Mélanges à fort contraste diélectrique et milieux effectifs : une théorie étendue

Yves-Patrick Pellegrini, Jérôme Pommier, Jean-Jacques Niez

▶ **To cite this version:**

Yves-Patrick Pellegrini, Jérôme Pommier, Jean-Jacques Niez. Mélanges à fort contraste diélectrique et milieux effectifs : une théorie étendue. Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Série 2, 1993, 316, pp.305-309. cea-00413018

HAL Id: cea-00413018
https://cea.hal.science/cea-00413018

Submitted on 16 Dec 2010

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

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

Physique statistique/*Statistical Physics*
(Électromagnétisme/*Electromagnetism*)

Mélanges à fort contraste diélectrique et milieux effectifs : une théorie étendue

Yves-Patrick PELLEGRINI, Jérôme POMMIER et Jean-Jacques NIEZ

Résumé — La formule, due à Bruggeman, de la permittivité effective d'un mélange biphasé de type métal-isolant rend compte en dimension 3 de la transition isolant-métal pour une valeur critique $f_c = 1/3$ de la fraction volumique f d'inclusions métalliques. On expose ici une méthode qui, à travers une redéfinition des champs et des polarisabilités, permet de corriger ce seuil de façon perturbative, en fonction des données du problème. La formule de Bruggeman est modifiée en conséquence. Des résultats numériques associés sont donnés dans la limite basse fréquence. L'article s'achève par une présentation des résultats expérimentaux analysés dans le contexte de l'approche théorique proposée.

Composites with strong dielectric contrast and effective media: an extended theory

Abstract — *Bruggeman's formula for the effective dielectric permittivity of a two-phase metal-insulator composite shows in 3 d space an insulator-metal transition for a critical value $f_c = 1/3$ of the metal phase volume fraction f. We present here a method that allows one to correct this threshold in a perturbative way, acoounting for the statistics assumed for the problem. This method originates in a renormalization of both the polarizabilities and the dipolar propagator. It leads to a modification of Bruggeman's formula. Associated numerical results are reported in the low-frequency limit. The paper ends with experimental results, analysed in the context of this approach.*

Abridged English Version — The time-harmonic electric field in a source-free random medium with permittivity $\varepsilon(\mathbf{r})$ obeys equation (1). Using a classical approach ([2], [3]), we introduce a dummy permittivity ε_g and recast (1) under the integral form (2). $\mathbf{E}_g(\mathbf{r})$ is the solution of the homogeneous equation (4) with constant coefficients. In some way, ε_g renormalizes $\varepsilon(\mathbf{r})$. A further step is to renormalize also the local part of the propagator (3), thus using a new propagator $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_g^l(\mathbf{r})$ defined by (5). The field equation (2) transforms then into (6), with a new field $\mathbf{E}_l(\mathbf{r})$ (the so-called *local field*) and a modified local polarizability (8). The arbitrary constant l drives the contribution of the infinitesimal Lorentz cavity centred on each point. Now the effective permittivity kernel is derived, following Michels [4], by successive statistical projections, and assumes the form (9), with notations explicited by (10) and (11). The last expression is Terwiel's n-points ordered correlation function [5], with $\mathcal{P} = \langle \, . \, \rangle$ the average operator over disorder. Next we use the arbitrariness of ε_g and l in demanding that both $\langle \zeta_l(\mathbf{r}) \rangle$ and $\bar{\bar{\zeta}}_{l\,\mathrm{eff}}(\mathbf{k}, \omega)$ be zero when $\mathbf{k}$, ω tend to zero. For a binary insulator/metal random medium mixed in proportions $(1-f)$ and f, the first condition leads to the modified Bruggeman condition [1], (12) with an insulator-metal percolation transition threshold $f_c = l$ instead of the usual 1/3, while the second one explicits a dependence of l in f such that l goes to 1/3 when f goes to 0 or 1. The transition threshold is the physical solution of $l(f_c) = f_c$, and its value is determined by the terms retained in the evaluation of the kernel $\bar{\bar{\zeta}}_{l\,\mathrm{eff}}(\mathbf{k}, \omega)$. For a binary perfect disordered medium (with a two-point correlation function proportional to a Dirac distribution), an expansion of (10) using a known diagrammatic technique ([6], [7]), followed by the Borel resummation of two infinite sets of diagrams (those with 0 and one crossings) allows one to compute the propagator self-consistently for arbitrary space dimensions, leading to the transition thresholds reported in table (1); these have to be compared [6] to available bond-percolation thresholds on a cubic lattice [8]. The experimental results supplied concern ex-carbonyl iron spheroids embedded in epoxide resin.

Note présentée par Roger BALIAN.

0764-4450/93/03160305 $ 2.00 © Académie des Sciences

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Wave-guide microwave permittivity measurements on the composites are analyzed with formula (12), assuming l constant (as some sort of average over f). The magnetic properties are then formally equivalent to the dielectric ones, with ls noted l_M and l_D. Given the frequency-dependent experimental data on the resin matrix, a least-square fit of l_D (resp. l_M) and of the complex permittivity ε_i of the inclusions (resp. permeability μ_i) is performed on the values measured on the composite. The corresponding effective curves are shown together with the experimental values in figures 1, 2. We remarked that it is of crucial importance to take into account the frequency-dependence of the matrix in order to obtain a frequency independent l_D (*fig.* 3), which is in good agreement with the threshold obtained through the sole measurement of the static conductivity threshold on the composite samples.

---

1. Redéfinition des champs. — En régime temporel harmonique, l'équation du champ électrique qui règne dans un milieu de permitivité aléatoire $\varepsilon(\mathbf{r})$ s'écrit

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \omega^2 \mu \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{R}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \tag{1}$$

Dans une première étape, classique ([2], [3]), on introduit une permittivité arbitraire constante ε_g et on récrit (1) sous forme intégrale :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_g(\mathbf{r}) + k_g^2 \int d^3 r' \, \bar{\bar{\mathrm{G}}}_g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \left[\frac{(\varepsilon(\mathbf{r}')-\varepsilon_g)}{\varepsilon_g} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right] \tag{2}$$

où la représentation dans l'espace réciproque du noyau tensoriel $\bar{\bar{\mathrm{G}}}_g(\mathbf{r})$ est, avec $k_g^2 = \omega^2 \mu \varepsilon_g$,

$$\bar{\bar{\mathrm{G}}}_g(\mathbf{k}) = \left[\bar{\bar{\mathrm{I}}} - \frac{\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}}{k_g^2} \right] \frac{1}{k^2 - k_g^2} \tag{3}$$

et où $\mathbf{E}_g(\mathbf{r})$ est la solution, assujettie aux conditions aux limites adéquates, de l'équation de propagation à coefficients constants :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_g(\mathbf{r}) - k_g^2 \mathbf{E}_g(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \tag{4}$$

D'une certaine façon ε_g renormalise $\varepsilon(\mathbf{r})$. On peut aller plus loin et, en deuxième étape, renormaliser aussi la partie locale du propagateur $\bar{\bar{\mathrm{G}}}_g(\mathbf{r})$, définissant un nouveau propagateur $\bar{\bar{\mathrm{H}}}_g^l(\mathbf{r})$ par :

$$\bar{\bar{\mathrm{H}}}_g^l(\mathbf{r}) = k_g^2 \bar{\bar{\mathrm{G}}}_g(\mathbf{r}) + l \bar{\bar{\mathrm{I}}} \delta(\mathbf{r}) \tag{5}$$

où l est une constante complexe quelconque et où δ est la distribution de Dirac. L'équation (2) prend alors la forme :

$$\mathbf{E}_l(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_g(\mathbf{r})) + \int d^3 r' \, \bar{\bar{\mathrm{H}}}_g^l(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [\zeta_l(\mathbf{r}') \mathbf{E}_l(\mathbf{r}')] \tag{6}$$

où l'on a défini un nouveau champ $\mathbf{E}_l(\mathbf{r})$ par

$$\mathbf{E}_l(\mathbf{r}) = l \frac{\varepsilon(\mathbf{r})}{\varepsilon_g} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + (1-l) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \tag{7}$$

et où l'on a étendu la notion de polarisabilité à la quantité

$$\zeta_l(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_g}{l \varepsilon(\mathbf{r}) + (1-l) \varepsilon_g} \tag{8}$$

Le coefficient l pilote le contenu de la cavité de Lorentz infinitésimale centrée en chaque point, et définit $\mathbf{E}_l(\mathbf{r})$ comme une interpolation entre le champ électrique (pour $l=0$) et l'induction normalisée par ε_g (pour $l=1$).

2. PERMITTIVITÉ EFFECTIVE. — Utilisant une méthode de moyennes successives sur le désordre, précédemment employée dans le contexte électromagnétique par Michels [4], on calcule le noyau de la permittivité effective $\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega)$ liant les moyennes statistiques $\langle \mathbf{D} \rangle(\mathbf{k}, \omega)$ et $\langle \mathbf{E} \rangle(\mathbf{k}, \omega)$. On obtient:

$$\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_g [1 + (1-l)\bar{\bar{\zeta}}_{l\,\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega)][1 - l\bar{\bar{\zeta}}_{l\,\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega)]^{-1}. \tag{9}$$

avec

$$\bar{\bar{\zeta}}_{l\,\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{n \geq 0} \int d^3 r_1 \ldots d^3 r_n \bar{\bar{\mathrm{H}}}_g^l(\mathbf{r}_1) \bar{\bar{\mathrm{H}}}_g^l(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \ldots \bar{\bar{\mathrm{H}}}_g^l(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1}) \times \langle \zeta_l(\mathbf{0}) \zeta_l(\mathbf{r}_1) \ldots \zeta_l(\mathbf{r}_n) \rangle_{\mathrm{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}. \tag{10}$$

où interviennent les fonctions de corrélation ordonnées à $(n+1)$ points de Terwiel [5] définies par

$$\langle \zeta_l(\mathbf{r}) \zeta_l(\mathbf{r}_1) \ldots \zeta_l(\mathbf{r}_n) \rangle_{\mathrm{T}} \equiv \mathscr{P} \zeta_l(\mathbf{r}) (1 - \mathscr{P}) \zeta_l(\mathbf{r}_1) \ldots (1 - \mathscr{P}) \zeta_l(\mathbf{r}_n) \tag{11}$$

avec $\mathscr{P} = \langle . \rangle$, l'opérateur de moyenne statistique.

Utilisant l'arbitraire du choix des constantes ε_g et l, on peut imposer $\langle \zeta_l(\mathbf{r}) \rangle = 0$; ce qui donne, pour un milieu à deux composants, métal et isolant en proportions f et $(1-f)$, une formule de Bruggeman [1] modifiée:

$$(1-f)\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_g}{l\varepsilon_1 + (1-l)\varepsilon_g} + f\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_g}{l\varepsilon_2 + (1-l)\varepsilon_g} = 0 \tag{12}$$

Cette équation, qui fait naturellement apparaître un seuil de transition isolant-métal $f_c = l$, est la relation classique de Bruggeman lorsque $l = 1/3$. On prendra pour deuxième relation déterminant le couple (ε_g, l) la condition $\zeta_{l\,\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega) = 0$ dans la limite de fréquence nulle, ce qui revient à écrire $\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_g \bar{\bar{\mathrm{I}}}$ (*cf.* 9).

Résolues simultanément, ces deux équations conduisent pour le milieu à deux composants à faire dépendre l de la concentration f, entre autres, de telles sorte que l'on retrouve dans les limites des faibles et fortes concentrations la valeur $l = 1/3$ de Bruggeman, alors exacte. Par ailleurs, le seuil de transition est lui-même donné par $l(f_c) = f_c$. Dans la limite de fréquence nulle, il ne dépend pas, comme il se doit, des permitivités ε_1 et ε_2. Sa valeur est déterminée par la statistique et les termes retenus dans l'évaluation de $\zeta_{l\,\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega)$.

Supposant le milieu parfaitement désordonné (fonction de corrélation à deux points proportionnelle à la distribution de Dirac), on a effectué les calculs selon une méthode diagrammatique connue ([6], [7]). Une sommation de Borel de deux classes infinies de diagrammes (à 0 et 1 croisement), permet de calculer à cet ordre le propagateur de manière auto-cohérente. Les calculs s'étendant à des dimensions spatiales quelconques, on obtient finalement des seuils de transition (tableau), qu'il convient de comparer aux estimations disponibles [8] des seuils de percolation de liens sur réseau hypercubique considérés comme pertinents dans notre contexte [6] (car il reproduisent les résultats exacts en dimensions 1 et 2, et leur définition se prolonge aux dimensions supérieures). On constate un très bon accord entre les valeurs, qui se dégrade toutefois en dimensions élevées. On doit pourtant se garder pour l'instant d'attribuer trop de signification à des

TABLEAU

Seuils de transition à l'approximation considérée dans le modèle totalement désordonné, comparés avec des estimations des seuils de percolation de liens sur réseau hypercubique.

Transition thresholds obtained within our specific approximation in the completely disordered model, compared with available bond percolation thresholds on hypercubic lattices.

Dimension d'espace d	Seuils calculés par $l(f_c)=f_c$	Seuils de percolation de liens sur réseau estimés
1	1 000 exact	1 000 exact
2	0,5 exact	0,5 exact
3	0,2467	0,249
4	0,1585	0,161
5	0,1131	0,118
6	0,0861	0,094
7	0,0683	0,078

résultats numériques qui relèvent peut-être d'une coïncidence. L'exposition des calculs et des résultats, esquissé ici, sera complétée ailleurs de façon détaillée [9].

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — On a cherché à comparer les prédictions de la relation de Bruggeman modifiée avec un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures en guide d'ondes. On en fournit un exemple ici. On se place dans le cas de sphères de fer « ex-carbonyle » de diamètre micronique (3 à 5 μm), dites inclusions, dispersées dans une résine époxyde (fortement mouillante avant polymérisation), à une

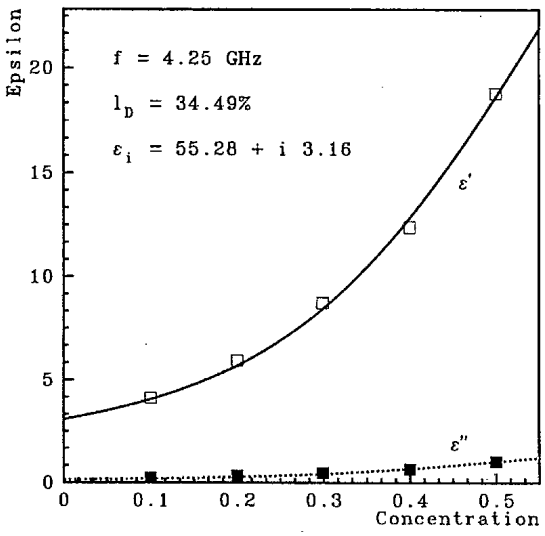

Fig. 1

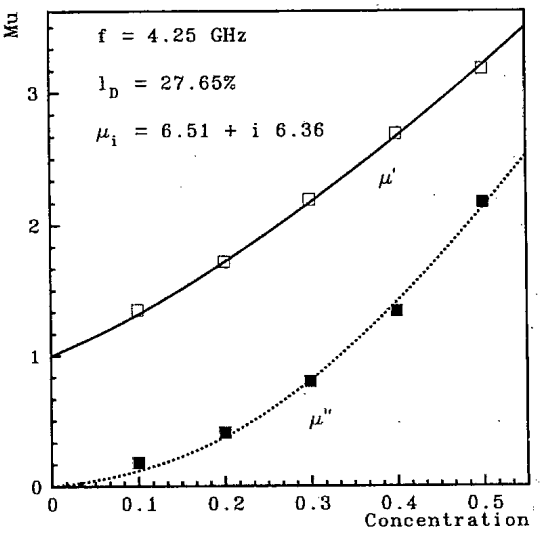

Fig. 2

Fig. 1. — Paramétrage de la permittivité complexe d'un mélange résine/fer ex-carbonyle à la fréquence de 4,25 GHz. La permittivité de la matrice est $\varepsilon_m = 3{,}08 + i\,0{,}14$.

Fig. 1. — Complex permittivity of a resin/ex-carbonyl iron composite, at 4.25 GHz. The permittivity of the resin matrix is $\varepsilon_m = 3.08 + i\,0.14$. *Solid line is formula* (12) (*real and imaginary parts*), *with* l_D *fitted by a least-squares method. Dots are experimental measurements.*

Fig. 2. — Perméabilité magnétique complexe du composite étudié. Voir la légende de la figure 1.

Fig. 2. — Complex magnetic permeability. Same sample as figure 1.

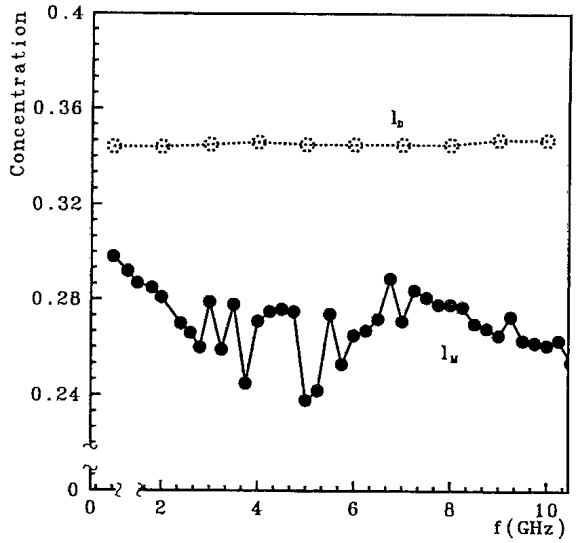

Fig. 3. – Variation en fonction de la fréquence de l_D et l_M pour le composite résine/fer excarbonyle des figures précédentes.

Fig. 3. – Parameters l_D and l_M vs. Frequency. Same sample as figures 1 and 2.

fréquence de 4,25 GHz. La comparaison théorie-expérience est menée tant sur les aspects diélectriques que magnétiques (formellement équivalents). Les valeurs de l, ici l_D et l_M, sont obtenues selon une procédure de minimisation de moindres carrés à partir de l'ensemble des points expérimentaux pris sur la totalité de la plage de concentration (de $f=0$ à $f=0{,}5$, cf. *fig.* 1 et 2). Les coefficients l_D et l_M représentent donc une sorte de «moyenne sur f» des coefficients définis aux paragraphes 1 et 2. Ils permettent de bien décrire les parties des courbes associées aux grands ε_g; ils apparaissent toutefois moins bons dans la partie de basses concentrations. On a de plus cherché à évaluer les variations de l_D et l_M en fonction de la fréquence ω. Les résultats sont donnés figure 3. On doit noter que la valeur de l_D, pourtant très sensible à la permittivité ε_m de la matrice, a été obtenue en tenant compte des variations de cette dernière en fonction de la fréquence ($\Delta\varepsilon_m/\varepsilon_m \simeq 7\,\%$ sur la plage fréquentielle). Pour finir, notons qu'en particulier, dans le cas des contrastes élevées ($|\varepsilon_i/\varepsilon_m| \gg 1$) et pour des inclusions sphériques, la valeur de l_D que donne la méthode proposée ici en hautes fréquences est en très bon accord avec celle obtenue à partir de la seule mesure de l'apparition de conductivité statique de l'échantillon macroscopique. Ceci laisse penser que l_D varie peu en fonction de ω, comme le suggèrent les résultats de la figure 3.

Note remise le 1er juin 1992, acceptée après révision le 9 décembre 1992.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] D. A. G. VON BRUGGEMAN, *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24, 1935, p. 636-644.
[2] V. N. FINKEL'BERG, *Soviet Physics JETP*, 19, 1964, p. 494-498.
[3] S. SRIDHARAN et R. I. CUKIER, *J. Physical Chemistry*, 91, 1987, p. 2962-2969.
[4] M. A. J. MICHELS, *Physica A*, 157, 1989, p. 377-381.
[5] R. H. TERWIEL, *Physica*, 74, 1974, p. 248-265.
[6] M. HORI et F. YONEZAWA, *Solid State Physics*, 10, 1977, p. 229-248.
[7] J. M. LUCK, *Physical Review B*, 43, 1991, p. 3933-3944.
[8] D. STAUFFER, *Physics Reports*, 54, 1979, p. 1-74.
[9] Y.-P. PELLEGRINI et J.-J. NIEZ (à paraître).

DAA/SYS/PSAA, CESTA, route des Gargails, 33114 *Le Barp, France.*