

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE
« U.S.T.H.B »

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN: Physique

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : M^{elle} *Allouane Ouiza*

*Caractérisation diélectrique des mélanges
alcools primaires-eau
par la spectroscopie fréquentielle*

Soutenu le : 18/ 06 / 2008 , devant le jury composé de :

Mr. **M.M. KADI HANIFI**. Professeur à l'USTHB.

Président

Mr. **A. SOUALMIA**. Professeur à l'USTHB

Directeur de Thèse

Mr. **S. BOUDAH**. Professeur à l'USTHB

Examineur

Mr. **N. BELDJOUDI**. Maître de Conférences à USTHB

Examineur

Mr. **N. BENREKAA**. Maître de Conférences à USTHB

Examineur

Remerciements

Avant tout, je remercie dieu de m'avoir donné la foi, la santé et le courage d'amener à terme ce modeste travail.

*Du fond de mon cœur je remercie mes chers **parents** qui m'ont toujours guidé, encouragé et qui ont fait de leur mieux pour que j'en arrive là aujourd'hui.*

*J'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur **A. Soualmia**, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour le choix du sujet et pour avoir dirigé avec beaucoup d'engagement ce travail. Ses qualités scientifiques et techniques m'ont permis de mener à bien cette étude. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon regard.*

*J'adresse mes remerciements les plus vifs et les plus sincères à monsieur, **M.M. Kadi Hanifi**, Professeur à l'U.S.T.H.B pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Monsieur **S. Boudah**, Professeur à l'U.S.T.H.B, messieurs **N. Beldjoudi** et **N. Benrekaa**, Maîtres de Conférences à U.S.T.H.B, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accepter d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.*

*Je ne remercierai jamais assez monsieur **S. Leslous** qui m'a témoigné toujours son soutien moral et son aide inconditionnelle durant ce temps. Les échanges constants que nous avons eus, ses réflexions et interrogations, ainsi que les problématiques que nous avons discutées. Un merci particulier pour son investissement en temps dans la correction de ce mémoire.*

Je tiens à remercier et exprimer ma reconnaissance, tout particulièrement aussi à ma chère amie Zahra Yahy pour son soutien permanent.

Mes remerciements vont également à tous mes professeurs, qui ont contribué à ma formation durant toutes ces années.

Je remercie vivement les nombreuses personnes qui m'ont aidé dans l'aboutissement de ce travail, à savoir messieurs : C.A. Guerbi, F. Lamari et D. Semmam.

Je termine enfin par remercier mes collègues de laboratoire: M. Abdelguerfi, R. Saoud, C.A. Guerbi, A. Bendahah, K. Bouguera, S. Derbil et S. Kermi pour leurs soutient durant tous ce temps. Je tiens à associer aussi à ce parcours, toutes les personnes qui m'ont de près ou de loin aidé lors de l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

*A mon père et ma mère,
A tous ceux qui me sont chers,
Je dédie ce travail.*

Dalila

Sommaire

<u>Introduction générale</u>	1
---	---

Chapitre 1 : Généralités sur les propriétés diélectriques

I. 1. Introduction	4
I. 2. Polarisation électrique et moment dipolaire.....	5
I. 3. Champ de Maxwell et champ local.....	6
I. 4. Différents types de polarisation.....	7
I. 4. 1. Polarisation électronique.....	8
I. 4. 2. Polarisation atomique.....	9
I. 4. 3. Polarisation dipolaire ou d'orientation.....	10
I. 5. Déplacement électrique – Susceptibilité – permittivité diélectrique.....	11
I. 6. Relation entre la permittivité et le moment dipolaire.....	12
I. 7. Phénomène de relaxation	14
I. 7. 1. Temps de relaxation unique	
• Modèle de Debye	15
I. 7. 2. Distribution des temps de relaxation	20
• Modèle de Cole et Cole.....	20
• Modèle de Cole et Davidson	22
• Modèle de Havriliak et Negami	22
• Modèle de Jonscher	22
I. 8. La conductivité dans les diélectriques.....	24

Chapitre II : Réflexion d'onde électromagnétique dans une ligne T.E.M

II. 1. Introduction.....	26
II. 2. Rappels et définitions.....	26
II. 2. 1. Ligne de transmission.....	26
II. 2. 2. Les ligne en mode TEM.....	27
II. 3. Propagation d'onde dans une ligne.....	28
II. 3. 1. Représentation de la ligne.....	28
II. 3. 2. Les équations de propagation de tension et de courant.....	29
II. 4. Puissance du système.....	30
II. 5. Régime sinusoïdal.....	31
II. 6. Ligne sans pertes.....	32
II. 7. Impédance le long de la ligne.....	33
II. 8. Coefficient de réflexion.....	34
II. 8. 1. Définition.....	34
II. 8. 2. Réflexion sur une charge.....	35
II. 8. 3. Ligne adaptée.....	36

Chapitre III : Techniques de mesure d'impédance

III. 1. Introduction.....	39
III. 2. Méthodes de résonance.....	40
III. 2. 1. Méthode du Pont.....	40
III. 2. 2. Méthode du Q-metre.....	41
III. 2. 3. Cavités résonantes.....	42
III. 3. Méthodes de non-résonance.....	43
III. 3. 1. Méthodes fréquentielles.....	43
III. 3. 1. a. Analyseur réseaux.....	43
III. 3. 1. b. Méthode de la ligne fendue.....	45
III. 3. 2. Méthodes temporelles.....	46
III. 3. 2. a. Méthode de la première réflexion.....	46
III. 3. 1. b. Méthode des multi-réflexions.....	47

❖ Méthode de la ligne court-circuitée	48
❖ Méthode de la ligne adaptée	48
❖ Méthode de la ligne ouverte.....	49

Chapitre IV : Dispositif expérimental

IV. 1. Introduction	50
IV. 2. Dispositif expérimental	50
IV. 3. Principe de fonctionnement.....	52
IV. 4. Calibration vectorielle de l'appareil.....	54
❖ Calibration avec le court circuit (0Ω)	56
❖ Calibration avec le circuit ouvert ($\infty \Omega$)	56
❖ Calibration avec la charge adaptée (50Ω).....	57
IV. 5. Les étapes de mesure.....	57
❖ La calibration	57
❖ La mesure avec échantillon	58
❖ Le calcul de la permittivité	59

Chapitre V : Résultats expérimentaux et essai d'interprétations

V. 1. Introduction	61
V. 2. Description des échantillons étudiés.....	61
V. 3. Calibration de l'analyseur HP 4191 A.....	62
V. 4. Résultats obtenus et essai d'interprétations	62
V. 4. 1. Echantillons étalons.....	63
V. 4. 2. Les alcools purs	66
V. 4. 3. Les mélanges alcools-eau	71
A) Coefficient de réflexion.....	71
B) Permittivité relative complexe.....	71
C) Conductivité électrique.....	80
V. 5. Lois des mélanges.....	84

V. 5. 1. Loi de Wiener	84
V. 5. 2. Loi de Brichak	88
V. 6. Evolution des temps de relaxation	91
<u>Conclusion générale</u>	93
<u>Bibliographie</u>	95

Listes des figures

<u>Figure .I.1</u> : Schéma d'un condensateur plan chargé	5
<u>Figure .I.2</u> : Les composantes du champ local	6
<u>Figure .I.3</u> : Mécanisme de la polarisation électronique	8
<u>Figure .I.4</u> : Mécanisme de la polarisation atomique	9
<u>Figure .I.5</u> : Mécanisme de la polarisation d'orientation	10
<u>Figure .I.6</u> : L'évolution de la polarisation en fonction du temps lors de l'application du champ électrique.....	16
<u>Figure .I.7</u> : L'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe en fonction de la fréquence	18
<u>Figure .I.8</u> : Diagramme d'Argand dans le modèle de Debye.....	19
<u>Figure .I.9</u> : Diagramme d'Argand dans le modèle de Cole et Cole.....	21
<u>Figure .I.10</u> : Représentation de Jonscher	23
<u>Figure .II.1</u> : Ligne coaxiale.....	27
<u>Figure .II.2</u> : Représentation d'une ligne de transmission.....	28
<u>Figure .II.3</u> : Tronçons élémentaires.....	28
<u>Figure .II.4</u> : Élément de la ligne de transmission	29
<u>Figure .II.5</u> : Ligne ouverte	35
<u>Figure .II.6</u> : Ligne court-circuitée	36
<u>Figure .II.7</u> : Ligne adaptée.....	36
<u>Figure .II.8</u> : Réflexion sur une ligne contenant un diélectrique	37
<u>Figure .III.1</u> : Schéma de principe de Pont d'impédance	40
<u>Figure .III.2</u> : Circuit de base du Q-mètre	42
<u>Figure .III.3</u> : Schéma de principe d'un analyseur de réseaux	44
<u>Figure .III.4</u> : Echantillon placé dans une ligne à air	46

<u>Figure .III.5</u> : Réflexions multiples	47
<u>Figure .IV.1</u> : Analyseur d'impédance HP 4191A.....	51
<u>Figure .IV.2</u> : Les accessoires de HP 4191A.....	51
<u>Figure .IV.3</u> : Schéma synoptique du dispositif expérimental.....	52
<u>Figure .IV.4</u> : Pont directionnel du HP4191A.....	53
<u>Figure .IV.5</u> : Schéma équivalent de l'analyseur mis sous la correction vectorielle.....	55
<u>Figure .IV.6.a</u> : Description des charges étalons.....	58
<u>Figure .IV.6.b</u> : Schéma de montage expérimental	59
<u>Figure .V.1</u> : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'Air en fonction de la fréquence	64
<u>Figure .V.1</u> : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'Air en fonction de la fréquence	64
<u>Figure .V.3</u> : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Propanol en fonction de la fréquence	65
<u>Figure .V.4</u> : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du l'eau distillée en fonction de la fréquence.....	65
<u>Figure .V.5</u> : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Méthanol en fonction de la fréquence	67
<u>Figure .V.6</u> : Diagramme d'Argand pour le Méthanol.....	67
<u>Figure .V.7</u> : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité du l'Ethanol en fonction de la fréquence	68
<u>Figure .V.8</u> : Diagramme d'Argand pour l'Ethanol.....	68
<u>Figure .V.9</u> : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Butanol en fonction de la fréquence	69
<u>Figure .V.10</u> : Diagramme d'Argand pour le Butanol	69
<u>Figure .V.11</u> : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité d'Eau de robinet en fonction de la fréquence	70
<u>Figure .V.12</u> : Diagramme d'Argand pour l'Eau de robinet.....	70
<u>Figure .V.13</u> : Variation de la partie réelle de coefficient de réflexion des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence	73
<u>Figure .V.14</u> : Variation de la partie imaginaire de coefficient de réflexion des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence	73

<u>Figure .V.15</u> : Variation de la partie réelle de coefficient de réflexion des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence.....	74
<u>Figure .V.16</u> : Variation de la partie imaginaire de coefficient de réflexion des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence.....	74
<u>Figure .V.17</u> : Variation de la partie réelle de coefficient de réflexion des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence.....	75
<u>Figure .V.18</u> : Variation de la partie imaginaire de coefficient de réflexion des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence.....	75
<u>Figure .V.19</u> : Variation de la partie réelle de la permittivité des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence.....	76
<u>Figure .V.20</u> : Variation de la partie imaginaire de la permittivité des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence.....	76
<u>Figure .V.21</u> : Variation de la partie réelle de la permittivité des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence	77
<u>Figure .V.22</u> : Variation de la partie imaginaire de la permittivité des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence.....	77
<u>Figure .V.23</u> : Variation de la partie réelle de la permittivité des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence	78
<u>Figure .V.24</u> : Variation de la partie imaginaire de la permittivité des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence.....	78
<u>Figure .V.25</u> : Variation du terme d'absorption du Méthanol à basses fréquences en fonction de l'inverse de la fréquence.....	82
<u>Figure .V.26</u> : Variation du terme d'absorption de l'Ethanol à basses fréquences en fonction de l'inverse de la fréquence.....	82
<u>Figure .V.27</u> : Variation de terme d'absorption de Butanol à basses fréquences en fonction de l'inverse de la fréquence.....	83
<u>Figure .V.28</u> : Variation de la conductivité électrique statique des mélanges alcools-eau en fonction de la fraction volumique d'eau.....	83
<u>Figure .V.29</u> : Evolution de la permittivité réelle de l'Ethanol en fonction de la fréquence	86
<u>Figure .V.30</u> : Evolution de la permittivité statique ϵ_s de chaque alcool en fonction de la fraction volumique X_v	87

<u>Figure .V.31</u> : Evolution de la permittivité à hautes fréquences ϵ_∞ du Méthanol en fonction de la fraction volumique X_v	87
<u>Figure .V.32</u> : Evolution de la permittivité réelle de l’Ethanol en fonction de la fréquence	89
<u>Figure .V.33</u> : Evolution de la permittivité statique ϵ_s pour chaque alcool en fonction du pourcentage massique P	90
<u>Figure .V.34</u> : Evolution de la permittivité à hautes fréquences ϵ_∞ de l’Ethanol en fonction du pourcentage massique P	90
<u>Figure .V.35</u> : Evolution de $\log(\tau)$ en fonction de la fraction volumique X_v d’eau.....	92

Liste des tableaux

<u>Tableau I.1</u> : Formes asymptotiques de ϵ''	24
<u>Tableau V.1</u> : Paramètres diélectriques des échantillons étalons.....	63
<u>Tableau V.2</u> : Paramètres diélectriques des mélanges étudiés à des concentrations d’eau différentes	79
<u>Tableau V.3</u> : Valeurs des conductivités statiques à différentes fractions volumiques X_v d’eau	81
<u>Tableau V.4</u> : Comparaison des valeurs de ϵ_s calculées par la loi de Wiener et mesurées en fonction de la fraction volumique d’eau X_v	85
<u>Tableau V.5</u> : Comparaison des valeurs de ϵ_∞ calculées par la loi de Wiener et mesurées en fonction de la fraction volumique d’eau X_v	86
<u>Tableau V.6</u> : Comparaison des valeurs de ϵ_s calculées à l’aide de la loi de Birchak et celles mesurées en fonction du pourcentage P	88
<u>Tableau V.7</u> : Comparaison des valeurs de ϵ_∞ calculées par la loi de Birchak et celles mesurées en fonction du pourcentage P	89

Introduction générale

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace basée sur la mesure de deux propriétés fondamentales des matériaux diélectriques comme les céramiques, les polymères non-conducteurs ou légèrement conducteurs, les liquides purs ou en solutions. D'un point de vue expérimental, cette technique se ramène à la détermination des paramètres électriques principaux qui sont la permittivité relative complexe ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$) et la conductivité électrique; ces paramètres sont le plus souvent étudiés en fonction de la fréquence. La permittivité traduit l'aptitude du matériau à emmagasiner de l'énergie tandis que la conductivité quand elle existe traduit l'aptitude du matériau à faire déplacer les charges en son sein. On rappelle que les quantités ε' et ε'' sont les termes traduisant respectivement la dispersion et l'absorption diélectriques. Elles permettent de mettre en évidence un processus de relaxation tout à la fois, des dipôles, des molécules, ou des macromolécules dans le matériau soumis à une excitation électrique extérieure. Ces processus de relaxation sont complexes et demandent une assez bonne compréhension de leur origine physique.

Les propriétés diélectriques des matériaux sont parmi celles qui sont connues depuis l'antiquité; les matériaux diélectriques connaissent par ailleurs un développement considérable, dû en particulier à l'impact croissant des technologies liées à l'électronique et à la télécommunication: à titre d'exemple, le téléphone mobile peut contenir jusqu'à quelques centaines de condensateurs. Outre leurs applications dans le domaine de l'électronique, ces matériaux sont utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques (détecteur de choc et d'accélération, haut-parleur...), pour leurs propriétés pyroélectriques (détecteur incendie, imagerie infrarouge), ou pour leurs applications en

optique (fibre optique, résonateurs diélectriques qui peuvent être employés pour la réalisation intégrée comme des dispositifs de filtrage ou de microsource laser), etc.

La performance de tels matériaux nécessite une étude soignée dans l'essentiel de leurs propriétés électromagnétiques.

Il existe diverses techniques destinées à la caractérisation diélectrique des matériaux. On distingue principalement :

- Les techniques fréquentielles
- Les techniques temporelles

Dans les méthodes fréquentielles, l'échantillon sous teste est soumis à un champ sinusoïdal de fréquence donnée. L'information qu'on en déduit reste valable uniquement pour cette fréquence choisie. En fait l'analyse fréquentielle est généralement faite point par point ; c'est-à-dire quelles ne sont pas adaptées aux mesures larges bandes, d'où la nécessité de faire autant de manipulations que de nombre de fréquences de mesures souhaitées.

Dans les techniques temporelles, le même type de caractérisation fait appel à une technique spectroscopique; le passage du domaine temporel au domaine fréquentiel se fait par un traitement mathématique qui est la transformée de Fourier, outil primordial dans tout ce qui relève du traitement du signal excité par un signal en forme d'échelon de tension de temps de montée très bref, l'échantillon répond par un autre signal contenant les informations relatives à ses caractéristiques diélectriques. Ainsi, en une seule mesure il est possible d'obtenir des réponses sur une large bande de fréquence avec une acquisition des données très rapide. A l'aide des analyseurs temporels actuels, on peut aller jusqu'à plusieurs GHz.

Dans notre laboratoire de « spectroscopie diélectrique » à l'USTHB, plusieurs techniques fréquentielles ont été déjà utilisées pour la caractérisation diélectrique des matériaux. On cite le pont Général Radio pour les basses fréquences [23] qui est constitué d'un oscillateur à fréquence et tension variables et d'une série de capacités et de condensateurs qui permettent l'équilibrage de la composante en quadrature et celle en phase de l'intensité du courant de charge de la cellule de mesure. Pour les fréquences radio, les mesures sont faites à l'aide d'un Q-mètre de type HP 4342A [5,16], fonctionnant sur la technique de résonance série d'un circuit oscillant LC, donnant ainsi les valeurs de C

et le coefficients de qualité Q , rapport entre la tension aux bornes du condensateur C et celle injectée dans le circuit.

Notre présent mémoire consiste en la caractérisation diélectrique des matériaux polaires liquides par la spectroscopie fréquentielle en utilisant un analyseur d'impédance de type HP 4191A opérant sur la bande de fréquence 1 MHz - 1GHz. Les échantillons que nous avons choisis sont des mélanges d'alcools primaires (Méthanol, Ethanol et Butanol) avec l'eau ordinaire (00%, 20%, 50%, 80%, 100%).

Le mémoire est composé de 5 chapitres suivants :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons les bases théoriques des propriétés diélectriques de la matière en présence d'un champ extérieur.
- Le second chapitre est consacré à l'étude du comportement d'une onde électromagnétique se propageant dans une ligne de transmission sous les aspects électroniques.
- Le troisième chapitre concerne l'analyse des différentes techniques de mesure utilisées pour déterminer la permittivité diélectrique.
- Dans le quatrième chapitre, nous présentons le dispositif expérimental que nous avons mis en œuvre.
- Enfin, le cinquième chapitre relate les résultats expérimentaux des différentes applications suivis d'essais d'interprétations.

Chapitre .I.

Généralités sur les propriétés diélectriques

I. 1. Introduction :

Une substance *diélectrique* est une substance au sein de laquelle apparaît une polarisation \vec{P} lorsqu'on applique un champ électrique extérieur \vec{E}_{app} . Cette polarisation crée une tension entre les deux bornes du diélectrique ; celui-ci emmagasine alors de l'énergie qui devient disponible lorsque le champ électrique est supprimé.

Il est utile de rappeler donc quelques notions fondamentales relatives aux propriétés électriques de la matière diélectrique. En particulier, les notions de polarisation, de permittivité relative complexe, de conductivité statique et de relaxation diélectrique dont ils sont le siège constitue l'une des principales préoccupations de la physique des matériaux.

On mesure l'efficacité d'un diélectrique par sa capacité à emmagasiner de l'énergie comparée à celle du vide. Elle s'exprime par sa constante diélectrique $\varepsilon^* (= \varepsilon' - j\varepsilon'')$, ou par la permittivité relative par rapport à celle du vide. Pour les diélectriques courants, la valeur de cette constante varie de 1 pour l'air à quelques centaines pour les céramiques [4,7].

I. 2. Polarisation électrique et moment dipolaire :

Les propriétés d'un diélectrique sont dues à la polarisation de la substance ; lorsqu'il est placé dans un champ électrique \vec{E}_{app} , il y a apparition d'une polarisation électrique \vec{P} . Cette grandeur macroscopique traduit l'existence à l'échelle microscopique d'un moment dipolaire $\vec{\mu}$; l'origine de la polarisation électrique \vec{P} est liée à l'existence des dipôles électriques dans le milieu considéré [1,2].

Faraday fut le premier à observer que lorsqu'on introduit un isolant entre les plaques d'un condensateur plan, sa capacité augmente. Cela veut donc dire que si la quantité de charge reste la même, alors la tension est plus faible. Etant donné que le champ électrique est proportionnel à la tension V , on en déduit donc que le champ électrique diminue alors que la quantité de charge ne change pas [2].

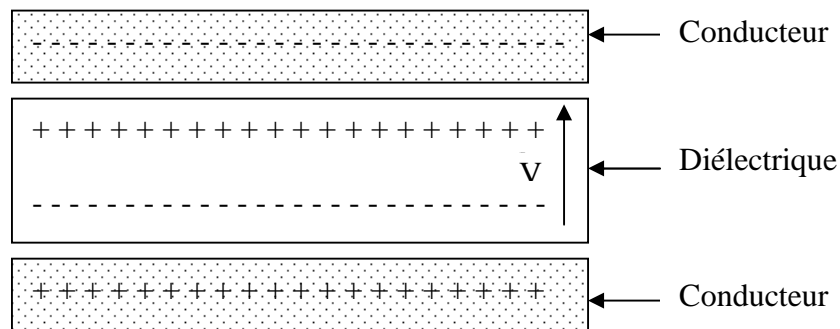


Fig.I.1 : Schème d'un condensateur plan chargé

Où on déduit la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \varepsilon_0 \quad (\text{I-1})$$

C est la capacité du condensateur rempli de diélectrique, C_0 est la capacité du condensateur vide et ε_0 est la permittivité du vide qui vaut $8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m.

La polarisation électrique \vec{P} est proportionnelle à la somme de tous les moments dipolaires contenus dans un volume élémentaire macroscopique où le volume est très petit par rapport aux dimensions du corps étudié [2]. Elle représente la densité des moments électriques à l'échelle macroscopique.

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \quad (\text{I-2})$$

N est le nombre d'atomes par unité de volume.

$\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de chaque atome.

Tant que le champ électrique appliqué \vec{E}_{app} est faible, sa relation avec la polarisation \vec{P} est donnée par [1,4].

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \vec{E}_{app} \quad (\text{I-3})$$

I. 3. Champ de Maxwell et champ local :

La théorie des milieux diélectriques repose sur la notion de champ local \vec{E}_{loc} qui existe réellement à l'endroit où apparaît le moment dipolaire ; il est différent du champ macroscopique habituel des équations de Maxwell [1,3]. Pour évaluer ce champ \vec{E}_{loc} en un site atomique, on imagine une molécule ou atome soumis à ce champ au centre d'une cavité sphérique fictive [1], dont le rayon est grand par rapport à la dimension atomique et petit par rapport aux dimensions de l'échantillon diélectrique.

Le champ local est alors la somme de quatre termes comme le représente la figure suivante :

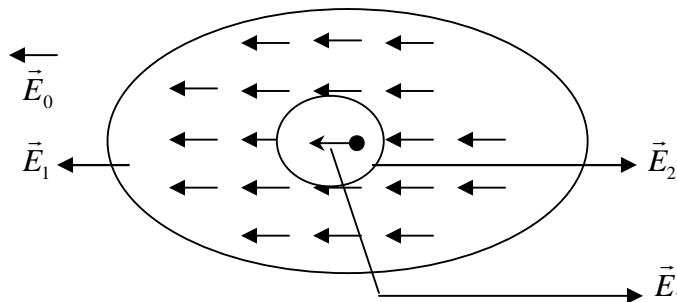


Fig.I.2 : Les composantes du champ local

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (\text{I-4})$$

Où :

- ✓ \vec{E}_0 est le champ électrique extérieur créé par les charges réelles à l'échantillon.
- ✓ \vec{E}_1 est le champ de dépolarisant qui est produit par les charges de polarisation qui se trouvent sur la surface extérieure qui limite l'échantillon ; il tend à s'opposer au champ appliqué \vec{E}_0 .
- ✓ \vec{E}_2 est le champ de Lorentz produit par les charges de polarisation qui se trouvent sur la surface interne de la cavité sphérique.
- ✓ \vec{E}_3 est le champ dû aux dipôles intérieurs à la cavité, c'est le seul terme qui dépend de la structure cristalline, il varie rapidement à l'intérieur de la maille.

La somme $\vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \vec{E}$ est le champ macroscopique (champ de Maxwell) ; pour un site atomique ayant un environnement cubique $\vec{E}_3 = 0$. Dans notre cas, le champ local s'écrit sous la forme [2] :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{P}/3\epsilon_0 \quad (\text{I-5})$$

I. 4. Différents types de polarisation :

La polarisation \vec{P} peut exister, dans certains milieux, en l'absence de tout champ électrique extérieur : c'est la polarisation spontanée ; mais le plus souvent, la polarisation d'un milieu, nulle à l'équilibre, est provoquée par l'action d'un champ extérieur : c'est la polarisation induite, généralement on cite deux types de polarisation :

- ❖ **La polarisation induite:**
 - La polarisation électronique.
 - La polarisation atomique ou ionique.
- ❖ **La polarisation dipolaire ou d'orientation.**

I. 4. 1. Polarisation électronique :

Dans un milieu non polaire (constitué de molécules dépourvues de moments électriques permanents), le déplacement des nuages électroniques sous l'action d'un champ électrique extérieur \vec{E}_{app} , provoque dans chaque molécule une séparation entre le barycentre des charges négatives et celui des charges positives. Chaque molécule acquiert ainsi un moment électrique parallèle au champ appliqué et de même sens que celui-ci, on obtient une polarisation électronique induite qu'on observe dans tous les diélectriques jusqu'aux fréquences optiques. Le moment dipolaire est donné par [2,4] :

$$\vec{\mu}_e = \alpha_e \vec{E}_{loc} \quad (I-6)$$

α_e est la polarisabilité électronique.

D'où l'expression de la polarisation électronique :

$$\vec{P}_e = N \alpha_e \vec{E}_{loc} \quad (I-7)$$

On représente ci-dessous l'état d'un atome à l'équilibre en l'absence du champ et lorsqu'il est soumis à une excitation extérieure :

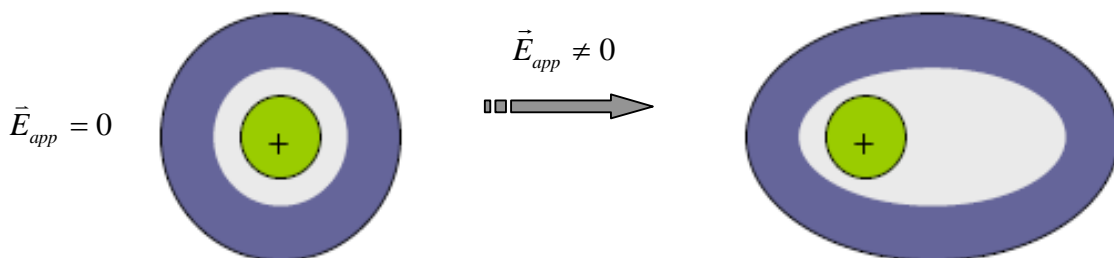


Fig.I.3 : Mécanisme de la polarisation électronique

I. 4. 2. Polarisation atomique :

Cette polarisation se produit dans la gamme des fréquences dans l'infrarouge, elle résulte de la déformation du réseau d'un cristal ionique sous l'action d'un champ électrique extérieur [6]. En effet, les moments dipolaires se compensent mutuellement en l'absence de champ extérieur et l'application de ce dernier fait déplacer les ions en sens opposés ; les ions positifs dans le sens de \vec{E} et les ions négatifs dans le sens contraire de \vec{E} , introduisant ainsi l'apparition d'un moment électrique induit tel que:

$$\vec{\mu}_a = \alpha_a \vec{E}_{loc} \quad (\text{I-8})$$

α_a est la polarisabilité atomique.

La polarisation atomique est alors donnée par l'expression :

$$\vec{P}_a = N \alpha_a \vec{E}_{loc} \quad (\text{I-9})$$

L'expression de la polarisation induite est la somme de la polarisation électronique et de la polarisation atomique :

$$\vec{P}_i = N \alpha_i \vec{E}_{loc} \quad (\text{I-10})$$

α_i est la polarisabilité induite.

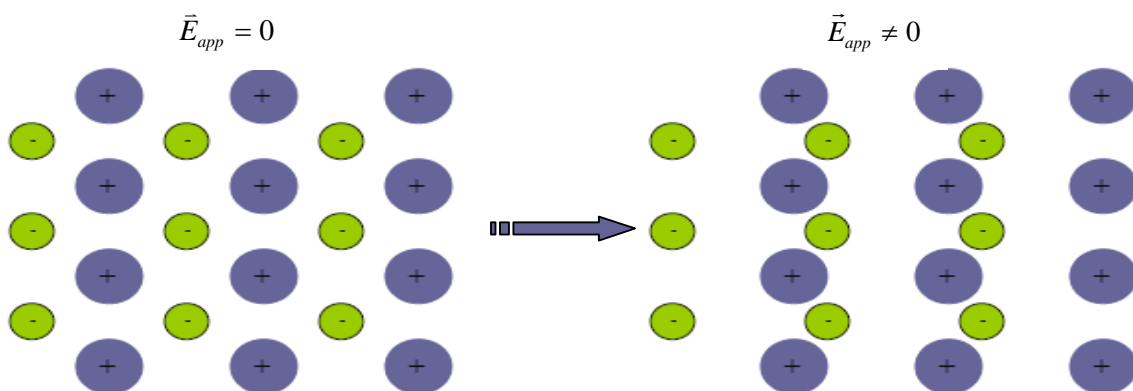


Fig.I.4 : Mécanisme de la polarisation atomique

Remarque : la polarisation induite apparaît dès l'application du champ extérieur et disparaît aussitôt qu'il est supprimé, pratiquement elle est indépendante de la température [2,4].

I. 4. Polarisation dipolaire ou d'orientation :

Si le diélectrique est polaire, c'est-à-dire s'il est formé de molécules ou groupement d'atomes possédant un moment dipolaire permanent. Ses moments sont orientés de façon aléatoire et le moment électrique résultant est nul. Quand on applique un champ électrique \vec{E} , ces moments permanents ont tendance à s'orienter dans le sens du champ qu'ils subissent. Le moment résultant n'est plus nul : c'est la polarisation d'orientation.

L'expression du moment dipolaire moyen d'une molécule ($\bar{\mu}$) de la composante parallèle au champ est donnée par la loi de distribution de Boltzmann [2,4] :

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3KT} \vec{E}_{loc} \quad (\text{I-11})$$

$K=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann,

T : température du milieu,

μ : moment dipolaire permanent d'une molécule.

D'où l'expression de la polarisation dipolaire est donné par :

$$\vec{P}_\mu = \frac{N\mu^2}{3KT} \vec{E}_{loc} \quad (\text{I-12})$$

La figure ci-dessous illustre la réorientation des dipôles suivant la direction du champ appliqué :

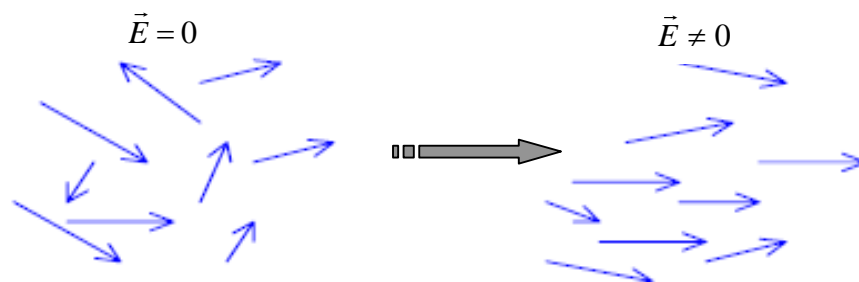


Fig.I.5 : Mécanisme de la polarisation d'orientation

Remarque : Les moments dipolaires s'orientent lentement dans le sens du champ appliqué en suivant un processus de relaxation, cette polarisation dépend fortement de la température [4,6].

I. 5. Déplacement électrique -Susceptibilité -Permittivité diélectrique :

Dans un diélectrique linéaire, homogène et isotrope, on définit une grandeur importante qui relie la polarisation \vec{P} et le champ électrique appliqué, colinéaires par l'égalité suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I-13})$$

Où χ est appelé la susceptibilité diélectrique du matériau, est une grandeur scalaire qui dépend de la température.

D'autre part une grandeur importante qui caractérise l'état de la polarisation dans un diélectrique est le déplacement électrique \vec{D} défini par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I-14})$$

Introduisant la relation (I-12) dans (I-13), on établit :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad (\text{I-15})$$

On pose :

- La permittivité relative : $\epsilon_r = (1 + \chi)$.
- La permittivité diélectrique : $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$.

❖ Cas d'un champ sinusoïdal :

Lorsqu'on applique sur un diélectrique un champ électrique, si la polarisation \vec{P} et le déplacement électrique \vec{D} sont en phase, on dit que le diélectrique ne présente pas de pertes et la permittivité est un scalaire réel, s'il apparaît un déphasage, on introduit la permittivité relative complexe ϵ^* telle que:

$$\vec{D} = \varepsilon^* \vec{E} \quad (\text{I-16})$$

Avec [2] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon''$$

Où :

- ε' est la partie réelle qui représente l'énergie électrique emmagasinée dans le diélectrique.
- ε'' est la partie imaginaire qui représente les pertes diélectriques.

Le déphasage δ , l'angle entre le déplacement \vec{D} et le champ \vec{E} est donné par la relation:

$$\text{tg } \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (\text{I-17})$$

I. 6. Relation entre la permittivité et le moment dipolaire :

La polarisabilité α est une grandeur microscopique qui représente le coefficient de proportionnalité entre le moment dipolaire d'une molécule et le champ électrique régnant à l'endroit où a pris naissance le moment dipolaire.

La polarisation totale est donnée par [2,4] :

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_{loc} \quad (\text{I-18})$$

Où :

$$\vec{P} = \vec{P}_i + \vec{P}_\mu$$

$$\alpha = \alpha_i + \alpha_\mu$$

Dans le cas des phases diluées, comme les gaz à faible pression, les interactions moléculaires sont négligeables de sorte que Le champ local \vec{E}_{loc} se confond avec le champ macroscopique \vec{E} . Dans le cas des champs de très basses fréquences, les dipôles permanents ont suffisamment le temps de suivre les variations de celui-ci, la permittivité prend sa valeur maximale, d'où la polarisation totale :

$$\vec{P}_s = \vec{P}_i + \vec{P}_\mu = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - 1) \vec{E} \quad (\text{I-19})$$

P_s et ε_s sont respectivement la polarisation et la permittivité relative à très basses fréquences. Par contre, en très hautes fréquences, les dipôles permanents n'arrivent plus à suivre les variations trop rapides du champ et de ce fait la polarisation dipolaire n'intervient pratiquement pas ; d'où l'expression:

$$\vec{P}_\infty = \vec{P}_i = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \vec{E} \quad (\text{I-20})$$

\vec{P}_∞ et ε_∞ sont respectivement la polarisation et la permittivité relative à hautes fréquences. D'après les expressions (I-19) et (I-20) on a:

$$\vec{P}_\mu = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E} \quad (\text{I-21})$$

Reportant (I-12) dans (I-21), on peut écrire :

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 KT} \quad (\text{I-22})$$

La relation (I-22) représente le lien entre la différence de la permittivité (statique et à hautes fréquences) et le moment dipolaire. Elle ne tient pas compte de l'interaction entre molécules ni de l'effet des molécules sur le champ qu'elles subissent, cette relation n'est valable que pour des phases très diluées [1].

Par contre, dans le milieu condensé, où les interactions entre les moments dipolaires ne sont plus négligeables, le champ macroscopique \vec{E} est différent du champ local. Dans ce cas, le champ local résulte de la superposition de deux champs [2] : le champ macroscopique \vec{E} et le champ de Lorentz.

La combinaison des relations (I-5), (I-12), (I-19), (I-20) on établira :

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_s + 2)(\varepsilon_\infty + 2)}{9} \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 KT} \quad (\text{I-23})$$

On pose :

$$A = \frac{(\varepsilon_{rs} + 2)(\varepsilon_{r\infty} + 2)}{9}$$

Comparant les expressions de $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$, pour les deux milieux dilués et condensés on remarque l'apparition du facteur A dans le deuxième milieu qui tient compte de la différence entre le champ local et le champ macroscopique.

Onsager [2] a établi une autre relation qui tient compte non seulement des interactions des dipôles entre eux mais aussi avec leur environnement. L'expression (I-22) ainsi corrigée devient :

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 KT} \quad (\text{I-24})$$

Soit A' un autre facteur correctif :

$$A' = \frac{\varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}$$

I. 7. Phénomène de Relaxation :

Ce phénomène se manifeste dans les matériaux polaires dont les constituants (atomes) possèdent un moment dipolaire permanent. Aux très basses fréquences la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite que la polarisation et celle-ci n'arrive pas à suivre l'orientation du champ appliqué. Le retard que met la polarisation par rapport au champ est appelé le temps de relaxation. Ce mouvement de réorientation des dipôles selon une direction préférentielle qui est celle du champ, est un phénomène de relaxation diélectrique.

I. 7. 1. Temps de relaxation unique :• **Modèle de Debye :**

La relaxation dipolaire Selon la théorie de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique. L'évolution de la polarisation dipolaire par rapport au temps est analogue à celle de la vitesse \vec{V} d'une charge q de masse m , se déplaçant dans un milieu visqueux sous l'action d'un champ électrique \vec{E} [4].

Appliquant la loi fondamentale de la dynamique sur cette charge, l'équation du mouvement est la suivante :

$$m \frac{d\vec{V}}{dt} = q \vec{E} - \eta \vec{V} \quad (\text{I-25})$$

η : Coefficient de la viscosité de milieu.

En régime permanent, rien ne dépend de temps, on obtient donc :

$$\vec{V}_f = \frac{q\vec{E}}{\eta}$$

En posant $\tau = m / \eta$ temps de relaxation.

D'où l'équation (I-25) devient :

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{1}{\tau} (\vec{V}_f - \vec{V}) \quad (\text{1-26})$$

Par analogie, on peut écrire que la polarisation dipolaire \vec{P}_μ d'un ensemble de dipôles en équilibre thermique obéit à l'équation :

$$\frac{d\vec{P}_\mu}{dt} = \frac{1}{\tau} (\vec{P}_{\mu f} - \vec{P}_\mu(t)) \quad (\text{I-27})$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\vec{P}_\mu(t) = \vec{P}_{\mu f} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{I-28})$$

Lors de l'application d'un échelon de tension, la polarisation suit la dynamique de la figure (I.2) ci dessous :

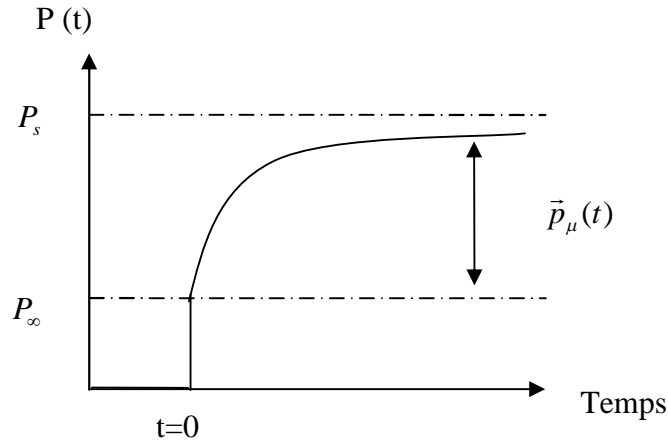


Fig.I.6: L'évolution de la polarisation en fonction du temps lors de l'application du champ électrique

On déduit de cette figure, la polarisation totale est :

$$P(t) = P_\infty + P_\mu(t) \quad (\text{I-29})$$

Avec :

$$P_\mu(t) = (P_s - P_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{I-30})$$

D'où :

$$P(t) = P_\infty + (P_s - P_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{I-31})$$

En introduisant les notations de permittivité statique et hautes fréquences, on peut réécrire la polarisation :

$$P(t) = [\varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau})] E \quad (\text{I-32})$$

Lorsque les dipôles sont soumis à un champ sinusoïdal de la forme :

$$E^*(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (\text{I-33})$$

La solution de l'équation différentielle (I-27) est donnée sous une forme complexe:

$$P_\mu^*(t) = A e^{-t/\tau} + \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} E^*(t) \quad (\text{I-34})$$

On néglige le premier terme qui est transitoire, ce qui nous permet d'écrire à l'état stationnaire:

$$P_\mu^*(t) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} E^*(t) \quad (\text{I-35})$$

La combinaison des relations (I-19), (I-28) et (I-34), conduit à l'expression suivante :

$$\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) E^*(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) E^*(t) + P_\mu^*(t)$$

Où :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{I-36})$$

Cette relation est la formule de Debye, elle peut être séparée en ses parties réelle et imaginaire pouvant être tracées en fonction de la fréquence ou l'une par rapport à l'autre dans le plan complexe (diagramme d'Argand).

On déduit directement de la relation (I-36) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \end{array} \right. \quad (\text{I-37})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \end{array} \right. \quad (\text{I-38})$$

Ci-dessous sont tracées les courbes des deux paramètres en fonction de $\log(\omega)$:

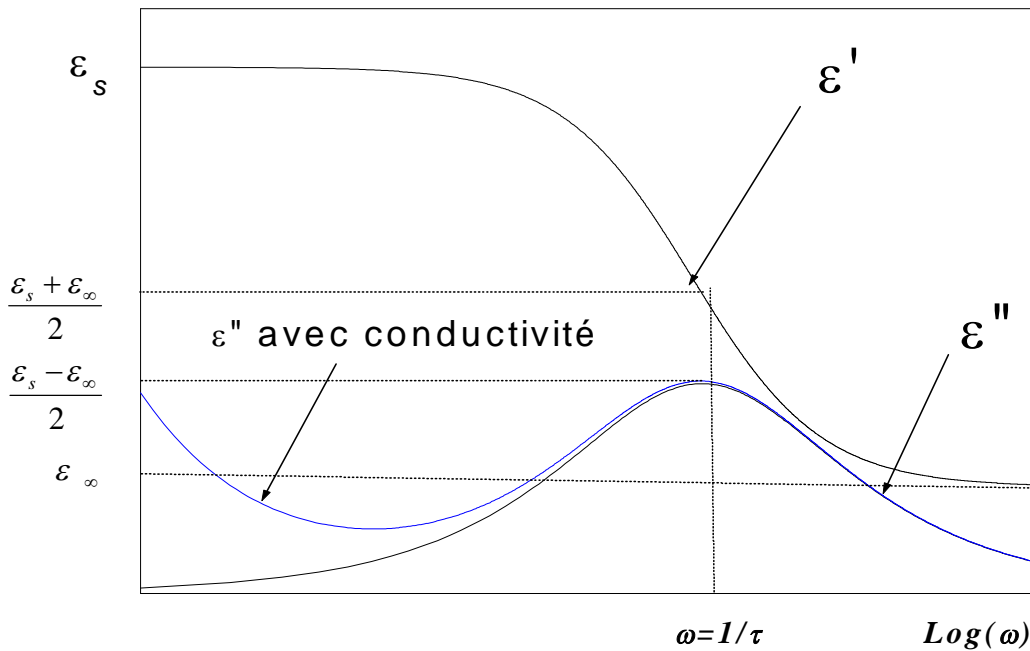


Fig.I.7: L'évolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe en fonction de la fréquence

On observant le comportement de la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ et de la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la permittivité complexe en fonction de la fréquence par :

- Une augmentation de la partie imaginaire, traduisant des pertes plus importantes.
- Décroissance de la partie réelle, qui traduit aussi une réduction de la capacité du matériau à se polariser.

Des relations (I-36) et (I-37) on exprime ε'' en fonction de ε' :

$$\varepsilon''^2 = (\varepsilon_s - \varepsilon')(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) \quad (\text{I-39})$$

La représentation de cette équation dans le plan complexe, appelée diagramme d'Argand est un demi cercle de rayon $R = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ et dont le centre est placé sur l'axe des ε' à l'abscisse $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$ comme le montre la figure (I.8) :

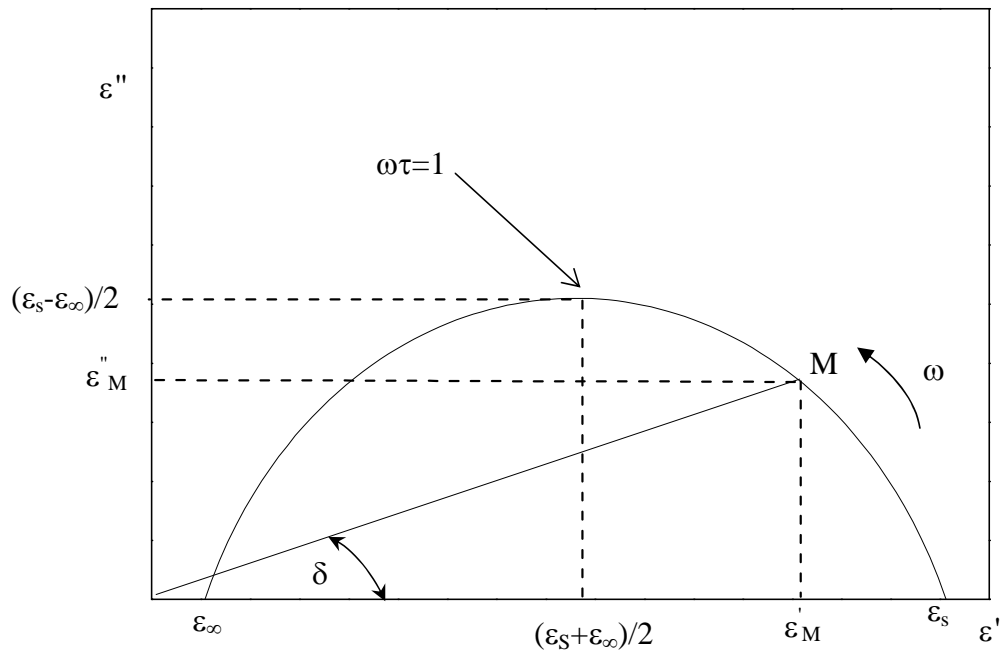


Fig.I.8 : Diagramme d'Argand dans le modèle de Debye

Cette théorie traduit qualitativement assez bien les résultats expérimentaux, elle se révèle souvent insuffisante en raison de la simplicité du modèle qui néglige les interactions entre les dipôles. Par ailleurs, un gaz polaire ou un solvant liquide dans lequel sont diluées des molécules polaires, sont néanmoins bien représentés par le modèle de Debye. En effet, plusieurs types de polarisation peuvent être décrits qualitativement de la même manière et c'est pourquoi, dans la plupart des cas, on peut appliquer l'équation de Debye. Il faut cependant rappeler que cette équation a été établie spécifiquement pour le cas de la relaxation dipolaire.

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

I. 7. 2 Distribution des temps de relaxation :

De nombreuses études ont invoqué les distributions des temps de relaxation et parfois seulement des considérations empiriques sont proposées pour expliquer la déviation des résultats expérimentaux. En effet, du fait que les constituants du matériau ne sont pas identiques, les dipôles aussi ne sont pas identiques et l'interaction entre eux n'est plus négligeable. Ceci implique que chaque dipôle ou famille de dipôles identiques possède un temps de relaxation propre. Par ailleurs, la présence d'un dipôle près d'un autre modifie localement le champ électrique au voisinage de ce dernier et conduit à des corrections d'un point de vue microscopique du modèle de Debye [7,13], notamment les modèles de Cole - Cole et de Cole Davidson ainsi que Havrillak et Negami, etc.

- **Modèle de Cole et Cole :**

Pour obtenir un bon accord avec l'expérience, Cole et Cole ont proposé une formule empirique de la permittivité relative complexe donnée par [8,18] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (\text{I-40})$$

Où α , est un paramètre de distribution permet d'ajuster la largeur de dispersion : $0 \leq \alpha \leq 1$, τ_0 est le temps de relaxation le plus probable. Lorsque $\alpha = 0$, on retrouve l'équation de Debye.

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_r} \quad (\text{I-41})$$

f_r : La fréquence de relaxation.

Le tracé de la partie imaginaire de cette équation en fonction de sa partie réelle dans le plan complexe montre que cette nouvelle formulation permet de rendre compte de faits expérimentaux non retrouvés avec le modèle de Debye. En particulier, la valeur maximale de la partie imaginaire ε'' observée expérimentalement est inférieure à la valeur

$(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ prévue par Debye. Par contre le modèle de Cole et Cole permet de rendre compte de ce phénomène.

On peut déterminer géométriquement la fréquence de relaxation f_r , on utilisant la formule déduite de l'expression de Cole et Cole, à savoir :

$$\frac{X}{Y} = \left(\frac{f_M}{f_r}\right)^{1-\alpha} \quad (\text{I-42})$$

Où f_M est la fréquence correspondant à un point de mesure quelconque pris sur l'arc, X et Y sont les longueurs des segments représentés sur la figure (I.9) suivante :

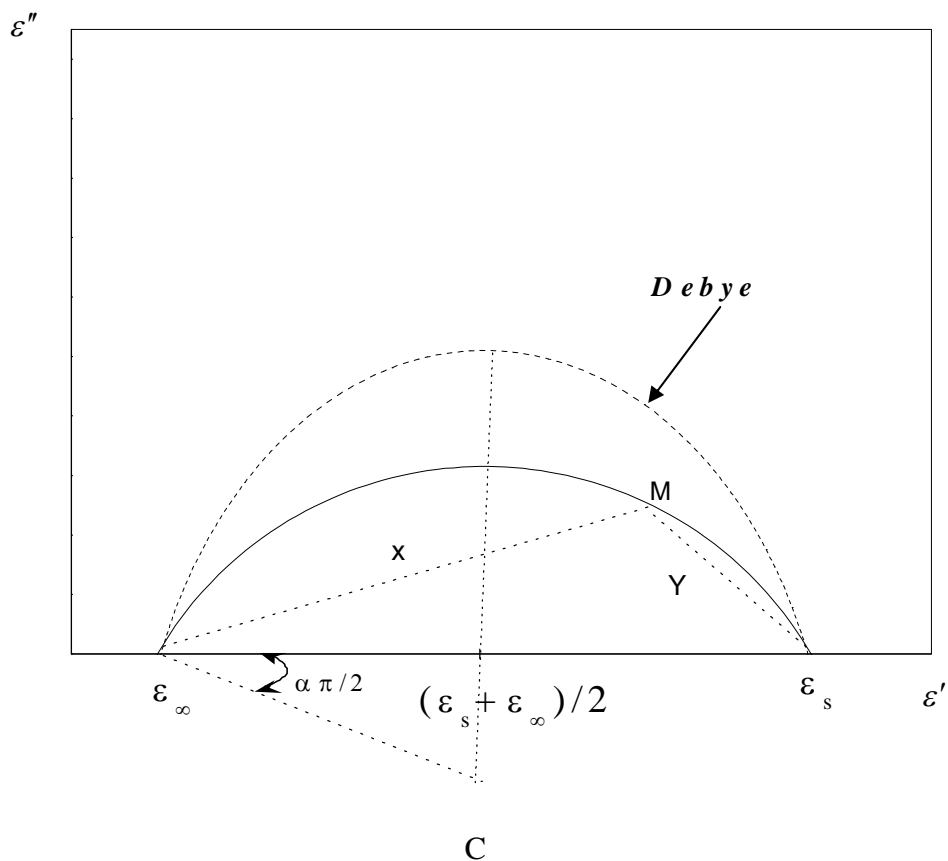


Fig.I.9: Diagramme d'Argand dans le modèle de Cole et Cole

- **Modèle de Cole et Davidson :**

Cole et Davidson ont proposé une formule empirique qui permet d'étudier d'une façon très générale le phénomène de relaxation diélectrique dans les polymères. Elle est donnée comme suit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad (\text{I-43})$$

Où β est un paramètre de distribution. On remarque directement que si $\beta = 1$, on retrouve le modèle de Debye.

- **Modèle de Havriliak et Negami :**

Havriliak et Negami ont analysé les données de relaxation de nombreux polymères, pour cela ils ont proposé la formule suivante [10] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau_0)^\alpha)^\beta} \quad (\text{I-44})$$

Les expressions de Cole-Cole et de Cole-Davidson sont retrouvées lorsque respectivement $\beta=1$ et $\alpha=1$. L'expression simple de Debye correspond à $\beta=\alpha=1$.

- **Modèle de Jonscher :**

Jonscher suggère une expression de $\varepsilon''(\omega)$ qui permet de vérifier pratiquement tous ces modèles de relaxation, elle est donnée par [10] :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon''_{\max}}{(\omega\tau)^{-m} + (\omega\tau)^{1-n}} \quad (\text{I-45})$$

Où m et n , sont des constantes de valeurs comprises entre zéro et l'unité.

Jonscher a montré, dans un article publié en 1971 que les exposants m et n dans l'équation (I-45) sont parfaitement indépendants l'un de l'autre, et que les formules empiriques de Debye, de Cole-Cole et de Cole-Davidson ne permettent pas de représenter les résultats expérimentaux avec une meilleure précision. Dans le cas particulier où $m=1$ et $n=0$, on retrouve le modèle de Debye.

La représentation bi-logarithmique de $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon''_{\max}}$ en fonction de ω/ω_r est illustrée sur figure (I.10).

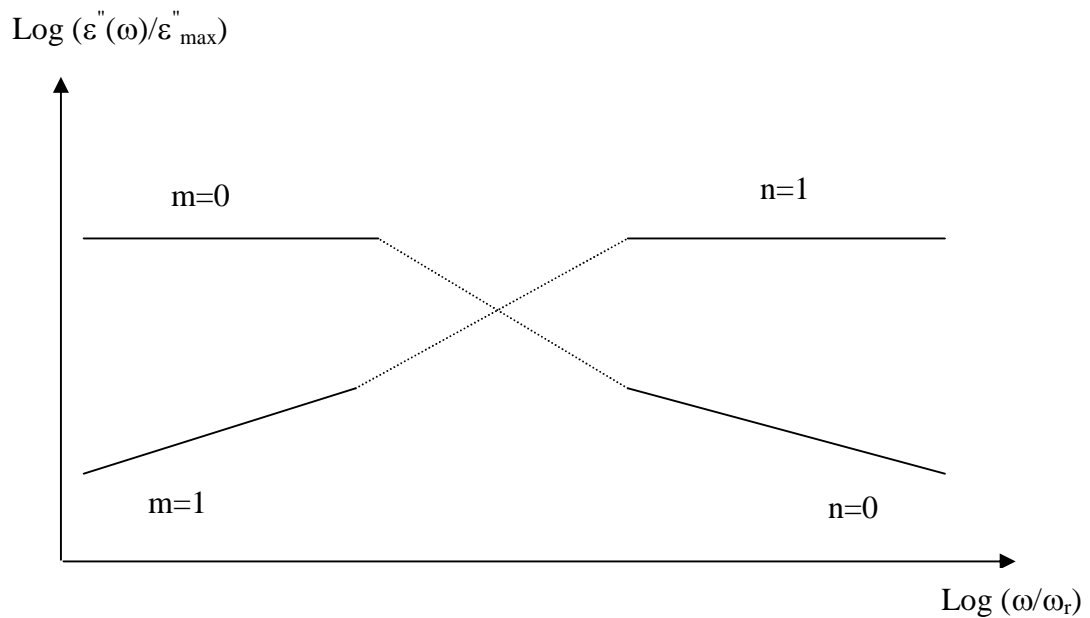


Fig.I.10 : Représentation de Jonscher

On peut comparer sur le tableau (I.1) les différentes formes asymptotiques de la composante $\varepsilon''(\omega)$ aux basses fréquences ($\omega \ll 1/\tau$) et aux très hautes fréquences ($\omega \gg 1/\tau$) pour les modèles précédents [6]:

<u>Modèle</u>	$\omega \ll 1/\tau$	$\omega \gg 1/\tau$
1-Debye	ω	ω^{-1}
2-Cole-Cole	ω^α	$\omega^{-\alpha}$
3-Cole-Davidson	ω	$\omega^{-\beta}$
4-Havriliak-Negami	ω^α	$\omega^{-\alpha\beta}$
5-Jonscher	ω^m	ω^{n-1}

Tableau (I.1) : Formes asymptotiques de ε''

I. 8. La conductivité dans les diélectriques :

La propagation d'un courant électrique ou d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de ses propriétés électriques et magnétiques. Ces propriétés sont la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique. Des relations entre ces différentes propriétés et les champs électromagnétiques ont été établies par Maxwell (1881). Les équations de Maxwell sont complétées par des relations constitutives impliquant des paramètres complexes, dépendant de la fréquence, qui représentent les propriétés électromagnétiques microscopiques des matériaux. Ces relations sont examinées en profondeur dans tous les livres traitant de l'électromagnétisme. Il est important aussi de rappeler que plusieurs paramètres physiques tels que le nombre et la vitesse des ions de la molécule, la température, la pression et la concentration peuvent influencer sur la conductivité [38].

Dans un milieu diélectrique homogène et isotrope, soumis à un champ électrique extérieur \vec{E} , selon la loi d'Ohm, il apparaît un certain courant de conduction dont la densité est telle que :

$$\vec{J}_c = \sigma \vec{E} \quad (\text{I-46})$$

σ est la conductivité du matériau.

Tenant compte des équations de Maxwell, on peut écrire :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = \vec{J}_c + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{I-47})$$

\vec{H} est le champ magnétique et \vec{D} est le déplacement électrique.

L'expression (I-47) se réécrit en notation complexe :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = (\sigma + j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*)\vec{E} \quad (\text{I-48})$$

- S'il n'y a pas de conduction ($\sigma = 0$), l'équation (I-48) devient :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = j\omega\varepsilon^*\varepsilon_0\vec{E} \quad (\text{I-49})$$

- S'il y a de la conductivité, on aura:

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = (\sigma + \omega\varepsilon_0\varepsilon_c'' + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_c')\vec{E} \quad (\text{I-50})$$

Introduisant l'expression (I-49) dans (I-50) on obtient :

$$\varepsilon_c'(\omega) = \varepsilon'(\omega) \quad (\text{I-51})$$

$$\varepsilon_c''(\omega) = \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (\text{I-52})$$

ε_c' et ε_c'' représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de la permittivité dans le cas où il y a influence de la conductivité.

Remarque : la conduction n'a aucune influence sur le terme de dispersion, mais elle modifie le terme d'absorption en basses fréquences.

Chapitre .II.

Réflexion d'onde électromagnétique dans une

ligne T.E.M

II. 1. Introduction :

Beaucoup de phénomènes physiques se transmettent sous la forme d'ondes. On peut citer :

- les ondes mécaniques englobant les ondes sonores, les vagues à la surface de l'eau, les ondes sismiques, etc.
- les ondes de spin où se propage un état d'orientation d'atome.
- les ondes électromagnétiques qui regroupent les ondes radio infrarouge, ultraviolet, rayon X, rayon gamma ; elles transportent de l'énergie durant la propagation des champs électrique et magnétique et se déplacent dans le vide à la vitesse de la lumière. Lorsqu'elles rencontrent un obstacle, une partie de l'énergie est réfléchi tandis qu'une autre partie est absorbée [34]. Trois paramètres permettent de décrire complètement la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu donné: la permittivité diélectrique, la perméabilité et la conductivité.

II. 2. Rappels et définitions :

II. 2. 1. Ligne de transmission :

La ligne de transmission, appelée aussi parfois canal de transmission ou voie de transmission a pour rôle de faire propager des informations sous forme d'onde

électromagnétique ; il existe de nombreux modes de propagation parmi lesquels nous avons choisi le mode dit « TEM » d'appellation Transversal Electric and Magnetic fields. Les lignes fonctionnant en mode TEM sont des lignes sur lesquelles les champs électrique et magnétique sont dans des plans perpendiculaires aux conducteurs qui les constituent, par conséquent, à la direction de propagation. Il est à noter que ce mode a le gros avantage d'être également traité par le concept très simple de courant et de tension [31,32,33].

II. 2. 2. Les lignes en mode TEM :

On rencontre généralement trois sortes de lignes évoluant en mode TEM :

- Ligne bifilaire est une ligne de transmission, utilisée en hautes fréquences, et constituée de deux fils parallèles séparés par un isolant. Elle est principalement caractérisée par son impédance caractéristique Z_c et sa constante d'affaiblissement α . Traditionnellement, la ligne bifilaire est utilisée pour relier une antenne de réception TV à un téléviseur. Elle est économique, mais souffre de plusieurs inconvénients par rapport à son concurrent, la ligne coaxiale.
- Ligne coaxiale est une ligne de transmission, utilisé aussi en hautes fréquences, composés d'un câble à deux conducteurs. L'âme centrale, qui peut être mono-brin ou multi-brin en cuivre ou en acier cuivré, est entourée d'un matériau diélectrique. Ce dernier est entouré d'une gaine conductrice tressée, appelée blindage, puis d'une enveloppe de matière plastique. Ce type de câble est utilisé pour la transmission de signaux numériques ou analogiques à haute ou basse fréquence. Voir la figure (II.1).
- Guide d'onde est un système qui sert à guider les ondes électromagnétiques ou les ondes acoustiques. Le guide d'onde est notamment utilisé en physique, en optique et en télécommunication, etc.

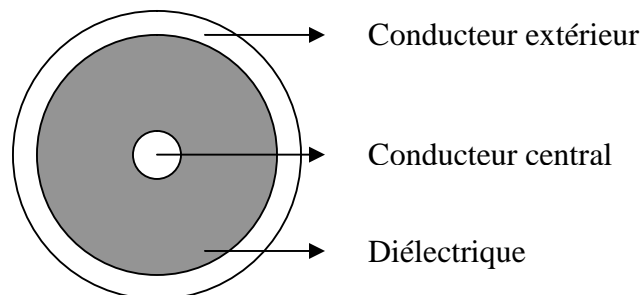


Fig.II.1 : Ligne coaxiale

II. 3. Propagation d'onde dans une ligne :

II. 3. 1. Représentation de la ligne :

Soit une ligne de transmission de longueur L servant en même temps d'organe de liaison entre une source de tension et une charge d'impédance quelconque Z_T (figure II.2).

En basses fréquences, la longueur d'onde est très grande devant les dimensions du circuit ; de ce fait que la tension et le courant ne varient pas tout le long de la liaison ; cette dernière peut être ainsi représentée par un simple quadripôle formé des composants usuels R , L , C et G : la ligne est dite à « constantes localisées » [31,32].

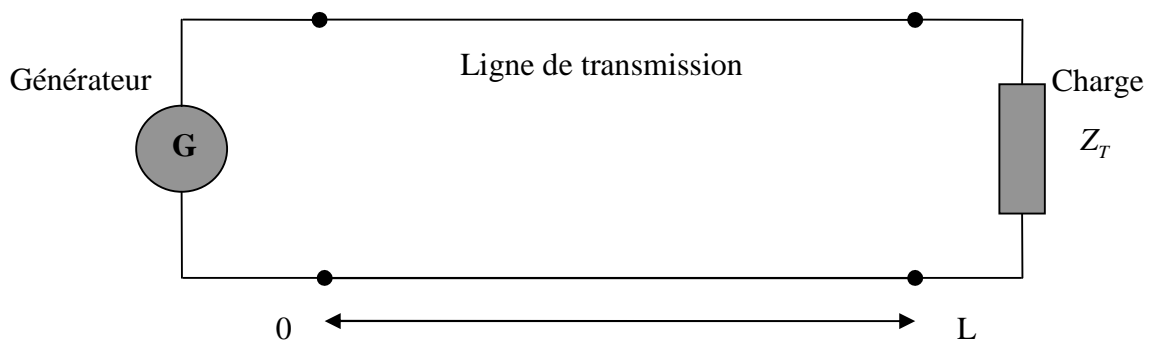


Fig.II.2 : Représentation d'une ligne de transmission

En hautes fréquences, la longueur d'onde du signal est au contraire très petite devant la dimension de la ligne d'où la nécessité de « tronçonner » la ligne en éléments de longueur très petits devant la longueur de l'onde. On obtient ainsi une succession de quadripôles élémentaires à composants linéaires Rdx , Ldx , Cdx et Gdx : la ligne est dite dans ce cas à « constantes réparties » [31,32], sous entendu tout au long de sa longueur où se manifestent des variations de courant et de tension ; c'est le phénomène physique de propagation de courant et de tension (figure II.3).

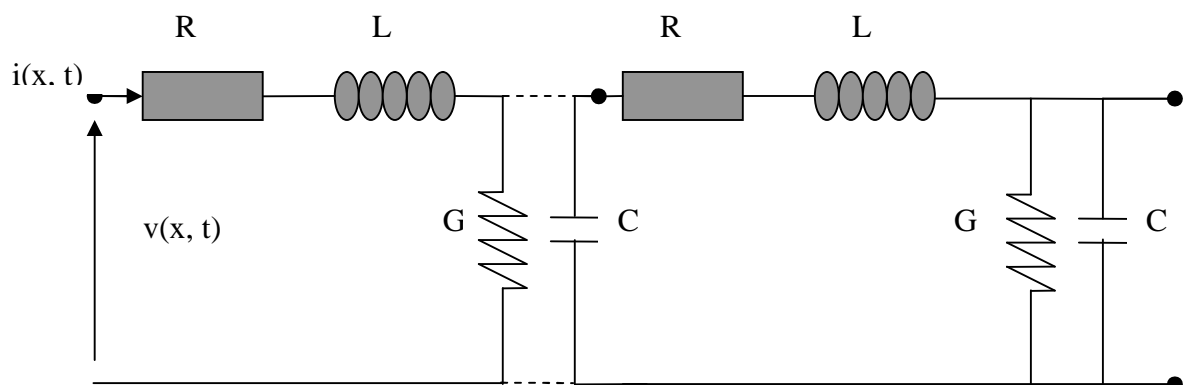


Fig.II.3: Tronçons élémentaires

Pour faire l'étude pour ce phénomène, il convient d'adopter une modélisation de la ligne. Le modèle utilisé est un réseau qui comporte [32] :

Placées en série :

- La résistance linéique \mathbf{R} représente les pertes ohmiques dans les conducteurs de la ligne.
- La self-inductance linéique \mathbf{L} traduit les pertes magnétiques dues aux propriétés magnétiques du milieu entre les conducteurs.

Placées en parallèle :

- La capacité linéique \mathbf{C} traduit les pertes diélectriques du milieu.
- La conductance linéique \mathbf{G} caractérise l'isolation entre le conducteur central et le conducteur extérieur.

Les constantes R , L , C et G sont appelées les constantes ou paramètres primaires de la ligne. Les seules lignes pour lesquelles il sera possible de les calculer sans difficulté sont les lignes TEM où les notions de courant et de tension gardent un sens. Les lignes coaxiales et bifilaires sont de bons exemples. Par contre, dès que les champs ont une composante longitudinale, la notion de tension n'a plus de sens et les constantes primaires ne peuvent être calculées directement.

II. 3. 2. Les équations de propagation de tension et de courant :

❖ Le modèle :

Soient $\bar{i}(x, t)$ et $\bar{v}(x, t)$ respectivement les valeurs complexes du courant et de la différence de potentiel au point d'abscisse x , l'orientation étant du générateur vers la charge. Comme le représente la figure (II.4) :

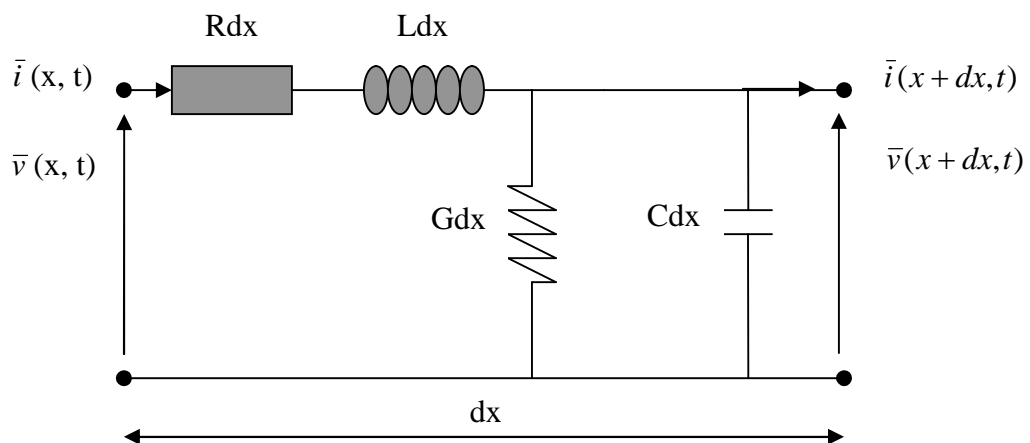


Fig.II.4: Elément de la ligne de transmission

On applique à cet élément de la ligne, la loi de KIRCHOFF qui nous donne les variations de la tension et du courant [31]:

$$d\bar{v} = -Rdx \bar{i} - Ldx \frac{\partial \bar{i}}{\partial t}$$

$$d\bar{i} = -Gdx \bar{v} - Cdx \frac{\partial \bar{v}}{\partial t}$$

Remarque : le signe (-) dans ces équations traduit la chute de tension $d\bar{v}$ et la perte de courant $d\bar{i}$.

Où encore :

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = -R\bar{i} - L\frac{\partial \bar{i}}{\partial t} \quad (\text{II-1})$$

$$\frac{\partial \bar{i}}{\partial x} = -G\bar{v} - C\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} \quad (\text{II-2})$$

La combinaison des deux expressions (II-1) et (II-2) nous conduit aux deux équations de second degré suivantes :

$$\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial^2 x} - RG\bar{v} - (RC + LG)\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} - LC\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial^2 t} = 0 \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{\partial^2 \bar{i}}{\partial^2 x} - RG\bar{i} - (RC + LG)\frac{\partial \bar{i}}{\partial t} - LC\frac{\partial^2 \bar{i}}{\partial^2 t} = 0 \quad (\text{II-4})$$

Ces deux équations déterminent la propagation du courant et de la tension sur une ligne de transmission ; elles sont connues sous le nom « d'équations des télégraphistes » en signe de rappel de leur premier domaine d'application.

II. 4. Puissance du système:

Un bilan de puissance est évidemment associé à ce système ; en multipliant la relation (II-1) par \bar{i} , et la relation (II-2) par \bar{v} , on aboutit à l'expression de la variation de puissance sur l'élément de longueur dx de la ligne [32] :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} &= i \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + v \frac{\partial \bar{i}}{\partial x} \\ \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} &= R i^2 + G v^2 + L i \frac{\partial \bar{i}}{\partial t} + C v \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} \\ &= P_d + P_m + P_e\end{aligned}$$

$P_d = R i^2 + G v^2$ est la puissance dissipée par effet joule.

$P_m = L i \frac{\partial \bar{i}}{\partial t}$ est l'énergie magnétique inductive.

$P_e = C v \frac{\partial \bar{v}}{\partial t}$ est l'énergie électrique capacitive.

II. 5. Cas du régime sinusoïdal:

Dans le cas d'un régime harmonique sinusoïdal de pulsation ω , le courant $\bar{i}(x, t)$ et la tension $\bar{v}(x, t)$ s'écrivent en notation complexe comme suit:

$$\bar{i}(x, t) = I(x) \exp(j \omega t) \quad \text{et} \quad \bar{v}(x, t) = V(x) \exp(j \omega t)$$

Les équations (II-1), (II-2), (II-3) et (II-4) s'écrivent à leur tour :

$$\frac{\partial V(x)}{\partial x} = - (R + jL \omega) I(x) \quad \text{(II-5)}$$

$$\frac{\partial I(x)}{\partial x} = - (G + jC \omega) V(x) \quad \text{(II-6)}$$

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = (R + jL \omega) (G + jC \omega) V(x) \quad \text{(II-7)}$$

$$\frac{\partial^2 I(x)}{\partial x^2} = (R + jL \omega) (G + jC \omega) I(x) \quad \text{(II-8)}$$

Les équations de télégraphistes deviennent:

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = \gamma^2 V(x) \quad \text{(II-9)}$$

$$\frac{\partial^2 I(x)}{\partial x^2} = \gamma^2 I(x) \quad \text{(II-10)}$$

On en déduit la quantité $\gamma = \sqrt{(R + jL\omega)(G + jC\omega)}$ dite constante de propagation [32], quantité à module et phase qu'on peut écrire sous la forme $\gamma = \alpha + j\beta$.

α [Np/m] est l'exposant d'atténuation due aux pertes diélectriques qui devient important en très hautes fréquences quand G n'est plus négligeable. β [rad /m] l'exposant de phase.

Les formules (II-9) et (II-10) sont les équations de propagation de la tension et du courant le long de la ligne. Elles admettent des solutions de la forme :

$$V(x) = V_i \exp(-\gamma x) + V_r \exp(\gamma x) \quad (\text{II-11})$$

$$I(x) = I_i \exp(-\gamma x) + I_r \exp(\gamma x) \quad (\text{II-12})$$

V_i, V_r, I_i, I_r sont des constantes d'intégration. On remarque facilement que (II-5) et (II-6) sont liées entre elles, ce qui donne

$$\frac{V_i}{I_i} = - \frac{V_r}{I_r} = \sqrt{\frac{R + jL\omega}{G + jC\omega}} \quad (\text{II-13})$$

La quantité $Z_c = \sqrt{\frac{R + jL\omega}{G + jC\omega}}$, rapport entre V_i et I_i en tout point de la ligne, est l'impédance caractéristique de cette ligne.

II. 6. Ligne sans pertes :

Dans le cas particulier des lignes où les paramètres R et G sont très faibles ($R \ll L\omega$ et $G \ll C\omega$), on dit que la ligne est sans pertes. Cette simplification est très souvent admise pour les lignes courtes.

Les équations télégraphistes deviennent :

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial t^2} \quad (\text{II-14})$$

$$\frac{\partial^2 \bar{i}}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 \bar{i}}{\partial t^2} \quad (\text{II-15})$$

Dans ce cas, la constante de propagation γ est imaginaire, ce qui fait que l'onde se propage sans affaiblissement avec une vitesse de phase V ; on montre que cette vitesse est égale à la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le diélectrique:

$$V = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{\omega}{\sqrt{LC}}$$

II. 7. Impédance le long de la ligne :

Nous allons maintenant étudier les expressions de la tension $V(X)$, du courant $I(X)$ et de l'impédance $Z(X)$ en un point d'abscisse X d'une ligne de transmission, en prenant la charge comme origine des abscisses.

Par définition, l'impédance $Z(X)$ en un point d'abscisse X est le rapport de la tension $V(X)$ sur le courant $I(X)$:

$$V(X) = V_i \exp(\gamma X) + V_r \exp(-\gamma X) \quad (\text{II-16})$$

$$I(X) = I_i \exp(\gamma X) + I_r \exp(-\gamma X) \quad (\text{II-17})$$

Ce qui donne:

$$Z(X) = \frac{V_i \exp(\gamma X) + V_r \exp(-\gamma X)}{I_i \exp(\gamma X) + I_r \exp(-\gamma X)} \quad (\text{II-18})$$

Les expression (II-16) et (II-17) s'écrivent à l'origine (la charge : $x = 0$) comme suit:

$$V_0 = V_i + V_r = Z_c (I_i - I_r)$$

$$I_0 = I_i + I_r = \frac{V_i - V_r}{Z_c}$$

On obtient directement les équations :

$$V_i = \frac{V_0 + Z_c I_0}{2} \quad \text{et} \quad V_r = \frac{V_0 - Z_c I_0}{2}$$

$$I_i = \frac{I_0 + V_0/Z_c}{2} \quad \text{et} \quad I_r = \frac{I_0 - V_0/Z_c}{2}$$

En les reportant dans (II-16) et (II-17), on peut écrire:

$$V(X) = V_0 \text{Ch}(\gamma X) + Z_c I_0 \text{Sh}(\gamma X) \quad (\text{II-19})$$

$$I(X) = I_0 \text{Ch}(\gamma X) + \frac{V_0}{Z_c} \text{Sh}(\gamma X) \quad (\text{II-20})$$

On en déduit directement:

$$Z(X) = \frac{V_0 \text{Ch}(\gamma X) + Z_c I_0 \text{Sh}(\gamma X)}{I_0 \text{Ch}(\gamma X) + \frac{V_0}{Z_c} \text{Sh}(\gamma X)} \quad (\text{II-21})$$

L'expression de l'impédance $Z(X)$ en fonction de Z_c , Z_0 et γ est la suivante :

$$Z(X) = Z_c \frac{Z_0 + Z_c \text{th}(\gamma X)}{Z_c + Z_0 \text{th}(\gamma X)} \quad (\text{II-22})$$

Où Z_0 est l'impédance à $X=0$.

II. 8. Coefficient de réflexion :

II. 8. 1 Définition :

Le coefficient de réflexion $\Gamma(X)$ est important car il indique la quantité d'énergie réfléchie en bout et en début de la ligne [31,32]. On le définit par le rapport entre la tension réfléchie et la tension incidente. Il a pour valeur comprise entre -1 et +1.

$$\Gamma(X) = \frac{V_r}{V_i} \exp(-2\gamma X) \quad (\text{II-23})$$

$\Gamma_0 = \Gamma_T (X=0) = \frac{V_r}{V_i}$, qui correspond au coefficient de réflexion au début de ligne.

Ce qui nous permettrons d'écrire:

$$\Gamma(X) = \Gamma_T \exp(-2\gamma X) \quad (\text{II-24})$$

Tenant compte de (II-23), la relation (II-18) devient :

$$\begin{aligned} Z(X) &= Z_c \frac{1 + \Gamma_T \exp(-2\gamma X)}{1 - \Gamma_T \exp(-2\gamma X)} \\ &= Z_c \frac{1 + \Gamma(X)}{1 - \Gamma(X)} \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

Le coefficient de réflexion en un point d'abscisse X est :

$$\Gamma(X) = \frac{Z(X) - Z_c}{Z(X) + Z_c} \quad (\text{II-26})$$

II. 8. 2. Réflexion sur une charge :

On s'intéresse au trois cas particuliers du coefficient de réflexion :

➤ La ligne ouverte : où $Z_T = \infty$.

Le coefficient de réflexion a pour valeur 1.

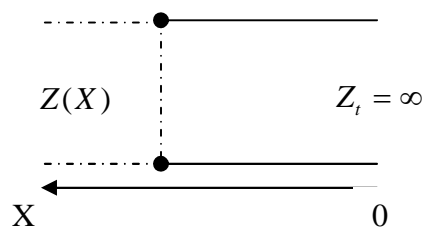


Fig.II.5 : Ligne ouverte

➤ **La ligne court-circuitée** : où $Z_T = 0$.

Pour une impédance nulle, l'onde incidente et l'onde réfléchie sont en opposition de phase avec la même amplitude, le coefficient de réflexion est égal à -1.

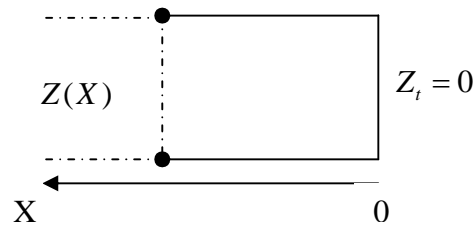


Fig.II.6 : Ligne court-circuitée

➤ **La ligne adaptée** : où $Z_T = Z_c$.

Si l'extrémité de la ligne est fermée sur son impédance caractéristique ($Z_c = 50 \Omega$), le coefficient de réflexion est nul, l'onde incidente est totalement absorbée par la charge.

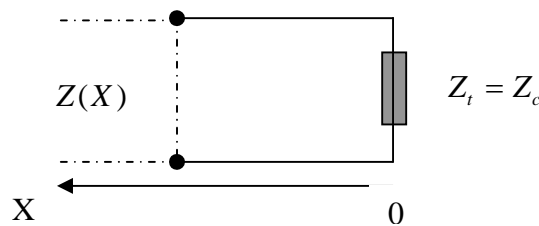


Fig.II.7 : Ligne adaptée

II. 8. 3. Ligne adaptée :

Dans cette session, on s'intéresse uniquement au cas d'une ligne où l'impédance de terminaison est égale à l'impédance caractéristique dans une ligne de transmission contenant un diélectrique de longueur d . L'étude de la réflexion dans cette ligne remonte à sa permittivité relative complexe (Figure (II.8)).

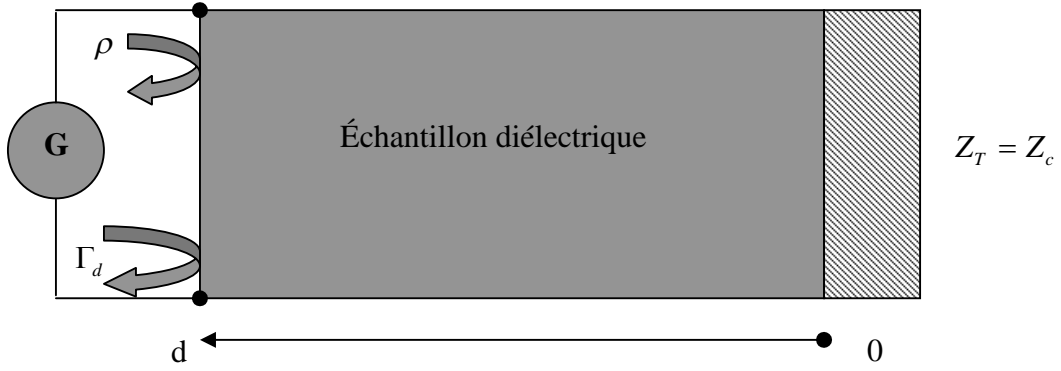


Fig.II.8: Réflexion sur une ligne contenant un diélectrique

Nous allons exploiter les formules développées précédemment pour la détermination de la permittivité relative complexe d'un matériau diélectrique. En effet, Soient Z_{cd} et Γ_T respectivement l'impédance caractéristique de tronçon de la ligne qui contient le diélectrique et le coefficient de réflexion à l'extrémité de celui-ci ($x = 0$).

D'après la relation (II-26) Γ_T est donné par:

$$\Gamma_T = \frac{Z_T - Z_{cd}}{Z_T + Z_{cd}} \quad (\text{II-27})$$

Z_{cd} est défini par [32] :

$$Z_{cd} = \frac{Z_c}{\sqrt{\epsilon^*}} \quad (\text{II-28})$$

En posant à $x = d$ (à l'interface air-diélectrique) : ρ le coefficient de première réflexion, Z_d l'impédance caractéristique et le coefficient de réflexion Γ_d s'expriment comme suit:

$$X=d \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{Z_{cd} - Z_c}{Z_{cd} + Z_c} \quad (\text{II-29}) \\ Z_d = Z_{cd} \frac{1 + \Gamma_T \exp(-2\gamma d)}{1 - \Gamma_T \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{II-30}) \\ \Gamma_d = \frac{Z_d - Z_c}{Z_d + Z_c} \quad (\text{II-31}) \end{array} \right.$$

Reportons (II-28) dans (II-29) :

$$\rho = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon^*}}{1 + \sqrt{\varepsilon^*}} \quad (\text{II-32})$$

En combinant (II-30) dans (II-31), et en tenant compte de (II-29) qui nous permet d'exprimer le coefficient de réflexion total à l'interface séparant l'air du diélectrique en fonction du coefficient de réflexion de premier réflexion ρ , du coefficient de réflexion au niveau de la charge Γ_T , de la pulsation ω de l'onde, de la longueur de l'échantillon d et de sa permittivité complexe ε^* .

On obtient l'expression complète recherchée suivante :

$$\Gamma_d = \frac{\rho + \Gamma_T \exp(-2\gamma d)}{1 + \rho \Gamma_T \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{II-33})$$

L'admittance relative Y de la ligne est donnée par :

$$Y = \frac{1 - \Gamma_d}{1 + \Gamma_d} \quad (\text{II-34})$$

En introduisant (II-33) dans (II-34), on aboutit à :

$$Y = \sqrt{\varepsilon^*} \frac{1 + \sqrt{\varepsilon^*} \text{th}(\gamma d)}{\sqrt{\varepsilon^*} + \text{th}(\gamma d)} \quad (\text{II-35})$$

Remplaçant l'expression de la constante de propagation γ :

$$Y = \sqrt{\varepsilon^*} \frac{1 + \sqrt{\varepsilon^*} \text{th}[j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*}]}{\sqrt{\varepsilon^*} + \text{th}[j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*}]} \quad (\text{II-36})$$

La relation (II-36) sert par la suite, à déterminer la permittivité de nos échantillons.

Chapitre .III.

Techniques de mesure d'impédance

III. 1. Introduction :

La plupart des phénomènes physiques sont liés à l'opération de mesure destinée à fournir soit les informations nécessaires à la connaissance de l'état d'un phénomène, soit à la valeur d'une grandeur physique permettant de déterminer certaines propriétés, par exemple, électrique, diélectrique, magnétique, thermique [27]. Dans notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à la caractérisation diélectrique des matériaux présentant sous différents états, solide, liquide ou mélanges en solutions. On rappelle que cette caractérisation à travers des résultats de mesures appropriées d'impédances ramène principalement à la détermination de la permittivité relative complexe et de la conductivité des matériaux considérés.

L'objectif de ce chapitre, est tout d'abord de décrire les différents protocoles expérimentaux utilisés pour la mesure d'impédance, de présenter ensuite leur domaine d'application, et de recenser enfin les performances et la précision des résultats pour chacun des appareillages. Le choix d'une technique de caractérisation est en premier lieu déterminé par la bande de fréquence exploitée, puis par les propriétés physiques du matériau : magnétique ou non, transparent ou absorbant, isotrope ou anisotrope, homogène ou hétérogène, dispersif ou non et enfin par la forme et la nature des échantillons de matière disponibles : plaquettes ou films minces, liquides ou solides, élastomères ou granulaires.

III. 2. Méthodes de résonance :

Les méthodes de résonance sont les plus anciennes méthodes dont les principes sont basés sur le calcul du facteur de qualité Q et de la fréquence de résonance d'un circuit composé d'éléments inductifs et capacitifs [5,23]. On peut citer, la méthode du pont, le Q-mètre et les cavités résonnantes qui ne donnent de résultats que dans le domaine fréquentiel.

III. 2. 1. Méthode du Pont :

La méthode par pont s'inspire du pont classique de Wheatstone ; elle est très précise mais peu pratique car elle est manuelle. En effet, le pont de Wheatstone consiste en un circuit électrique quadrilatéral comportant trois impédances connues et une impédance à déterminer, montée chacune sur les quatre cotés du quadrilatéral. Un générateur de courant alimente deux points opposés du quadrilatéral et les deux autres points sont reliés à un galvanomètre qui mesure la différence de potentiel ou l'intensité de courant de cette diagonale formant un pont.

Le schéma de principe est représenté sur la figure (III.1).

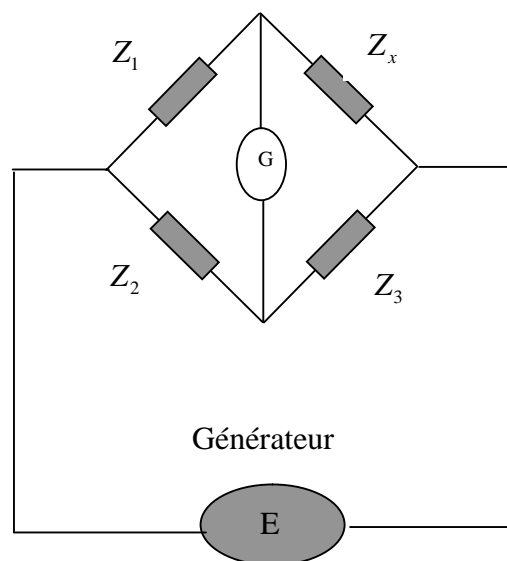


Fig.III.1 : Schéma de principe de Pont d'impédance

Lorsque cette différence de potentiel est nulle, aucun courant ne passe dans le galvanomètre ; le pont est alors à l'équilibre et les produits en croix des impédances sont égaux. L'impédance Z_x peut donc être calculée par la relation suivante :

$$Z_1 Z_x = Z_2 Z_3 \quad (\text{III-1})$$

En faisant varier la valeur de l'une des impédances connues, on cherche à équilibrer le pont, ce qui permet de déterminer la valeur de l'impédance inconnue Z_x . Il existe plusieurs types de ponts selon leurs applications : le pont de Sauty, le pont de Wien, le pont de Hay, le pont de Maxwell, etc.

Les avantages de cette technique [10] sont :

- La bonne précision de mesure.

Les inconvénients majeurs sont :

- L'appareil doit être initialement équilibré en l'absence de l'impédance inconnue;
- Ce type d'appareil n'est plus pratiquement commercialisé, son utilisation est restreinte à la mesure d'élément de précision.

III. 2. 2. Méthode du Q-mètre :

L'utilité du Q-mètre dans tous les domaines de la technique HF est incontestable. Cet appareil constitue un véritable pont de mesure à fréquence variable. Parmi les principales mesures qu'il est possible d'effectuer avec le Q-mètre en général, en HF et BF, nous citerons :

- La détermination du facteur de qualité Q de l'inductance et de la capacité répartie des bobinages HF.
- La détermination de la qualité d'impédance équivalente des condensateurs.
- La mesure d'angle de perte des diélectriques en hautes fréquences.
- L'extension de l'étude des diélectriques jusqu'aux fréquences basses.

Ce

Les mesures de l'impédance avec le Q-mètre ont été utilisées à plusieurs reprises au sein de notre laboratoire « Spectroscopie Diélectrique » [5,16]. Le Q-mètre de type HP 4342A permet de mesurer l'impédance d'un matériau dans la gamme des radios fréquences entre 20 KHz à 70 MHz. Il se compose d'un circuit oscillant LC, d'un oscillateur de fréquence variable et d'un voltmètre électronique à haute impédance d'entrée [5,16]. Le condensateur variable C_i est interne à l'appareil. On dispose d'un jeu de bobines externes, de type M621B qui permettent de faire varier l'inductance L du circuit. La cellule de mesure utilisée Z_x , de type HP16451A, est un condensateur plan à armatures circulaires de diamètre égal à 38,2 mm [5]. Le circuit de base est présenté sur la figure (III.2) suivante :

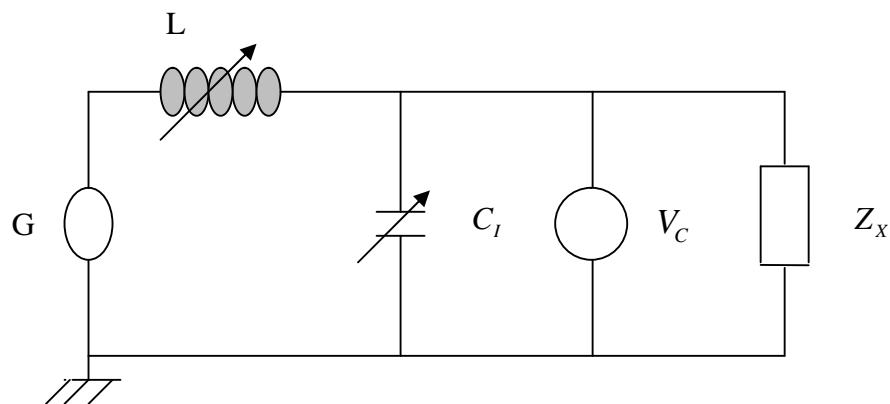


Fig.III.2 : Circuit de base du Q-mètre

La détermination de la permittivité relative complexe est basée sur la résonance série du circuit oscillant LC qui se fait par la méthode de substitution. En effet, on calcule la variation de l'admittance de sortie du circuit entre sa valeur à vide et sa valeur quand la cellule contient l'échantillon à étudier.

III. 2. 3. Cavités résonnantes :

La cavité résonante permet de mesurer la permittivité complexe et donc des pertes diélectriques ($\tan \delta$). Pratiquement, elle est sous forme cylindrique à section circulaire et l'échantillon aussi de forme cylindrique (bâtonnet) est inséré au centre de la cavité. La constante diélectrique et la tangente de pertes sont calculées à partir de la variation de la fréquence de résonance et de la modification du facteur de qualité de la cavité due à la présence de l'échantillon à l'intérieur de celle-ci.

III. 3. Méthodes de non résonances :

Les méthodes de résonances précédentes sont limitées par la gamme de fréquence de mesure. Pour cela, diverses nouvelles techniques ont été mises au point et permettent une mesure rapide et précise. Elles couvrent une large bande de fréquences dans le domaine des hypers fréquences au delà du GHz. Dans ces méthodes on déduit la permittivité relative complexe à partir de la mesure du coefficient de réflexion ou celle du coefficient de transmission. Ces techniques ont été utilisées par plusieurs auteurs [8,9,15,24], et sont appelées aussi méthodes des lignes de transmission qui s'appliquent dans les deux domaines :

- ❖ Domaine fréquentiel : l'excitation est une tension sinusoïdale.
- ❖ Domaine temporel : l'excitation est un échelon de tension.

III. 3. 1. Méthodes fréquentielles :

Dans les méthodes fréquentielles, l'échantillon est soumis à un champ sinusoïdal de fréquence f . la réponse obtenue permet de calculer les caractéristiques du matériau à cette fréquence car généralement les mesures dans le domaine fréquentiel sont faites point par point.

III. 3. 1. a. Analyseur de réseau :

Le principal appareil de mesure en hyperfréquence est l'analyseur de réseau. Il permet des mesures en module et en phase sur des gammes de fréquence qui s'étendent jusqu'à plusieurs GHz. Il existe deux grandes familles d'analyseurs de réseaux: les scalaires qui ne mesurent que le module des paramètres et les vectoriels qui mesurent le module et la phase destinés à la caractérisation de circuits passifs ou actifs.

Les analyseurs vectoriels, grâce à leurs plus grandes possibilités de caractérisation plus complète des quadripôles (Q) qu'avec les analyseurs scalaires, sont très utilisés pour la modélisation des composants ou d'obstacle sur les structures de guidage. On conclut que l'analyseur de réseau vectoriel est alors le plus commode et le plus performant pour connaître le comportement des différents sous-ensembles. Nous représentons sur la figure

(III.3) le schéma de principe d'un analyseur de réseau vectoriel, mais il faut noter que, suivant les appareils, tous les organes ne sont pas forcement intégrés dans le même ensemble.

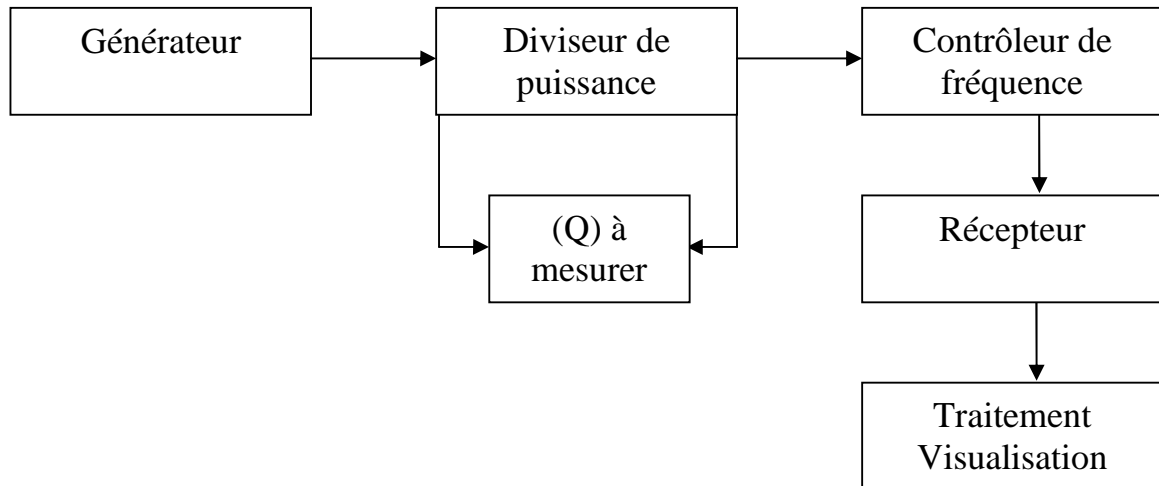


Fig III.3 : Schéma de principe d'un analyseur de réseau

Un analyseur de réseau vectoriel est obligatoirement constitué des éléments suivants :

- Une source hyperfréquence.
- Des dispositifs directifs, dirigeant le signal sur les voies convenables. On utilise des coupleurs directifs ou des ponts directifs.
- Un dispositif d'affichage de résultats.
- Un ensemble d'étalon de calibrage. Ces éléments sont nécessaires à l'établissement de plan de référence des mesures.

Après la calibration du système qui permet d'une part de définir les plans de références de la mesure, et d'autre part qui améliore la précision de ces mesures. Le signal émis par la source RF est divisé en deux voies, une voie de référence et une voie de test, à l'aide des coupleurs directifs ou des ponts directifs. On mesure le module et la phase des signaux, et enfin on traite les données ainsi obtenues à l'aide d'un processeur.

En pratique, les mesures effectuées contiennent un certain nombre d'erreurs qui peuvent être, suivant les cas, corrigées. L'ensemble des erreurs existantes est regroupé en trois grandes familles :

- **Erreurs systématiques** : elles sont dues aux imperfections de l'analyseur, elles sont invariantes dans le temps et peuvent être corrigées numériquement ;
- **Erreurs aléatoires** : la principale cause est le bruit interne des composants, elles sont imprévisibles, varient avec et sont donc moins faciles à corriger
- **Erreurs de dérive** : les deux principales causes sont les variations de la température et de la qualité de l'opérateur. Elles sont corrigibles numériquement.

III. 3. 1. b. Méthode de la ligne fendue :

Par définition, une ligne fendue est un dispositif permettant la mesure du rapport d'ondes stationnaires ROS (ou s) dans une ligne de transmission raccordée d'un côté sur une source et l'autre côté à une charge inconnue. En effet, à travers la fente, on fait coulisser une sonde électrique de détection mobile dont les déplacements sont repérables sur une règle graduée. La mesure de ROS s'effectue en déterminant la tension minimale et la tension maximale détectées [26].

On en déduit alors le rapport d'ondes stationnaires ROS qui est défini par [15] :

$$\text{ROS} = s = \frac{U_{\max}}{U_{\min}} = \frac{1 + |\rho|}{1 - |\rho|} \quad (\text{III-2})$$

Le coefficient de réflexion ρ est donné donc par :

$$|\rho| = \frac{s - 1}{s + 1} \quad (\text{III-3})$$

Pour que la mesure soit précise, il est nécessaire que le circuit de détection fonctionne dans les mêmes conditions lorsqu'on repère U_{\max} et U_{\min} ; ceci limite les valeurs mesurables de s à quelques unités ($s_{\max} \approx \sqrt{10}$). La précision sur le module du coefficient de réflexion

est en fonction de la détection du champ électromagnétique (sonde peu enfoncée pour ne pas perturber la propagation) ; la ligne est supposée enfin à très faibles pertes.

III. 3. 2. Méthodes temporelles :

Ces méthodes consistent à obtenir et à analyser la réponse d'un matériau placé dans une ligne coaxiale à air et soumis à un échelon de tension $E(t)$ ayant un temps de montée très bref produit par un générateur d'impulsion. En rencontrant un matériau quelconque placé dans cette ligne, apparaît une réponse temporelle dont la correspondance fréquentielle est sur une large bande pouvant atteindre la dizaine de GHz. La correspondance du domaine temporel et fréquentiel se fait par la transformée de Fourier [14,25].

III. 3. 2. a. Méthode de la première réflexion :

Dans la méthode de première réflexion dite également de réflexion simple, la mesure repose sur l'étude et l'analyse de la première réflexion qui se produit à l'interface air-diélectrique d'une ligne de transmission à air de longueur L (figure III.4). La longueur de l'échantillon à étudier doit être suffisante pour que l'on puisse détecter uniquement la première réflexion [8] et enregistrer toute la réponse temporelle de notre échantillon.

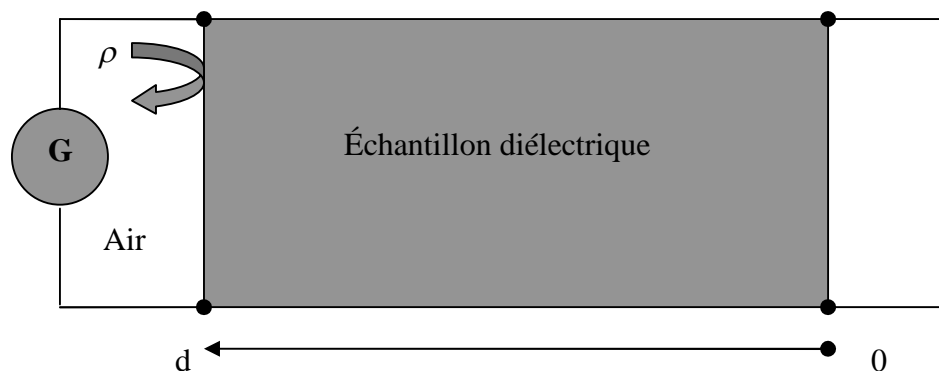


Fig III.4 : Echantillon placé dans une ligne à air

Le coefficient de la première réflexion nous permet de déduire la permittivité relative complexe qui est donnée ci dessous :

$$\varepsilon^* = \left[\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right]^2 \quad (\text{III-4})$$

L'avantage de cette méthode est la simplicité à déterminer immédiatement la permittivité complexe de la relation précédente (III-4) et aussi la facilité de mise en œuvre, ce qui en fait une méthode de choix pour l'étude des liquides. Par contre, le premier inconvénient est ses limites pratiques en basses et en hautes fréquences qui présentent une faible dynamique des phases du spectre de Fourier ; ceci a pour conséquence de rendre les résultats sensibles à tout glissement de l'origine des temps lorsqu'on compare les signaux enregistrés [8]. Le second inconvénient est qu'elle nécessite une quantité d'échantillon assez importante.

III. 3. 2. b. Méthodes des réflexions multiples

On utilise dans cette méthode des échantillons de faible épaisseur afin d'analyser d'une part la totalité des signaux réfléchis par les deux interfaces air-diélectrique et diélectrique-charge terminale (figure III.5) et d'assurer d'autre part que le phénomène de relaxation est bien achevé avant la fin de l'enregistrement [8].

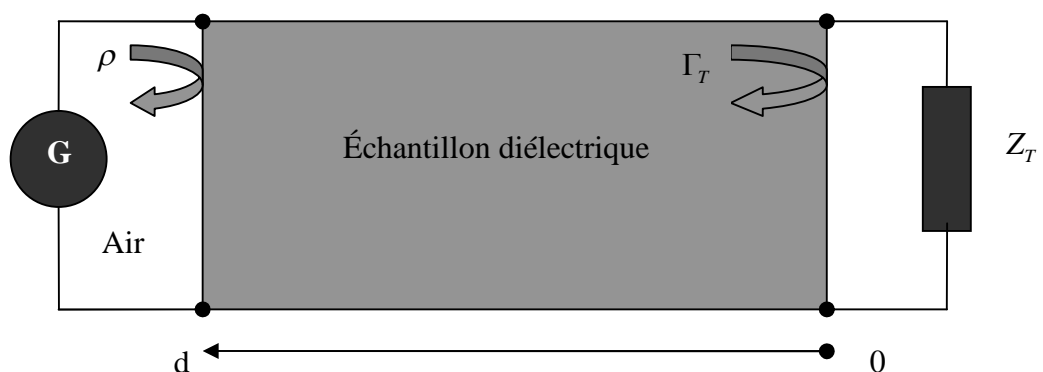


Fig III.5 : Réflexions multiples

Le coefficient de réflexion total est donné par :

$$\Gamma_d = \frac{\rho + \Gamma_T \exp(-2\gamma d)}{1 + \rho \Gamma_T \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{III-5})$$

Où :

$$\rho = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon^*}}{1 + \sqrt{\varepsilon^*}} \quad (\text{III-6})$$

Ainsi, suivant la valeur de Z_T nous pouvons étudier les différents cas suivants :

❖ **Méthode de la ligne court-circuitée :**

Cette configuration expérimentale a été depuis toujours utilisée au laboratoire en technique fréquentielle ponctuelle [10].

Dans ce cas où $Z_T=0$, la relation (III-5) devienne :

$$\Gamma_d = \frac{\rho - \exp(-2\gamma d)}{1 - \rho \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{III-7})$$

On remarque que l'équation de coefficient de réflexion total est transcendante, sa solution ne peut être qu'approchée. Ce qui nécessitera l'utilisation d'une méthode itérative.

❖ **Méthode de la ligne adaptée :**

Dans ce cas, la cellule porte échantillon se termine par une charge de même impédance caractéristique que celle de la ligne à air Z_c .

Le coefficient de réflexion total est donné par :

$$\Gamma_d = \rho \frac{1 - \exp(-2\gamma d)}{1 - \rho^2 \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{III-8})$$

Comme précédemment, nous obtenons une équation transcendante. Plusieurs auteurs Robert H. Cole [11], R.Chahine, et T.K.Bose [12], ont proposé diverses approches pour résoudre cette équation.

❖ Méthode de la ligne ouverte :

Le coefficient de réflexion total s'écrit alors :

$$\Gamma_d = \frac{\rho + \exp(-2\gamma d)}{1 + \rho \exp(-2\gamma d)} \quad (\text{III-9})$$

Aux basses fréquences, cette méthode donne des valeurs d'impédances très élevées. Donc il est commode de passer par les admittances dont les valeurs seront aux voisinages de 0 et donc compatibles avec le traitement mathématique.

Les méthodes des multiréflexions ont l'avantage : premièrement, de posséder une dynamique de phase importante [8,10], ce qui explique qu'elle est moins sensible au glissement de l'origine des temps. Deuxièmement, elles ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon. Cependant, son inconvénient majeur réside dans la complexité de l'équation reliant le coefficient de réflexion total et la permittivité relative complexe du matériau à étudier.

Chapitre .IV.

Dispositif expérimental

IV. 1. Introduction :

Dans ce chapitre, est brièvement décrit l'appareil utilisé dans notre laboratoire pour effectuer nos mesures. Il s'agit d'un analyseur d'impédance vectoriel Hewlett-Packard 4191A (figure IV.1 et figure IV.2) ; entièrement automatique, il permet la mesure d'une dizaine de paramètres (résistance R, réactance X, conductance G, inductance L, capacitance C, facteur de qualité Q, l'impédance $|Z|$, l'admittance $|Y|$, angle de phase θ , ...). Sa réponse en fréquence et l'exactitude des mesures sont rendues possibles par une capacité d'auto correction après une étape d'étalonnage.

IV. 2. Dispositif expérimental:

L'analyseur d'impédance HP 4191A fonctionne sur la bande de fréquence qui s'étend de 1 MHz à 1 GHz. C'est un analyseur vectoriel qui mesure soit les parties réelle et imaginaire du coefficient de réflexion complexe d'une charge quelconque ou le module et la phase de son admittance. Nous représentons sur la figure (VI.3) le schéma synoptique du dispositif expérimental de base ; il est constitué essentiellement [19]:

- Une source de stimulus qui délivre un signal sinusoïdal dont la gamme de fréquence s'étend de 1 MHz à 1GHz.
- Un analyseur d'impédance vectoriel de référence HP4191A
- Trois charges étalon correspondant à : un court circuit (CC), un circuit ouvert (CO) et une charge adaptée (CA) d'impédance égale à 50Ω .
- La cellule de mesure utilisée pour nos mesures est une portion de ligne à air coaxiale de type Amphénol et d'impédance caractéristique égale à 50Ω .
- Un micro-ordinateur muni d'une carte d'interface GPIB-PC2A pour l'acquisition et le traitement des données.



Fig.IV.1: Analyseur d'impédance HP 4191A



Fig.IV.2 : Les accessoires de HP 4191A

Nous allons donner brièvement une représentation de la chaîne de mesure. en effet, la première étape consiste à diviser le signal émis par la source RF en deux signaux, celui de la voie test qui correspond au signal de sortie du pont directionnel et celui de la voie référence qui représente le coefficient de réflexion de l'impédance inconnue Z_x (DUT) connectée au port de test d'impédance caractéristique ($Z_0=50 \Omega$); à l'aide d'un convertisseur à échantillonnage FI, la fréquence du signal de sortie du pont est convertie à 100 KHz pour avoir une bonne précision des mesures.

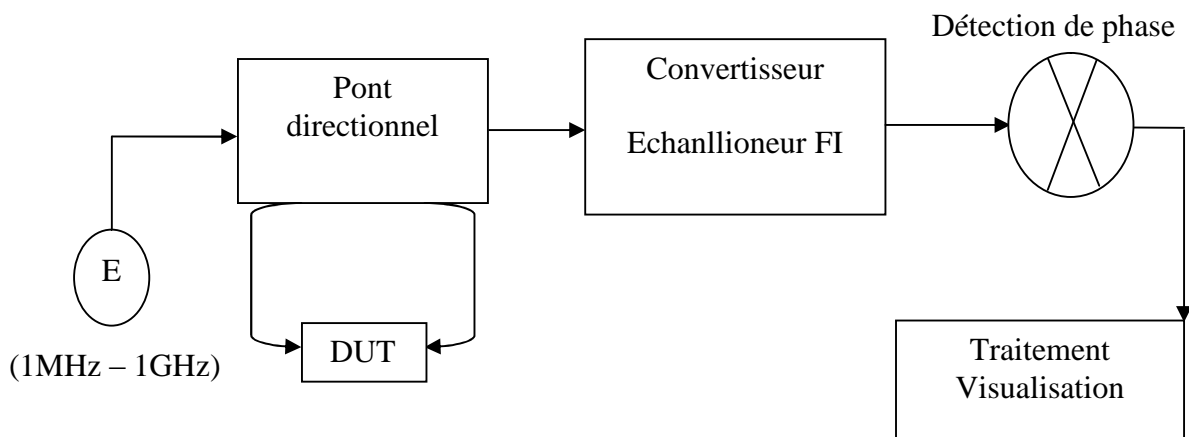


Fig.IV.3 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

IV. 3. Principe de fonctionnement :

Le circuit de base de l'analyseur HP 4191A est constitué (figure IV.3) d'un pont directionnel purement résistif [19,24], comportant cinq charges fixes et identiques, d'impédance ($Z_0=50 \Omega$), et de l'impédance inconnue Z_x d'une charge quelconque à étudier. Dans notre cas cette charge est la cellule de mesure contenant l'échantillon à tester.

En appliquant la loi de Kirchhoff dans le circuit ci-dessous, on obtient :

$$V_{AB} = \frac{1}{8} \frac{Z_x - Z_0}{Z_x + Z_0} E \quad (\text{IV-1})$$

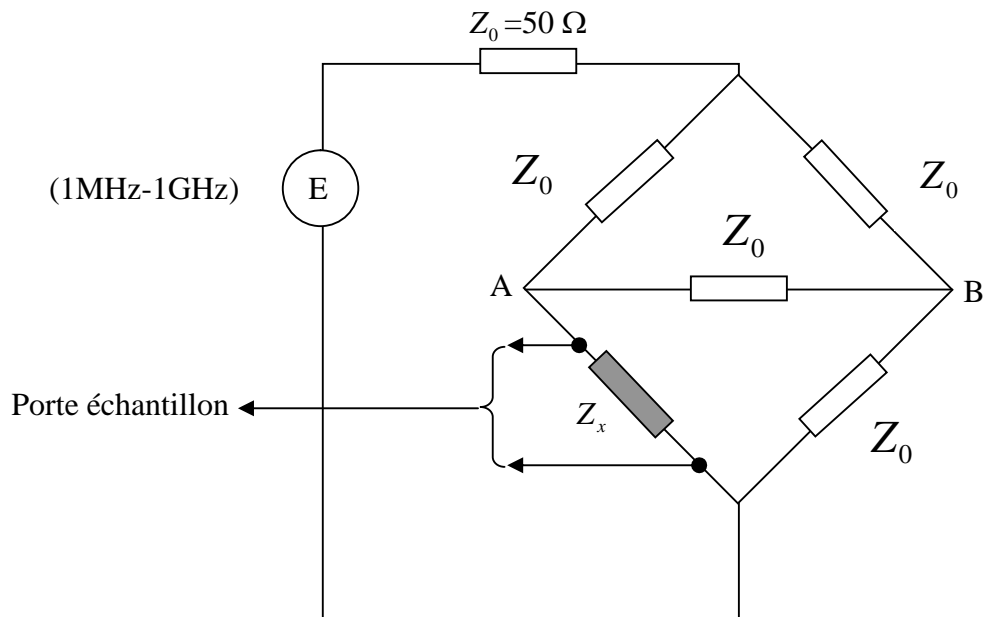


Fig.IV.4 : Pont directionnel du HP4191A

Avec :

$$\Gamma_x = \frac{Z_x - Z_0}{Z_x + Z_0} \quad (\text{IV-2})$$

D'où l'expression (IV-1) s'écrit alors :

$$V_{AB} = \frac{1}{8} \Gamma_x E \quad (\text{IV-3})$$

Γ_x : représente le coefficient de réflexion de la charge Z_x .

En premier lieu l'analyseur mesure la tension V_{AB} , puis à partir des équations précédentes il calcule le coefficient de réflexion Γ_x de l'échantillon sous test. Cela nous permettra de déterminer plusieurs grandeurs physiques caractérisant l'échantillon (impédance, admittance, les circuits équivalents LC et LR, l'angle de perte diélectrique ...) en utilisant des formules de conversion préprogrammées dans la mémoire de l'appareil [24].

IV. 4. Calibration de l'appareil :

La calibration du système est une opération fondamentale, nécessaire avant toute mesure sur un analyseur de réseau. Elle permet d'une part de définir le plan de référence de la mesure, et d'autre part elle améliore considérablement la précision de ces mesures.

On peut répertorier brièvement les sources d'erreur comme suit [19]:

- ❖ **Erreur sur la directivité** : Due à la présence d'un signal résiduel qui se superpose au signal réfléchi par la charge.

- ❖ **Erreur sur l'adaptation de la source** : Pratiquement, la source ne peut pas fournir une puissance constante dans le plan de référence des mesures. D'où la désadaptation qui existe entre l'impédance à l'entrée du composant et celle de la source. Cette erreur devient importante lorsqu'on mesure de très hautes ou très faibles impédances.

- ❖ **Erreur sur l'adaptation de la charge** : Ces erreurs sont dues à la désadaptation entre l'impédance de sortie du composant et celle de l'accès de l'analyseur.

- ❖ **La variation en fréquence intrinsèque** : Elle correspond à la variation des caractéristiques de la charge à étudier qui sont supposées constantes à une fréquence donnée.

Pour corriger ces erreurs; l'utilisateur doit passer par l'étape de calibration de l'analyseur. En effet, la procédure de calibration de l'analyseur d'impédance HP 4191A repose sur une méthode mathématique dite « méthode des trois points » [24]. Le principe de cette calibration est la nécessité de mesurer la réponse en amplitude et en phase des trois charges étalons dont on suppose connaître les impédances; ces charges correspondent respectivement à un court circuit (0Ω), un circuit ouvert ($0S$) et une charge adaptée (50Ω). Dans cette méthode, l'analyseur réel est décomposé en un analyseur idéal en cascade avec un quadripôle d'erreurs (E) [15,24] comme le montre la figure (IV.5).

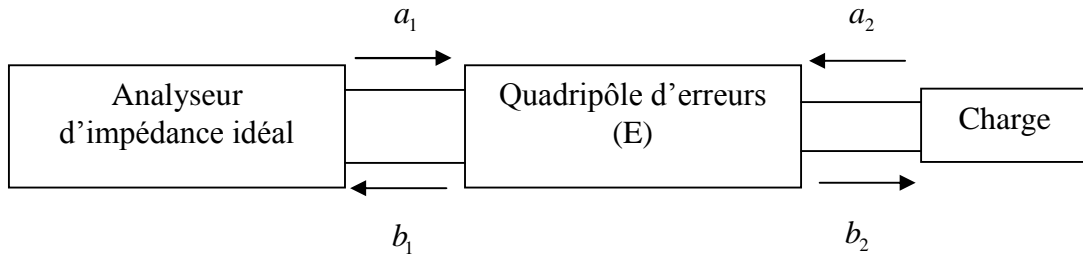


Fig.IV. 5: Schéma équivalent de l'analyseur mis sous la correction vectorielle

Les paramètres S caractérisant ce quadripôle sont définis par :

$$S_{11} = \frac{\text{signale réfléchi au port 1}}{\text{signale incident au port 1}} = \left. \frac{b_1}{a_1} \right|_{a_2=0} \quad \text{Coefficient de réflexion en entrée (analyseur);}$$

$$S_{22} = \frac{\text{signale réfléchi au port 2}}{\text{signale incident au port 2}} = \left. \frac{b_2}{a_2} \right|_{a_1=0} \quad \text{Coefficient de réflexion en sortie (charge);}$$

On s'intéresse dans tout ce qui suit à la mesure du coefficient de réflexion réel de la charge c'est-à-dire Γ_r , donné par :

$$\Gamma_r = S_{22} = \frac{b_2}{a_2} \quad (\text{IV-4})$$

Soit Γ_m est le coefficient de réflexion mesuré par l'analyseur:

$$\Gamma_m = S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \quad (\text{IV-5})$$

La relation liant les signaux [b] aux signaux [a] est de la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} \\ E_{21} & E_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-6})$$

C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} b_1 &= E_{11}a_1 + E_{12}a_2 \\ b_2 &= E_{21}a_1 + E_{22}a_2 \end{aligned}$$

Tenant compte de la relation (IV-6), les expressions (IV-4) et (IV-5) deviennent :

$$\Gamma_m = \frac{K_1 + (K_3 - K_1 K_2) \Gamma_r}{1 - K_2 \Gamma_r} \quad (\text{IV-7})$$

D'où :

$$\Gamma_r = \frac{K_1 - \Gamma_m}{K_2(K_1 - \Gamma_m) - K_3} \quad (\text{IV-8})$$

Où on a supposé $E_{11} = K_1$, $E_{22} = K_2$ et $E_{12}E_{21} = K_3$.

La relation (IV-8) nous permet de déduire le coefficient de réflexion réel de la charge en fonction de celui mesuré par l'analyseur. Pour ce faire, on détermine avant les facteurs correctifs K_1, K_2 et K_3 à chaque fréquence de mesure à l'aide des trois charges étalons.

- **Calibration avec le court-circuit :**

Le coefficient de réflexion réel d'un court-circuit est $\Gamma_r = -1$. En portant cette valeur dans la relation (IV-7), il vient :

$$\Gamma_{ccm} = K_1 - \frac{K_3}{1 + K_2} \quad (\text{IV-9})$$

- **Calibration avec le circuit ouvert :**

Le coefficient de réflexion réel d'un circuit ouvert est $\Gamma_r = 1$. En remplaçant dans la relation (IV-7), on obtient :

$$\Gamma_{com} = K_1 + \frac{K_3}{1 - K_2} \quad (\text{IV-10})$$

- **Calibration avec la charge adaptée :**

Le coefficient de réflexion réel d'une charge adaptée est nul $\Gamma_r = 0$, cela nous permet d'écrire:

$$\Gamma_{cam} = K_1 \quad (\text{IV-11})$$

En combinant les relations (IV-9) et (IV-10), on trouve :

$$K_2 = (\Gamma_{cam} - \Gamma_{ccm})(1 + K_3) \quad (IV-12)$$

On déduit aussi :

$$K_3 = \frac{\Gamma_{com} + \Gamma_{ccm} - 2\Gamma_{cam}}{\Gamma_{com} - \Gamma_{ccm}} \quad (IV-13)$$

Nous avons obtenu un système de trois équations à trois inconnues qui sera résolu par l'analyseur d'impédance. A chaque mesure qu'on effectue, l'analyseur mesure d'abord le coefficient de réflexion Γ_m , puis il utilise ces constantes K_i ($i=1, 2,3$) dans la relation (IV-8) pour enfin donner la valeur corrigée du coefficient de réflexion Γ_T de la charge.

IV. 5. Les étapes de mesure :

➤ **La calibration :**

La précision des mesures effectuée avec un analyseur de réseau dépend grandement de la qualité de la procédure de calibrage. Donc la première opération que doit suivre l'expérimentateur est de calibrer l'appareil au plan de référence des mesures (plan B). Pour ce faire, on connecte directement la charge étalon correspondant au court-circuit sur la porte échantillon de l'appareil et on obtient 51 valeurs (parties réelle et imaginaire) du coefficient de réflexion, la même procédure pour le circuit ouvert et la charge adaptée (Figure IV.6.a) ; ces valeurs sont enregistrées automatiquement par l'appareil.

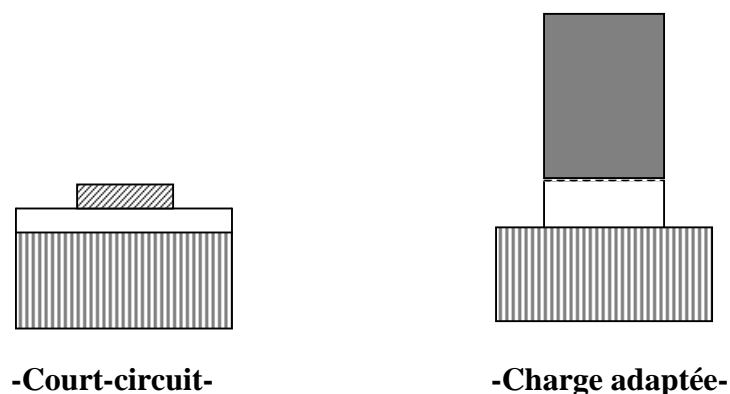


Fig.IV.6.a: Description des charges étalons

➤ **Mesure avec échantillon :**

La deuxième étape consiste à réaliser le montage présenté sur la figure (IV.6.b). La source de stimulus fournit une onde sinusoïdale dont la bande de fréquence s'étend de 10 MHz à 1GHz. Théoriquement, cette onde ne subit aucune réflexion jusqu'à la première rupture d'impédance qui a lieu à la face d'entrée de l'échantillon c'est-à-dire au plan de mesure (plan A). L'échantillon diélectrique à caractériser est placé sur le bead supérieur de la ligne coaxiale de façon à remplir l'espace vide qui sépare le conducteur central et le conducteur extérieur de la ligne. Enfin, on place la charge adaptée (50Ω) sur l'extrémité supérieure de la ligne coaxiale grâce à un connecteur APC 7, tandis que la partie inférieure est fixée au porte-échantillon avec également un connecteur APC 7. L'ensemble est piloté par un microordinateur grâce à une carte d'interface GPIB-PC2A ; on dispose d'un ensemble de programmes sous le logiciel Mathematica pour le traitement complet des données [29].

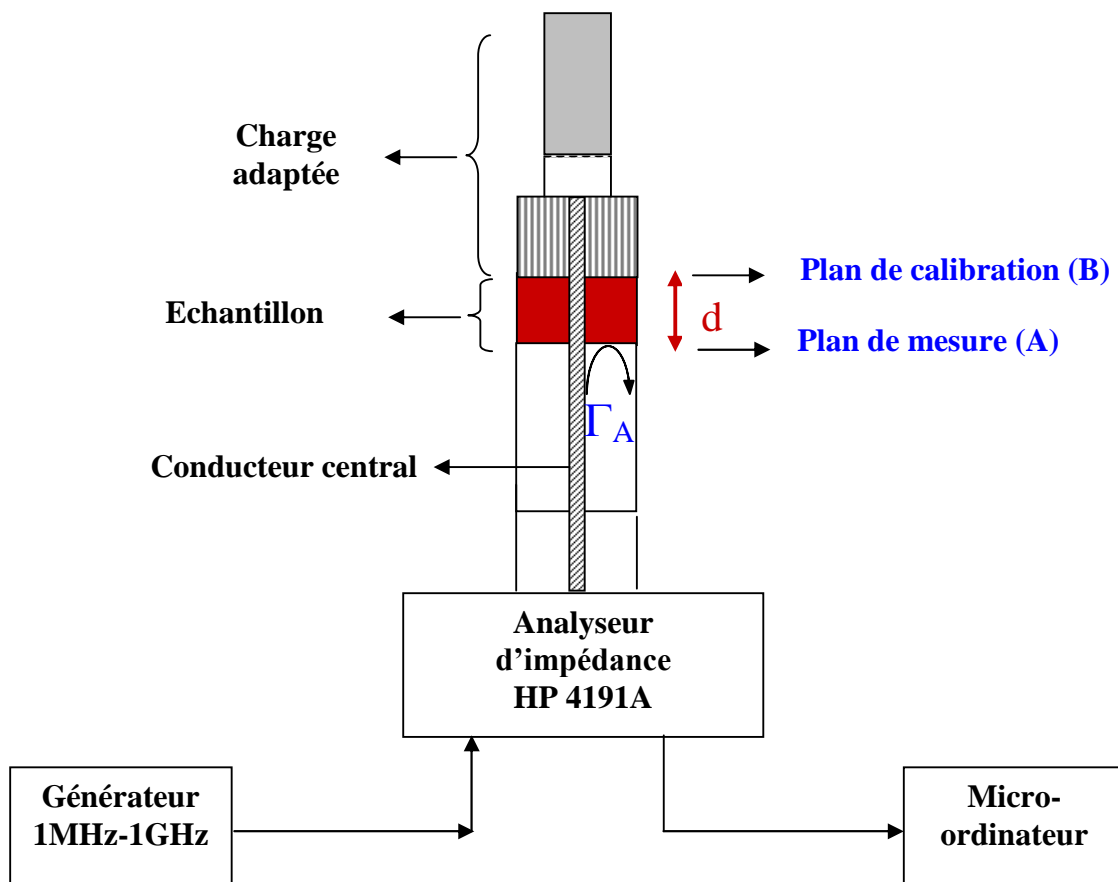


Fig.IV.6.b: Schéma de montage expérimental

➤ **Calcul de la permittivité :**

Avant de calculer la permittivité relative complexe ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$), on doit mesurer d'abord le coefficient de réflexion Γ_A au plan de mesure (A). La mesure effectuée par l'appareil est faite à la face d'entrée de l'échantillon c'est-à-dire au plan (A) ; donc à une longueur de (d) par rapport au plan de référence (B). On rappelle que Γ_A est donné par [Chapitre.II.] :

$$\Gamma_A = \frac{\rho + \Gamma_B \exp(-2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*})}{1 + \rho \Gamma_B \exp(-2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*})} \quad (\text{IV-14})$$

ω est la pulsation de l'onde incidente et c la célérité de la lumière dans le vide.

ρ est le coefficient de première réflexion à l'entrée de l'échantillon exprimé par :

$$\rho = \frac{Z_{cd} - Z_0}{Z_{cd} + Z_0} \quad (\text{IV-15})$$

Γ_B est le coefficient de réflexion total au plan de calibration (B) donné par :

$$\Gamma_B = \frac{Z_0 - Z_{cd}}{Z_0 + Z_{cd}} = -\rho \quad (\text{IV-16})$$

Z_{cd} , impédance de l'échantillon s'exprime par [2] :

$$Z_{cd} = \frac{Z_0}{\sqrt{\varepsilon^*}} \quad (\text{IV-17})$$

La relation (IV-14) devient :

$$\Gamma_A = \rho \frac{1 - \exp(2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*})}{1 + \rho^2 \exp(2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*})} \quad (\text{IV-18})$$

Tenant compte des expressions (IV-15) et (IV-17), la relation (IV-18) conduit à :

$$\Gamma_A = \frac{(1 - \varepsilon^*)(1 - \exp(2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*}))}{(1 + \sqrt{\varepsilon^*})^2 - (1 - \sqrt{\varepsilon^*})^2 \exp(2j \frac{\omega}{c} d \sqrt{\varepsilon^*})} \quad (\text{IV-19})$$

Finalement, la relation (IV-19) nous permet de calculer *numériquement* la permittivité relative complexe de l'échantillon à chaque fréquence $f = \omega/2\pi$.

Chapitre .V.

Résultats expérimentaux

et essais d'interprétations

V. 1. Introduction :

Les alcools primaires sont des hydrocarbures de formule chimique générale R-OH où R est le radical de forme C_nH_{2n+1} . Ils présentent généralement un spectre de relaxation assez régulier qui correspond au modèle de Debye [22,44,48,51]. Ces substances ont toujours été choisies comme échantillon étalon du fait que leur permittivité diélectrique statique peut être déterminée avec précision. Le groupe hydroxyle rend généralement la molécule d'alcool polaire. Cela est dû à sa géométrie et aux électronégativités respectives du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène [35,38]. Ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène entre eux ou avec d'autres composés ; ce qui explique leur solubilité dans l'eau et dans les autres alcools de la même famille [44,51].

V. 2. Description des échantillons étudiés :

Notre travail expérimental a été orienté vers l'étude et l'analyse des spectres de relaxation de certains alcools primaires, Méthanol ($CH_3 - OH$), Ethanol ($C_2H_5 - OH$) et Butanol ($C_4H_9 - OH$) ainsi leurs mélanges avec l'eau de robinet (de laboratoire). L'objectif est la détermination des différents paramètres diélectriques des échantillons sous

test : coefficient de réflexion, permittivité relative complexe, conductivité statique et la fréquence de relaxation.

Pour cela, nous présentons dans un premier temps les résultats de mesure de la permittivité relative complexe (partie réelle et imaginaire) de quelques échantillons étalons dont la permittivité est bien connue, afin de tester la fiabilité de notre appareillage expérimental :

- L'Air de constante diélectrique égale à l'unité [5,9,14,17,21] ;
- Téflon : matériau solide non polaire avec une faible permittivité de l'ordre de 2 [9,21] ;
- Propanol : alcool primaire polaire de permittivité moyenne qui est de l'ordre 20 et relaxant à la fréquence 530 MHz [22,44] ;
- L'eau distillée : liquide polaire sans conductivité de permittivité relativement plus importante de l'ordre de 80 et dont la fréquence de relaxation est de 17 GHz [9,14,17,51].

Les échantillons utilisés sont constitués de mélange d'un alcool (Méthanol, Ethanol et Butanol) avec de l'eau dans différents pourcentages massiques (0%, 20%, 50%, 80% et 100%).

V. 3. Calibration de l'analyseur HP 4191 A :

Cette étape de calibration consiste à connecter par ordre les trois charges étalons sur la cellule de mesure de cet appareil (le court circuit, le circuit ouvert et la charge adaptée). La mesure des coefficients de réflexion correspondants à ces trois charges est gardée en mémoire par l'analyseur pour être utilisée dans la correction automatique des données relatives aux charges testées. La plus basse fréquence de calibration est limitée à 10 MHz pour des raisons liées au fonctionnement de l'appareil.

V. 4. Résultats obtenus et essais d'interprétations:

Une fois la calibration de l'appareil est effectuée, on procède aux mesures des coefficients de réflexion manants à la détermination des paramètres diélectriques des échantillons étudiés. L'opération des mesures est menée de façon automatique grâce à un

programme informatique développé dans notre laboratoire [24]. Le traitement des données et l'opération des calculs sont menées conjointement à l'aide d'un programme utilisant logiciel Mathematica conçu à cet effet.

V. 4. 1. Echantillons étalons :

Les variations en fonction de la fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative complexe de l'Air, du Téflon, du Propanol et de l'eau distillée sont portées respectivement sur les figures (V.1), (V.2), (V.3) et (V.4). Nous notons à travers ces courbes, un bon accord entre les valeurs trouvées et celles données dans la littérature.

Les comparaisons de nos résultats expérimentaux et les valeurs trouvées dans la littérature concernant les paramètres diélectriques pour le Téflon, le Propanol et l'eau distillée, sont portées dans le tableau (V.1) ci-dessous.

<u>Echantillon</u>	T (°C)	ϵ_s	ϵ_∞	f_r (MHz)	<u>Références</u>
<u>Téflon</u>	20	2	-	Pas de relaxation	[15]
	22	2.03	-		[9]
	22	2.05	-		Nos mesures
<u>Propanol</u>	-	20.7	4.5	440	[5]
	22	20.1	4,1	530	Nos mesures
<u>Eau distillée</u>	22	81	-	17 000	[21]
	22	78.3	4.6	19 700	[15]
	22	79.9	4.5	17 000	Nos mesures

Tableau (V.1) : Paramètres diélectriques des échantillons étalons

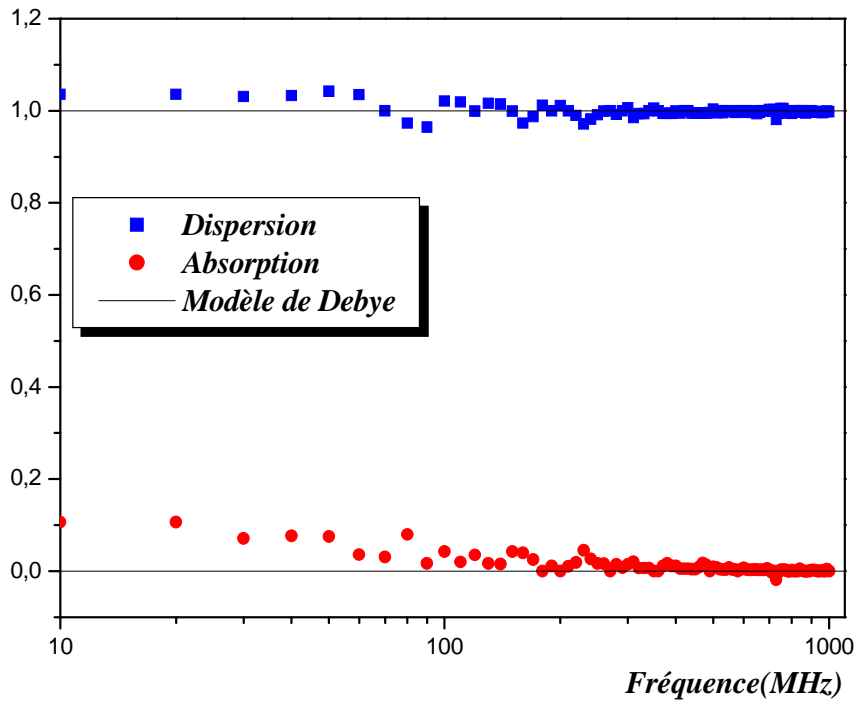


Fig.V.1 : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du l’Air en fonction de la fréquence

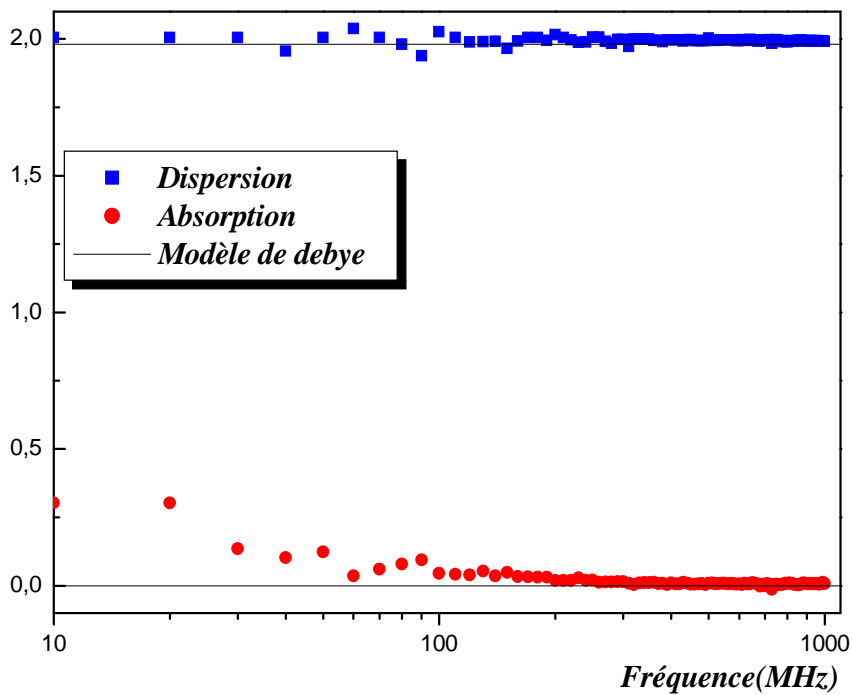


Fig.V.2 : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Téflon en fonction de la fréquence

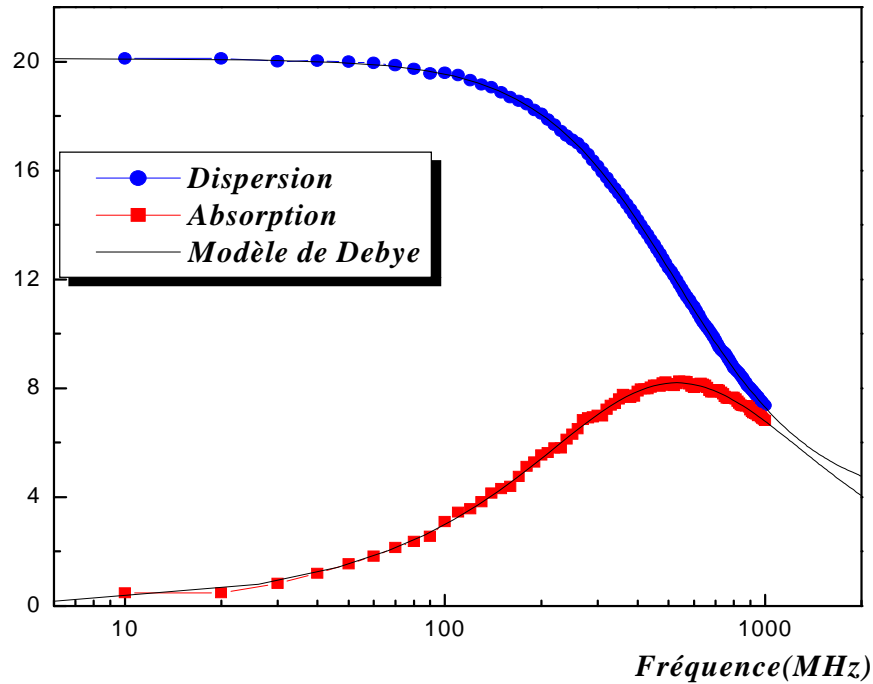


Fig.V.3 : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Propanol en fonction de la fréquence

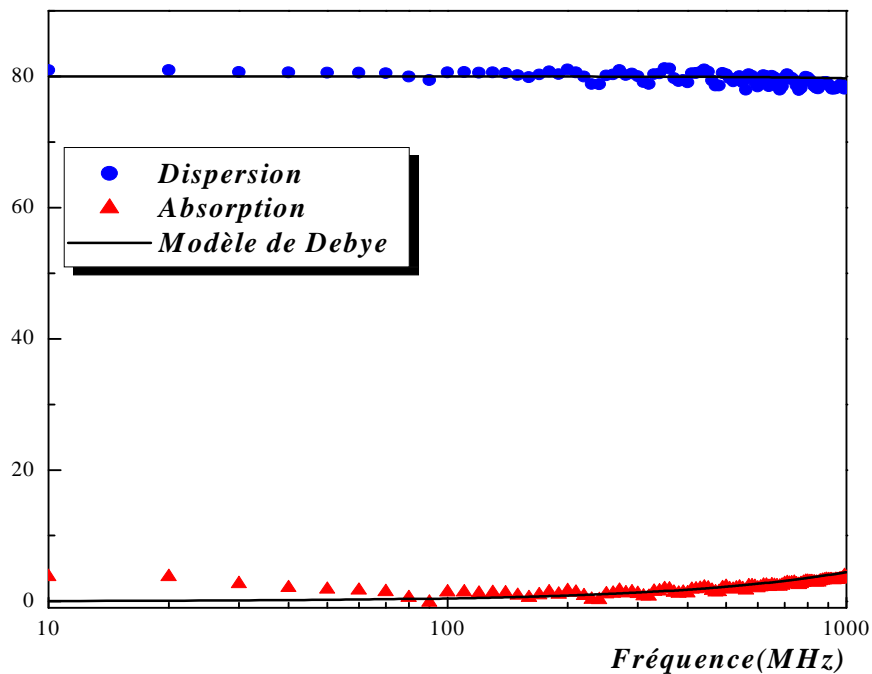


Fig.V.4 : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du l'eau distillée en fonction de la fréquence

V. 4. 2. Les alcools purs :

Les résultats obtenus sont donnés sur les figures (V.5), (V.7) et (V.9) ; ils traduisent respectivement l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence de Méthanol, de l'Ethanol et de Butanol. Les diagrammes d'Argand correspondant sont portés sur les figures (V.6), (V.8) et (V.10) en vue de déterminer graphiquement et par extrapolation les valeurs de la permittivité statique ϵ_s , de la permittivité à hautes fréquences ϵ_∞ et de la fréquence de relaxation f_r . Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau (V.2).

Plusieurs travaux antérieurs ont été réalisés dans notre laboratoire sur les alcools primaires purs [5,9,15] ; c'est pourquoi nous donnons juste un bref aperçu sur les propriétés diélectriques essentielles de ces échantillons. En effet, l'évolution des caractéristiques diélectriques notamment à travers les zones de dispersion et d'absorption d'un produit à un autre semble en premier lieu liée à la nature du radical R dont le nombre de carbones varie. Globalement, la dispersion et l'absorption de ces échantillons présentent une caractéristique commune que l'on retrouve à travers la régularité des variations fréquentielles. Leur spectre diélectrique est caractérisé par un seul temps de relaxation de type de Debye conformément à la littérature [5,22,44,51].

On note une diminution de la permittivité statique avec l'augmentation du nombre de carbone en conformité avec les résultats signalés dans la littérature [5,22] : le matériau se polarise beaucoup plus difficilement quand les entités polaires qui le composent sont rendues de plus en plus lourdes par l'augmentation de ce nombre de carbone. Par ailleurs, la permittivité à hautes fréquences ϵ_∞ qui traduit la polarisation induite, conserve pratiquement le même ordre de grandeur pour les alcools étudiés. En fait, sa faible variation est expliquée par l'absence de la polarisation dipolaire en hautes fréquences [28,44-51].

Nous pouvons conclure que nos résultats sont satisfaisants et attestent de la fiabilité de notre appareillage expérimental en comparaison avec ceux publiés dans la littérature [5,22,39-53], et aussi les points expérimentaux coïncidents parfaitement avec le tracé théorique du modèle de Debye choisi.

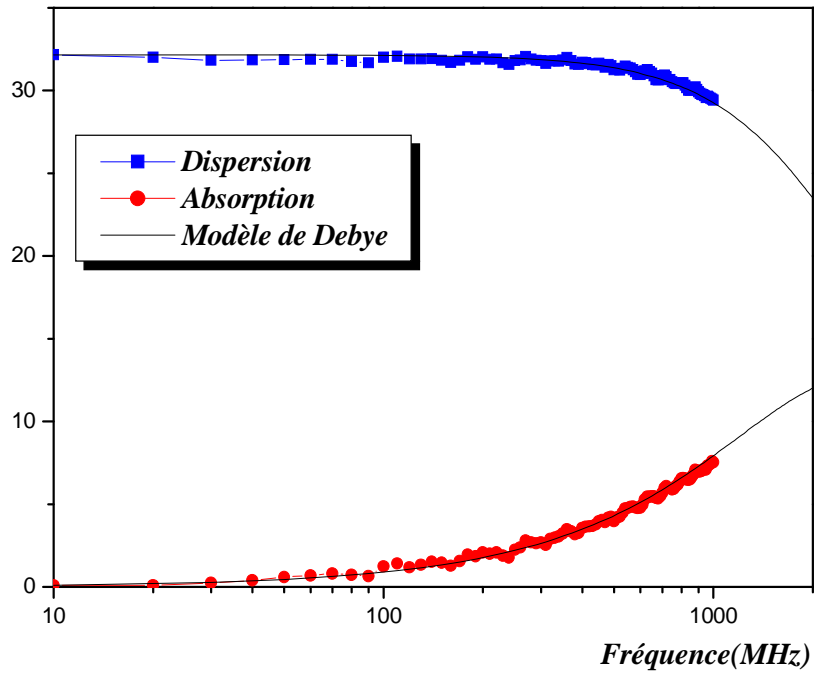


Fig.V.5 : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Méthanol en fonction de la fréquence

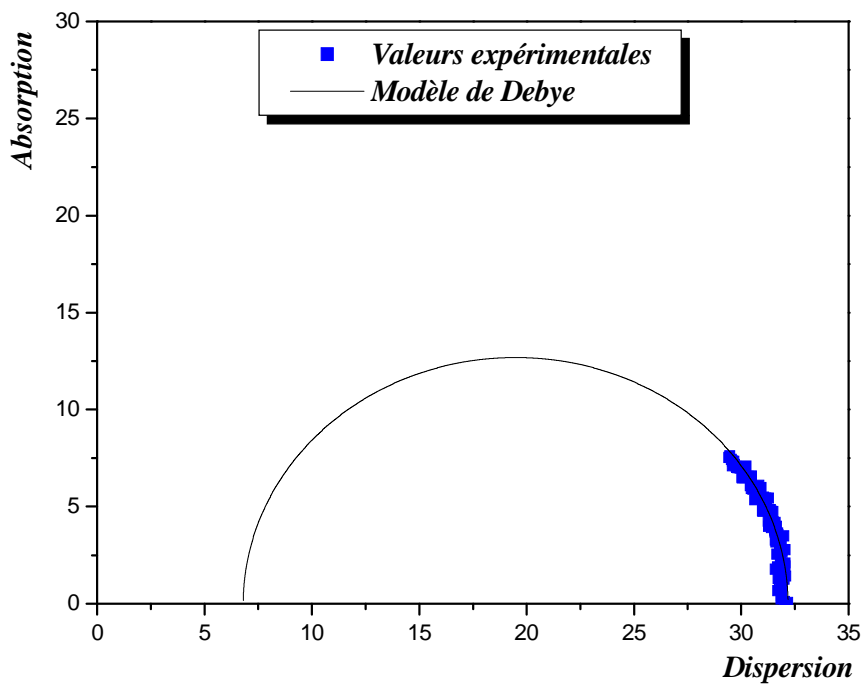


Fig.V.6 : Diagramme d'Argand pour le Méthanol

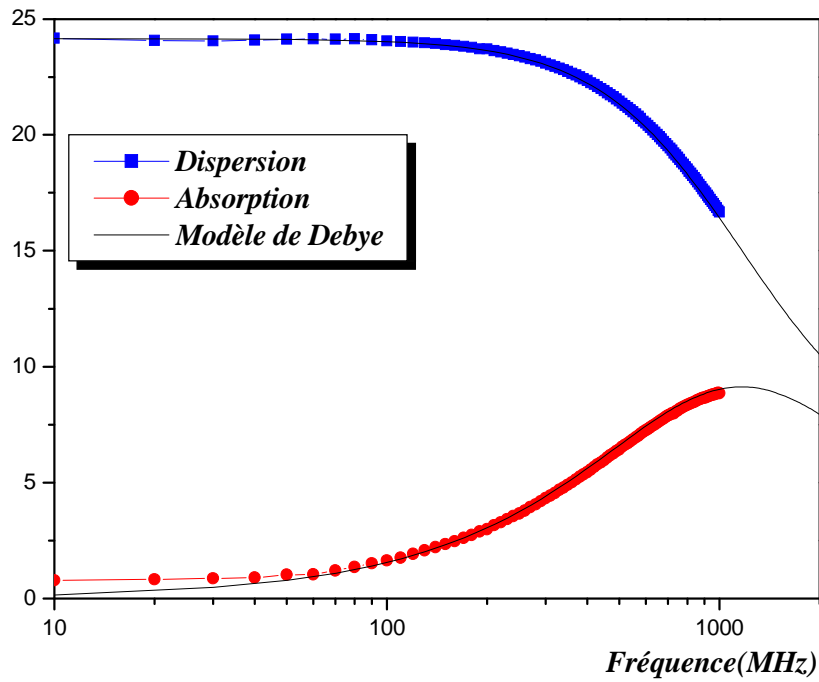


Fig.V.7 : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité du l’Ethanol en fonction de la fréquence

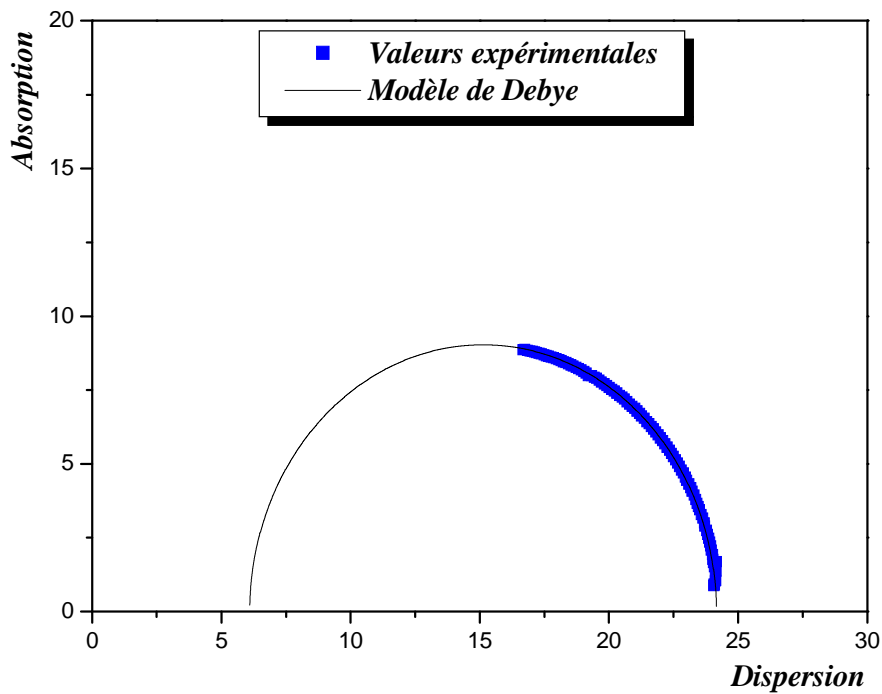


Fig.V.8 : Diagramme d’Argand pour l’Ethanol

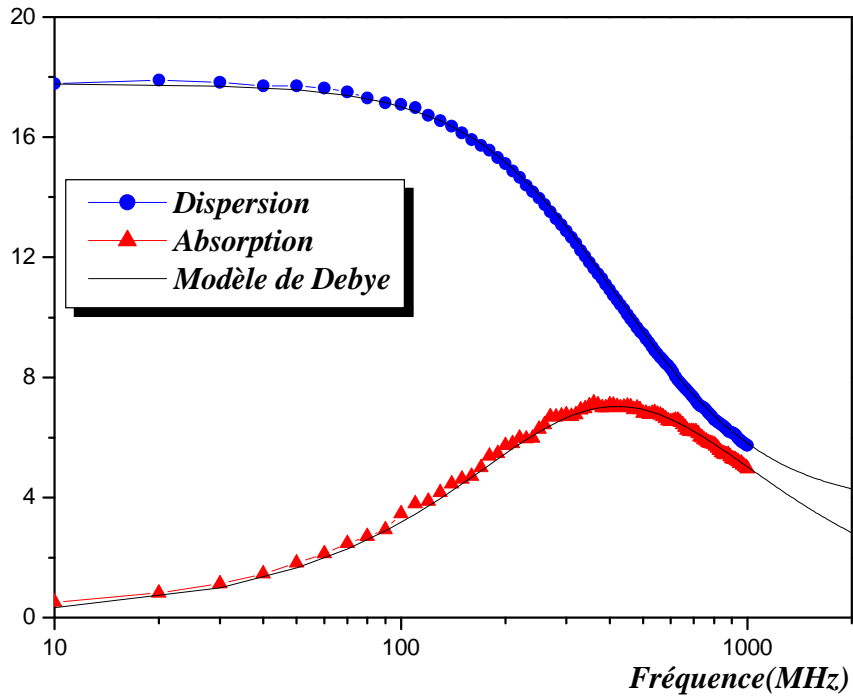


Fig.V.9 : *Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité du Butanol en fonction de la fréquence*

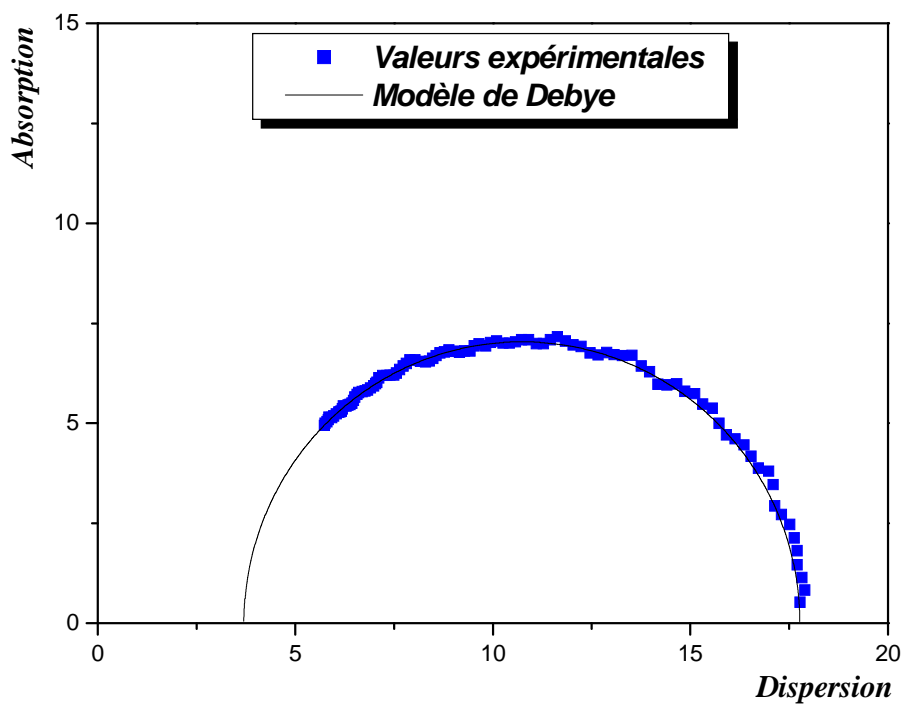


Fig.V.10 : *Diagramme d'Argand pour le Butanol*

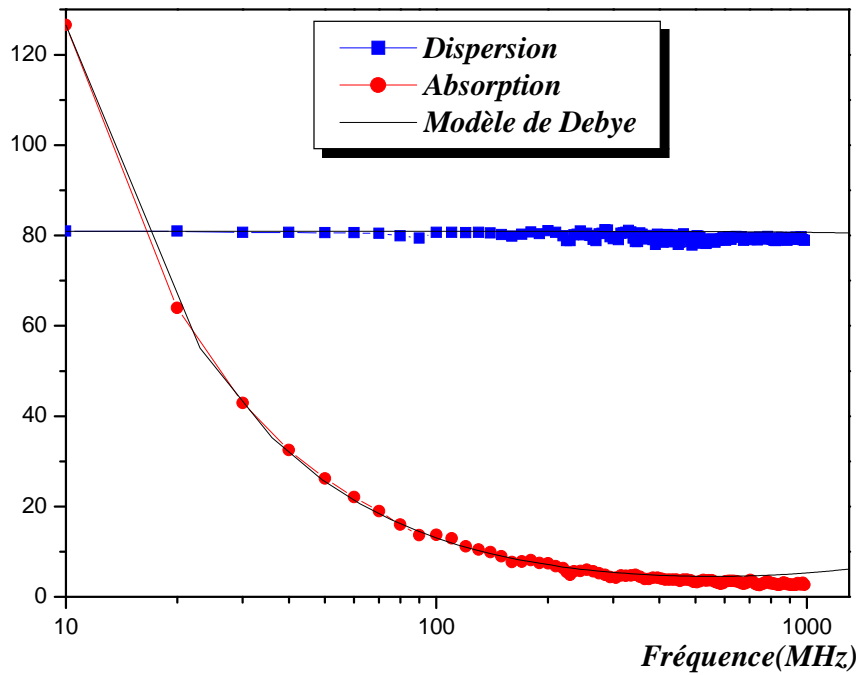


Fig.V.11 : Variation des parties réelle et imaginaire de la permittivité d'Eau de robinet en fonction de la fréquence

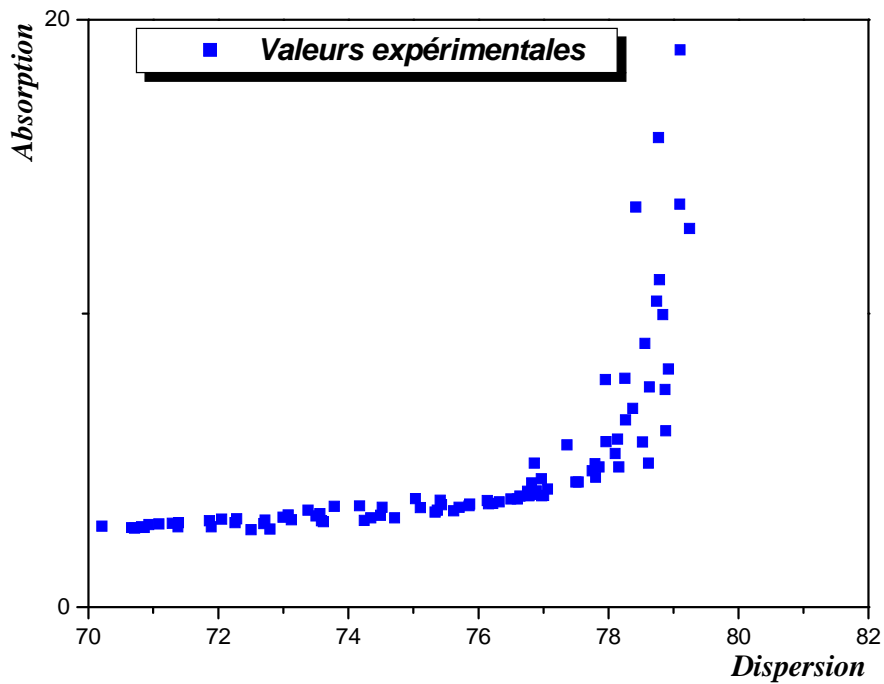


Fig.V.12 : Diagramme d'Argand pour l'Eau de robinet

V. 4. 3. Les mélanges alcools-eau :

A) Coefficient de réflexion :

Nous avons rapporté en premier lieu sur les figures (V.13), (V.15) et (V.17) les parties réelles des coefficients de réflexion Γ_x en fonction de la fréquence respectivement des mélanges Méthanol-eau, Ethanol-eau et Butanol-eau avec les différents pourcentages 0%, 20%, 50%, 80% et 100% d'eau. Les résultats obtenus concernant les variations des parties imaginaires des coefficients de réflexion Γ_y respectivement des mélanges Méthanol-eau, Ethanol-eau et Butanol-eau avec les différents pourcentages 0%, 20%, 50%, 80% et 100% d'eau en fonction de la fréquence, sont illustrés sur les figures (V.14), (V.16) et (V.18).

Nous constatons que ces courbes gardent pratiquement la même forme pour tous les alcools. Nous rappelons que nos mesures du coefficient de réflexion ont pour but final de déterminer la permittivité relative complexe et la conductivité de ces échantillons.

B) Permittivité relative complexe :

Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés sur les figures (V.19), (V.21) et (V.23). Elles représentent respectivement les variations en fonction de la fréquence de la partie réelle de la permittivité des mélanges Méthanol-eau, Ethanol-eau et Butanol-eau avec les pourcentages 0%, 20%, 50%, 80% et 100% d'eau. Sur les figures (V.20), (V.22) et (V.24) sont représentées les parties imaginaires de leur permittivité.

Sur la base de ces résultats, nous avons procédé à une modélisation de chacun de ces mélanges ; c'est le modèle de Debye [44,51] qui a été choisi car il correspond le mieux à nos résultats expérimentaux. En effet, le tracé théorique de ce modèle coïncide parfaitement avec le tracé expérimental.

Les propriétés de ces mélanges sont en fait la résultante des propriétés des deux constituants (alcool et eau) [35,51-53]. Selon ces illustrations, on remarque que les caractéristiques diélectriques notamment le coefficient de réflexion, la permittivité relative

complexe et par la suite la conductivité électrique des échantillons étudiés suivent les caractéristiques de ces deux matériaux de base, c'est-à-dire elles tendent vers la caractéristique du matériau dominant dans chaque mélange [48,50]. On rappelle qu'aux basses fréquences, ce sont les pertes par conduction qui sont prépondérantes, alors qu'aux fréquences plus élevées ce sont plutôt les pertes par relaxation. Toutes les courbes de dispersion se rapprochent de celles des alcools purs quand la concentration d'eau devient faible et vice versa. En effet, le terme de dispersion $\varepsilon'(\omega)$ pour chaque mélange augmente avec le pourcentage en eau ; l'augmentation de la permittivité statique à différentes concentrations volumiques d'eau X_v , rapport entre le volume d'eau avec le volume total du mélange, s'explique par l'augmentation des dipôles dans les mélanges [44,48]. Ceci est mis en évidence sur la figure (V.30). L'allure obtenue est linéaire, ce qui nous permet à priori de déduire que la permittivité statique est proportionnelle à la fraction volumique d'eau [51].

Par contre, on remarque que le terme d'absorption $\varepsilon''(\omega)$ relativement très élevé en basses fréquences, diminue jusqu'à 850MHz ; ces valeurs correspondent en fait à l'existence d'une conductivité qui apparaît dans certains matériaux polaires (c'est le cas de l'eau ordinaire au contraire de l'eau distillée). En effet, on a pu constater que même extrêmement purifiée, l'eau distillée conduisait très faiblement le courant électrique, propriété qui ne peut s'expliquer que par la présence de très faibles quantités d'ions dans le liquide ; ces ions se sont révélés être des ions H^+ (ion hydrogène) et OH^- (ion hydroxyde) entourés de plusieurs molécules d'eau. Par contre, l'eau ordinaire contient un grand nombre de composés minéraux, donc de très nombreux ions.

La modélisation de type de Debye nous permet de déterminer les valeurs essentielles qui caractérisent le mélange telles que, la valeur de la permittivité à hautes fréquences ε_∞ , la fréquence de relaxation f_r qui correspond au maximum du terme d'absorption et la conductivité électrique σ .

Nous avons rapporté dans le tableau (V.2) les valeurs des paramètres cités plus haut pour l'eau, les alcools purs ainsi que les mélanges à différentes concentrations d'eau.

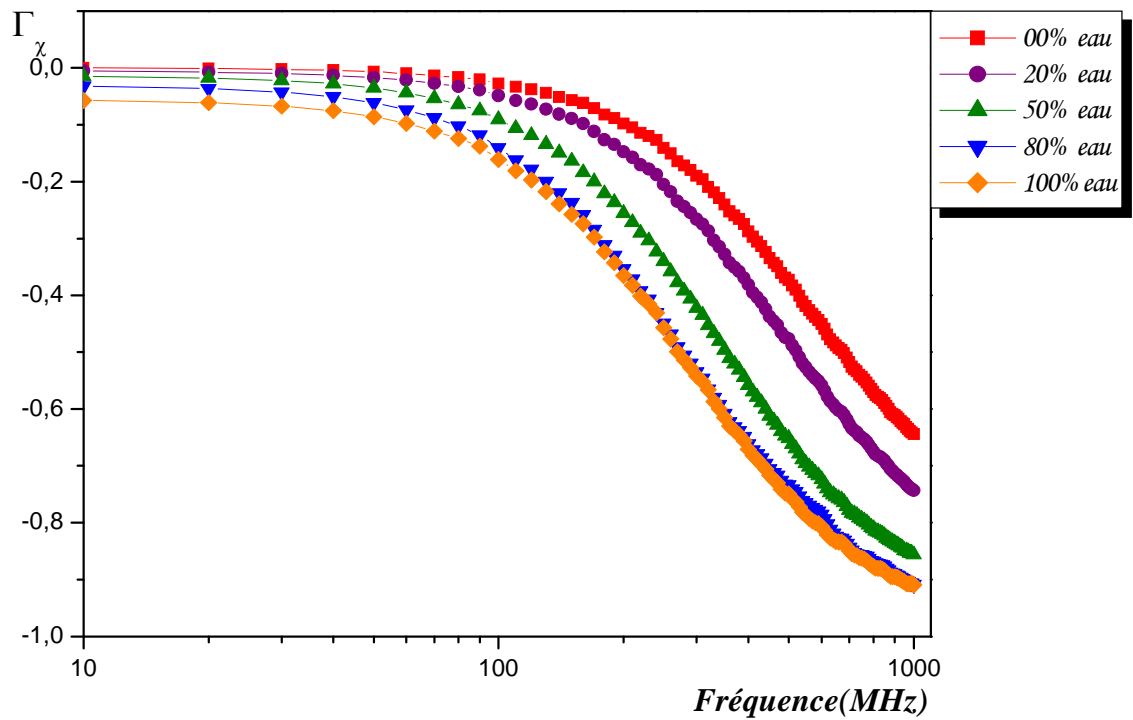


Fig.V.13 : Variation de la partie réelle de coefficient de réflexion des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence

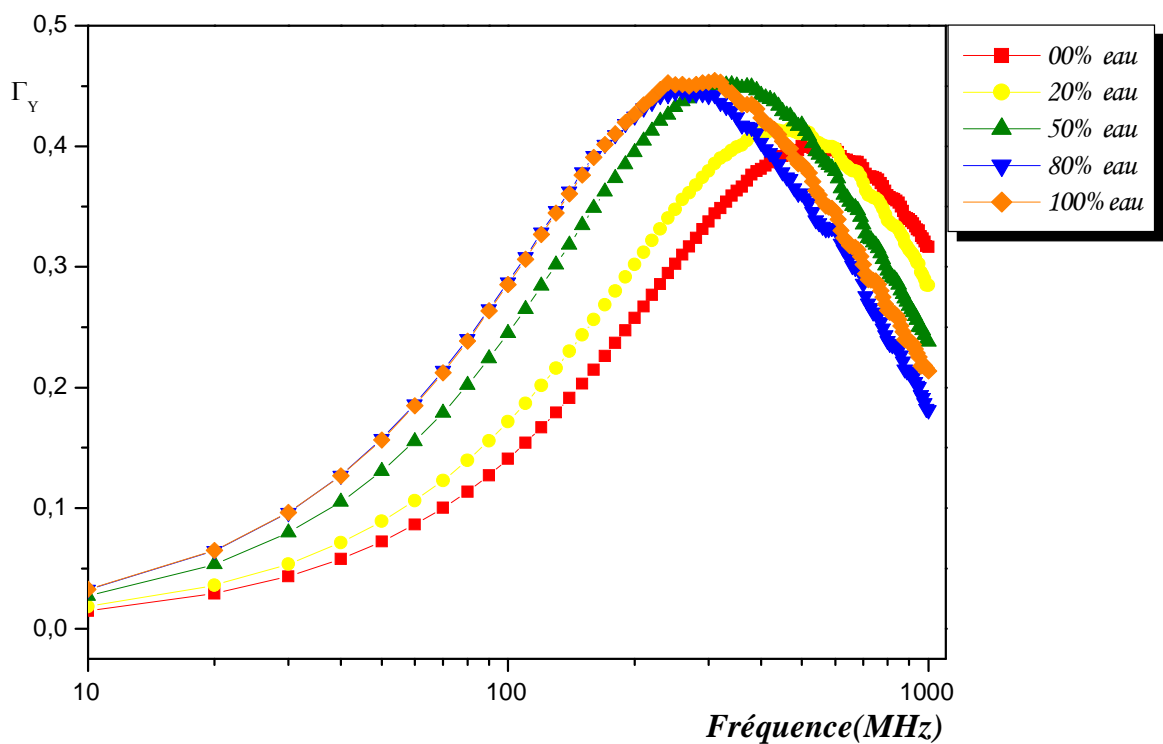


Fig.V.14 : Variation de la partie imaginaire de coefficient de réflexion des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence

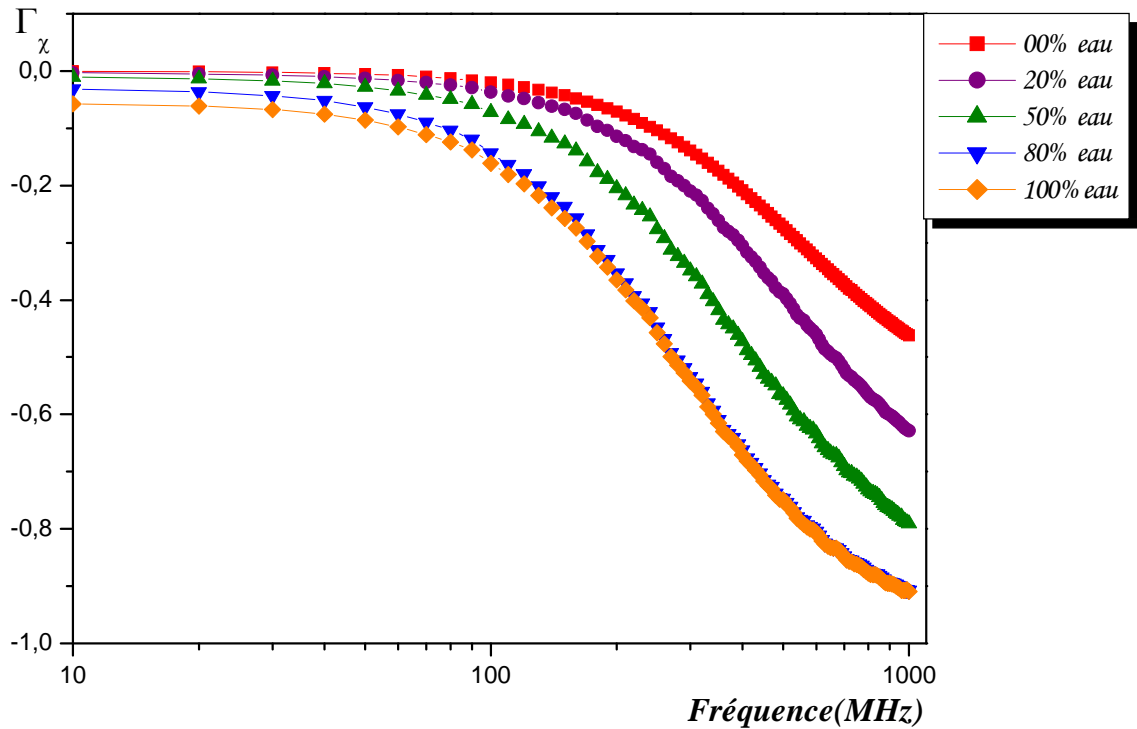


Fig.V.15 : Variation de la partie réelle de coefficient de réflexion des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence

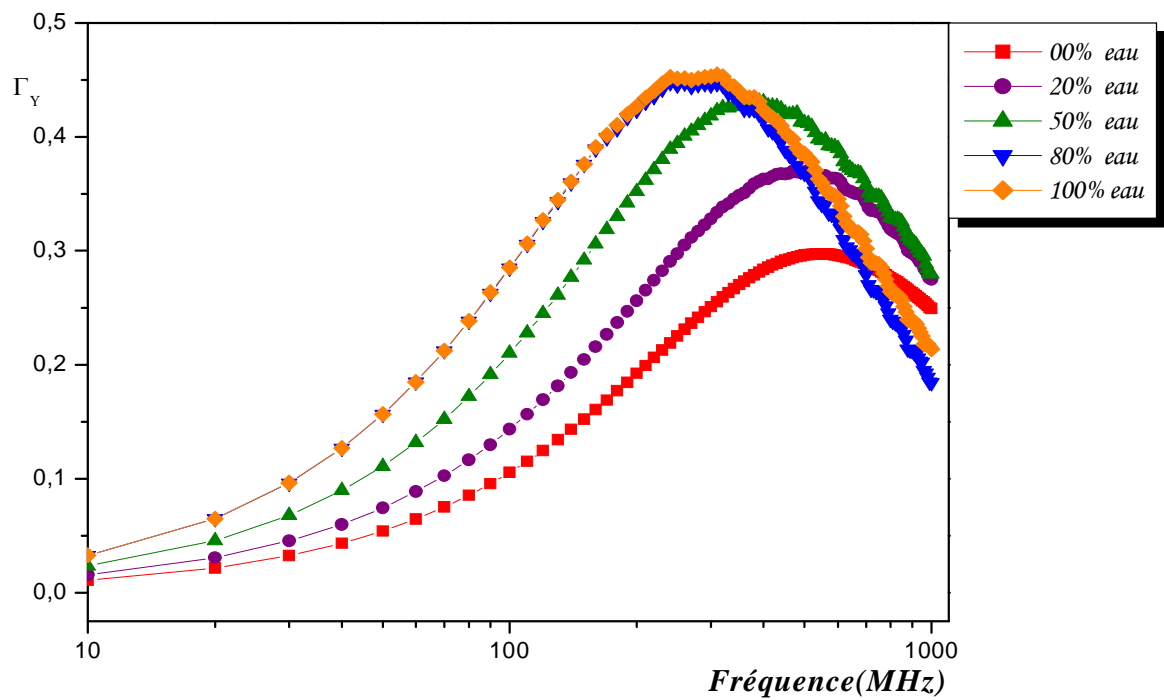


Fig.V.16 : Variation de la partie imaginaire de coefficient de réflexion des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence

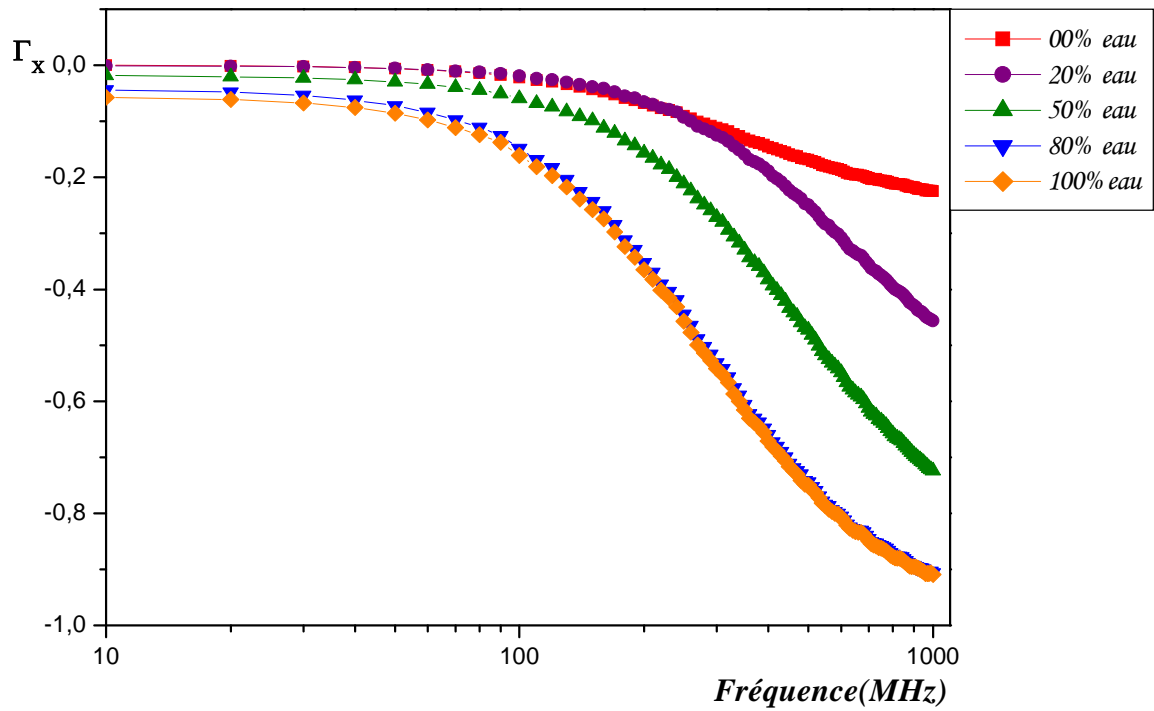


Fig.V.17 : Variation de la partie réelle de coefficient de réflexion des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence

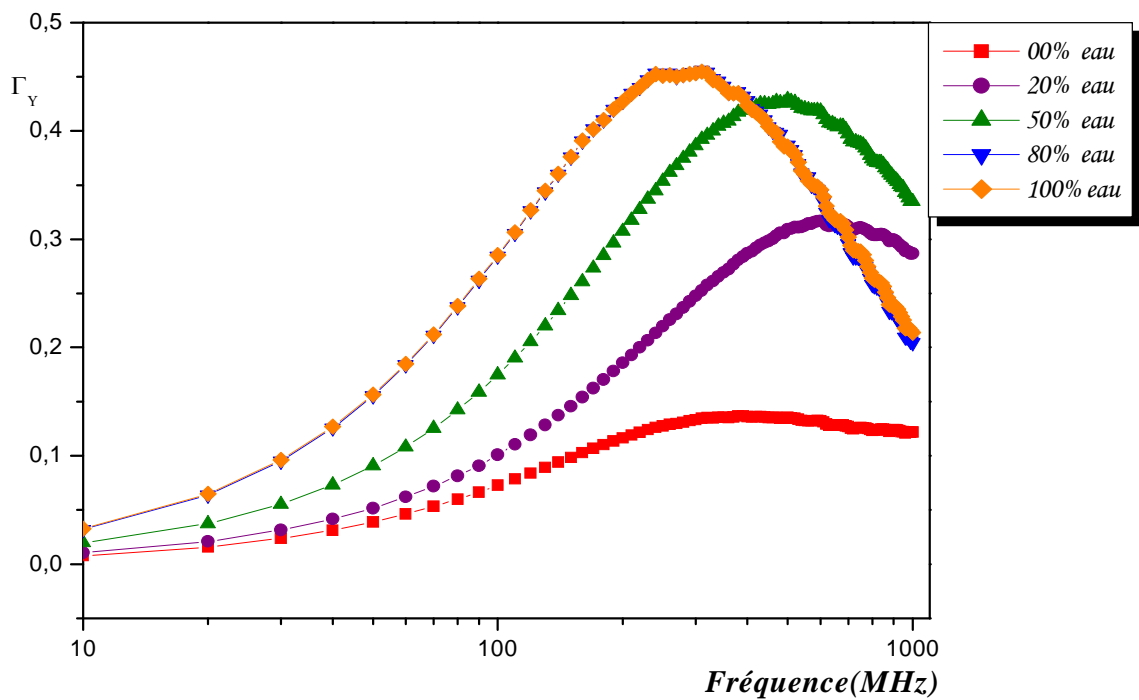


Fig.V.18 : Variation de la partie imaginaire de coefficient de réflexion des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence

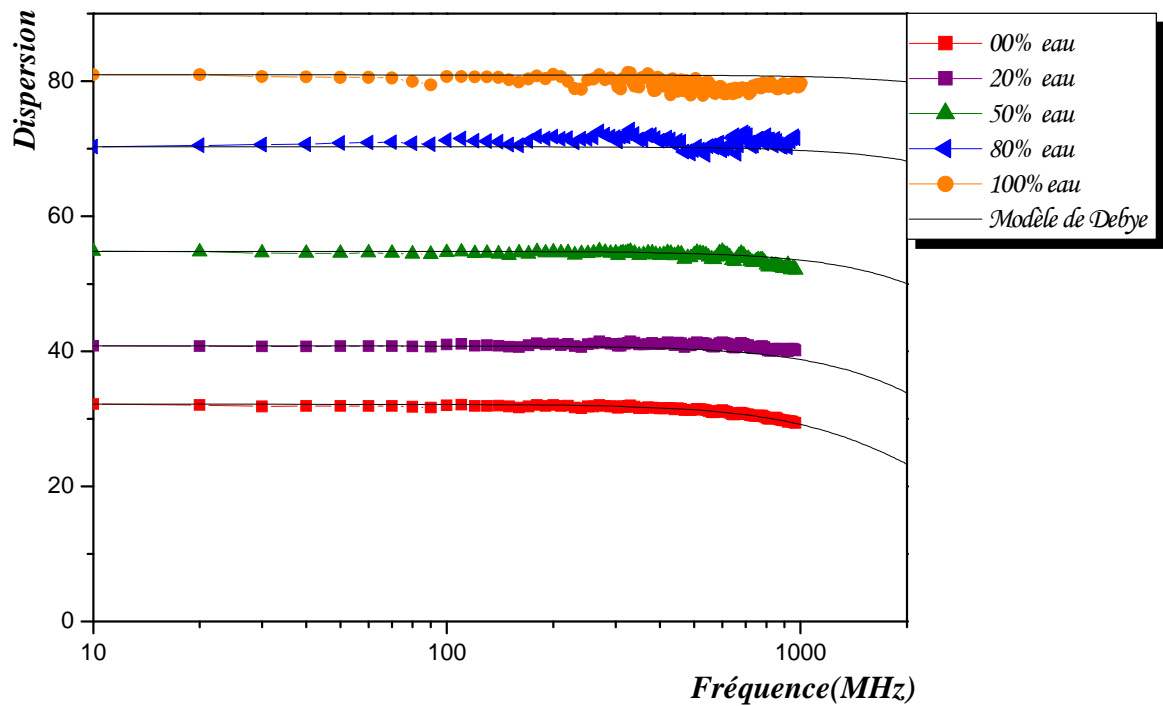


Fig.V.19 : Variation de la partie réelle de la permittivité des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence

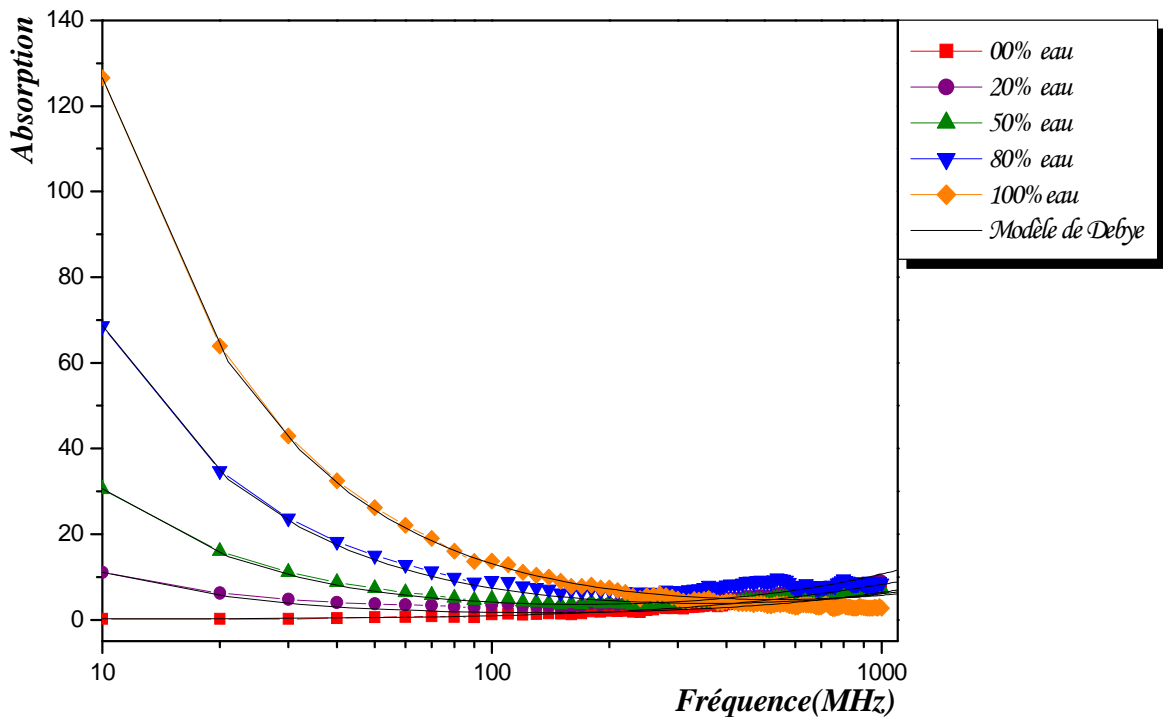


Fig.V.20 : Variation de la partie imaginaire de la permittivité des mélanges Méthanol-eau en fonction de la fréquence

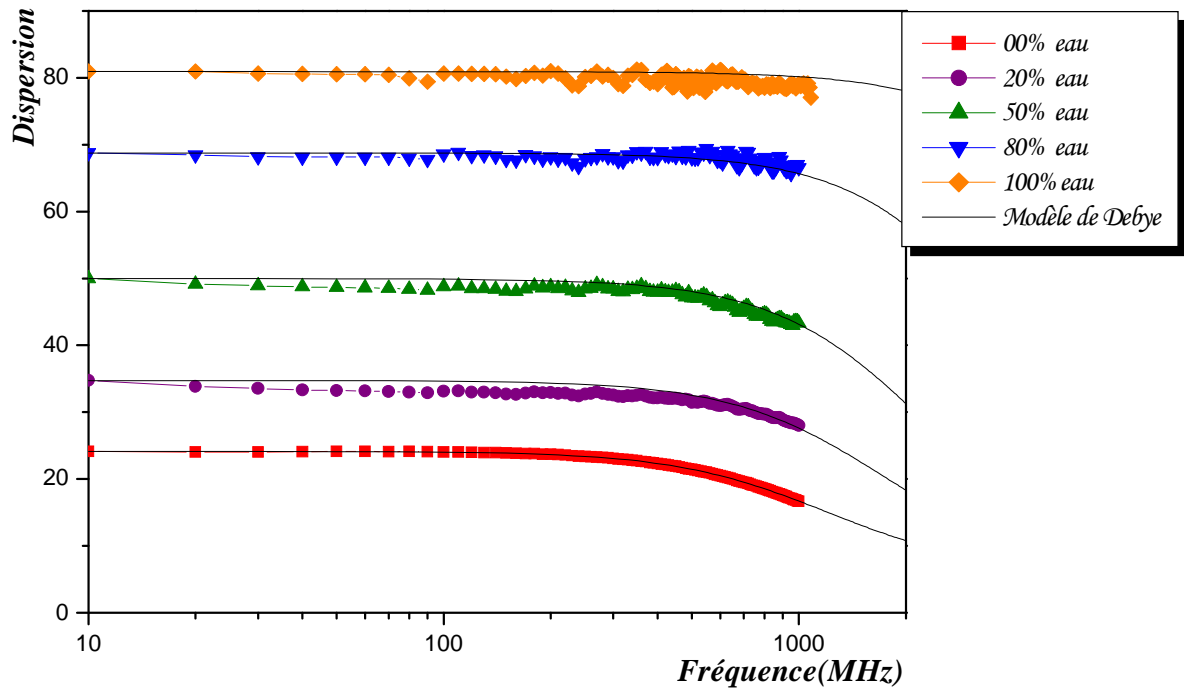


Fig.V.21 : Variation de la partie réelle de la permittivité des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence

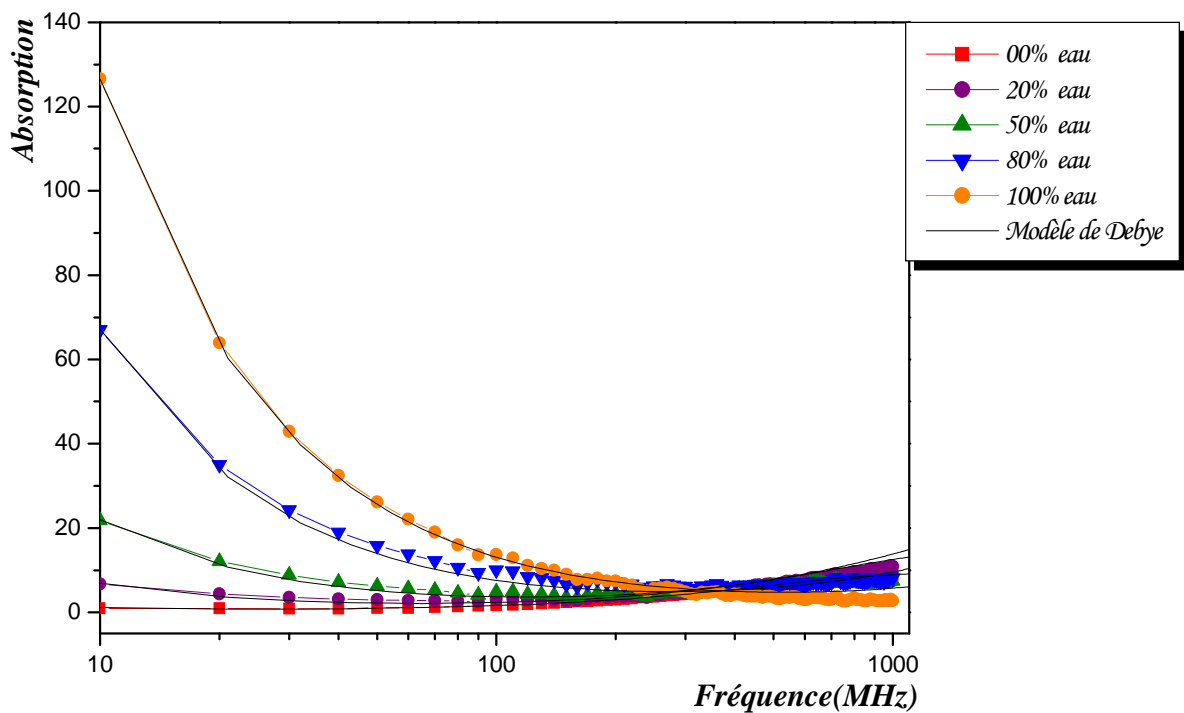


Fig.V.22 : Variation de la partie imaginaire de la permittivité des mélanges Ethanol-eau en fonction de la fréquence

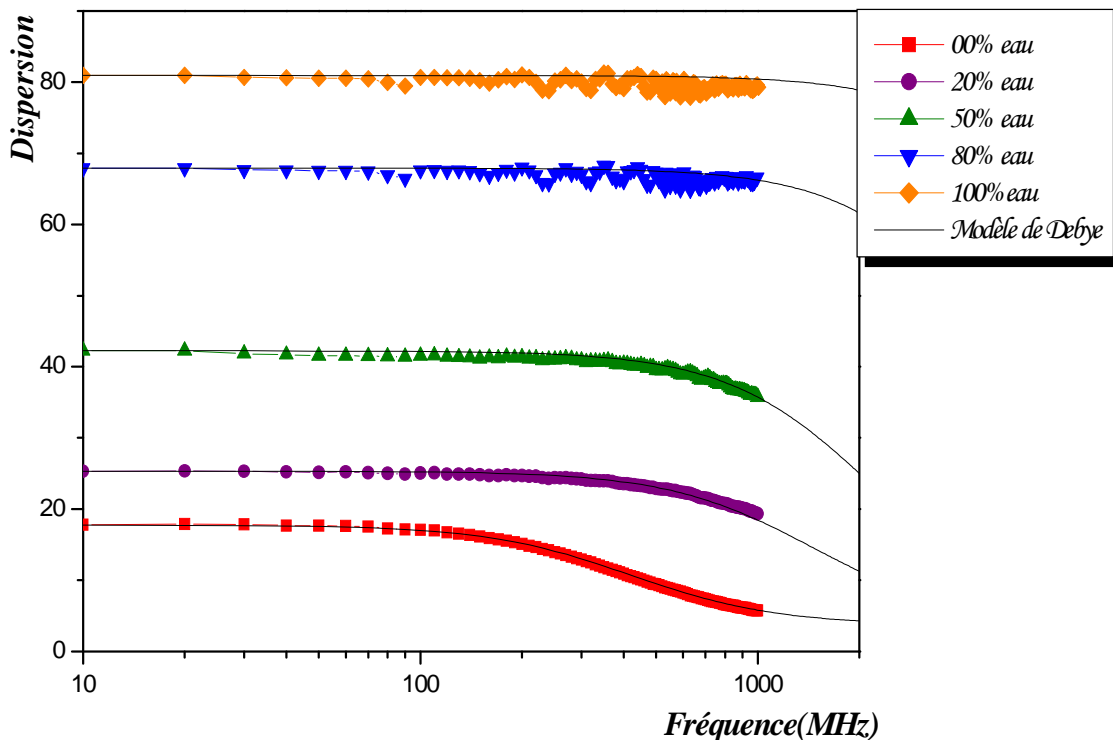


Fig.V.23 : Variation de la partie réelle de la permittivité des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence

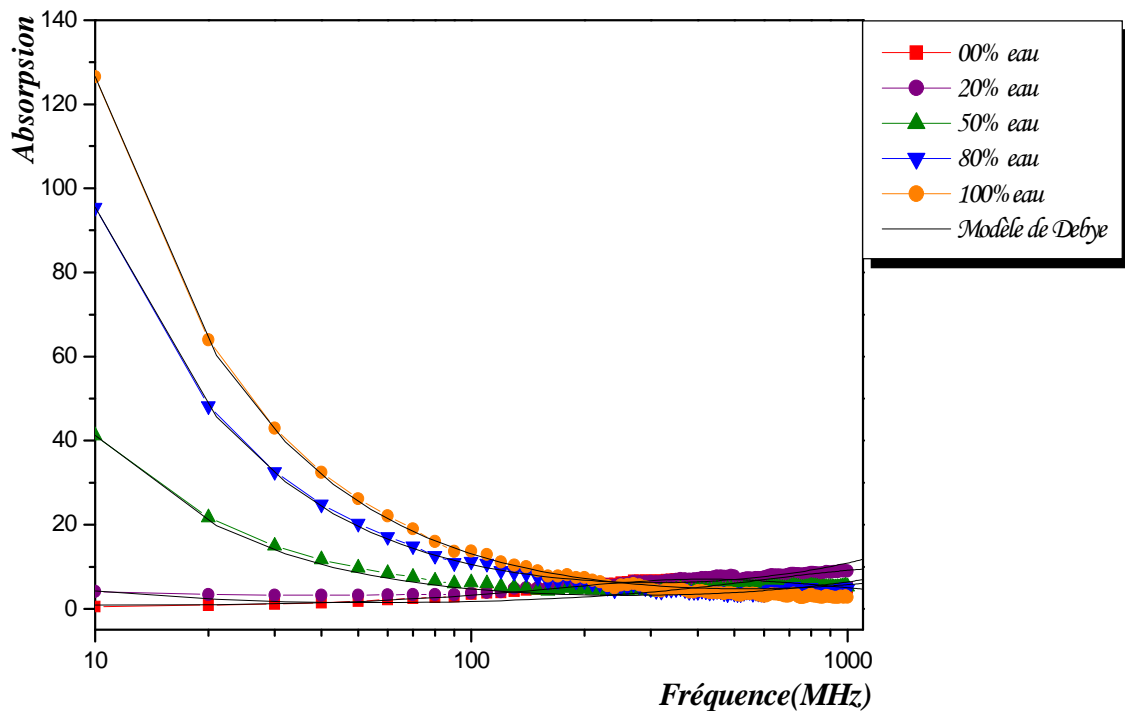


Fig.V.24 : Variation de la partie imaginaire de la permittivité des mélanges Butanol-eau en fonction de la fréquence

<u>Echantillon</u>	ε_s	ε_∞	f_r (MHz)	<u>Références</u>
<u>Eau de robinet</u>	80.9	4.9	17 000	Nos mesures
<u>Méthanol</u>	32.0	4.9	2760	[51]
<u>Méthanol-eau</u>				
<u>00% eau</u>	32.2	6.5	2700	Nos mesures
<u>20% eau</u>	41.8	6.0	3730	"
<u>50% eau</u>	54.8	5.4	6050	"
<u>80% eau</u>	70.3	5.0	11 000	"
<u>Ethanol</u>	23.7	6.9	820	[5]
	23.6	5.7	975	[44]
<u>Ethanol-Eau</u>				
<u>00% eau</u>	24.2	6	1070	Nos mesures
<u>20% eau</u>	34.7	5.6	1750	"
<u>50% eau</u>	49.9	5.3	3100	"
<u>80% eau</u>	68.8	5.0	7790	"
<u>Butanol</u>	18.2	2.5	320	[8]
	17.7	3.5	400	[5]
<u>Butanol-Eau</u>				
<u>00% eau</u>	17.8	3.7	420	Nos mesures
<u>20% eau</u>	25.3	3.8	840	"
<u>50% eau</u>	42.2	4.0	2200	"
<u>80% eau</u>	64.9	4.5	6430	"

Tableau (V.2) : Paramètres diélectriques des mélanges étudiés à des concentrations d'eau différentes

Une fois de plus, nous pouvons remarquer que comparativement nos mesures expérimentales demeurent très satisfaisantes : d'une part les résultats qu'on trouve dans la littérature témoignent de leur bonne qualité [44,51], d'autre part les points expérimentaux coïncident parfaitement avec le tracé théorique du modèle de Debye choisi.

C) La conductivité électrique :

La conductivité électrique traduit la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique. L'unité de mesure communément utilisée est le Siemens par mètre (S/m). Il a été montré que plusieurs paramètres physiques tels que le nombre et la vitesse des ions de la molécule, la température, la pression et la concentration peuvent influencer sur la conductivité [22].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la conductivité électrique σ (S/m) en fonction de la concentration. Nous rappelons que dans le cas d'un diélectrique avec conductivité la permittivité s'écrit comme suit:

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

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{V-2})$$

On remarque tout d'abord que la conductivité n'intervient pas dans l'expression de $\varepsilon'(\omega)$. Par contre, la conductivité augmente considérablement le terme d'absorption $\varepsilon''(\omega)$ en basses fréquences.

Aux basses fréquences le premier terme d'absorption dû à la relaxation est négligeable.

D'où :

$$\varepsilon_c''(f) = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{f} \right) \quad (\text{V-3})$$

Nous avons rapporté sur les figures (V.25), (V.26) et (V.27) l'évolution du facteur des pertes $\varepsilon_c''(f)$ en fonction de l'inverse de la fréquence pour chaque alcool à différentes

concentrations d'eau (0%, 20%, 50%, 80% et 100%). L'aspect rectiligne de ces courbes témoigne apparemment de la bonne qualité de nos mesures dont les pentes correspondent à $(\sigma/2\pi\epsilon_0)$. Par analogie avec l'expression (V-3) nous déterminons la conductivité statique pour chaque concentration d'eau. Le tableau (V.3) résume l'ensemble des valeurs calculées.

X_v	σ (S/m) de <u>Méthanol</u>	σ (S/m) de <u>Ethanol</u>	σ (S/m) de <u>Butanol</u>
0	0.0001	0.0001	0.0001
0.16	0.0051	0.0026	0.0017
0.44	0.013	0.01	0.0085
0.76	0.037	0.035	0.032
1	0.069	0.069	0.069

Tableau (V.3) : Valeurs des conductivités statiques à différentes fractions volumiques X_v d'eau

Nous avons tracé sur la figure (V.28) l'évolution de la conductivité statique en fonction de la fraction volumique. Théoriquement, l'étude de la conductivité a toujours posé des problèmes parce qu'il n'existe pas de règles simples liant la variation de la conductivité en fonction de la concentration d'une solution donnée à cause justement des difficultés de cibler les porteurs impliqués dans la conduction [22]. On constate d'après nos résultats que la conductivité croît avec l'augmentation de la fraction volumique en eau.

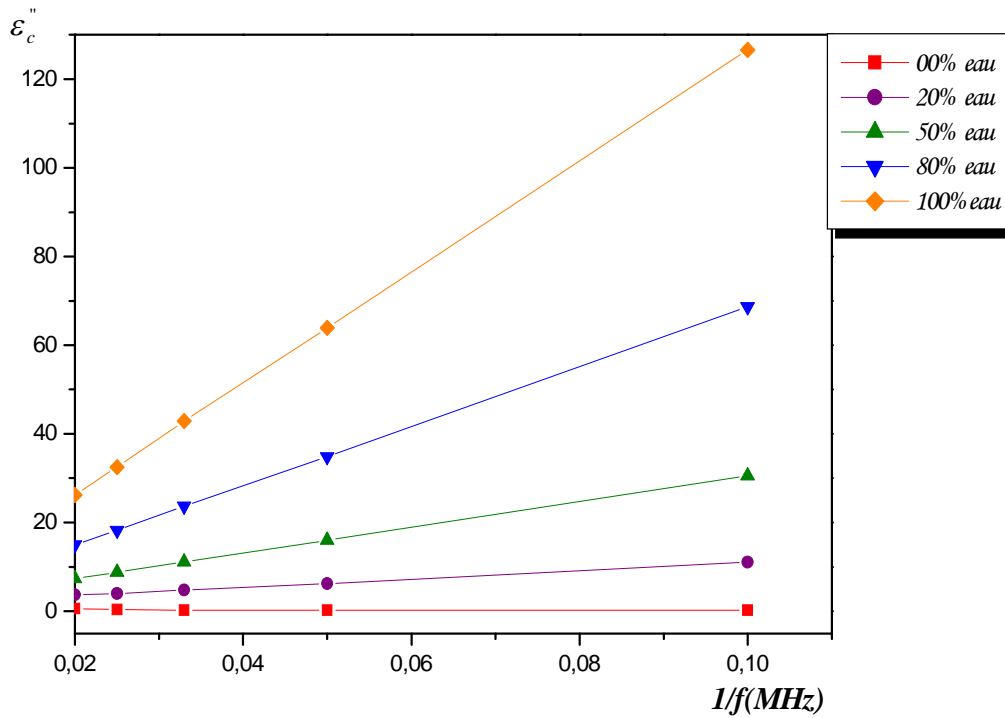


Fig.V.25 : Variation du terme d'absorption du Méthanol aux basses fréquences en fonction de l'inverse de la fréquence

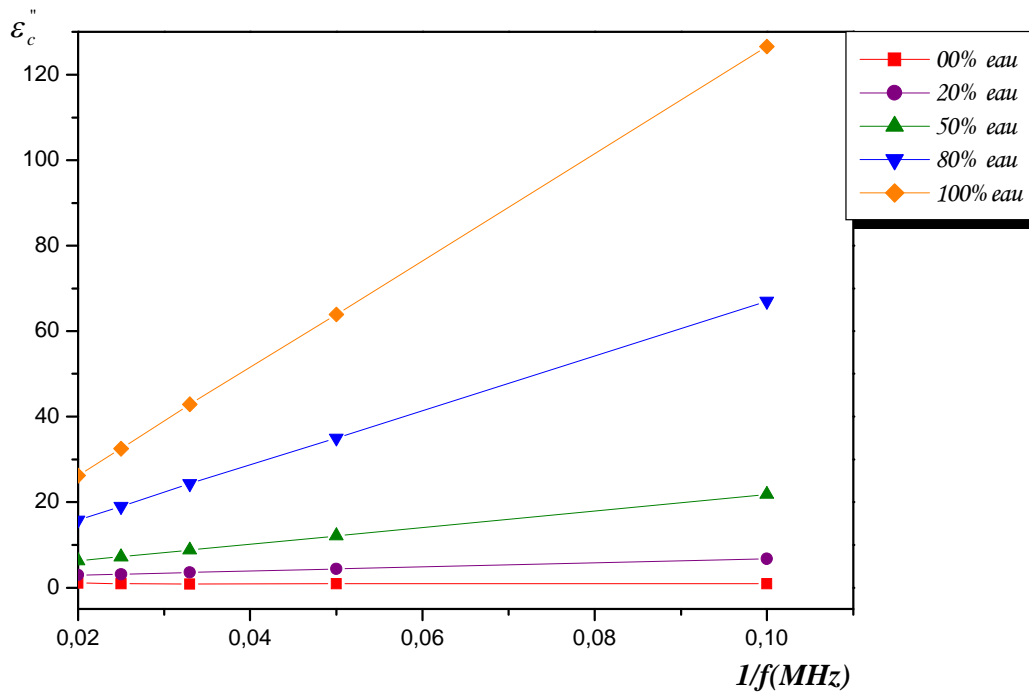


Fig.V.26 : Variation du terme d'absorption de l'Ethanol aux basses fréquences en fonction de l'inverse de la fréquence

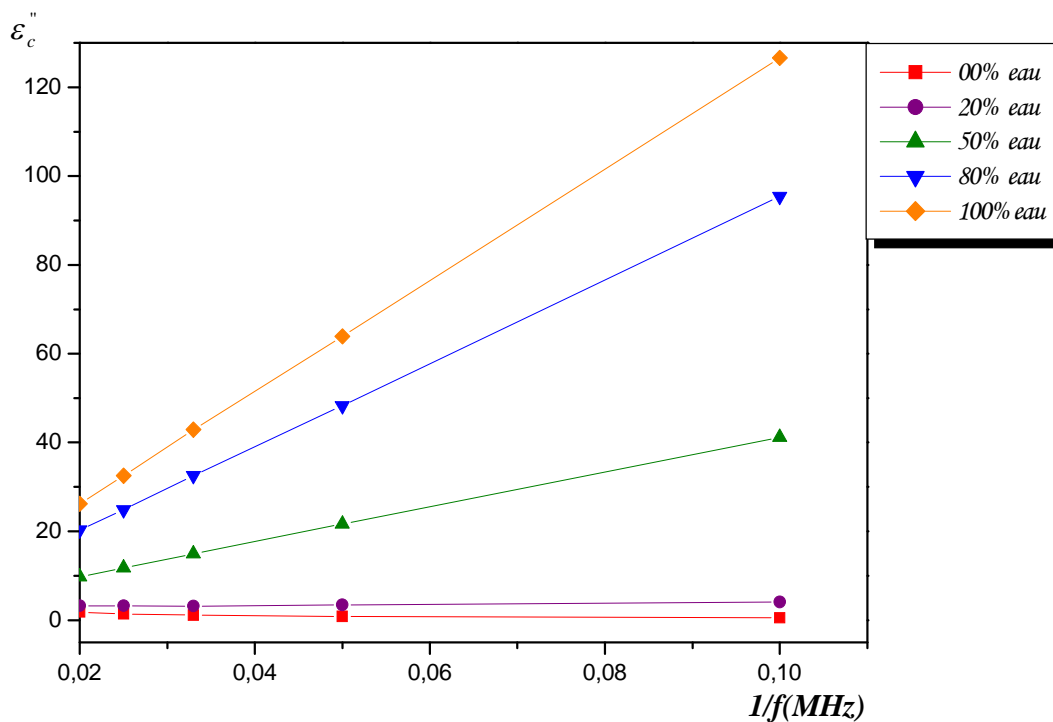


Fig.V.27 : Variation de terme d'absorption de Butanol aux basses fréquences en fonction de l'inverse de la fréquence

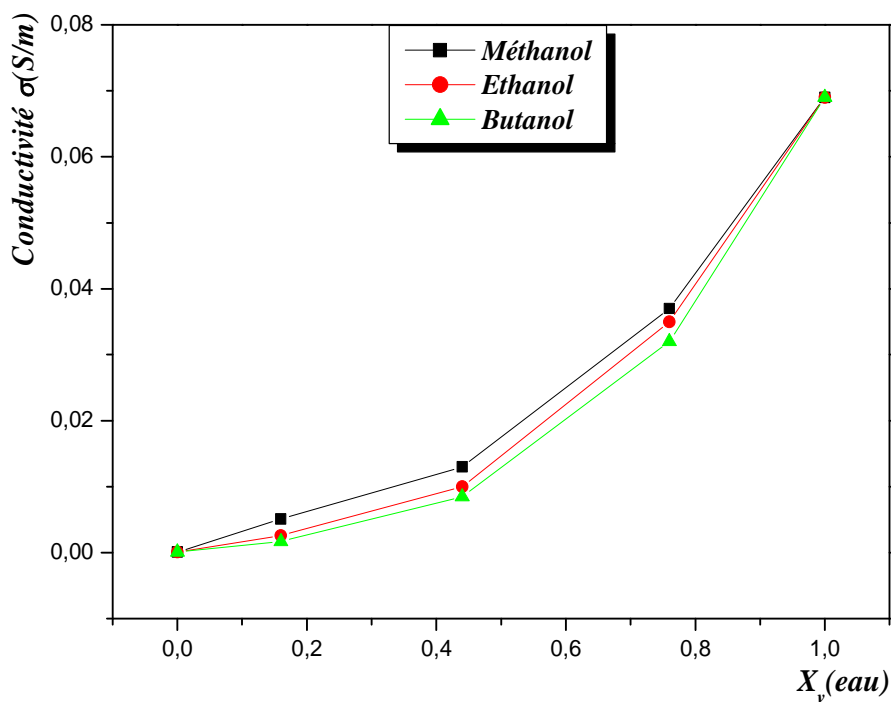


Fig.V.28 : Variation de la conductivité électrique statique des mélanges alcools-eau en fonction de la fraction volumique d'eau

V. 5. Lois des mélanges :

La permittivité du mélange considéré dépend tout naturellement de la permittivité de chacun des constituants ainsi que des fractions volumiques choisies. Par ailleurs le calcul de cette permittivité dépend du degré de complexité de la structure du mélange [20]. Nous nous contenterons ici de citer deux exemples des lois empiriques de type :

- $\varepsilon_{s,\infty} = \varepsilon_{s,\infty}(X_v)$ [36,37,44,51]
- $\varepsilon_{s,\infty} = \varepsilon_{s,\infty}(P)$ [36,37]

V. 5. 1. Loi de Wiener :

C'est en 1924, que Lichtenecker [37] a proposé pour la première fois une loi logarithmique de mélange aléatoire, indépendante de la forme et de la répartition des charges. Cependant, il a fallu attendre 1931 pour qu'il en donne une justification théorique. Cette loi s'écrit d'une manière générale sous forme différentielle suivante [36] :

$$\frac{1}{F^{1-k}} \frac{\partial F(x_1, x_2, \theta)}{\partial \theta} = g(x_1, x_2) \quad (\text{V-4})$$

Après un complexe calcul d'intégration, l'expression (V-4) devient :

$$F^k(x_1, x_2, \theta) = x^k = \theta x_1^k + (1 - \theta) x_2^k \quad (\text{V-5})$$

Appliquée, dans le cas de matériau diélectrique qui nous concerne, cette loi devient

$$\varepsilon^k = p \varepsilon_1^k + (1 - p) \varepsilon_2^k \quad (\text{V-6})$$

Wiener [36] a pris pour valeurs $k=1$ et $p= X_v$ (fraction volumique du constituant 1). La formule (V-6) s'écrit alors :

$$\varepsilon = X_v \varepsilon_1 + (1 - X_v) \varepsilon_2 \quad (\text{V-7})$$

La loi de mélange suivante nous permet de calculer la permittivité statique ε_s et la permittivité à hautes fréquences ε_∞ des mélanges alcools-eau à différentes fractions

volumiques d'eau X_v tout en connaissant les permittivités (ε_s et ε_∞) des alcools purs et celle de l'eau :

$$\varepsilon_s (\text{mélange}) = X_v \varepsilon_s (\text{eau}) + (1 - X_v) \varepsilon_s (\text{alcool}) \quad (\text{V-8})$$

$$\varepsilon_\infty (\text{mélange}) = X_v \varepsilon_\infty (\text{eau}) + (1 - X_v) \varepsilon_\infty (\text{alcool}) \quad (\text{V-9})$$

On donne dans les tableaux (V.4) et (V.5) respectivement les valeurs de la permittivité statique ε_s et les valeurs de la permittivité à hautes fréquences ε_∞ trouvées expérimentalement et celles calculées à partir de la précédente loi.

La variation en fonction de la fréquence, du terme dispersion $\varepsilon'(\omega)$ de l'Ethanol à différents pourcentages d'eau est illustrée sur la figure (V.29). En outre, l'évolution en fonction de la fraction volumique de la permittivité statique et de la permittivité à hautes fréquences est illustrée respectivement sur les figures (V.30) et (V.31).

La comparaison des résultats calculés à partir de cette loi avec ceux déduits de nos mesures expérimentales montre qu'il y a un parfait accord ; d'après plusieurs références bibliographiques, l'application de cette même loi semble le plus souvent donner satisfaction [36,37,44,51].

X_v	<u>Méthanol</u>		<u>Ethanol</u>		<u>Butanol</u>	
	ε_s calculée	ε_s mesurée	ε_s calculée	ε_s mesurée	ε_s calculée	ε_s mesurée
0	32.17	32.17	24.16	24.16	17.77	17.77
0.16	39.96	40.82	33.23	34.74	27.86	25.32
0.44	53.10	54.80	48.61	49.97	45.04	42.24
0.76	69.22	70.29	67.29	68.80	65.76	64.93
1	80.93	80.93	80.93	80.93	80.93	80.93

Tableau (V.4) : Comparaison des valeurs de ε_s calculées par la loi de Wiener et mesurées en fonction de la fraction volumique d'eau X_v

X_v	<u>Méthanol</u>		<u>Ethanol</u>		<u>Butanol</u>	
	ε_∞ calculée	ε_∞ mesurée	ε_∞ calculée	ε_∞ mesurée	ε_∞ calculée	ε_∞ mesurée
0.00	6.5	6.5	6	6	3.7	3.7
0.16	6.2	6.0	5.8	5.6	3.9	3.8
0.44	5.7	5.4	5.5	5.3	4.2	4.0
0.76	5.2	5.0	5.1	5.0	4.6	4.5
1.00	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9

Tableau (V.5) : Comparaison des valeurs de ε_∞ calculées par la loi de Wiener et mesurées en fonction de la fraction volumique d'eau X_v

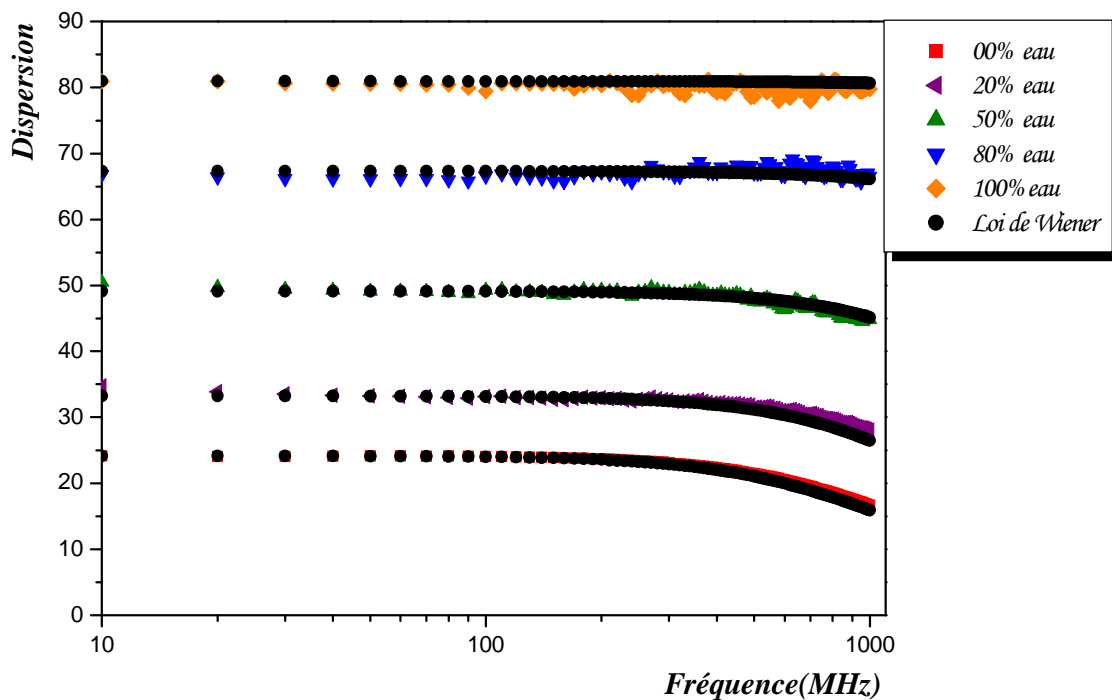


Fig.V.29 : L'évolution de la permittivité réelle de l'Ethanol en fonction de la fréquence

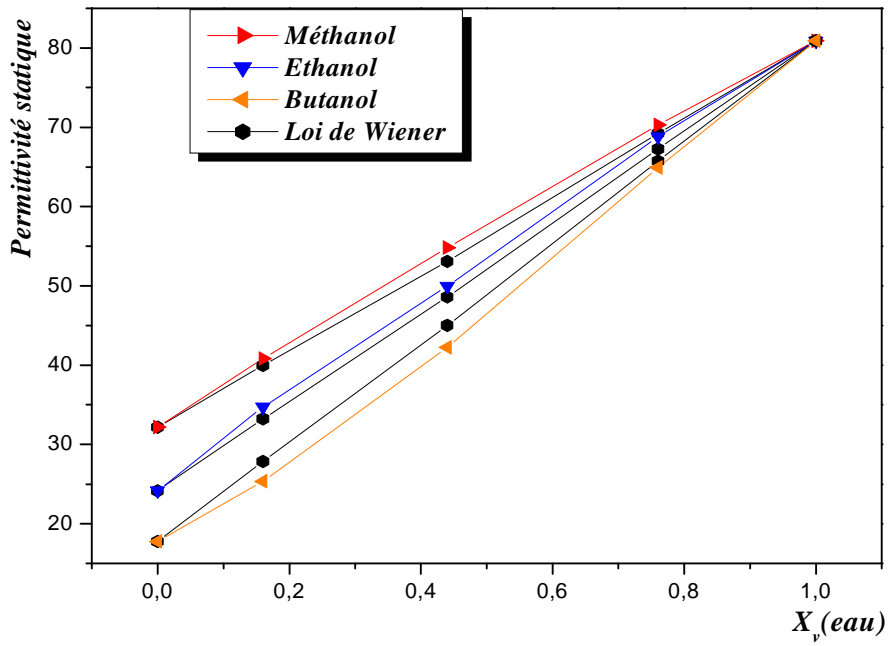


Fig.V.30 : L'évolution de la permittivité statique ϵ_s de chaque alcool en fonction de la fraction volumique X_v

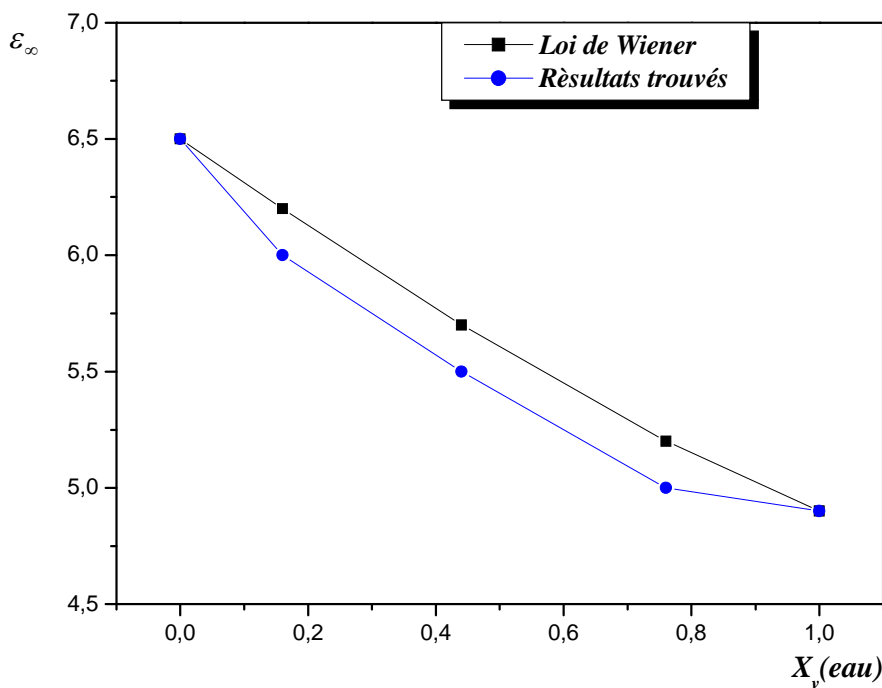


Fig.V.31 : L'évolution de la permittivité à hautes fréquences ϵ_∞ du Méthanol en fonction de la fraction volumique X_v

V. 5. 2. Loi de Birchak :

Dans le but de procéder à une autre vérification qualitative complémentaire, nous avons appliqué la loi empirique de Birchak donnée par:

$$[\varepsilon_s (\text{mélange})]^{1/2} = P (\text{eau}) [\varepsilon_s (\text{eau})]^{1/2} + P (\text{alcool}) [\varepsilon_s (\text{alcool})]^{1/2} \quad (\text{V-10})$$

$$[\varepsilon_\infty (\text{mélange})]^{1/2} = P (\text{eau}) [\varepsilon_\infty (\text{eau})]^{1/2} + P (\text{alcool}) [\varepsilon_\infty (\text{alcool})]^{1/2} \quad (\text{V-11})$$

Nous signalons que l'auteur [36] de la présente loi, a posé $k=1/2$ dans l'expression (V-6) et $p = P$ (pourcentage massique).

Les valeurs de la permittivité statique et la permittivité à hautes fréquences calculées à partir des relations (V-10) et (V-11) à différents pourcentage $P(\%)$ en eau sont rapportées dans les tableaux (V.6) et (V.7).

La variation en fonction de la fréquence de la partie réelle de la permittivité de l'Ethanol à différents pourcentages d'eau est illustrée sur la figure (V.32). Par ailleurs, l'évolution en fonction de pourcentages en eau de la permittivité statique et de la permittivité à hautes fréquences est illustrée respectivement sur les figures (V.33) et (V.34).

P (%)	<u>Méthanol</u>		<u>Ethanol</u>		<u>Butanol</u>	
	ε_s calculée	ε_s mesurée	ε_s calculée	ε_s mesurée	ε_s calculée	ε_s mesurée
0	32.17	32.17	24.16	24.16	17.77	17.77
0.2	39.10	40.82	32.60	34.74	25.60	25.32
0.5	52.56	54.80	48.16	49.97	42.25	42.24
0.8	69.29	70.29	66.74	68.80	64.61	64.93
1	80.93	80.93	80.93	80.93	80.93	80.93

Tableau (V.6) : Comparaison des valeurs de ε_s calculées par la loi de Birchak et celles mesurées en fonction du pourcentage P (%)

P (%)	<u>Méthanol</u>		<u>Ethanol</u>		<u>Butanol</u>	
	ϵ_{∞} calculée	ϵ_{∞} mesurée	ϵ_{∞} calculée	ϵ_{∞} mesurée	ϵ_{∞} calculée	ϵ_{∞} mesurée
0	6.5	6.5	6	6	3.7	3.7
0.2	6.1	6.0	5.7	5.6	3.9	3.8
0.5	5.6	5.4	5.4	5.3	4.2	4.0
0.8	5.1	5.0	5.0	5.0	4.6	4.5
1	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9

Tableau (V.7) : Comparaison des valeurs de ϵ_{∞} calculées par la loi de Birchak et celles mesurées en fonction du pourcentage en eau P

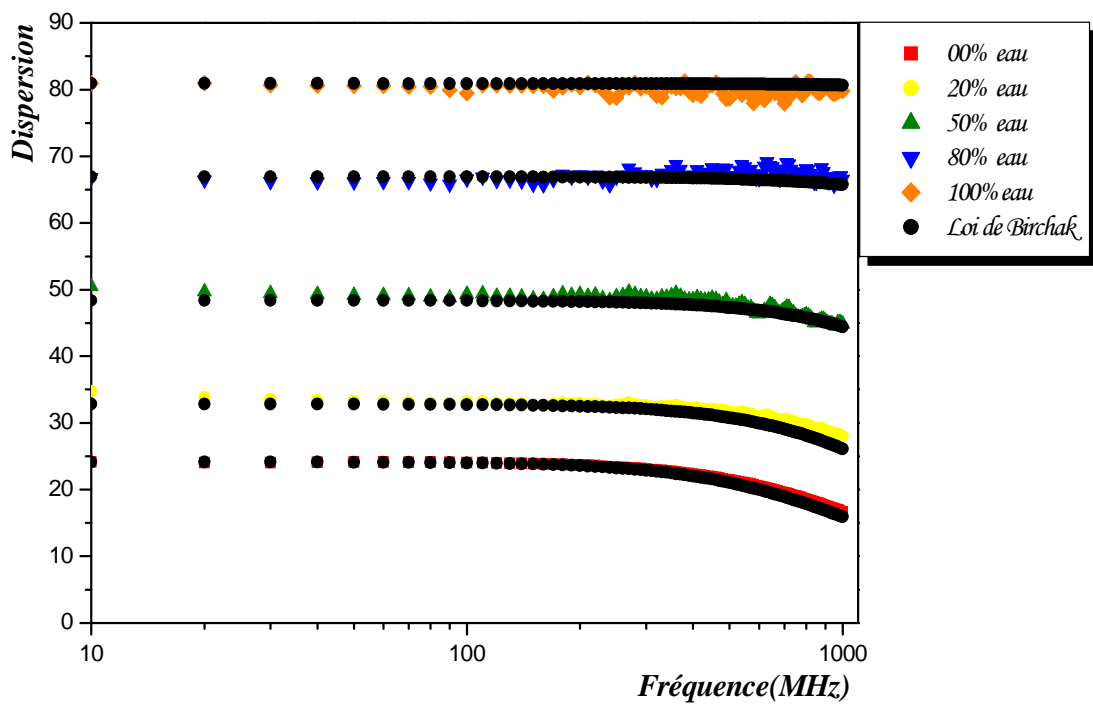


Fig.V.32 : L'évolution de la permittivité réelle de l'Ethanol en fonction de la fréquence

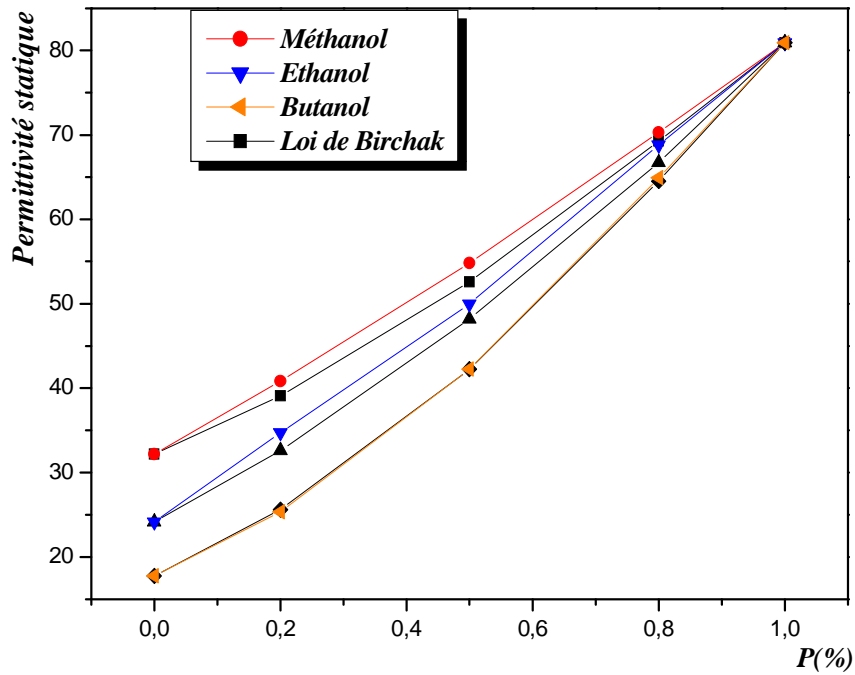


Fig.V.33 : L'évolution de la permittivité statique ϵ_s pour chaque alcool en fonction du pourcentage massique P

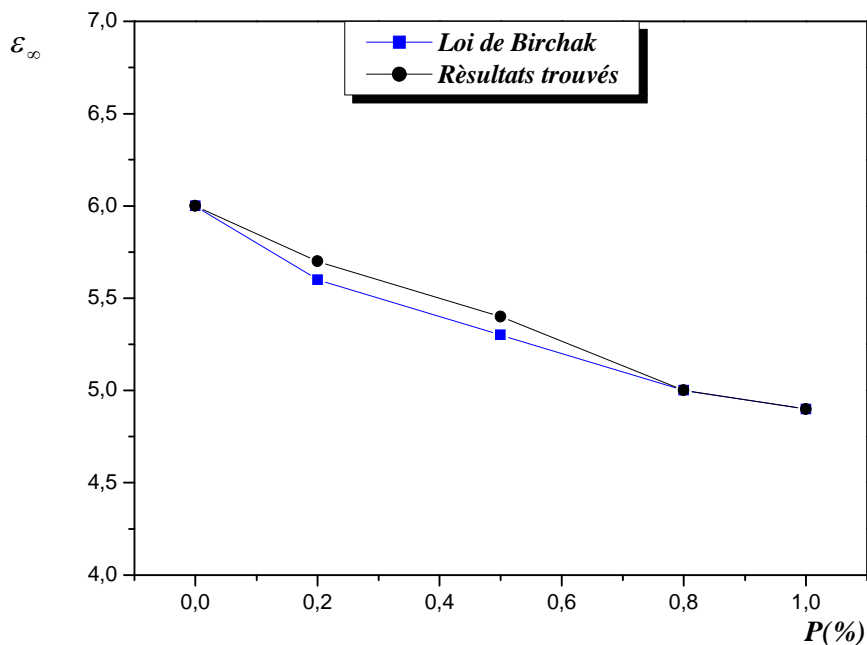


Fig.V.34 : L'évolution de la permittivité à hautes fréquences ϵ_∞ de l'Ethanol en fonction du pourcentage massique P

Compte tenu de la quasi-coïncidence des courbes de nos résultats expérimentaux et celles des résultats obtenus par les lois citées précédemment, nous pouvons conclure que ces dernières, bien qu'étant empiriques, s'appliquent parfaitement aux mélanges que nous avons choisis.

V. 6. Evolution des temps de relaxation :

On a tenté de tracer les variations logarithmiques des temps de relaxation des différents alcools en fonction de la fraction volumique d'eau X_v . Nous avons obtenu des droites de pente négative (fig.V.35). L'ensemble des points expérimentaux se trouvent sur une droite moyenne pouvant être représentées par la fonction analytique suivante :

$$\log(\tau) = A * X_v + \log(\tau_0) \quad (\text{V-8})$$

Avec $\tau_0 (X_v=0)$ est le temps de relaxation de l'alcool pur.

La constante A est la pente des droites relatives au Méthanol, à l'Ethanol et au Butanol ; elles ont respectivement pour valeur (-0.79), (-1.18) et (-1.61).

La représentation pour chaque mélange alcool-eau, montre que le temps de relaxation d'une part diminue avec l'augmentation de la concentration d'eau ou que la fréquence de relaxation augmente, d'autre part il augmente avec l'augmentation du nombre de carbone. Il est évident que la fréquence de relaxation pour chaque mélange reste comprise entre celle de l'alcool pur et celle de l'eau ; par conséquent il est possible de déduire graphiquement à partir de ces droites la valeur de temps de relaxation et donc de la fréquence de relaxation propre à chaque fraction volumique ($0 \leq X_v \leq 1$).

En conclusion , aux erreurs expérimentales près , nous pouvons affirmer que dans leur ensemble ,les valeurs des paramètres diélectriques que nous avons obtenues par notre méthode d'acquisition et de traitement des données sont de bonne qualité et en bon accord avec ceux données dans la littérature [5,9,15,22 ;44-51].

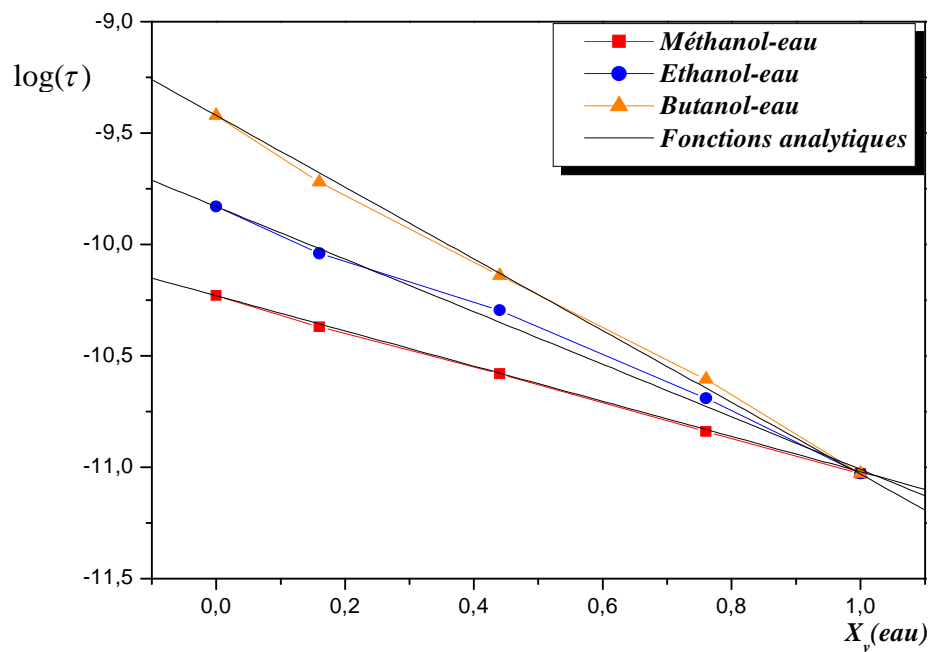


Fig.V.35 : Evolution de $\log(\tau)$ en fonction de la fraction volumique X_v d'eau

Conclusion générale

L'objectif principal que nous nous sommes fixé au cours de ce travail au laboratoire Spectroscopie Diélectrique est de mettre en évidence une méthode de caractérisation diélectrique à l'aide d'un analyseur d'impédance fréquentielle de type HP4191A, couvrant la gamme de fréquence 10MHz-10000MHz.

A cet effet, nous avons déterminé les caractéristiques diélectriques des alcools primaires (Méthanol, Ethanol et Butanol) et leurs mélanges avec l'eau ordinaire à des différents pourcentages massiques (0%, 20%, 50%, 80% et 100% d'eau).

Nous avons en première étape, testé la fiabilité de notre dispositif expérimental, en faisons des mesures sur des échantillons étalons dont on connaît leurs permittivité relative complexe notamment l'Air et le Téflon pour des faibles permittivités, le Pentanol pour des permittivités moyennes et l'Eau distillée pour des fortes permittivités.

En deuxième étape, nous avons mesuré les parties réelle et imaginaire de coefficient de réflexion pour chaque alcool et à différentes concentrations d'eau, qui sert par la suite à déterminer leur permittivité relative complexe (réelle et imaginaire). Cette caractérisation nous permet aussi d'évaluer la conductivité du mélange en étudions la variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de l'inverse de la fréquence. En outre, le tracé du diagramme d'Argand dans le modèle de Debye, nous a accordé à déterminer la permittivité statique, la permittivité à hautes fréquences et la fréquence de relaxation.

La modélisation de type de Debye nous a permet de déterminer les valeurs essentielles qui caractérisent le mélange telles que, la valeur de la permittivité à hautes

fréquences ε_∞ , la fréquence de relaxation f_r , qui correspond au maximum du terme d'absorption et la conductivité électrique σ .

En fin, ces résultats expérimentaux sont comparés avec des résultats théoriques calculés en utilisant des lois empiriques de mélanges connus tels que la loi de Wiener et la loi de Birchak. En considération de la superposition de ces deux résultats, on constate que nos résultats expérimentaux sont acceptables et ils obéissent à ces lois des mélanges [45-50].

L'analyse des différents mélanges à travers leurs caractéristiques diélectriques montre une assez bonne cohérence et assez bonne régularité. En effet, les résultats concernant les échantillons de base sont, aux erreurs expérimentales près, très comparables avec ceux publiés dans la littérature ; à partir de cette référence vérifiée, les résultats concernant les mélanges paraissent intéressants dans la mesure où ils peuvent donner lieu à des interprétations dans la distinction d'un produit pur et d'un produit impur par l'analyse diélectrique fréquentielle. Ce procédé est très efficace car il est non destructif et facilite la détermination du caractère polaire et conducteur d'un matériau diélectrique.

Vu les résultats obtenus par l'équipe de notre laboratoire [5, 9, 15,17] sur la caractérisation diélectrique des liquides et aussi les résultats obtenus dans ce présent travail, cette méthode de caractérisation s'est avérée satisfaisante.

Bibliographie

[1] : M. GAUDAIRE

« Propriétés de la matière »

Dunod university, Paris (1969)

[2]: C. J.F. BOTTCHEER, P. BORDEWIJK

« Theory of Electric Polarization »

Elsevier, vol. I, 2^{ème} édition, (1973)

[3] : C. KITTEL

« Introduction à la physique de l'état solide »

Dunod university, 5^{ème} édition (1972)

[4] : R. COELHO

« Physics Of Dielectrics For The Engineer »

Elsevier, Amsterdam (1979)

[5]: R. SAOUD

« Caractérisation diélectrique de matériau par méthode de résonance (Q-METRE) et par analyseur radiofréquence (IMPEDANCE-METRE) »

Thèse de Magister, USTHB, Alger (2003)

[6] : L. COMPARON

« Etude expérimentale des propriétés électrique et diélectrique des matériaux argileux consolidés »

Thèse Doctorat d'état, Paris (2005)

[7] : R. COELHO; B. ALADENIZE

« Les diélectriques »

Editions Hermès, Paris (1993)

[8] : A. SOUALMIA

« Etude de réactions de polymérisation par des méthodes de spectroscopie diélectrique »

Thèse Doctorat d'Etat, Bordeaux (1983)

[9] : A. BENDAHAH

« Application des lois de propagation d'onde dans un guide coaxiale : mesure de permittivité diélectrique »

Thèse de Magister, USTHB, Alger (2006)

[10] : A. MERZOUKI

« Etude et mise en œuvre d'une méthode de caractérisation diélectrique en domaine de temps, utilisant le changement d'admittance entre une ligne coaxiale et une cellule cylindrique »

Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I(1992)

[11] : H. ROBERT, COLE

J. Phys. Chem.79-14 (1975)

[12] : R. CHAHINE, T. K. BOSE

J. Phys. Chem 72-808 (1980)

[13] : A. R. VON HIPPEL

« Les diélectriques et leurs applications »

DUNOD, Paris (1961)

[14] : G. GBIBRI, J.P. VABRE

« Electronique des impulsions »

Masson et Cie, tome 2 (1966)

[15] : C.A. GUERBI

« Caractérisation diélectrique des matériaux par spectroscopie fréquentielle »

Thèse de Magister, USTHB, Alger (2001)

[16] : T. CHAREF

« Caractérisation diélectrique de réaction de polymérisation »

Thèse de Magister, USTHB, Alger (1988)

[17] : K. BOUGUERRA

« Modélisation et proposition de résolution de l'équation de propagation d'onde dans un milieu diélectrique »

Thèse de Magister, USTHB (2006)

[18] : K. S. COLE, R.H. COLE

J. Chem. Phy, 9,341, (1941)

[19] : Manuel de l'utilisateur de l'analyseur d'impédance HP4191A

[20] : M. Walther

« Modern Spectroscopy on biological molecules»

Thèse de doctorat (2003)

[21] : A. MARYOTT

« Tables of dielectrics dispersion data fore pure liquids and dilute solutions »

NBSC (589)

[22] : H. MEZOUARI

« Caractérisation diélectrique des matériaux par spectroscopie temporelle »

Thèse de Magister, USTHB, Alger (1995)

[23] : A. BELARNI

Thèse de Magister, USTHB, Alger (1993)

[24] : A. NACER

« Caractérisation diélectrique des matériaux par spectroscopie fréquentielle »

Thèse de Magister, USTHB, Alger (1997)

[25]: R. STEVEN, EVETT.

« The TACQ computer program for automatic time domain reflectometry measurements »

Published in Transactions of the ASAE, vol.43 (6): 1939-1946. (2000)

[26]: S. R. EVETT and G. W. PARKIN

«Advances in Soil Water Content Sensing: The Continuing Maturation of Technology and Theory»

VADOSE ZONE J, VOL. 4 (2005)

[27] : A. VANDER VORST

« Électromagnétisme, Champs, forces et circuits »

Cabay, Libraire, Université catholique de Louvain (1983)

[28] : H. FELLNER-FELDEGG

J. Phys. Chem. Vol.73, pp 616-623 (1969)

[29] : J. C. CULIOLI

« Introduction à Mathemetica »

2^{ème} édition (1993)

[30] : R. CHAHINE

Thèse de doctorat, Université du Québec à trois rivières (1977)

[31] : P.F. COMBES

« Ondes Métriques et Centimétriques »

Dunod University, 3^{ème} Edition .Paris (1988)

[32] : P.F. COMBES

« Transmission en espace libre et sur les lignes »

Dunod University, 2^{ème} Edition. Paris (1988)

[33] : P.F. COMBES

« Micro-ondes. Lignes, guides et cavités »

Dunod University, Toulouse (1995)

[34] : E. DIEULESAINT, D. ROVER

« Ondes élastiques dans les solides »

Masson et Cie (1974)

[35] : L. ANTROPOV

« Electrochimie théorique »

Ed Mir Moscou (1979)

[36] : N. BOUZIT

Thèse doctorat d'état, université de Sétif (2000)

[37] : S. ORLOWSKA

« Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale »

Thèse Doctorat d'Etat, Lyon (2003)

[38] : KIREEV

« Cour de Chimie »

Ed Mir Moscou (1975)

[39] : A. AYDI

« Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca) »

Thèse doctorat d'état, Sfax (2005)

[40] : A.M. BOTTREAU & COL

« On a multiple reflexion time- domain method in dielectric spectroscopy »

J. Chem. Phys., vol.66, pp.3331-3336, (1977)

[41] : S.K. GARG, C.P. SMYTH

«Microwave absorption and molecular structure in liquids. LXII. The three dielectric dispersion regions of the normal primary alcohols»

J. Phys. Chem., vol, 69, pp, 1294-1301, (1965)

[42] : M. N. AFSAR & COL

«A comparison of dielectric measurement methods for liquids in the frequency range 1 GHz to 4 GHz»

IEEE Trans. Instrum. Meas. Vol. IM-29, pp, 283-288, (1980)

[43] : A.M. BOTTREAU & COL

«A method analysing the dielectric relation spectra of mixtures. Application to the study of the water spectrum»

J. Chem. Phys, vol, 62, pp, 360-365 (1975)

[44] : T. SATO, R. BUCHNER

«Cooperative and molecular dynamics of alcohol/water mixtures: the view of dielectric spectroscopy»

J. Phys. Chem, vol, 117 (2005)

[45] : T. SATO, R. BUCHNER

J. Chem. Phys. Vol, 118 (2003)

[46] : T. SATO, R. BUCHNER

J. Chem. Phys. Vol, 119 (2003)

[47] : T. SATO, R. BUCHNER

J. Chem. Phys. Vol, 108 (2004)

[48]: T. SATO, A. CHIBA, R. NOZAKI

«Dielectric relaxation mechanism and dynamical structures of the alcohol/ water mixtures»

J. Phys. Chem, vol, 101 (2002)

[49] : R. BUCHNER, J. BARTHEL, and J. STAUBER

J. Phys. Chem, vol, 306 (1999)

[50]: R. BUCHNER, G.T.HEFTER, and P.M. MAY

J. Phys. Chem, vol, 103 (1999)

[51]: T. SATO and A. CHIBA

« Hydrophobic hydration and molecular association in methanol-water mixtures studied by microwave dielectric analysis»

J. Phys. Chem, vol, 112 (2000)

[52]: T. SATO, A. CHIBA, and R. NOZAKI

J. Phys. Chem, vol, 110, 2508 (1999)

[53]: T. SATO, H. NIWA, A. CHIBA, and R. NOZAKI

J. Phys. Chem, vol, 108, 4138 (1998)