1.d- Domaine de transmission ( $\omega \gg \omega_p$ )

Dans ce cas, la fréquence de collision  $\tau^{-1}$  est inférieure à la fréquence de l'onde incidente. La partie réelle de la permittivité se réduit à  $\epsilon_\infty$  alors que sa partie imaginaire devient très faible. Le conducteur se comporte comme un diélectrique, il est donc transparent à l'onde. Dans cette situation, le métal peut alors être utilisé dans la gamme de l'ultraviolet notamment pour la réalisation de lentilles ou de filtres [16,17].

#### II.4.2- Réponse en fréquence d'un diélectrique

Le processus de polarisation électrique consiste dans l'apparition à l'échelle macroscopique d'un moment dipolaire moyen par unité de volume  $p$  sous l'action d'un champ électrique appliqué au matériau.

On définit la polarisation  $\vec{P}$  par la relation :

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} \quad (\text{II.35})$$

Où  $d\vec{p}$  est la somme vectorielle des moments dipolaires contenus dans le volume  $dV$

le théorème de Gauss s'écrit sous sa forme locale :

$$\text{div}\vec{E} = \rho / \epsilon_0 \quad (\text{II.36})$$

$\vec{E}$  est le champ électrique à l'intérieur du matériau et  $\rho$  la distribution volumique de charges. Comme un diélectrique est assimilable à la superposition d'une distribution volumique de densité et d'une distribution surfacique de charges dans un milieu, on définit alors le vecteur induction électrique  $\vec{D}$  par la relation

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.37})$$

Le vecteur  $\vec{D}$  est parfois aussi appelé vecteur excitation ou déplacement électrique dans le vide, ou la polarisation est nulle.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{II.38})$$

Le vecteur polarisation  $\vec{P}$  n'est pas indépendant du champ  $\vec{E}$  à l'intérieur du milieu. Dans de très nombreux matériaux, dits linéaires et isotropes, l'expérience montre que  $\vec{P}$  est colinéaire et proportionnel à  $\vec{E}$ .

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \chi \vec{E} = \epsilon_0 \chi_r \vec{E} \\ \chi &= \epsilon_0 \chi_r \end{aligned} \quad (\text{II.39})$$

$\chi$  et  $\chi_r$  sont respectivement les susceptibilités absolue et relative du milieu.

Les vecteurs induction et polarisation s'écrivent alors [16, 17,18]

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi_r) E \quad (\text{II.40})$$

$$P = (\epsilon - \epsilon_0) E$$

#### II.4.2- Pertes diélectrique

La densité de courant résultante dans le milieu s'exprime par :  $\vec{j} = \vec{j}_c + \vec{j}_d$  avec  $\vec{j}_c$  le courant de conduction et  $\vec{j}_d$  le courant de déplacement

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + j\omega D(\omega) \quad (\text{II.41})$$

$$J(\omega) = (\sigma + j\omega\epsilon(\omega))E(\omega) \quad (\text{II.42})$$

$$J(\omega) = (\sigma + \epsilon_0 \omega \epsilon_r'(\omega) + j\omega \epsilon_0 \epsilon_r''(\omega))E(\omega) \quad (\text{II.43})$$

Où  $\sigma$  est la conductivité correspondante aux courants de conduction. La composante de  $J(\omega)$  en phase avec le champ  $E(\omega)$  est à l'origine des pertes produites par les phénomènes de conduction et d'absorption. La composante  $\epsilon''(\omega)$  de la permittivité traduit le phénomène de pertes diélectrique [19].

Si on ne considère que les pertes diélectriques en négligeant la conduction, on aboutit à la relation suivant :

$$Tg \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (\text{II.44})$$

Où  $\epsilon_r''$  est l'indice de pertes et  $Tg \delta$  facteur de pertes diélectriques

### II.5- Théorie de Debye

Dans certain liquides formés de molécules polaires tels que l'eau ou l'alcool, la constante diélectrique statique a une valeur importante. La différence entre  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_s$  est due principalement à la polarisation par orientation des moments dipolaires à basse fréquence, elle est négligeable pour une fréquence supérieure à environ  $10^{10}$  Hz. La polarisation orientationnelle se produit également dans certains cristaux constitués de molécules polaires comme  $HCl$  ou  $H_2O$  [17,18].

En 1929, P. Debye a expliqué les grandes valeurs de  $\epsilon_s$  dans certain liquides en supposant que les molécules de ces liquides possèdent des moments dipolaires électriques permanents pouvant s'écarter de leur orientation d'équilibre. Le retour vers l'équilibre étant caractérisé par un temps de relaxation  $\tau$ . Si la fréquence angulaire  $\omega$  du champ électrique appliqué est très supérieure à  $1/\tau$ , la molécule ne peut plus suivre le champ. Debye propose ainsi d'écrire la polarisabilité  $\alpha(\omega)$  sous la forme :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau} \quad (\text{II.45})$$

Avec  $\alpha_0$  polarisabilité orientationnelle statique

### II.6- Spectroscopie d'impédance

La mesure de l'impédance complexe permet d'obtenir la conductivité complexe en fonction de la fréquence .cette technique est connue sous le nom de spectroscopie

d'impédance, l'impédance électrique relie plusieurs paramètres physiques telles que la constante diélectrique complexe, la conductivité et la capacité.

La spectroscopie de l'impédance est largement utilisée pour l'étude des propriétés diélectriques, l'influence de la composition sur la conductivité électrique du solide [21,22, 23] et la corrosion [20] des matériaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtements organiques. Plusieurs travaux sont consacrés aux métaux non revêtus.

Cette technique consiste à mesurer l'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur un grand choix de fréquences. Les données rassemblées peuvent être visualisées comme un diagramme de Nyquist, représenté par la composante imaginaire de l'impédance  $Z''$  en fonction de la composante réelle  $Z'$ . Le spectre d'impédance conduit à l'élaboration d'un circuit électrique équivalent qui a la même réponse en fréquence que l'échantillon. Dans la construction de ces circuits électriques, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$ . Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

### II.6.1- Impédance électrique

L'impédance est un paramètre important employé pour caractériser les circuits électroniques, les composants, et les matériaux qui constituent. L'impédance  $z$  est généralement définie comme l'opposition d'un dispositif ou d'un circuit au passage du courant alternatif à une fréquence donnée  $z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}$  (l'équivalent de résistance électrique en régime continu).

L'impédance  $z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soient coordonnées cartésiennes ( $\text{Re } z, \text{Im } z$ ).

$$Z = (\omega) = |Z| \exp j\varphi = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (\text{II.46})$$

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \text{ et } \varphi = \arctg \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z} \quad (\text{II.47})$$

D'autre part on a

$$\text{Re } Z = Z' = |Z| \cos \varphi \quad \text{Im } Z = Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.48})$$

### II.6.2- Analyse des spectres d'impédance

L'analyse des spectres expérimentaux obtenus par la spectroscopie d'impédance rapporte un arc semi-circulaire dans le plan complexe (plan de Cole&Cole). Ceci peut fournir des évaluations des paramètres R et C du circuit équivalent et par conséquent mener à une estimation quantitative des propriétés physiques notamment la conductivité électrique complexe, la relaxation du système, la constante diélectrique...etc.

Dans la pratique, le résultat expérimental s'avère rarement un demi-cercle bien centré sur l'axe des X, cela est généralement dû à plusieurs causes liées à la structure physique de l'échantillon. D'autres cas peuvent se présenter.

- L'arc ne traverse pas l'origine à cause de l'apparition d'autres arcs à des fréquences plus élevées.

- L'arc peut être distordu par d'autres temps de relaxation, en effet dans certains cas le temps de relaxation n'est pas une valeur unique mais distribuée discrètement.

Cependant quand un matériau possède une conductivité électrique apparente, la représentation de Cole & Cole du constant diélectrique devient moins utile à cause de la divergence  $\epsilon''$  à basse fréquence. Dans ce cas d'autres représentations peuvent être intéressantes, basées sur l'impédance, ou la conductivité complexe du matériau, ou par la représentation graphique de la valeur réelle de la constante diélectrique  $\epsilon'$  en fonction de la valeur réelle de la conductivité complexe  $\sigma'$ . Ces représentations peuvent être accentuées les données et éliminer la divergence due à la conductivité [27].

### II.6.3- Analyse de relaxation diélectrique

Les méthodes diélectriques sont aujourd'hui largement utilisées pour l'étude et la caractérisation des matériaux granulaires, du fait de la large gamme de fréquence pouvant être étudiée avec une excellente résolution. Dans le cas des polymères et dans une gamme de fréquence comprise entre  $10^{-3}$ Hz et  $10^7$  Hz, les spectres de relaxation diélectrique (variation de la permittivité diélectrique relative complexe  $\epsilon$  en fonction de la pulsation  $\omega$ ) peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition (Havriliak *et al*, 1997). Chacune de ces réponses est appelée " relaxation " ou " mode de relaxation " et est associée à des mouvements de dipôles permanents dans le matériau (Blythe,1979). Les spectres de relaxation diélectriques peuvent être décrits en utilisant différents modèles semi-empiriques. Le modèle utilisé est celui d'Havriliak-Negami (Havriliak *et al*, 1997). En général, ce modèle peut comporter une, deux ou trois relaxation [28].

### II.6.4- Modèles de la relaxation diélectrique

#### II.6.4.1- Modèle de relaxation de Debye

La relaxation dipolaire au sens de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique [29]. Les expressions de la permittivité diélectrique complexe et de ses parties réelle et imaginaire sont respectivement données par les expressions.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II.49})$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II.50})$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II.51})$$

Où :  $\omega$  est la pulsation,  $\tau$  est le temps de relaxation dipolaire,  $\epsilon_{\infty}$  est la constante diélectrique à très haute fréquence par rapport à  $f_{\max}$ ,  $\epsilon_s$  est la permittivité statique à basse fréquence,  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$  est la force diélectrique de la relaxation. On note que

$\epsilon''$  passe par un maximum pour  $\omega = \omega_0 = \frac{1}{\tau}$  alors que  $\epsilon'$  subit une inflexion.

Cette fréquence caractéristique correspond au maximum de dissipation de l'énergie dans le matériau. La représentation du spectre diélectrique de Debye est donnée par la Figure (II-3).

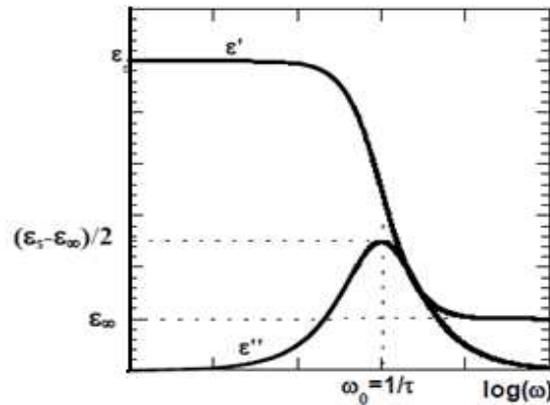


Figure (II-3) : Spectre diélectrique de relaxation de type Debye.

Le graphe représentant  $\epsilon''(\omega)$  en fonction de  $\epsilon'(\omega)$ , dit diagramme de Cole-Cole, est un demi-cercle de rayon  $\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}$  centré en  $(\epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}; 0)$ , Figure (II-4).

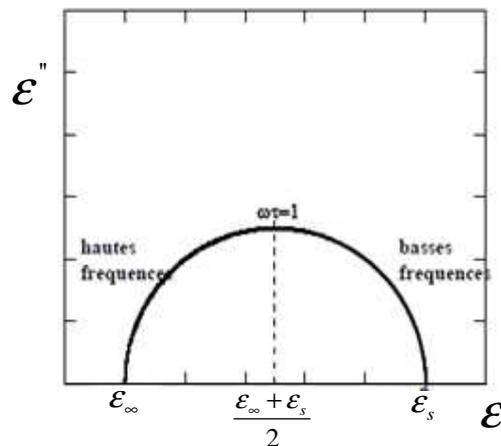


Figure (II-4) : Diagramme Cole-Cole d'une relaxation de type Debye.

Des études sur les phénomènes de relaxation diélectrique dans différents types de matériaux solides [30], ont montré que souvent la réponse en régime dynamique d'un grand nombre de matériaux s'éloigne considérablement des prédictions du modèle de Debye. A cause de l'inhomogénéité et des environnements différents que peuvent avoir les diverses molécules dans ces milieux ; les dipôles ne sont pas équivalents et la constante de temps  $\tau$  n'est pas unique et elle doit être définie à l'aide d'une certaine distribution.

### II.6.4.2- Modèle de Cole-Cole

L'expression de la permittivité proposée par K.S. Cole et R.H. Cole (1941) [31] est :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \quad (\text{II.52})$$

Avec  $0 < \alpha < 1$ , ce facteur décrit la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de cette relation en partie réelle et en partie imaginaire est donnée, respectivement par les expressions II. Le diagramme de Cole-Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des  $\varepsilon'(\omega)$  et le décalage du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution  $\alpha$  Figure (II-5).

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \left[ 1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} \right]}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{II.53})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(\omega\tau)^{\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}} \quad (\text{II.54})$$

Le diagramme de Cole-Cole d'une telle relaxation est un arc de cercle centré en dessous de l'axe des  $\varepsilon'(\omega)$  et les décalages du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution  $\alpha$  Figure (II-5).

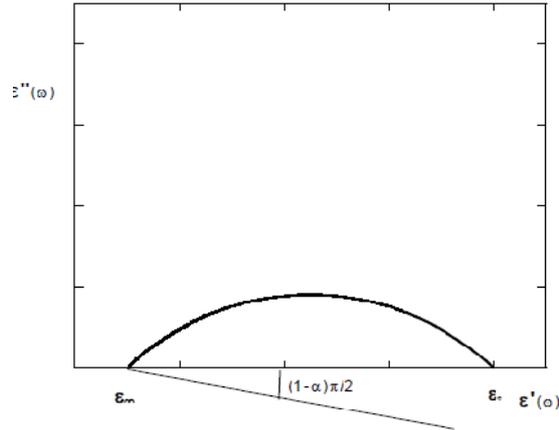


Figure (II-5) : Diagramme de  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  d'une relaxation de type Cole-Cole.

**II.6.4.3- Modèle de Davidson-Cole**

Davidson et Cole [32] ont proposé pour la permittivité l'expression suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \tag{II.55}$$

Avec  $0 < \beta < 1$ , il décrit l'asymétrie de la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de la permittivité en partie réelle et imaginaire donne :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cos(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \tag{II.56}$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \sin(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \tag{II.57}$$

$$\text{Avec } \text{tg}(\varphi) = \omega\tau$$

La représentation de Davidson-Cole dans le diagramme de Cole-Cole a la forme d'une demi-poire avec un angle d'inclinaison de  $\beta\pi/2$  par rapport à la tangente de la courbe Figure (II-6).

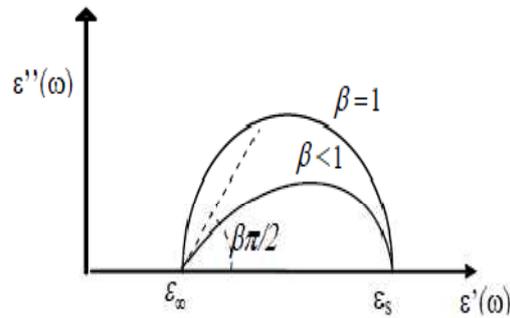


Figure (II-6) : Diagramme  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  pour une relaxation de type Davidson-Cole.

#### II.6.4.4- Modèle de Havriliak-Negami

Les mesures de permittivité diélectrique relative réalisées sur des matériaux polymères peuvent être ajustées en utilisant des modèles empiriques. Le plus utilisé est le modèle d'Havriliak-Negami (Havriliak *et al*, 1997). Il permet de donner une équation analytique de la permittivité complexe  $\varepsilon$  en fonction de la pulsation du champ électrique  $\omega$ . Dans le cas des polymères et dans une gamme de fréquence comprise entre 1 Hz et  $10^7$  Hz, les spectres de relaxation diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition.

Chacune de ces réponses est appelée « relaxation » ou « mode de relaxation ». Dans la gamme de fréquence précisée ci-dessus, il est improbable d'observer sur un même spectre la contribution de plus de 3 relaxations différentes. Pour chacune de ces relaxations, l'équation prédite par le modèle d'Havriliak-Negami est la suivante

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha})^{\beta}} \quad (\text{II.58})$$

Avec  $0 < a \leq 1$  et  $0 < \beta \leq 1$  qui sont respectivement les paramètres quantifiant la déviation symétrique et asymétrique de la relaxation par rapport à une relaxation de type Debye.

Les expressions de Debye, Cole-Cole et Davidson-Cole sont retrouvées respectivement pour les cas où :

- $a = 1$  et  $\beta = 1$  : l'expression de Debye.
- $\beta = 1$  et  $0 < a < 1$  : l'expression de Cole-Cole.
- $a = 1$  et  $0 < \beta < 1$  : l'expression de Davidson-Cole.

Où  $\omega$  : est la pulsation du champ électrique (rad.s-1).

$\Delta\varepsilon$  : est la dispersion diélectrique de la relaxation.

$\tau$  : est le temps de relaxation associé à la relaxation (s).

$\alpha$  : est le paramètre donnant la largeur de la distribution des temps de relaxation.

$\beta$  : est le paramètre de dissymétrie de la distribution des temps de la relaxation

Cette expression est très utilisée dans les études des relaxations diélectriques observées dans des milieux polymères.

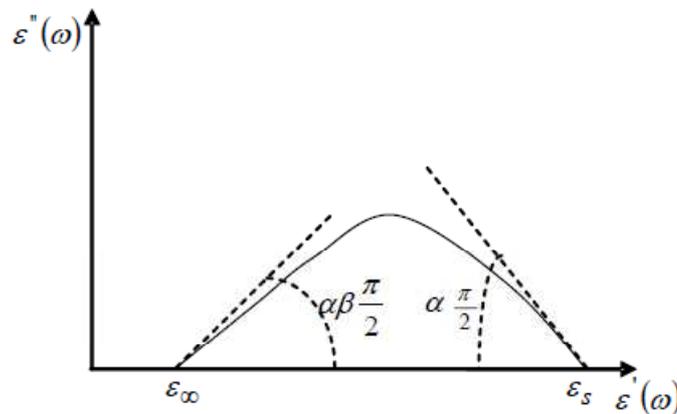


Figure (II-7) : Diagramme  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$  correspondant au modèle de Havriliak et Negami.

Cette expression est très utilisée dans les études des relaxations diélectriques observées dans les milieux polymères. Nous avons vu précédemment qu'un matériau peut avoir plusieurs types de réponses diélectriques, résumées comme suit :

1-Réponse de type Debye : Lorsque tous les dipôles le formant ont le même temps de relaxation et le même environnement.

2-Réponse de type Cole-Cole : Lorsqu'il existe des fluctuations dans l'environnement dans le quel baignent les dipôles créant une distribution des temps de relaxation.

3-Réponse de type Davidson-Cole : Lorsqu'à basse fréquence l'environnement se polarise du fait de l'orientation du dipôle. Alors qu'à haute fréquence, l'environnement ne suit plus le dipôle.

4- Réponse du type Havriliak-Negami : il s'agit du cas général regroupant les réponses du type Cole-Cole et du type Davidson-Cole.

## Bibliographies

- [1] R.W. Cohen, G.D. Cody, M.D. Coutts, B.Abeles, *Optical properties of granular silver and gold*, Films, Phys. Rev. 8, 3689-3701 (1973).
- [2] M.Brousseau , Masson ,*propriétés électroniques*, Physique du solide (1992).
- [3] Kittel ,*Physique du solide*, Dunod.(1970)
- [4] D.A.G.Bruggman, Ann. Physik (Leipzig) 24, 636 (1935).
- [5] R. Landauer J.Appl. Phys. 23 , 779 (1952).
- [6] A. Chelkowski, *Fizyka dielektrykow*, PWN, Warszawa (1993).
- [7] B. Hilczer, *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa, (1992).
- [8] R. Fournié, *Diélectriques: bases théoriques*, Technique de l'ingénieur (D2 I), D213(1993).
- [9] A. Beroual, *Matériaux pour le génie électrique*, cours de DEA de génie électrique, Ecole Centrale de Lyon, France, (1996).
- [10] J.C. Mage, *Origine des pertes dans les matériaux*, RGE, N°7,24 (Juin 1991).
- [11] S. Berthier, *Optique des milieux composites*, Polytechnica, Paris (1993).
- [12] H. A. Lorentz *Annalen der Physik und Chemie* vol 9, 641(1880).
- [13] L. Onsager, *Electric moments of molecules in liquids*, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486-1493 (1936).
- [14] J.G. Kirkwood, *The dielectric polarisation of dielectric liquids*, J. Chem. Phys 7, 911-919 (1939).
- [15] H. Fröhlich, *Theory of Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Oxford: Clarendon, (1958).
- [16] M. Brousseau, *physique des solides*, Masson (1992).
- [17] C. Kittel, *physique des solides* (Dunod-Paris) (1970).
- [18] B. K. Havrilliak and S. Negami, J.Polym. Sci. Part B: 14, 99 (1966).
- [19] T.Hong, Y.Chen, H.Sun and W.P.Jepson *Monitoring corrosion in multiphase pipelines , materials and Corrosion* 52,. 590-597(2001).
- [20] I.J.Young *Dielectric measurement and analysis for the desingn of conductor data*, J.Chem;Phys 99(4) (1993).
- [21] J.Ross.Mac Donald-(John Wiley&sons)"*Impedance spectroscopy*", New York (1987).
- [22] Thèse Doctorat *caractérisation électrique de matériaux isotropes*. Mohamed elKadiri-Unive Lille (1986).
- [23] L.Zekri ,N.Zekri and J.P.Clerc '*Modeling of impedance spectroscopy of Composites by électrique network*' J.Phys D:Appl. Phys 37535-539 (2004).
- [24] K. S. Cole, R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics* 1, 341-351(1941).
- [25] S.Havrilliak and S. Negami, J.Polym. Sci. Part B: 14, 99 (1966)
- [26] D. W. Davidson and R. H. Cole, J.Chem.Phys. 19, 1484(1951).
- [27] yan-zhenn wei and S.Sridhar *A new graphcal representation for dielectric data* j.Chem.phys 994 (1993).
- [28] Michel L., Van Hentenryck P.," *A modeling language for global optimization and its implementation*

- in Newton*", Theoretical Computer Science, Vol. 173, n° 13-48,(1997).
- [29] A. K. Jonscher, *Presentation and interpretation of dielectric data*, Thin solid films, 50,187-204, (1978).
- [30] K. W. Wagner, In: Erklärung die dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher vorstellungenArchiv für Elektrotechnik 2, 371-387 (1914).
- [31] K. S. Cole, R. H. J. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics*. I. Direct current characteristics, J. Chem. Phys. 10, 98-105 (1942).
- [32] D. W. Davidson et R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19,1484(1951).

## *Chapitre III*

# *Modélisation et méthodes de calculs*

### III- Introduction

L'idée de modéliser les propriétés de propagation d'onde dans les milieux matériels à partir de circuits de l'ancienne : "Equation des télégraphistes " travaux de Von Hippel, conduit à de bons résultats pour des milieux homogènes elle a été généralisée aux cas des circuits hyperfréquences avec une représentation correcte des composants passifs qui interviennent.

Sa généralisation sur des systèmes non homogènes, tels que des mélanges de conducteurs et d'isolants est plus récente. Les premiers travaux sur ce thème ont été effectués par l'école russe [1].

Plus récemment, une revue des propriétés de réseaux aléatoires a fait le point sur les possibilités de cette méthode pour des mélanges binaires de composant (R, L) pour la conduction et C pour l'isolant [2]. Les méthodes utilisées ont pour but de calculer l'impédance équivalente macroscopique du système dont les composants pour un dopage connu, ont des propriétés microscopiques connues. Un mélange peut contenir des éléments selfiques et capacitifs, Son impédance complexe possède alors une partie imaginaire qui peut être soit positive, soit négative et donc un passage par zéro de celle-ci.

Un matériau, ayant ces propriétés, possède une transition optique, c'est à dire qu'il passe d'un état réfléchissant (partie imaginaire positive de l'impédance) à un état absorbant (partie imaginaire négative de l'impédance). Dans ce cas, il est intéressant de déterminer la fréquence à laquelle se produit cette transition.

Le choix du modèle est très important, pour reproduire une bonne modélisation des propriétés diélectriques, ce qui veut dire que le modèle RC est applicable dans le cas ou en veut analyser le spectre de relaxation, mais dans le cas ou on cherche à étudier les propriétés optiques, qui sont obtenus essentiellement par le spectre de résonance, le modèle RL-C est beaucoup plus adéquat.

#### III.1- Applications des modèles RC et RL C

##### III.1.a- modèle R-C

L'application du modèle RC et les multiples analyses physiques concernant l'étude de la conductivité d'un composite binaire (conducteur /isolant) dans le cadre

de la théorie de percolation, avec plus précisément leur réponse diélectrique a été modalisée par RC ou la polarisabilité du milieu diélectrique est identifiée avec une capacité C, et le conducteur est considéré comme une résistance R.

L'étude dans les systèmes désordonnés de la conductivité électrique peut être faite en analysant les mélanges de deux poudres [3.4.5] isolante et conductrice [6]. Comme les grains sont de petite taille, le mélange est fait d'une fraction P de poudre conductrice et une fraction 1-P de poudre isolante, On étudie ensuite la percolation du mélange en mesurant sa conductivité électrique. Si le mélange agit comme un isolant c'est que la poudre conductrice ne représente dans cet amalgame qu'une faible part, par contre si on ne met que très peu de poudre isolante, (l'alliage et conducteur), c'est qu'il existe un continent (amas) de grain conducteur reliant les deux surfaces du matériau. La séparation entre état isolant et conducteur se fait par valeur précise du pourcentage de poudre conductrice noté P et qui correspond au seuil de percolation du système.

On utilise le modèle R-C dans le problème de percolation de lien de 2d et 3d[3.4] ou des liens conducteurs sont représentés par des résistances et les liens isolants par des capacités Ceci bien sur en fonction de la proportion de R et C, et de l'application de la fréquence, des conductivités des grains conducteurs ont été définis par

$$\sigma_c = \frac{1}{R} \quad (\text{III.1})$$

Et celles des grains isolant par :

$$\sigma_d = iC\omega \quad (\text{III.2})$$

Une fréquence caractéristique apparaît correspondante à la fréquence de relaxation du système :

$$\tau = RC \quad \omega_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RC} \quad (\text{III.3})$$

Le rapport entre les conductivités est définie par :

$$h = \frac{\sigma_c}{\sigma_d} = \frac{i\omega}{\omega_0} \quad (\text{III.5})$$

L'applicabilité du modèle R C été démontré dans plusieurs analyses [1.2.4.et5], et Selon des simulations qui traitent le problème de la percolation de lien d'un composite (conducteur/isolant), l'algorithme de la matrice de transfert, les fractales et groupe de renormalisation, l'espace réel de group, c est aussi les résultats qu'ont peu obtenir pour le système à 2d et 3d. [3.4.8.9] plusieurs études ont été faite sur les matériaux inhomogène ,ou les résultats ont été interprétés par le modèle R C dans la percolation géométrique, L'application de ce concept est un succès pour les matériaux composite binaire, tel que le matériau en poudre[10] les clusters métalliques [11] les couches minces de matériaux granulaires[12] ,la Microémulsion [13] céramique poreuse [14].

### III.1.b- Modèle R L-C

Les aspects de ce modèle sont applicable dans diverses études physiques, il nous permet de décrire les propriétés optiques des composites (métal/diélectrique), et des matériaux qui subissent une transition optique. En d'autre terme, le caractère de leur constante diélectrique change d'inductif en capacitif pour une certaine valeur  $p^*$  de métal. Cette quantité dépendante de la fréquence est ainsi définie par la condition que la conductivité soit complexe ou réelle [26].

Ce modèle qui représente chaque grain conducteur par une inductance L en série avec une résistance R, est le moyen adéquat pour la considération de l'inertie des électrons du matériau conducteur. Un effet qui est nécessaire pour expliquer le mode des vibrations électroniques à haute fréquence dans les composés métalliques, le cas à la fréquence plasmon. Nous précisons que ce modèle ne prend pas en compte les effets relié à la propagation des ondes électromagnétiques dans ces milieux.

D'une façon générale, Le modèle RL-C se compose d'une inductance L en série avec une résistance R pour représenter le grain métallique, et d'une capacité C pour

le grain diélectrique. Cela veut dire que les liens conducteurs sont représentés par RL et les liens isolant par C. Les conductances des deux types de liens à la fréquence  $f = \omega/2\pi$  [26].

Sont notés  $\sigma_m$  pour la conductance des grains métalliques et  $\sigma_d$  pour la conductance des grains diélectriques et sont donnée par les relations suivantes :

$$\sigma_m = \frac{1}{R + iL\omega} \quad (\text{III.6})$$

$$\sigma_d = iC\omega \quad (\text{III.7})$$

Avec  $\sigma_m$  et  $\sigma_d$  les conductivités des conducteurs et des isolants respectivement.

Le modèle RL-C a trois fréquences caractéristiques  $\omega_{RL}$ ,  $\omega_{RC}$  et  $\omega_{LC}$  définies par :

$$\omega_{RL} = \frac{R}{L}, \quad \omega_{RC} = \frac{1}{RC} \quad (\text{III.8})$$

$$\omega_{LC}^2 = \frac{1}{LC} = \omega_{RL}\omega_{LC} \quad (\text{III.9})$$

Ce qui permet d'introduire une grandeur connue sous le nom de facteur de qualité et qui vaut :

$$Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (\text{III.10})$$

$$= \frac{\omega_{RC}}{\omega_{LC}} = \frac{\omega_{LC}}{\omega_{RL}} = \sqrt{\frac{\omega_{RC}}{\omega_{RL}}} \quad (\text{III.11})$$

Par suite de cette définition, si le modèle est faiblement dissipatif avec un large facteur de qualité, nous avons les inégalités.

$$Q > 1 \Rightarrow \omega_{RL} < \omega_{LC} < \omega_{RC} \quad (\text{III.12})$$

S'il est fortement dissipatif, ce facteur est définie par :

$$Q < 1 \Rightarrow \omega_{RL} > \omega_{LC} > \omega_{RC} \quad (\text{III.13})$$

On définit aussi deux grandeurs sans dimension qui représente le rapport entre les fréquences caractéristique :

$$x = \frac{\omega}{\omega_{RL}} \quad y = \frac{x}{Q} = \frac{\omega}{\omega_{LC}} \quad (\text{III.14})$$

Finalement, nous introduisons le rapport de deux conductivités  $h$

$$h = iC\omega(R + iL\omega) \quad (\text{III.15})$$

$$= \frac{-x^2 + ix}{Q^2} = -y^2 + \frac{iy}{Q} \quad (\text{III.16})$$

Cette dernière équation montre le rôle central joué par le facteur de qualité. On rappelle que la variable de  $h$  du modèle RL-C était purement imaginaire.

Parmi les modèles utilisés pour l'étude les matériaux composites on peut aussi citer le modèle de Zeng [2], où le grain conducteur est représenté par un circuit parallèle qui se compose d'une inductance  $L$  en série avec une résistance  $R$ , le tout en parallèle avec une capacité  $C$  (Figure III-1). Plusieurs travaux se sont basés sur ce modèle [3, 5,8 ,12] pour interpréter l'absorption optique anormale observé dans le domaine du visible pour le composite métal /isolant.

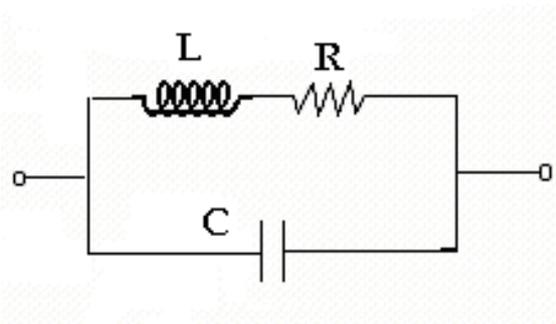


Figure (III-1) :

Une comparaison est faite [7] entre le modèle de Zeng et un modèle contenant seulement une self en parallèle avec une résistance. Ce travail a montré que les deux modèles donnent des résultats identiques jusqu'à la fréquence  $\omega = 0.35 \omega_0$  (avec  $\omega_0$  fréquence plasmon).

La figure suivante résume les différents circuits utilisés pour la modélisation des composants d'un matériau composite. Ces modélisations dépendent de la nature des grains (conducteurs ou isolants) et des fréquences appliquées.

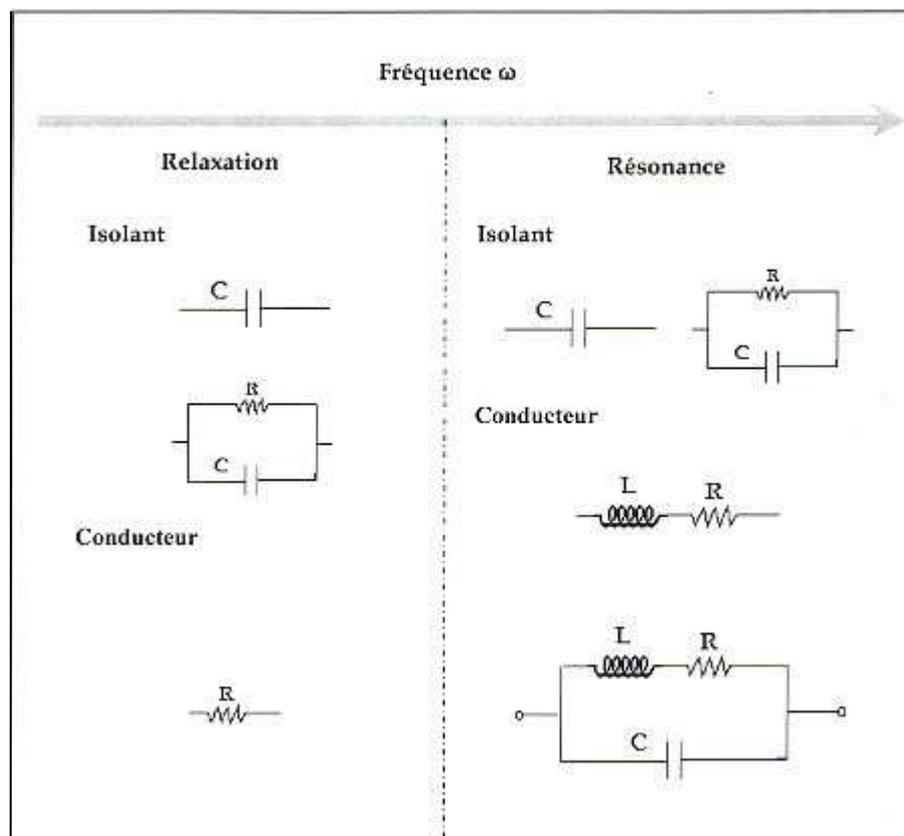


Figure (III-2) : les différents circuits pour la modélisation des grains conducteur/isolant.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Si on veut modéliser un matériau composite sous forme d'une couche mince (2D) , on devra remplacer chaque grain par une impédance adéquate qui caractérisera ces propriétés physiques. Toutes ces impédances sont connectées entre elles à travers un circuit électrique, afin de reproduire la connectivité entre les grains.

On prendra un modèle simple, celui où les grains ont quatre voisins, qui sont disposés d'une façon périodique (absence du désordre), alors que chaque nœud du réseau se compose de quatre impédances, donc sa modélisation donne un circuit électrique carré (Figure III-4).

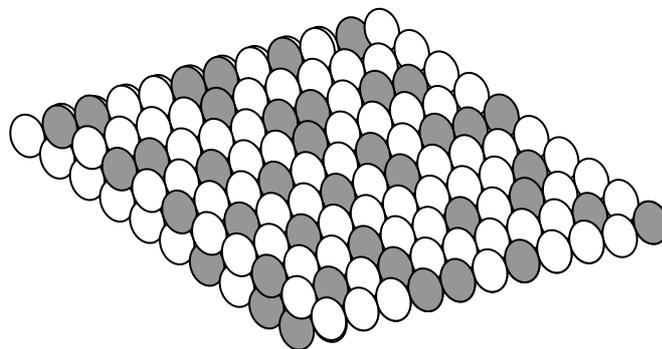


Figure (III-3) : matériau composite.

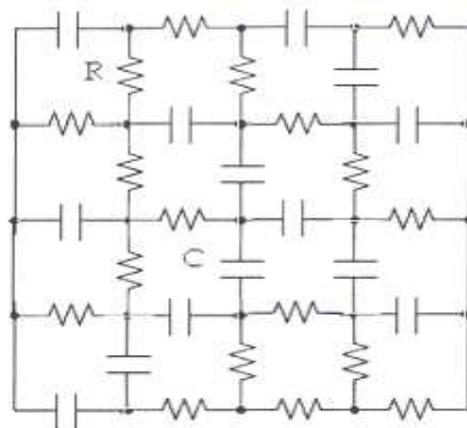


Figure (III-4): Circuit électrique carré.

Ces modélisations ont pour but d'extraire des paramètres physiques comme la conductivité effective, le constant diélectrique, le champ local etc.... Cependant, pour calculer ces paramètres, plusieurs méthodes de calcul sont utilisées.

### III.2- Méthode de calcul

Un matériau composite définis par les propriétés diélectriques, il est nécessaire d'inclure les propriétés électriques et optiques modélisés et ceci pour chaque constituant dans le modèle utilisé.

Le calcul d'impédances équivalente du circuit donné par l'étude des propriétés macroscopiques des matériaux. par de nombreuses méthodes connues se fait le calcul ; l'une de ces méthodes est connue d'après le thème de transformation étoile - triangle de (Franc et Lobb [17]).

Notre travail (ME) concerne la méthode utilisée et pour que cette dernière soit présentée, une comparaison avec d'autres méthodes sera faite pour justifier notre choix.

#### III.2.a- Méthode exacte ME

Par deux différentes conductivités complexes, nous considérons un réseau 2D rempli aléatoirement (dans notre cas une conductivité diélectrique  $\sigma_d$  et une conductivité  $\sigma_m$  métallique ou  $m$  respectivement avec des concentrations  $p$  et  $1-p$  connections des deux extrémités du réseau à différence de potentiel (ici  $V = 1$  volt) [15.16].

La figure (III-5) montre un réseau carré rempli aléatoirement par des conductivités soit métallique soit diélectriques. La différence de potentiel entre les deux électrodes est de 1V, ceci veut dire que la conductivité effective du système est égale au courant total qui la traverse. Comparons cette méthode avec d'autres comme celle de Franc et Lobb (FL) [17], et la méthode de la matrice de transfert [18.19.20]. Pour obtenir le champ local et la conductivité effective  $\sigma_{ff}$ , qui est le

courant entrant (ou sortant) du réseau (car le voltage est égal à 1), nous utilisons les équations de Kirchhoff dans chaque nœud  $i,j$  :

$$\sum_{k,l} (V_{k,l} - V_{i,j}) \sigma_{k,l}^{i,j} = 0 \tag{III.17}$$

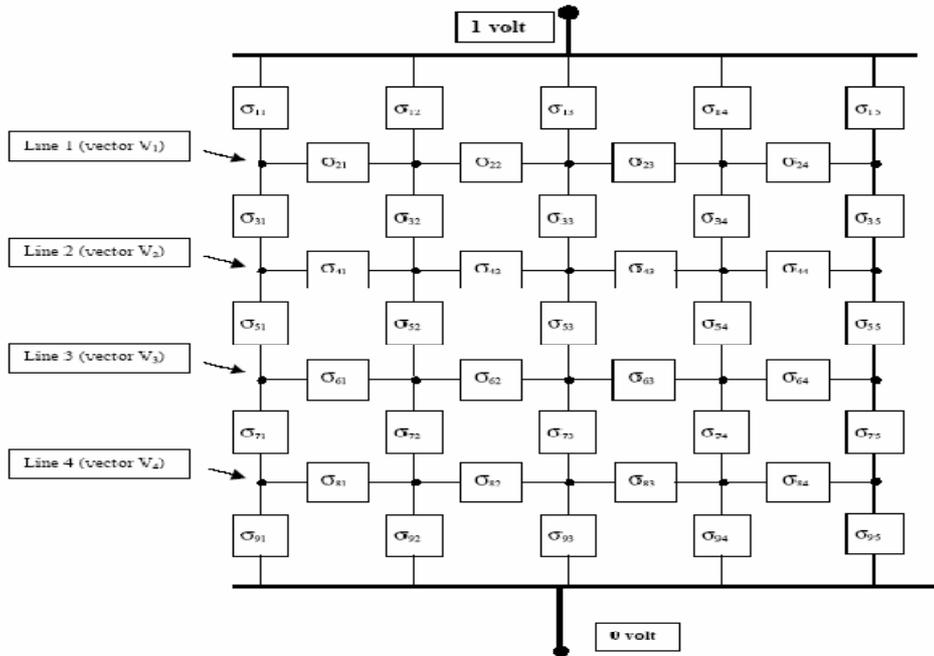


Figure (III-5) : exemple d'un réseau carré en PAR de taille 5.

La sommation est sur les nœuds  $k, l$  connectés aux nœuds  $i,j$  par les conductivités  $\sigma_{k,l}^{i,j}$ . Pour les nœuds connectés à 1V, nous remplaçons  $V_{k,l}$  par la valeur 1. Nous obtenons donc  $N(N-1)$  équations de  $N(N-1)$  potentiels inconnus. Nous pouvons réécrire l'équation (III.17) sous la forme matricielle :

$$\tilde{\Gamma} \vec{V} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & 0 & \dots & 0 \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & P_{N-1,N-2} & P_{N-1,N-1} & P_{N-1,N} \\ \dots & \dots & 0 & P_{N,N-1} & P_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \dots \\ V_{N-1} \\ V_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \dots \\ S_{N-1} \\ S_N \end{pmatrix} \tag{III.18}$$

La matrice  $\tilde{\Gamma}$  composée de  $(N-1) \times (N-1)$  blocs  $P_{i,j}$ . Les blocs  $P_{i,j}$  sont des matrices de dimension  $N \times N$ . Les éléments  $P_{i,j}$  qui apparaissent dans la diagonale de la matrice  $\tilde{\Gamma}$  sont des matrices tridiagonales, dont les éléments sont les sommations

des conductivités des branches entourant les nœuds alors que les éléments qui apparaissent dans les diagonales supérieure et inférieure sont des matrices diagonales dont les éléments sont les conductivités des branches d'interactions entre les nœuds et leurs voisins. Le vecteur  $\vec{V}$  est composé de  $N - 1$  éléments  $V_i$ . Les éléments  $V_i$  sont des vecteurs de taille  $N$  et qui correspondent aux potentiels des nœuds de la ligne  $i$ . Finalement, les éléments  $S_i$  sont des vecteurs de même taille que les  $V_i$ . Ces vecteurs sont constitués d'éléments nuls, excepté le premier élément qui contient les conductivités de la ligne connectée à  $1V$ . À première vue, l'équation (III.18) paraît impossible à résoudre pour de grands systèmes en raison de la manipulation et le stockage de la matrice  $\tilde{\Gamma}$  qui exige une capacité énorme de mémoire. Comme exemple, un système de taille  $256 \times 256$  exige une mémoire de 128Gb. En fait, seulement cinq ensembles d'éléments ne sont pas nuls dans cette matrice, alors que nous devons stocker seulement trois d'entre eux par raison de symétrie. Nous allons reformuler ces équations de sorte que nous obtenons un système de  $N - 1$  équations en utilisant les matrices  $P_{i,j}$ .

$$\sum_j P_{i,j} V_j = S_i \quad (\text{III.19})$$

Où  $i$  varie entre 1 et  $N - 1$ . Il faut noter que, vue la forme bien particulière de la matrice  $\tilde{\Gamma}$ , chaque équation utilise au maximum trois matrices  $P_{i,j}$ , les autres sont des matrices nulles. Nous résolvons ce système d'équations en utilisant la méthode de substitution ou, en commençant par la dernière équation  $i = (N - 1)$ , nous remplaçons à chaque étape le vecteur  $V_i$  par le vecteur  $V_{i-1}$  jusqu'à l'étape  $i = 1$  où  $V_1$  est déterminé. Nous utilisons ensuite la procédure inverse pour déterminer les autres vecteurs  $V_i$ . La procédure inverse impose le stockage de toutes les combinaisons des matrices  $P_{i,j}$  impliquées dans les étapes de substitution. Nous sauvegardons donc, pour résoudre ce système d'équation,  $N$  matrices de taille  $N \times N$ . Bien que la mémoire utilisée pour ce stockage soit large pour de grands systèmes, elle reste

beaucoup plus faible que la taille de la matrice  $\tilde{\Gamma}$ . A lorsque, pour le même système considéré ci-dessus de taille  $256 \times 256$ , la mémoire de stockage utilisée est de 250Mb au lieu de 128Gb, ce qui est raisonnable pour les calculateurs actuels. Si la mémoire RAM du calculateur n'est pas suffisante pour ce stockage, les matrices seront stockées dans le disque dur. Pour vérifier la précision des résultats nous calculons, systématiquement, le courant entrant et le courant sortant qui doivent être identiques, ce qui confirme la conservation du courant.

### III.2.b- La méthode de franc et Lobb

La méthode est bien schématisée dans la figure (III-6) la méthode de ( franc et lobb ); en se servant n judicieusement des transformations élémentaires exactes présentes sur la figure (III-6) qui consiste à transformer un réseau de conductances en une unique conductance. En propageant a travers le réseau les transformations présentes dans la figure (III-5), les conductances sont éliminées.

Une par une dans les différentes colonnes du réseau. Tout le réseau sera donc réduit à une seule conductance.

La transformation étoile triangle (franc et lobb) sont basées sur une grande répétition d'opérations de divisions. Dans le cas où la taille de l'échantillon augmente et les valeurs des conductances sont très faibles ou très larges, les résultats obtenus deviennent imprécis. Ceci quelle que soit la précision utilisée dans la programmation informatique.

Pour la (méthode exacte) ME ce problème n'apparait pas ; elle ne contient pas de multiples divisions pour les mêmes variations. Cette techniques est applicable a des systèmes 2d c est l'handicape majeur, et ne permet pas d obtenir le champ local.

Étoile (Y) → triangle (Δ)



Figure (III-6) : étoile- triangle.

$$\sigma_1 = (\sigma_A \sigma_B + \sigma_A \sigma_C + \sigma_B \sigma_C) / \sigma_C$$

$$\sigma_A = \sigma_1 \sigma_2 / (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$\sigma_2 = (\sigma_A \sigma_B + \sigma_A \sigma_C + \sigma_B \sigma_C) / \sigma_B$$

$$\sigma_B = \sigma_1 \sigma_3 / (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$\sigma_3 = (\sigma_A \sigma_B + \sigma_A \sigma_C + \sigma_B \sigma_C) / \sigma_A$$

$$\sigma_C = \sigma_2 \sigma_3 / (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

Ce problème n'apparaît pas pour la méthode ME (Méthode Exact) [24]. Cette méthode consiste à profiter de la nature tri - diagonale par blocs de la matrice en résolvant les équations de Kirchhoff.

La diagonalisation et l'inverse de ces matrices sont directement reliés à celles de leurs blocs qui sont d'ordre  $N \times N$ . Ainsi, la manipulation de telles matrices devient possible, et les résultats sont exacts. Cette méthode est lente et nécessite un espace disque important pour manipuler des fichiers intermédiaires.

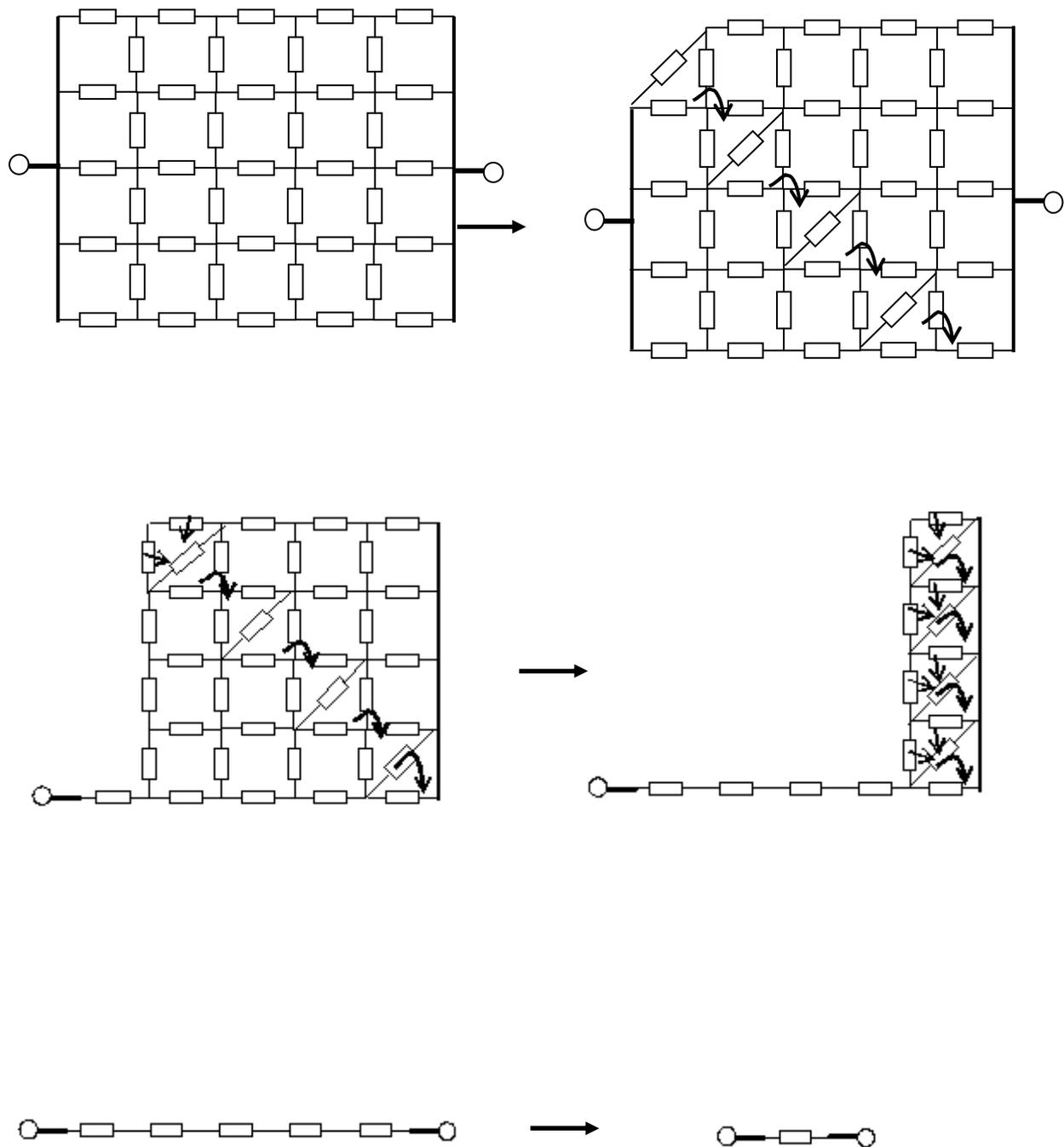


Figure (III-7) : La méthode de Lobb et Frank appliquée sur un réseau parallèle.

### III.2.c- Méthode de Matrice de Transfert

La matrice de transfert employé par Herrmann et al (1984) Ce qu'ils décrivent dans cet algorithme est simplement une prolongation aux admittances complexes,

ainsi que pour leurs calculs de l'exposant  $s$  de super conductivité dans 2D et 3D [22.23].

Cette méthode est brièvement présentée dans le cas bidimensionnel. on Considère une bande de longueur finie  $L$  et de la largeur  $n$ , périodiquement avec des états de frontière verticaux (ceci afin de réduire au minimum des effets de taille fini). La conductivité longitudinale de notre mélange de résistances - capacités dans une telle géométrie est calculée par le procédé itératif suivant. En utilisant la notation complexe standard pour une fréquence donnée  $f = \omega / 2\pi$ , nous imposons les tensions  $V = 0$  à la première rangée verticale et  $V_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) à la  $L$  ième rangée verticale (voir la figure III.8) Les intensités (complexe)  $I_i$ , qui traversent les points finaux de cette dernière rangée et des tensions  $V_i$ , soit connexes par la matrice  $Z$  d'impédance (complexe) :

$$v_i = \sum_{i \leq j \leq n} Z_{ij} I_{ij} \tag{III.20}$$

Les règles pour mettre à jour cette matrice d'impédance sont comme suit :

- (a) addition d'un lien horizontal de l'impédance  $z$  à la ligne  $k$  :

$$Z_{ij} \rightarrow Z_{ij} + \xi_{ij}^{(H)} \quad \text{Avec} \quad \xi_{ij}^{(H)} = z \delta_{ik} \delta_{jk} \tag{III.21}$$

Où  $\delta$  est le symbole de Kronecker

- (b) addition d'un lien vertical de l'impédance  $z$  entre les lignes  $k$  et  $l$  :

$$Z_{ij} \rightarrow Z_{ij} + \xi_{ij}^{(v)} \quad \text{Avec} \quad \xi_{ij}^{(v)} = \frac{-(Z_{ik} - Z_{il})(Z_{kj} - Z_{lj})}{z + Z_{kk} + Z_{ll} - Z_{kl} - Z_{lk}} \tag{III.22}$$

(Aucuns index répétés par excédent implicite d'addition !).

La conductivité complexe  $\Sigma_n(p, \omega)$  de la bande de longueur infinie et de la largeur finie  $n$  est alors donné par la limite suivante :

$$\Sigma_n(p, \omega) = \lim_{L \rightarrow \infty} \left( \frac{L}{Z_{ii}} \right) \tag{III.23}$$

Ce qui est indépendant de l'étiquette de nœud  $i$ , avec la probabilité une. Il n'est pas nécessaire de faire la moyenne de  $\Sigma_n$ , au-dessus de différents échantillons.

D'un point de vue pratique, le calcul est poursuivi jusqu'à une plus grande valeur de  $L$  afin de diminuer l'erreur.

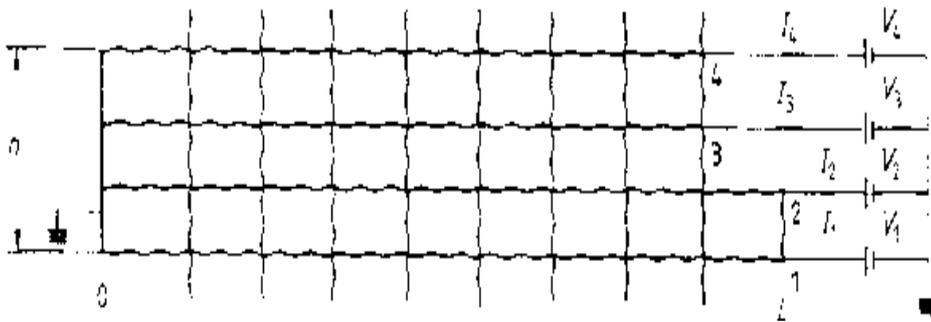


Figure (III-8) : Bande bidimensionnelle de la largeur  $n$ , avec des conditions de frontière périodiques dans la direction verticale, les voltages  $V_i$  et les intensités  $I_i$  sont reliés à travers la matrice d'impédance  $Z$  [25].

## Bibliographies

- [1] A.L Efros , B.I. Shklovskii Phys. Stat. Solid. B 76, 2 47 (1976).
- [2] X.E.Zeng,D.J.Bergman and Stroud *Numerical study of transport proprieties in continuum percolation* J.Phys .A:Math .Gen.2 ,1949-953 (1988).
- [3] J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Luck, J. M. Laugier *Advances in Physics* **Vol. 39**. N°3 191-309 (1990).
- [4] J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Luck, J. M. Laugier *J. Phys A: Math* 19. 3153-3164 (1986).
- [5] B.Tedenac Thèse de Doctorat " *modélisation des propriétés de matériaux composites, méthode de réseaux électrique* " - Univ de Provence (1995).
- [6] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 45, 574 (1973).
- [7] L. Zekri, N. Zekri, R.Bouamrane and F. Brouers " *Statistical and scaling proprieties of the alternating current conductivity in thin metal* " *J.PPhy Condens.Matter* 15 ,293 (2003).
- [8] L.Zekri. These magister " *propriétés diélectriques et de localisation de films fins composites au seuil de percolation* " USTO Oran (1998).
- [9] S.Berthier ,J.Lafait , " *Thin solid films* " ,89,213(1982).
- [10] I.J.Youngs " *dielectric measurement and analysis for the desing of Conductor/insulator articial dielectrics* " *IEE Proc-Sci* Vol.147 N4 (2000).
- [11] D.M.Gerannan;J.C.Garland,and D.BTanner " *Critical behaviour of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold* " *Phys.Rev.Lett.*46. 375-378 (1981).
- [12] R.B.Laibiwiz and Yuval Gefen " *Dynamic Scaling near the percolation Threshld in Thin Au Films* " *Phys.Rev.Lett.*53.380-383(1984)
- [13] Menno A.vanDijk " *Dielectric Study of Percolation Phenomena in a Microemulsion* " *Phys.Rev.Lett.*55, 1003-1005 (1985).
- [14] J.P. Troadec, D.Bideau and E. Guyon " *transport proprieties of conducting and semi conducting mixtures* " *J. Phys C:S.Phys* 14 480764819(1981).
- [15] L. Zekri, R. Bouamrane and N .Zekri, *J. Phys. A: Math. Gen.* 33 649(2000).
- [16] L .Zekri, N .Zekri, J.P .Clerc *J. Phys. A: Math. Gen* 37, 5679-5687(2004).
- [17] D. J. Frank, C.J. Lobb *Phys. Rev B* **Vol. 37**N°1 (1988).
- [18] B. Derrida and J. Vannimenus, *J. Phys. A* 15, L557 (1982).
- [19] H. J. Herrmann, B. Derrida and J. Vannimenus *Phys. Rev.* B30, 4080 (1984).
- [20] B.Derrida, D.Stauffer, H.J.Herrmann, J.Vannimenus, *J.Phys.Lett.France*44, L701 (1983).
- [21] L.Zekri, N.Zekri et J.P.Clerc , " *2 Novel computational method for accurate determination of the effective conductivity and the local field of multicomponent 3D composites* " , *J. Phys. A: Math. Gen.* 37 5679-5687(2004).
- [22] J. P. Clerc, G. Giraud, J. M.luk, laugie r *Advaces in Physics* **Vol. 39**.N°3 191-309(1990).
- [23] H. J. Herrmann, B. Derrida and J. Vannimenus *Phys. Rev.* B30 4080. (1984).

[24] S.Berthier, J.Lafait, J. Phys., Paris, 47, 249 (1986)

[25] J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Luck, J. M. Laugier J. Phys A: Math 19 3153-3164(1986).

*Chapitre IV*

*Contact inter-grains*

## IV- Introduction

Un milieu granulaire se comporte de façon très différente selon le mode de sollicitation figure (IV- 1) [1.2.3], un ensemble de grains posé sur une table peut former un tas statique, malgré les contraintes de cisaillement présente dans le tas, le milieu reste sans mouvement et se comporte comme un solide. Le système est dominé par les interactions de contact entre grains.

A l'autre extrême, si l'on secoue énergiquement un tas de billes, le milieu devient très agité avec des particules bougeant dans tous les sens et interagissant par collision. Dans ce régime que l'on appelle collisionnelle, le milieu rassemble un gaz. Enfin, entre les deux, on observe comme dans un sablier figure (IV- 1) des écoulements denses, où les particules interagissent à la fois par collisions et contact de longue durée.

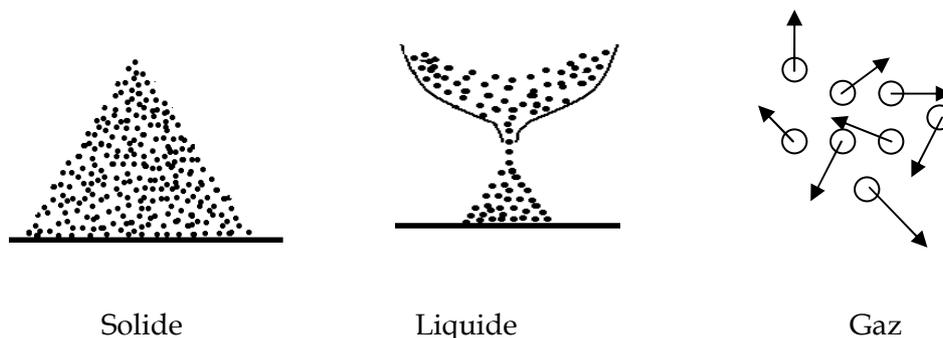


Figure (IV- 1) : les milieux granulaires peuvent se comporter comme un solide, un liquide ou un gaz selon le mode de sollicitation.

### IV.1- Contact électrique

Comprendre la conduction électrique à travers un milieu granulaire est un problème à plusieurs corps très compliqué faisant intervenir un grand nombre de paramètres.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés diélectriques en courant alternatif d'un empilement granulaire à deux dimensions plus précisément, un modèle

électrique de contact entre grains puis un circuit électrique équivalent est déterminé. Le circuit obtenu est résolu par les lois de Kirchhoff.

La compréhension et la modélisation des mécanismes, impliquent la maîtrise des différents constitutifs du système [3]. Pour étudier les propriétés électriques d'un milieu granulaire simulé, il convient d'abord de mettre en forme le matériau de réalisation des contacts électriques. Le dispositif étudié peut alors être représenté par un circuit électrique complexe constitué d'un ensemble d'élément résistif, capacitif, inductif ou une combinaison série ou parallèle d'eux.

Quand le système est en face d'une excitation électrique alternative (AC) les contacts entre les grains peuvent se comporter comme un circuit RC parallèle pour de basse fréquence [4].

### IV.3- Contact électrique entre deux corps

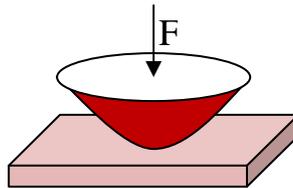


Figure (IV- 2) : Contacts électrique entre deux formes.

En réalité, les surfaces des métaux bons conducteur et "bon marche" comme le cuivre et l'aluminium sont constituées de fines couches mauvaises conductrices, voir isolantes, comme l'alumine sur l'aluminium. la formation de ces couches provient de réactions chimiques du métal avec des constituants de l'atmosphère, ces constituants pouvant être gazeux naturel ( $O_2$ ) et polluant ( $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  et  $CL_2$ ) ou liquides (bouillard salin, près de la mer). Ainsi, lorsqu'on presse l'une contre l'autre, les deux électrodes, on prend en sandwich les couches mauvaises conductrices présentes à leurs surfaces. Pour réduire ce phénomène et permettre la création de passage conducteur, on peut citer plusieurs paramètres :

-Le revêtement terminal des électrodes.

- la force du contact.
- Les courbures des surfaces des électrodes.
- le frottement d'une électrode par rapport à l'autre.
- La rugosité des surfaces des électrodes constitue un autre paramètre difficilement contrôlable en pratique. Elle joue cependant un rôle important dans l'établissement des passages conducteurs.

#### IV.4- Conversion d'un milieu granulaire en circuit électrique

Il est considérablement plus difficile de mesurer les propriétés diélectriques des matériaux granulaires qu'étudier les cristaux simple. par exemple, des mesures par sonde la résistivité peuvent être facilement faites sur de grands cristaux et alors comparé aux calculs théoriques basés sur un modèle de cristal idéal. Mais les matériaux granulaires se composent de beaucoup de différentes particules de diverses forme de taille, qui ont des orientations aléatoire, ce qui rend difficile les mesures et la construction d'une théorie quand les propriétés telles que la résistivité de la connaissance de la nature du contact intergranulaire, qui ne peut pas être connus avec certitude.

Huggins et sharbaugh [5] ont présenté un modèle simple pour les semi-conducteurs organiques pour lesquelles particules se résistance  $R_s$  et capacité  $C_s$  sont séparées par des contacts de série ayant la résistance  $R_c$  et capacité  $C_c$ . le circuit équivalent, se compose d'une résistance efficace  $R_p$  en parallèle avec une capacité  $C_p$ . le matériel granulaire a été légèrement confiné par deux parois.

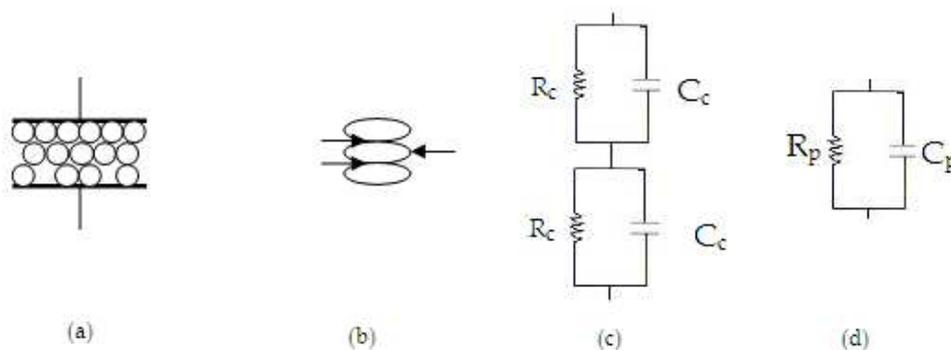


Figure (IV- 3) :(a)schéma des particules confinées entre deux proies rigides parallèles métal.(b)résistance  $R_s$  et capacité  $C_s$  des particules individuelles, et résistance  $R_c$  de contact et capacité  $C_c$  de contact entre les particules.(c) modèle de circuit pour des particules et des contacts intergranulaire.(d) le circuit équivalent.

La compréhension et la modalisation des mécanismes, impliquent la maîtrise des différents éléments constitutifs du système.

Pour suivre ces propriétés électriques expérimentalement, il convient d'abord de mettre en forme le matériau et de réaliser des contacts électriques.

Le dispositif étudié peut alors être représenté par un circuit électrique complexe qui a la même réponse en fréquence. Et qui est constitué d'un ensemble d'éléments résistifs et capacitifs ou inductifs, ceci est obtenu à partir de l'application de la technique de la spectroscopie d'impédance à l'échantillon. Parmi les principales parties constitutives du circuit, on peut citer : les interfaces métal- semi conducteur (électrodes), les grains du matériau (propriétés intrinsèques et défauts extrinsèques) [13] ainsi que les joints de grains.

La microstructure a une grande influence sur les propriétés électrique et diélectrique des solides et par conséquent sur la diffusion des porteurs de charges (sauts d'ions ou d'espèces électriques). Ces propriétés peuvent alors être modulées par le mode de synthèse, par exemple la voie sol-gel qui permet d'obtenir des microstructures originales. Les spectres diélectriques ne peuvent être interprétés sans une connaissance préalable de la méso structure, de la microstructure, de la structure et des propriétés ionique et électroniques des matériaux étudiés.

Différents modèles justifient l'existence de relaxations induites par des déplacements de charges.

La plupart des matériaux étudiés ne se présentent pas sous la forme de monocristaux, mais sous celle de poudre compactée et éventuellement frittée. Ils sont donc constitués par un ensemble de grains (cristallites) à la jonction desquels existent des zones de transition appelées joints de grains (interfaces internes).

Dans le cas d'un mélange de grain (conducteur/ isolant), les joints de grains des isolants sont des obstacles à la diffusion des porteurs de charges car leurs résistances (résistance de contact) est très grande devant celle des grains. Les grains auront donc tendance à se polariser par accumulation de charges à leur surface sous l'action d'un champ électrique alternative avec une pulsation  $\omega$ .

La distribution des grains et le contact entre eux joue un rôle très important. Hertz à montrer que la résistance électrique diminue avec l'augmentation de la force appliquée. Si la distance inter grains est suffisamment petite, l'effet tunnel quantique peut contribuer à la conduction électrique autour du seuil de percolation.

Quand le système est en face d'une excitation électrique alternative (ac) [13], la conductance de ses joints de grains peut être modélisée par un circuit parallèle RL et C pour des hautes fréquences et par un circuit RC parallèle pour des basses fréquences.

Auparavant une simulation a été fait pour expliqué ce qui résulte après le mélange de billes de verres (isolant) [6] et de verre revêtu d argent (conducteur).

Et ceci d'après le concept de zekri et al [7], la distance inter-grain a été modélisée par une distribution uniforme en supposant qu'il n'y a pas de corrélation entre ces grains. Mais à cause des conditions aux limites (par exemple, les parois du système) il est plausible de dire que les distances enter grain sont corrélées et qu'elles sont caractérisées par une valeur moyenne autour de laquelle cette distance fluctue. Dans cette section nous examinons l'effet de telles distributions et aussi l'effet de taille sur le spectre d'impédance .Nous choisis pour cela la distribution gaussienne (entre 0 et1). Nous utilisons les paramètres utilisés par  $R_0=10^{-2}\Omega$ ,  $\lambda =7$ ,  $C=1nF$ ,  $L_0=10^{-10}$  [8.9.10.11]. D'après les résultats obtenus montrent une comparaison entre ces deux distributions pour un échantillon de taille 30x30.Pour les deux distributions, nous observons de fortes fluctuation de l'impédance complexe dues à la résonance locales .Nous définissons ici les fréquences caractéristiques par celles qui correspondent au maximum de la partie réelle de la conductivité ( $\omega_r$ ) et le minimum de la partie imaginaire ( $\omega_i$ ).pour une branche simple RC,  $\omega_i$  est la fréquence de relaxation, que pour un circuit LC,  $\omega_r$  est la fréquence de résonance. Le spectre d'impédance et les fréquences caractéristiques paraissent dépendre légèrement de la distribution entre grains. Cette dépendance influe sur les propriétés diélectriques et optiques du système. Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que les jonctions des plus petites distances inter-grains, qui sont la principale contribution à la conduction, sont plus probables dans le cas des distributions rectangulaires plutôt que celles

gaussiennes, pour lesquelles la distance la plus probable est  $a_0/2$  (le centre de la distribution).

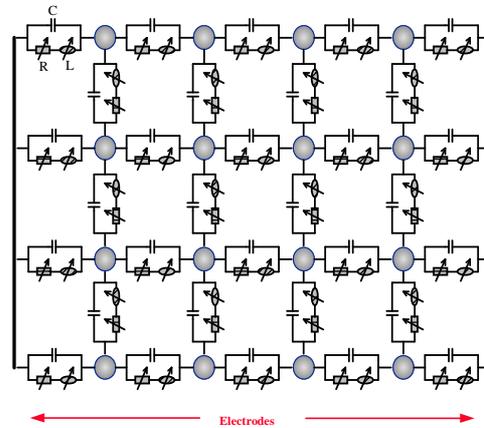


Figure (IV- 4) : contact des grains métallique.

Le contact entre les grains est modélisé par un réseau RLC [12], où «L» correspond le contact métalliques, tandis que «C» représente le contact isolante.

Dans le cas de notre travail, nous allons exposer le modèle de calculs de l'impédance équivalent d'un milieu granulaire. Ce modèle nous servira par la suite à faire études : le réseau des courants pour des échantillons de différent types de contact et l'impédance équivalente du réseau en fonction de plusieurs paramètre.

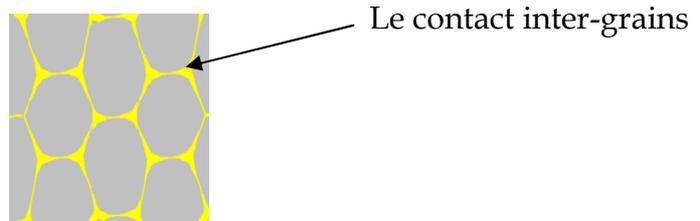


Figure (IV- 5) : représentation des joints des grains.

Le réseau ce sous une tension alternative de 1volt.lapplication de modèle RC pour le réseau aboutit à un circuit électrique qui simule la réponse en fréquence du matériau. chaque contact est modélisé par le modèle RC avec la résistance qui est l'inverse de la conductivité électriques  $\sigma_c = \frac{1}{R}$  ,  $\sigma_c = \frac{1}{R+iL\omega}$  respectivement avec les modèles RC et RL-C une capacité C avec une conductivité électrique  $\sigma_i = iC\omega$  Ceci implique la présence une des deux valeurs de fréquence caractéristique (relaxation)

$\omega_{RL} = \frac{R}{L}$  ,  $\omega_{RC} = \frac{1}{RC}$  .ceci implique la présence d'une fréquence caractéristique (relaxation ).

On calcul l'impédance complexe de notre circuit dans une gamme de fréquence (10<sup>-12</sup>hz-10<sup>4</sup>hz).Le modèle de contact inter-grains dans le cas d'un mélange de grain (conducteur/isolant), la conductance de ses joints des grains peut être modélisé par un circuit parallèle RL et C pour le contact des grains métal entre eux et par un circuit RC parallèle pour Le contact de chaque grain isolant avec un grain conducteur.

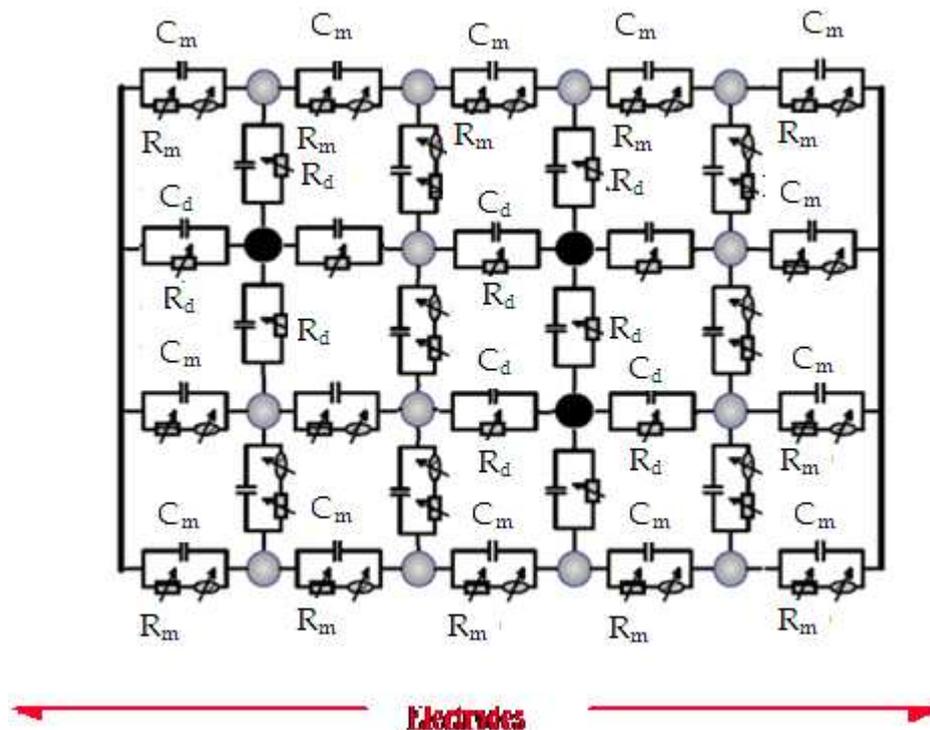


Figure (IV- 6) : Le contact de chaque grain isolant avec un grain conducteur est modélise par un circuit RC, est le contact des grains métal entre eux modéliser par un circuit RL-C.

● Grains diélectrique

● Grains métallique

R<sub>m</sub> : résistance de métal

R<sub>d</sub> : résistance de diélectrique

C<sub>m</sub> : capacité de métal

C<sub>d</sub> : capacité diélectrique

La simulation consistait à calculer la variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence d'un matériau composite (conducteur/isolant) pour une gamme de fréquence, et cela à travers le calcul de l'impédance complexe.

Le matériau se présente sous forme d'un système à 2D pour une taille  $L=100$ , ( $L$  la taille de système). Pour plusieurs paramètres différents de  $R_m=510^4 \Omega$ ,  $C_m=10^{-6}f$ ,  $C_d=10^{-3}f$ ,  $R_d=10^{10} \Omega$  ce calcul est fait dans une gamme de basse fréquence qui correspond à une fréquence caractéristique  $f=10^{-12}Hz$  et dans une gamme de haute fréquence qui correspond à une fréquence caractéristique  $f=10^4Hz$ .

#### IV.5- Etude de courant sur un animal

Une approche sur la modélisation de contact sur réseau carré nous a montré une importante de fluctuation, due à la distribution des éléments diélectrique.

Il est difficile de déterminer une distribution particulière pour les contacts, mais on a montré que certains paramètres pouvaient être définis à partir des courbes d'impédance en fonction de la fréquence.

On ajoute les éléments comme des amas de taille différente pour mieux cerner les problèmes des chemins conducteurs aux fréquences de relaxation et sur des circuits comme précédemment, il nous apparut intéressant d'appliquer nos programmes de représentation des intensités sur un amas qui contient des résistances et des capacités que l'on appelle un animal.

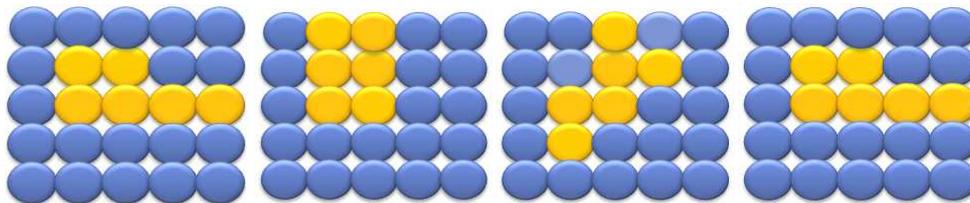


Figure (IV- 7) : un exemple qui présente les nombre des éléments se forme des liens.

#### IV.6- Présentation des résultats

Le système étudié est un réseau aléatoire de liens métalliques et diélectrique. On appelle un lien métallique le contact entre deux grains conducteurs, et diélectrique le contact entre deux grains diélectriques ou un grain conducteur et l'autre diélectrique.

Le lien conducteur est modélisé par une résistance  $R_m$  en série avec une self  $L_m$  le tout en parallèle avec une capacité  $C_m$ .

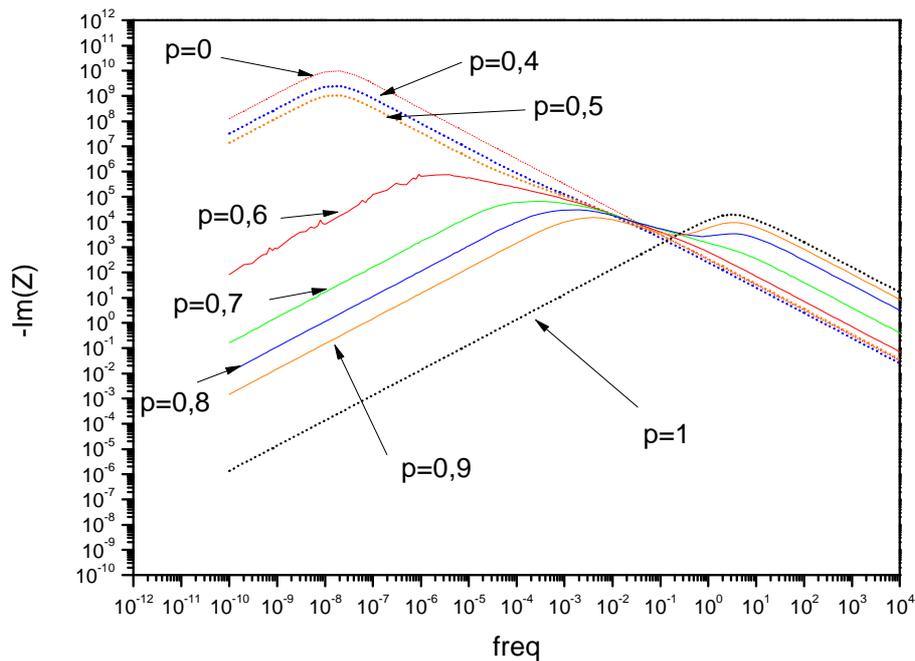
La valeur de la résistance  $R_m$  suit une loi Gaussienne de centre  $5.10^4 \Omega$  et de largeur  $5.10^4$ . La valeur de la capacité  $C_m$  est de l'ordre de  $10^{-6}F$ .

La self est considérée nulle pour ce travail en se limitant à de faibles fréquences. Ceci est fait pour faciliter les calculs et pour pouvoir interpréter les résultats qui risquent d'être de plus en plus compliqués. Nous avons donc préféré d'éliminer l'effet de la self pour mieux comprendre et interpréter les résultats. L'effet de la self sera pris en compte dans un prochain travail.

Le lien diélectrique est modélisé par une capacité de l'ordre de  $C_d 10^{-3}F$  en parallèle avec une résistance  $R_d=10^{10}\Omega$

Les calculs sont faits pour un réseau 2d de taille  $100 \times 100$  et une gamme de fréquence entre  $10^{-12}$  et  $10^4$  Hz. Le spectre d'impédance est obtenu avec une moyenne sur 100 échantillons.

La Figure (IV-8) présente le comportement du spectre de la partie imaginaire de l'impédance pour des concentrations en grains métalliques variant de 0 jusqu'à 100%. Pour cette dernière concentration il apparaît un pic autour de la valeur 4 Hz qui correspond à la fréquence caractéristique des liens métalliques. Pour les valeurs de concentration légèrement inférieures à 1, (0.95 jusqu'à 0.80), il apparaît deux pics, le premier au voisinage de 4 Hz et le second commence à partir de la fréquence  $6 \cdot 10^{-3}Hz$  et diminue avec la concentration. La figure (IV-9) montre les fréquences caractéristiques pour différentes valeurs de la concentration. Le premier pic disparaît pour des valeurs de  $p$  inférieures à 0.8, alors que le deuxième pic est décalé de plus en plus vers la gauche jusqu'à  $p=0.6$  ou apparaît une transition abrupte des pics vers des valeurs comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  Hz qui correspondent à la fréquence caractéristique des liens diélectriques. Il faut aussi noter qu'à la concentration  $p=0.6$  apparaissent des fluctuations de la partie imaginaire, cette transition correspond donc au seuil de percolation.



**Figure (IV-8) :** La partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence pour des concentrations  $p$  allant de 1 jusqu'à 0 pour un système de taille  $100 \times 100$ . La valeur de  $R_m$  suit une loi Gaussienne de centre  $5 \cdot 10^4$  et de largeur  $5 \cdot 10^4$ , les calculs sont faits pour 100 échantillons.

Pour les concentrations inférieures à 0.6 le maximum des pics se trouve à la fréquence caractéristique des liens diélectriques.

La question posée est la suivante :

Quelle est l'origine des fréquences caractéristiques comprises entre celles des liens métalliques et celles des liens diélectriques, et quelle est la cause du décalage ?

Il faut noter qu'un pic correspond à une distribution de fréquences caractéristique centrée à une valeur maximale.

Le décalage des pics représente un changement des fréquences caractéristiques.

Ce changement peut avoir plusieurs causes, parmi ces causes on peut citer :

- La taille des amas
- La forme et la disposition des amas

On peut observer sur la Figure (IV-8) qu'il y a un chevauchement entre les pics. Il se peut donc qu'il y ait des pics de faibles hauteurs qui se trouvent noyés à l'intérieur des pics de grandes hauteurs.

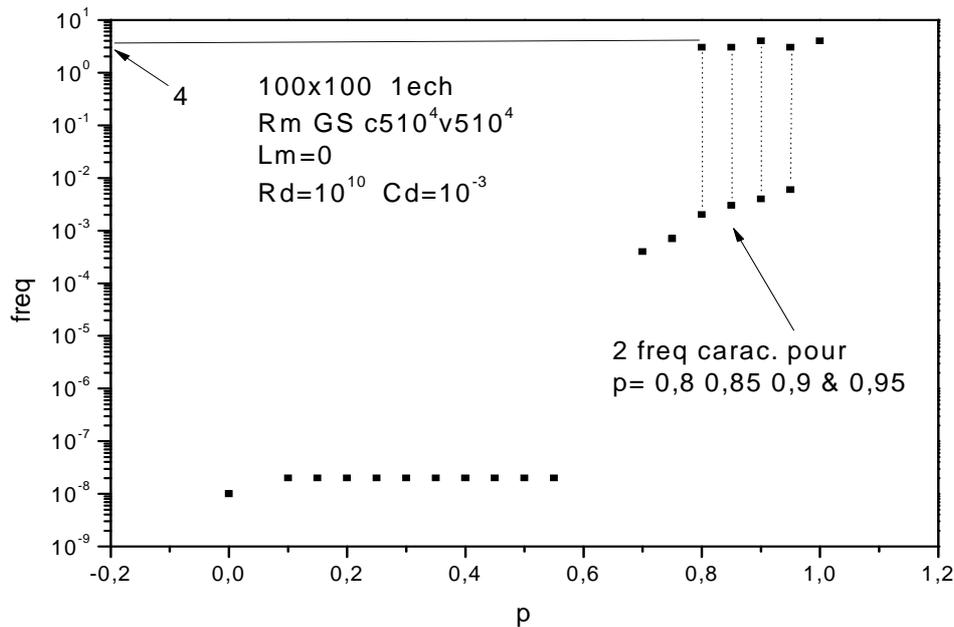
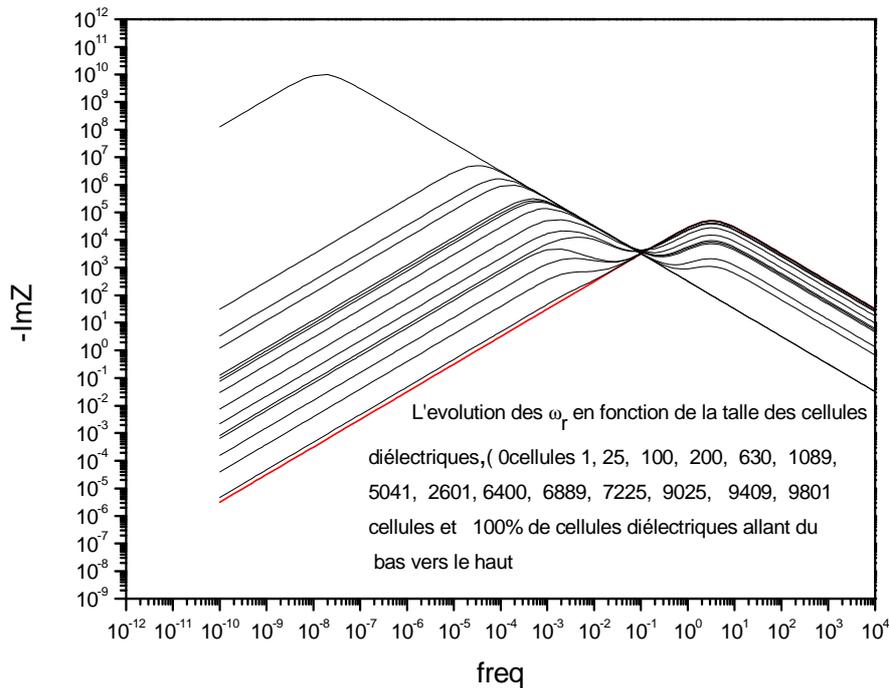


Figure (IV-9) : Les fréquences caractéristiques en fonction des concentrations en liens métalliques.

Figure (IV-10) est présentée pour confirmer si la taille des amas est une des causes du changement des fréquences caractéristiques. La valeur de  $R_m$  est fixée à  $5 \cdot 10^4 \Omega$ . Ceci est fait pour éviter l'influence de l'aspect aléatoire de  $R_m$  sur l'évolution des fréquences caractéristiques.

On observe sur cette figure (comme dans le cas de la Figure(IV-8)) que pour des amas diélectriques de faibles tailles, qui peut correspondre à des concentrations proches de 1 en liens métalliques, on observe les deux fréquences caractéristiques, et lorsque la tailles de l'amas diélectrique augmente le premier pic disparaît et le deuxième se déplace vers la gauche.



*Figure (IV-10) : Comportement de la partie imaginaire en fonction de la fréquence pour des amas diélectriques de tailles allant de 0 jusqu'à 100% du bas vers le haut.*

Cette dernière figure montre que la taille des amas est une des causes du changement des fréquences caractéristiques.

La Figure (IV-11) présente le comportement de la partie imaginaire du spectre d'impédances pour un réseau de liens métalliques avec un seul amas diélectrique de taille 10. Les calculs sont faits pour 4 configurations différentes de l'amas diélectrique. Un travail semblable a été fait par Clerc sur les animaux [4].

On montre sur cette figure que le premier pic correspondant aux liens métalliques reste le même pour toute les configurations, alors qu'un autre pic apparait avec des amplitudes différentes et qui dépendent de la configuration utilisée. Ceci montre aussi que l'apparition des fréquences caractéristiques différentes de celles des liens métalliques et diélectrique peut aussi être du à la forme des amas.

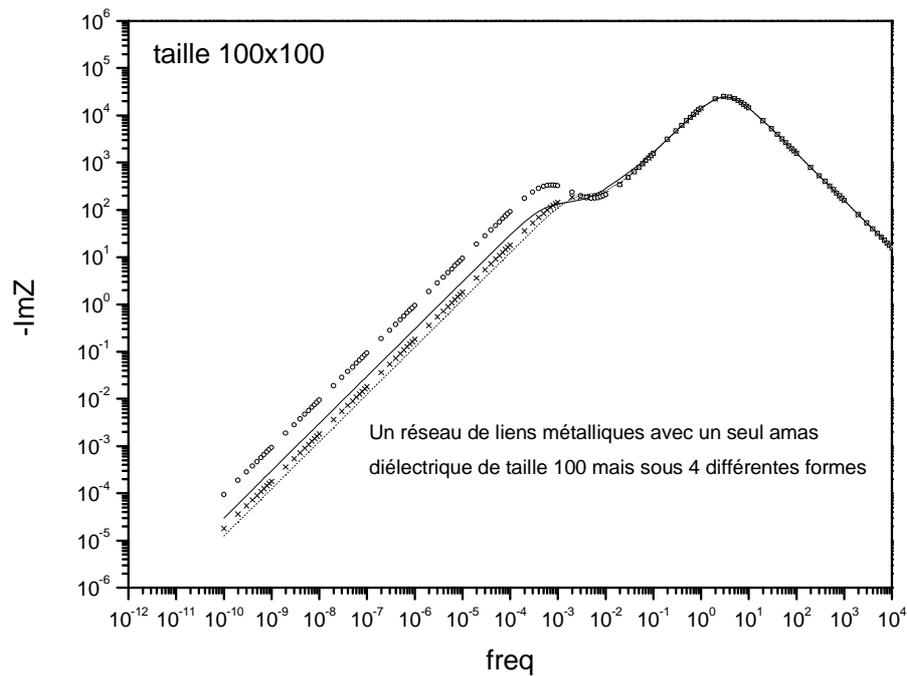


Figure (IV-11) : Comportement du spectre de la partie imaginaire de l'impédance pour un réseau de liens métalliques avec un amas diélectrique de taille 100 sous 4 différentes formes.

Sur la Figure (IV-12) on présente le comportement des fréquences caractéristiques pour différentes concentrations. Dans ces calculs la résistance du lien métallique est fixée à une valeur  $5 \cdot 10^4 \Omega$ .

Les spectres de la partie imaginaire sont présentés sur la Figure (IV-13) qui montre que l'effet de l'aspect aléatoire de la résistance  $R_m$  n'influe pas sur le comportement des fréquences caractéristiques.

La valeur du seuil de percolation  $p_c$  est autour de 0.6. Ceci est dû au fait que le modèle utilisé cité en haut et qui impose des liens diélectriques même si les voisins d'un grain diélectrique sont des grains conducteurs.

Pour confirmer cette valeur du seuil de percolation, on a calculé les fluctuations des valeurs de la partie réelle de l'impédance pour différentes concentrations. La Figure (IV-14) montre un pic des fluctuations autour de la concentration  $p=0.6$ . Sachant qu'à la percolation toute grandeur physique présente une forte fluctuation la valeur de  $p_c$  est donc égale à 0.6.

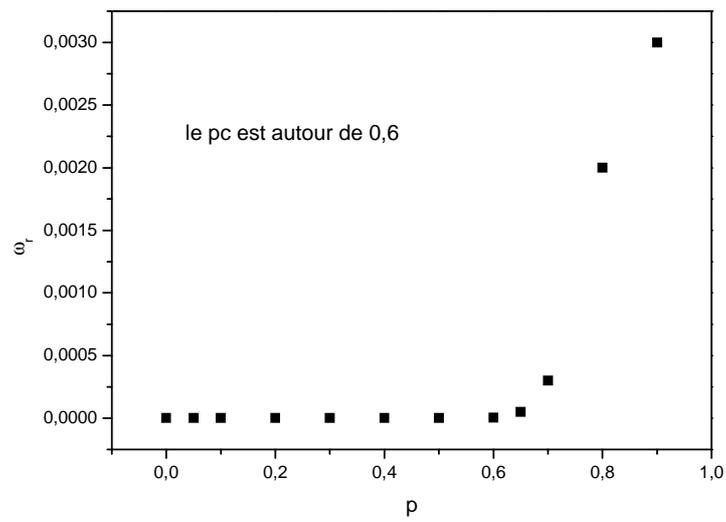


Figure (IV-12) : comportement des fréquences caractéristiques pour différentes concentrations.

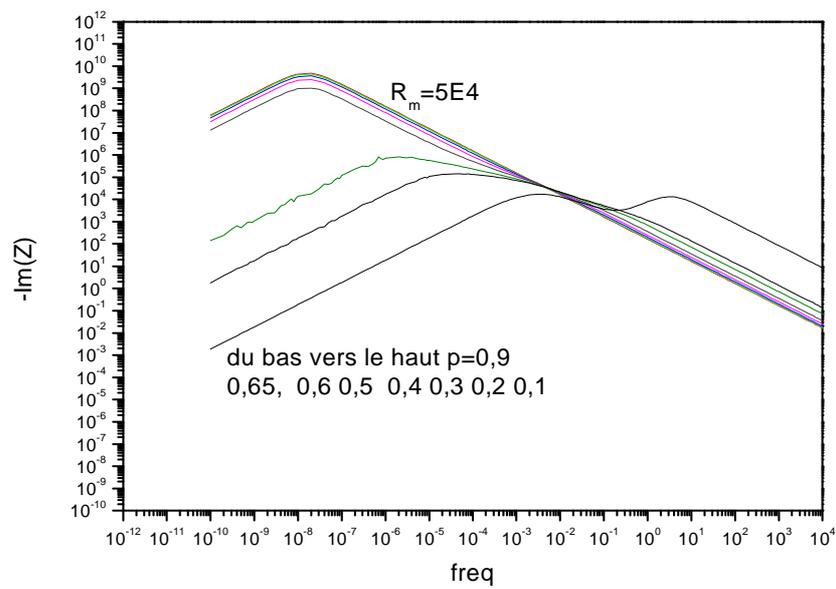


Figure (IV-13) : comportement du spectre de la partie imaginaire pour une valeur fixe de la résistance du lien métallique et pour différentes concentrations.

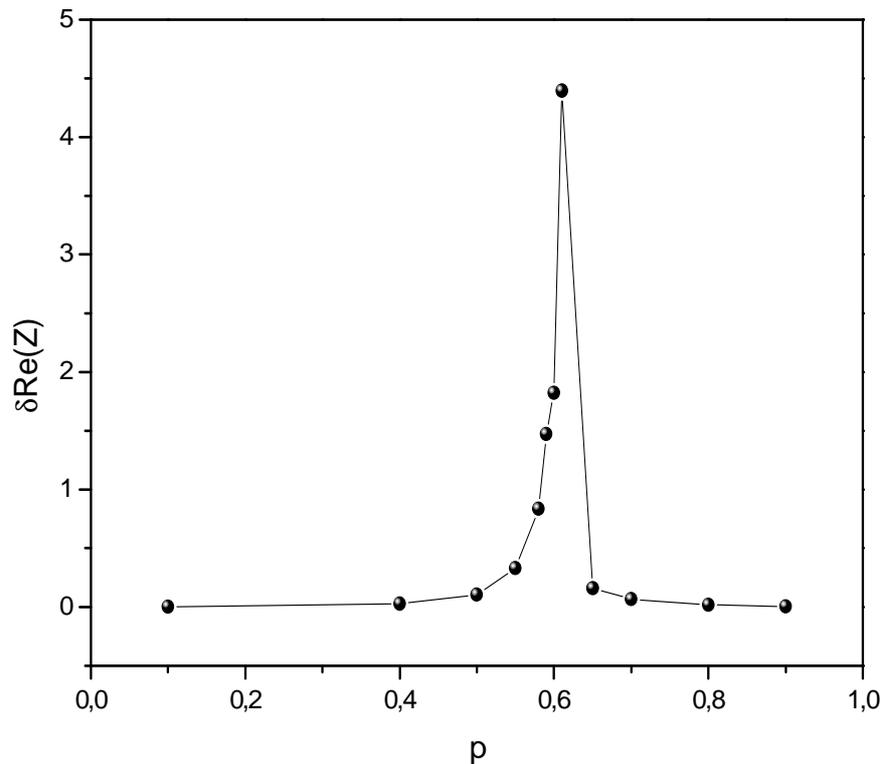


Figure (IV-14) : Fluctuation de la partie réelle de l'impédance pour différentes concentrations.

## Conclusion

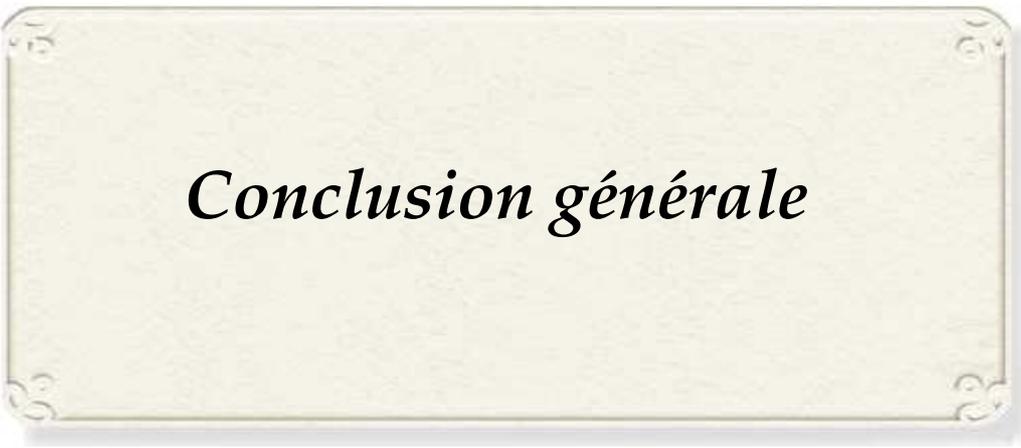
Ce travail est fait pour une gamme de fréquence allant de  $10^{-12}$  jusqu'à  $10^4$  Hz pour pouvoir négliger l'effet de la self.

Nous avons trouvé que la partie imaginaire du spectre d'impédance présente un pic autour de la fréquence caractéristique des liens conducteurs lorsque le mélange ne contient que des conducteurs et une fréquence caractéristique des liens diélectriques lorsque la concentration en grains métallique est inférieure au seuil de percolation.

Entre ces deux gammes la partie imaginaire présente deux pics le premier est le même que celui des liens conducteurs et le second est largement supérieur devant la fréquence caractéristique des liens diélectriques. Nous avons aussi montré que cette deuxième fréquence qui augmente avec la concentration des grains métalliques est liée à la taille et la forme des amas et dépend très faiblement de l'aspect aléatoire de la résistance du lien conducteur.

**Bibliographies**

- [1] H.M. Jaeger, S. Nagel, *physics of granular state Science* 255, 1523 (1992).
- [2] H.M. Jaeger, S. Nagel, R. Behringer, *Granular solids, liquids and gases Rev* (1996).
- [3] M. Bouklouch, thèse de magister, *etude et modélisation des propriétés électrique d'un milieu granulaire* (2005).
- [4] J.P. Clerc, G. Giraud, J.M. Luck, J.M. Laugie "the electrical conductivity of binary disordered systems: percolation, fractals and related models" *Advances in physics* vol. 39 N°3 191-309 (1990).
- [5] C.M. Huggins and A.H. Sharbaugh "Dielectric Properties of Some Powdered Organic Semiconductors" *J. Chem. Phys.* 38 393-397 (1963).
- [6] J.P. Clerc, F. Brouers and A.K. Sarychev *Physica A*, 241 289 (1997) Tedenac B These Université de Provence Marseille. (1995).
- [7] L. Zekri, N. Zekri et J. P. Clerc *Modelling of impedance spectroscopy of composites by electrical networks. J Phys Math. Gen* 37 535-538 (2003).
- [8] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory* London: Taylor and Francis. (1985).
- [9] B. Abeles, P. Sheng, Y. Aire and M. Coutts, *Adv. Phys.* 24, 407. (1975)
- [10] P. Sheng, E.K. Sichel and J. I. Gittleman *Phys. Rev. Lett.* 40, 1197 (1978).
- [11] Hertz "Gesammelte werke I" Leipzig: Barth (1895).
- [12] X.C. Zeng, P.M. Hui and D. Strout *Phys. Rev. B* 39, 1063 (1989).
- [13] F.R. Hamou, thèse de magister, *etude de l'effet de la position et de la taille d'un amas d'impuretés dans un film, sur le comportement de ses fréquences caractéristiques* (2005).



*Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans ce travail nous avons présenté l'effet des contacts entre grains dans un mélange métal diélectrique sur le comportement du spectre d'impédance. Le contact entre grain est modélisé par un circuit RLC dans le cas d'un contact entre conducteurs et RC dans les autres cas.

Le travail est fait pour une gamme de fréquence allant de  $10^{-12}$  jusqu'à  $10^4$  Hz pour pouvoir négliger l'effet de la self.

Nous avons trouvé que la partie imaginaire du spectre d'impédance présente un pic autour de la fréquence caractéristique des liens conducteurs lorsque mélange ne contient que des conducteurs et une fréquence caractéristique des liens diélectriques lorsque la concentration en grains métallique est inférieure au seuil de percolation.

Entre ces deux gamme la partie imaginaire présente deux pic le premier est le même que celui des liens conducteurs et le second est largement supérieur devant la fréquence caractéristique des liens diélectriques. Nous avons aussi montré que cette deuxième fréquence qui augmente avec la concentration des grains métalliques est liée à la taille et la forme des amas et dépend très faiblement de l'aspect aléatoire de la résistance du lien conducteur.

Comme perspective nous envisageant d'observer l'effet du nombre et de la position des amas sur les fréquences caractéristiques, et de refaire ce travail en incluant l'effet de la self en allant vers les hautes fréquences.

Nous avons faire des mesure de spectroscopie d'impédance sur des mélange de bille (isolant et conducteur), en créant une pression entre les grains.

Il sera aussi plausible d'étudier expérimentalement l'effet de la taille, la position et la forme de la corrosion sur les fréquences caractéristiques dans les conducteurs.