



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



## THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY I**

en Sciences et Génie des Matériaux

par **Alain CELZARD**

---

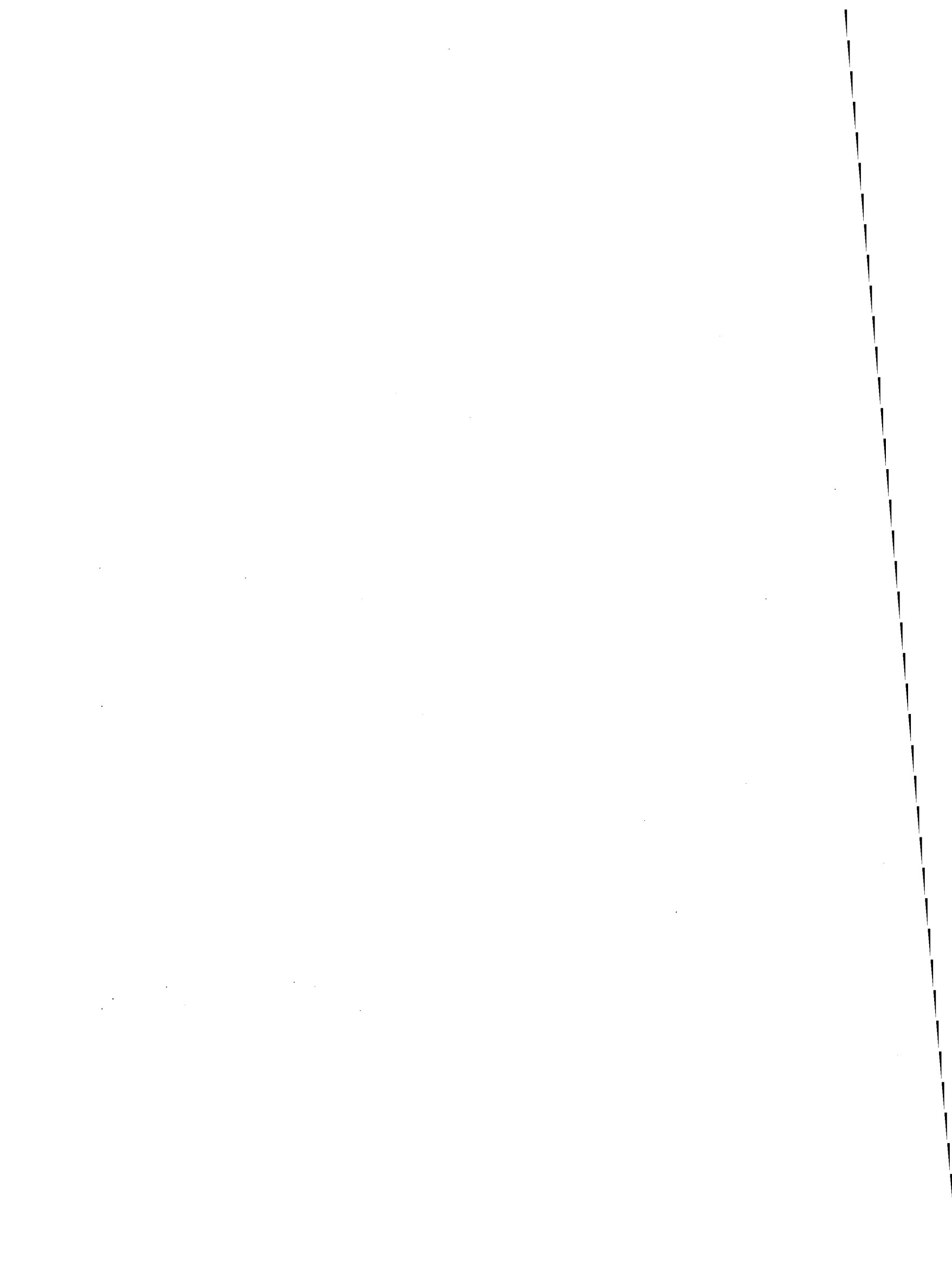
### CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE PERCOLATION DANS DES MATÉRIAUX COMPOSITES À PROPRIÉTÉS ANISOTROPES

---

*Soutenue le 22 juin 1995 devant la Commission d'Examen*

Membres du Jury :

Président :	<b>M. GERL</b>	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	<b>F. CARMONA</b>	Professeur, Université de Bordeaux I
	<b>J.P. ISSI</b>	Professeur, Université Catholique de Louvain la Neuve, Belgique
Examineurs :	<b>M. DUFORT</b>	Ingénieur CEA, Monts
	<b>E. Mc RAE</b>	Chargé de Recherches CNRS, Nancy I
	<b>J.F. MARÉCHÉ</b>	Chargé de Recherches CNRS, Nancy I
	<b>G. FURDIN</b>	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I



*Avant - Propos*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée (URA 158) de la Faculté des Sciences de l'Université Henri Poincaré (Nancy I). Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur G. FURDIN pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches. Sa compétence, tant du point de vue scientifique que de celui des relations extérieures et de la logistique, a été extrêmement appréciée.*

*Monsieur M. GERL, Professeur à l'Université Henri Poincaré, me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de cette thèse, et ce en dépit de ses très nombreuses occupations. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je suis très heureux de pouvoir remercier Monsieur F. CARMONA, Professeur à l'Université de Bordeaux I, qui a bien voulu examiner cette thèse. Ses nombreux travaux sur la percolation dans les composites ont largement inspiré ce mémoire, et je tiens à l'assurer de l'honneur qu'il me fait en assistant à la soutenance. Je suis également très sensible à la présence dans ce jury de thèse de Monsieur J.P. ISSI, Professeur à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve. Je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté d'en être rapporteur.*

*Les mesures de conductivité sous pression ont été réalisées au Département de Physique Expérimentale de l'Université d'Umeå (Suède), en collaboration avec Monsieur le Professeur B. SUNDQVIST. Je lui présente mes plus sincères remerciements pour son accueil chaleureux, son aide opportune et sa disponibilité au cours de mon séjour dans son laboratoire.*

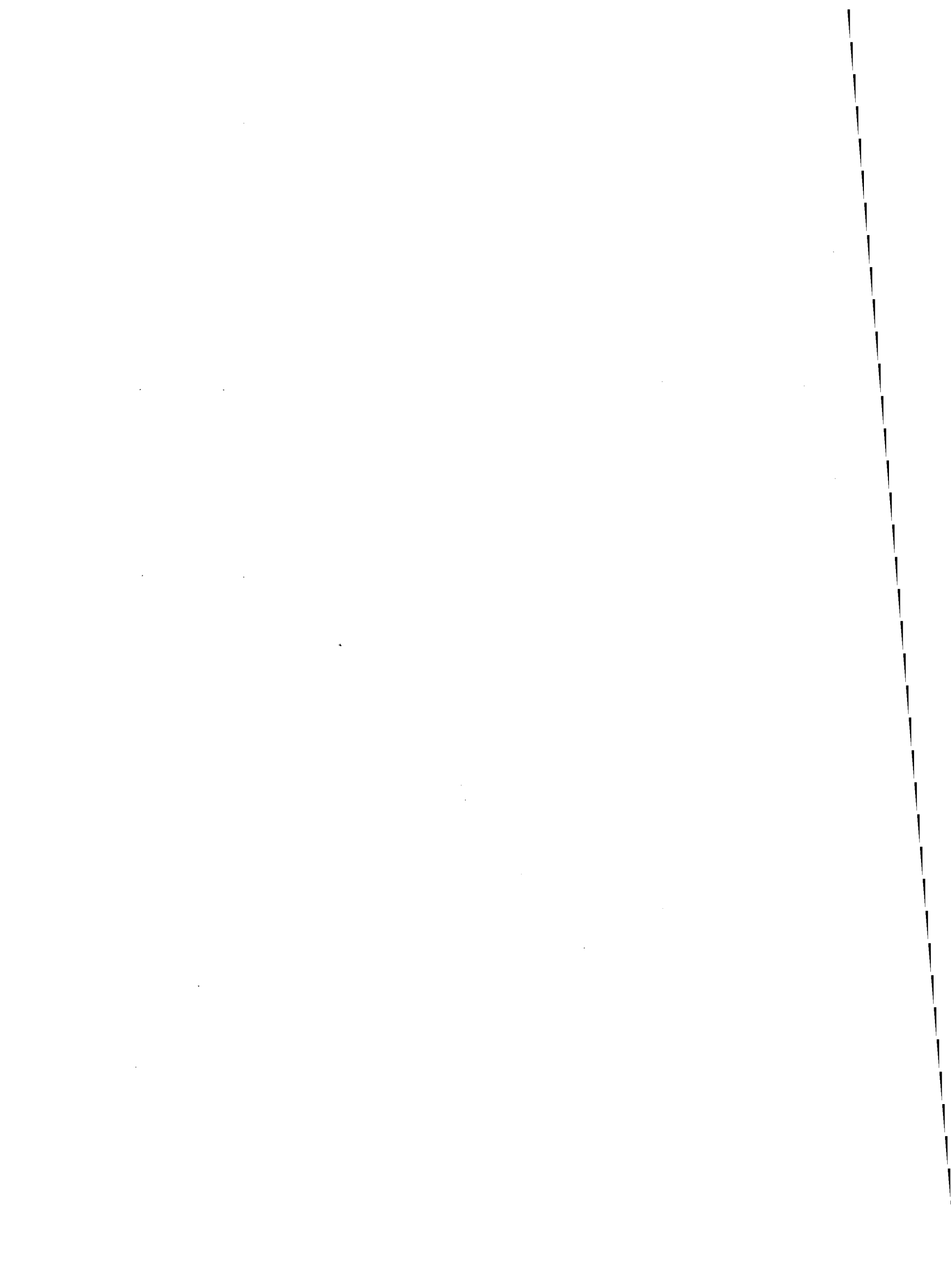
*Je m'empresse également d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J.F. MARÊCHÉ, Chargé de Recherches au CNRS, qui m'a dispensé une aide infiniment précieuse face aux problèmes techniques. Son expérience irremplaçable dans la conception des montages expérimentaux, dont il a signé la complète réalisation, mais aussi sa bienveillance et ses enseignements m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions.*

*Monsieur E. McRAE, Chargé de Recherches au CNRS, m'a suivi avec beaucoup d'attention tout au long de ces recherches, et m'a fait profiter sans réserve de sa compétence en matière théorique. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour les nombreuses et enrichissantes conversations que nous avons eues, pour la persévérance avec laquelle il a effectué la relecture de ce mémoire, ainsi que pour ses très précieuses remarques.*

*Madame M. LELAURAIN et Monsieur G. MEDJADI, ingénieurs CNRS à l'URA 158, se sont chargés des manipulations utilisant les rayons X. Pour leur assistance indispensable et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués, je leur suis très reconnaissant.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur C. DELEUZE, ingénieur CEA au Centre d'Études du Ripault (CER) à Monts, qui a permis le soutien financier de ce travail, et sans qui cette étude n'aurait pu voir le jour. Je ne saurais oublier Madame M. DUFORT, ingénieur au CER, qui a été notre interlocutrice privilégiée tout au long de cette collaboration entre le Laboratoire et la Direction des Applications Militaires du CEA. Pour son efficacité et pour sa présence au jury, je suis heureux de lui présenter mes plus vifs remerciements.*





## Table des matières

<u>Introduction</u> .....	13
<u>Chapitre I:</u> <b>Introduction à la théorie de la percolation.</b>	
<b>Définitions, principaux modèles et propriétés géométriques.</b>	
<b>Propriétés conductrices des milieux hétérogènes présentant un</b>	
<b>phénomène de percolation.</b>	
A. - <b>Théorie de la percolation</b> .....	19
I. - Introduction.....	19
II. - Généralités.....	19
II.1. - Approche phénoménologique.....	19
a. - Percolation de sites.....	19
b. - Percolation de liens.....	19
c. - Seuil de percolation.....	19
II.2. - Principales définitions.....	21
II.3. - Théorie d'échelle.....	22
a. - Principe.....	22
b. - Hypothèses d'échelle.....	23
c. - Exposants critiques.....	24
d. - Principe d'universalité.....	24
III. - Etude théorique des amas de la percolation.....	25
III.1. - Amas finis.....	25
a. - Leur nombre.....	25
b. - Leur structure.....	25
III.2. - L'amas infini.....	25
a. - Modèle SSDG.....	25
b. - Modèle de chaînes, noeuds et boucles.....	26
c. - Modèle fractal.....	27
IV. - Percolation anisotrope.....	28
IV.1. - Nature du problème.....	28
IV.2. - Cross-over dimensionnel.....	28
IV.3. - Seuil de percolation.....	29
IV.4. - Longueur de corrélation et exposants critiques.....	29
V. - Percolation sur un continuum.....	30
V.1. - Nature du problème.....	30
V.2. - Position du seuil.....	30
a. - Critère de Scher et Zallen.....	30
b. - Argument de volume exclu.....	30
c. - Influence de divers paramètres sur le seuil.....	32
V.3. - Exposants critiques.....	32
VI. - Conclusion.....	33

<b>B. - Percolation et conduction</b> .....	34
I. - Introduction.....	34
II. - Généralités sur la conductivité des milieux hétérogènes binaires.....	34
II.1. - Modèle le plus simple.....	34
a. - Relation conductivité - amas infini.....	34
b. - Exposant critique de conductivité.....	35
II.2. - Milieux hétérogènes binaires.....	35
a. - Lois de conductivité.....	35
b. - Régions critiques et exposants critiques.....	36
c. - Relation exposant critique - structure de l'amas infini.....	37
→ Modèle SSDG.....	37
→ Modèle de chaînes, noeuds et boucles.....	38
→ Modèle fractal.....	38
III. - Conductivité anisotrope.....	38
III.1. - Introduction.....	38
III.2. - Mélange conducteur - isolant.....	39
a. - Percolation anisotrope.....	39
b. - Tenseur de conductivité.....	40
III.3. - Mélange conducteur 1 - conducteur 2.....	40
a. - Percolation anisotrope.....	40
b. - Tenseur de conductivité.....	41
III.4. - Effets simultanés d'une percolation anisotrope et d'un tenseur de conductivité.....	42
a. - Mélange conducteur - isolant.....	42
b. - Mélange conducteur 1 - conducteur 2.....	42
III.5. - Exposant critique de la conductivité anisotrope.....	43
a. - Percolation anisotrope.....	43
b. - Tenseur de conductivité.....	43
c. - Effets simultanés d'une percolation anisotrope et d'un tenseur de conductivité.....	43
IV. - Conductivité et percolation continue.....	44
IV.1. - Généralités.....	44
IV.2. - Comportement universel.....	44
IV.3. - Comportement non universel.....	44
a. - Introduction.....	44
b. - Modèle de réseau aléatoire.....	45
c. - Modèles dits "du gruyère".....	45
→ Modèle du gruyère (Swiss-Cheese Model).....	46
→ Modèle du gruyère inversé (Inverted Swiss-Cheese Model).....	47
→ Gruyère et gruyère inversé généralisés (Generalized Swiss-Cheese Model: GSCM, Generalized Inverted Swiss-Cheese Model: GISCM).....	48
d. - Modèle potentiel.....	49
e. - Cas particulier des composites résine - particules de carbone.....	49
f. - Unification des modèles.....	50
V. - Conclusion.....	50

## Chapitre II: **Élaboration de composites époxy - graphite micronique plat (GMP) et polyuréthane - GMP.**

### **Caractérisation des matériaux résine - GMP et mesure de leur conductivité.**

<b>A. - Élaboration et caractérisation de composites résine - graphite</b> .....	<b>55</b>
I. - Introduction.....	55
II. - Nature des constituants.....	55
II.1. - Graphite Micronique Plat (GMP).....	55
II.2. - Matrices polymériques.....	58
a. - Résine époxy.....	58
b. - Résine polyuréthane.....	58
c. - Dispersants.....	58
III. - Élaboration de matériaux composites.....	58
III.1. - Objectifs.....	58
III.2. - Protocole d'élaboration du composite.....	59
a. - Réalisation de la peinture chargée en GMP.....	59
→ Polymère et GMP.....	59
→ Solvant.....	59
→ Viscosité.....	59
b. - Réalisation de films composites.....	60
→ Projection de la peinture chargée.....	60
→ Réticulation.....	60
IV. - Caractérisation du matériau composite.....	61
IV.1. - Diffraction des rayons X.....	61
a. - But et description.....	61
b. - Résultats.....	62
→ Composites à base de résine époxy.....	63
→ Composites à base de résine polyuréthane.....	64
IV.2. - Microscopie électronique à balayage.....	64
a. - Composites à base de résine époxy.....	64
b. - Composites à base de résine polyuréthane.....	68
IV.3. - Mesures de la constante diélectrique complexe.....	70
V. - Conclusion.....	72
<b>B. - Conductivité électrique des composites</b> .....	<b>73</b>
I. - Introduction.....	73
II. - Méthodes de mesure de la conductivité.....	73
II.1. - Détermination de la conductivité basale $\sigma_{//}$ .....	73
a. - Echantillons peu résistants.....	74
b. - Echantillons très résistants.....	77
II.2. - Détermination de la conductivité transverse $\sigma_{\perp}$ .....	79
III. - Résultats expérimentaux.....	79
III.1. - Caractéristiques tension-courant et détermination de la conductivité.....	79
III.2. - Variation de la conductivité avec la concentration en GMP.....	82
a. - Moyenne des conductivités pour chaque concentration.....	82
b. - Courbes conductivité $\sigma$ - concentration volumique $\phi$ en GMP.....	82
→ Composites époxy - GMP.....	82
→ Composites polyuréthane - GMP.....	83
IV. - Conclusion.....	84

## Chapitre III: Application de la théorie de la percolation aux composites résine - GMP.

### Seuil de percolation et exposants critiques.

<b>A. - Considérations géométriques</b> .....	87
I. - Introduction.....	87
II. - Effets de taille et de surface dans les échantillons de composites.....	87
II.1. - Effets de taille dans les échantillons de matériaux monocouches.....	87
a. - Echantillons fortement chargés.....	87
b. - Echantillons faiblement chargés.....	88
II.2. - Effets de surface et d'interface.....	89
a. - Généralités.....	89
b. - Problème des composites multicouches.....	90
III. - Seuil de percolation.....	91
III.1. - Etude du cas particulier des composites époxy-GMP.....	91
a. - Introduction.....	91
b. - Interprétation de la "mollesse" de la transition.....	91
III.2. - Détermination de la concentration critique au seuil.....	93
a. - Généralités.....	93
b. - Méthode proposée pour déterminer la concentration critique.....	94
III.3. - Calcul de la valeur de la concentration critique.....	96
a. - Méthode du milieu effectif.....	96
b. - Méthode empirique.....	96
c. - Calcul de volume exclu.....	97
IV. - Autres facteurs intervenant dans la géométrie des mélanges.....	98
IV.1. - Insuffisances des modèles statistiques.....	98
IV.2. - Percolation avec interactions.....	99
a. - Définition.....	99
b. - Viscosité du polymère.....	100
c. - Tension superficielle du polymère.....	100
d. - Dispersion des charges.....	101
→ Mouillabilité des particules.....	101
→ Protocole de mise en oeuvre.....	101
→ Cristallinité du polymère.....	102
→ Surfactants.....	102
V. - Conclusion.....	102
<b>B. - Propriétés de transport</b> .....	104
I. - Introduction.....	104
II. - Recherche des exposants et des régions critiques.....	104
II.1. - Composites polyuréthane - GMP.....	104
a. - Exposants critiques.....	104
b. - Région critique.....	106
II.2. - Composites époxy - GMP.....	108
a. - Exposants critiques.....	108
b. - Région critique.....	109
III. - Anisotropie de conductivité.....	110
III.1. - Introduction.....	110
III.2. - Composites polyuréthane - GMP.....	110
III.3. - Composites époxy - GMP.....	113
IV. - Discussion des valeurs de la conductivité.....	119
IV.1. - Conductivité au seuil de percolation.....	119
IV.2. - Conductivité aux forts taux de charge.....	121
IV.3. - Autres facteurs influant sur la conductivité.....	123
V. - Conclusion.....	123

**Chapitre IV: Étude des variations de la conductivité des composites résine - GMP en fonction des paramètres champ électrique, température et pression hydrostatique.**

**Recherche des processus physiques de conduction intervenant dans ces matériaux.**

<u>Généralités sur les mécanismes de conduction dans les composites</u> .....	127
a. - Introduction.....	127
b. - Principaux mécanismes.....	127
c. - Modèles généraux de conduction dans les milieux composites.....	128
d. - Organisation du Chapitre IV.....	130
<b>A. - Conductivité en fonction du champ électrique E</b> .....	131
I. - Montage expérimental et mesures envisagées.....	131
II. - Relations entre les caractéristiques j - E et les mécanismes de conduction.....	131
II.1. - Discussion préliminaire.....	131
a. - Origines des non-linéarités entre courant et tension.....	131
b. - Evaluation de la non-linéarité des composites résine - GMP.....	132
c. - Valeurs de l'exposant $\alpha$ .....	135
II.2. - Analyse des courbes j(E) et relations avec différents modèles de conduction.....	136
a. - Modèles uniformes.....	136
b. - Modèles de chaînes uniformes.....	137
c. - Modèles de barrières "non-tunnel".....	137
* Emission Schottky.....	137
* Effet Poole - Frenkel.....	137
* Conduction limitée par charges d'espace.....	137
d. - Modèles de barrières tunnel.....	138
III. - Comportements non linéaires et théorie de la percolation.....	139
III.1. - Modèles de base.....	139
III.2. - Application aux composites résine - GMP.....	140
a. - Recherche du modèle pertinent.....	140
b. - Confirmation du modèle choisi.....	141
IV. - Synthèse des résultats.....	145
IV.1. - Remarques générales.....	145
IV.2. - Vers un modèle comportant plusieurs mécanismes.....	145
a. - Emission de champ interne - modifications de l'effet tunnel.....	145
b. - Conduction mixte électronique - ionique.....	146
<b>B. - Conductivité en fonction de la température T</b> .....	151
I. - Montage expérimental et mesures envisagées.....	151
I.1. - Mesures de conductance en-dessous de l'ambiante.....	151
I.2. - Mesures de conductance au-dessus de l'ambiante.....	155
II. - Commentaires généraux sur les courbes conductance - température $\Sigma(T)$ .....	159
II.1. - Mesures aux températures inférieures à l'ambiante.....	159
a. - Conductance basale.....	159
b. - Conductance transverse.....	159
II.2. - Mesures aux températures supérieures à l'ambiante.....	159
a. - Principales caractéristiques.....	159
b. - Comportement entre l'ambiante et 100 - 150°C.....	160
c. - Comportement à plus haute température.....	160

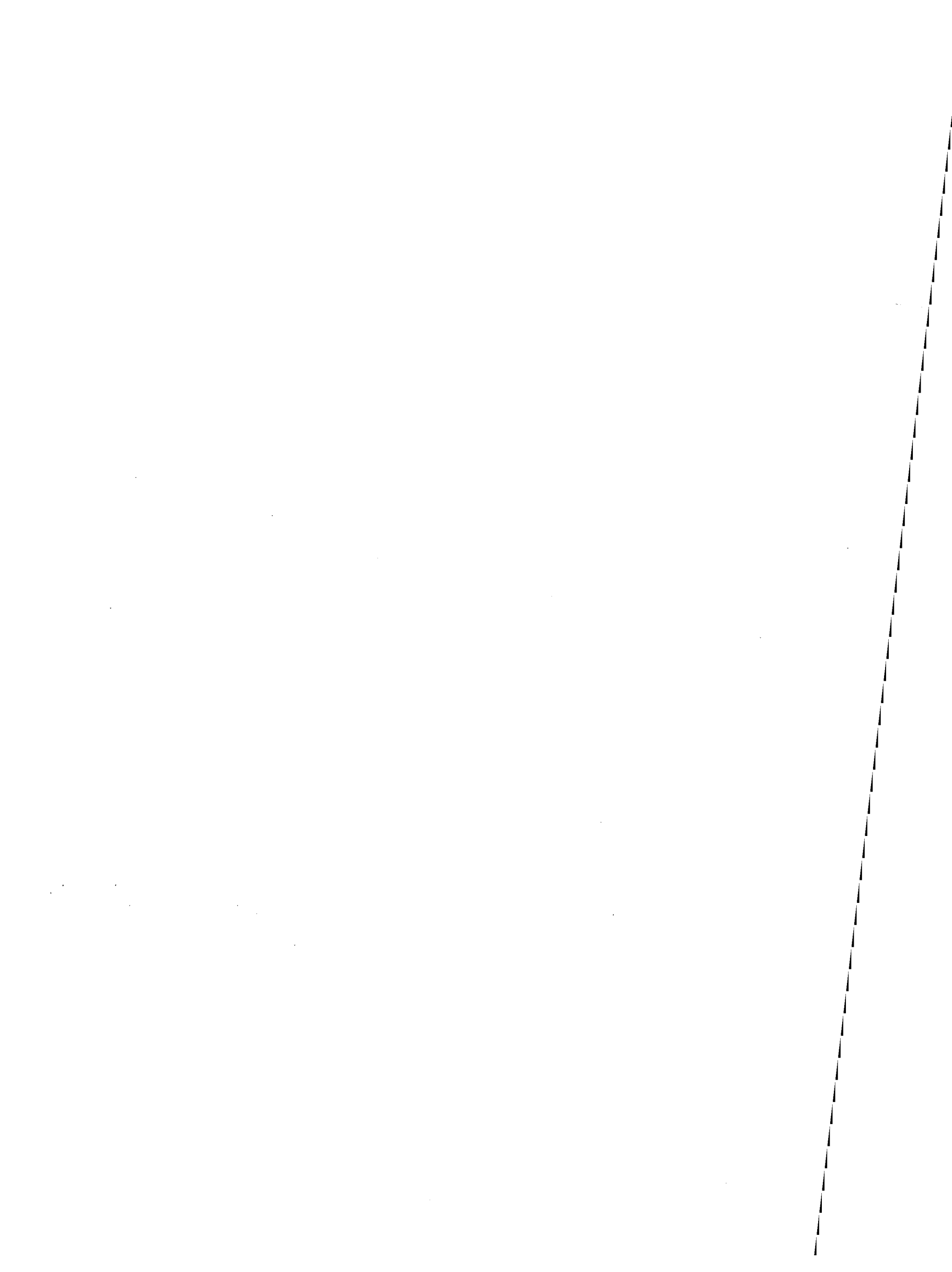
III. - Détermination de la conductivité $\sigma$ en fonction de la température.....	161
III.1. - Variations thermiques du volume des constituants.....	161
a. - Particules conductrices.....	161
b. - Matrice polymérique.....	161
III.2. - Obtention des courbes $\sigma(T)$ .....	162
a. - Basses températures.....	162
b. - Hautes températures.....	163
III.3. - Variations de la concentration volumique en GMP avec la température.....	163
a. - Dilatation thermique du GMP.....	163
b. - Dilatation thermique de la matrice polymérique.....	164
c. - Expressions de la variation de $\phi$ avec la température.....	165
→ Matrice polyuréthane.....	165
→ Matrice époxy.....	165
IV. - Relations entre les variations $\sigma(T)$ et les mécanismes de conduction.....	166
IV.1. - Corrections apportées aux courbes $\sigma(T)$ .....	166
a. - Stratégie proposée pour accéder aux mécanismes de conduction.....	166
b. - Effet des variations de $\phi$ avec la température.....	167
c. - Résistivité du graphite $\rho_G$ .....	167
IV.2. - Synthèse des corrections apportées et résultats de la méthode.....	169
a. - Courbes résistivité - température déconvoluées de l'effet des variations de $\phi$ .....	169
b. - Caractéristiques des mécanismes influant sur la conductivité.....	171
IV.3. - Contributions à la résistivité des composites aux basses températures.....	172
a. - Expression détaillée de $\rho_m(T)$ .....	172
b. - Interprétation des courbes $\rho_m(T)$ selon $\phi$ et selon la direction de la mesure.....	173
c. - Mécanismes de la conduction entre les particules.....	173
→ Modèles uniformes.....	173
→ Modèles de chaînes uniformes.....	174
→ Modèles de barrières "non-tunnel".....	174
→ Modèles de barrières tunnel.....	175
IV.4. - Contributions à la résistivité des composites aux plus hautes températures.....	176
<b>C. - Conductivité en fonction de la pression P.....</b>	<b>177</b>
I. - Montage expérimental et mesures envisagées.....	177
I.1. - Presse hydraulique.....	177
I.2. - Cellule de mesure.....	177
I.3. - Choix d'un milieu de pression.....	180
a. - Composites polyuréthane - GMP.....	180
b. - Composites époxy - GMP.....	180
I.4. - Dispositif de mesure de résistance.....	180
II. - Variations des propriétés conductrices des composites sous l'effet de la pression.....	181
II.1. - Résultats expérimentaux.....	181
a. - Composites époxy - GMP.....	181
b. - Composites polyuréthane - GMP.....	181

II.2. - Résistivité des composites en fonction de P.....	184
a. - Rappels de propriétés mécaniques des matériaux et définitions.....	184
b. - Compressibilité du graphite.....	185
c. - Compressibilité de la matrice polymérique.....	185
→ Résine époxy.....	185
→ Résine polyuréthane.....	187
d. - Obtention de la résistivité $\rho$ des matériaux.....	187
III. - Interprétation des résultats.....	188
III.1. - Expression de la résistivité des composites en fonction de P ( $\phi > \phi_c$ ).....	188
a. - Relations générales.....	188
b. - Conductivité du graphite sous pression.....	189
c. - Comportement des interfaces interparticules sous l'effet de la pression.....	190
→ Contribution du GMP.....	190
→ Contribution des surfaces de contact.....	191
→ Contribution de la résistivité tunnel.....	191
III.2. - Ajustement des résultats expérimentaux ( $\phi > \phi_c$ ).....	192
a. - Simplification du problème.....	192
b. - Application aux composites époxy et polyuréthane.....	193
III.3. - Résistivité des composites en fonction de P ( $\phi < \phi_c$ ).....	197
III.4. - Réversibilité des courbes de conductance en fonction de la pression.....	197
IV. - Corrélations entre $\rho(T)$ et $\rho(P)$ .....	198
IV.1. - Objectif de cette étude.....	198
IV.2. - Application au matériau époxy - GMP (1,36%) mesuré dans le sens transverse.....	199
a. - Procédure suivie.....	199
b. - Résultats.....	200
<u>Conclusion du Chapitre IV</u> .....	201
<u>Conclusion</u> .....	203
<u>Annexe I:</u> Calcul du taux volumique de pores dans les composites époxy - GMP. Essai d'interprétation de la présence de pores.....	207
<u>Annexe II:</u> Mesure des coefficients de dilatation thermique des résines époxy et polyuréthane. Évaluation de la tenue thermique de ces résines.....	213
<u>Annexe III:</u> Calcul de la variation thermique du taux volumique de GMP dans les composites à base de résine époxy. Expressions du taux volumique de GMP en fonction de la température dans les composites époxy et polyuréthane.....	219
<u>Annexe IV:</u> Mesure de la compressibilité des résines époxy et polyuréthane.....	227
<u>Bibliographie</u> .....	233





## *Introduction*



Il est couramment admis depuis plus d'une décennie que la conception de matériaux polymériques électriquement conducteurs est largement plus facile et économique en réalisant des composites polymériques chargés de particules conductrices plutôt qu'en synthétisant des polymères intrinsèquement conducteurs. Certaines propriétés de ces mélanges macroscopiques aléatoires, présentant à la fois un désordre de position et un désordre de composition, sont aujourd'hui relativement bien connues et s'expliquent convenablement par la théorie de la percolation.

L'objectif de ce travail est la description des propriétés de quelques composites à la lumière de cette théorie. Nous avons ainsi étudié la conductivité électrique en courant continu, propriété étroitement liée à la connectivité des particules conductrices, de deux résines thermodurcissables amorphes (époxy et polyuréthane) chargées de graphite monocristallin appelé GMP (*Graphite Micronique Plat*). Ces particules, discoïdes, ont un diamètre d'environ 10  $\mu\text{m}$  pour une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$ . Les mesures de conductivité ont été faites sur des films d'épaisseur entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  dans lesquels les particules ont une désorientation de  $\pm 25^\circ$  par rapport à leur plan de dépôt. Nous avons ainsi obtenu des matériaux très anisotropes, d'une part à cause de l'anisotropie de conductivité propre au graphite monocristallin et d'autre part à cause de l'orientation des particules. Des échantillons de teneur volumique entre 0 et 9% en GMP ont alors été étudiés en termes de conductivité, parallèlement au plan des films et perpendiculairement.

Compte tenu du fait que pour ce type de matériau, le comportement de la conductivité n'est pas ohmique pour toute concentration à densité de courant donnée, il a fallu concevoir un protocole de mesure rigoureux. Nous avons donc systématiquement déterminé les caractéristiques tension-courant de chaque échantillon en utilisant un champ électrique variable et trouvé, pour les échantillons non ohmiques, leur conductivité par extrapolation à champ électrique nul. On obtient alors, après une moyenne des valeurs des mesures pour plusieurs échantillons de même concentration, les courbes conductivité - taux de charge en GMP illustrant la transition isolant - conducteur, signature d'une percolation des particules conductrices.

La transition isolant - conducteur qui caractérise ces matériaux est alors le point de départ de ces recherches car elle permet de déterminer la concentration critique en particules à partir de laquelle la percolation a lieu. Pour obtenir précisément la valeur de ce seuil de percolation, nous avons développé une technique originale, utilisant une interpolation de données expérimentales, suivie d'une dérivation mathématique des courbes conductivité - taux de charge ainsi obtenues. De cette méthode découle aussi l'étude précise du comportement critique de la conductivité au voisinage de la concentration au seuil, et ainsi la possibilité d'accéder aux valeurs des exposants critiques. L'anisotropie de conductivité en fonction du taux de graphite est aussi étudiée. Conformément à la théorie, elle prend une valeur finie au seuil de percolation, et tend vers une limite asymptotique élevée (environ 50000) aux fortes concentrations. Un effort important est consacré à l'étude théorique des propriétés critiques au voisinage de la transition, de manière à pouvoir suggérer des explications à l'éventuelle non-universalité des exposants observés.

Enfin, la compréhension des propriétés de transport dans ces milieux très hétérogènes passe aussi par la détermination des mécanismes de conduction. Nous avons ainsi réalisé des mesures pour observer le comportement de la conductivité en fonction du champ électrique, de la température et de la pression. L'allure des variations de la conductivité est alors bien différente de celle habituellement rencontrée dans la littérature concernée, et nous tentons d'établir des corrélations entre tous ces résultats pour construire un modèle de conduction cohérent.

Notre étude comporte quatre chapitres, dont les trois premiers sont divisés en deux parties, qui correspondent respectivement aux propriétés géométriques de nos matériaux et à leurs propriétés conductrices. Le quatrième chapitre comporte quant à lui trois parties étroitement liées, et intéressant les mécanismes de conduction.

Le chapitre I est consacré à la définition des termes ayant trait à la théorie de la percolation, et dont on se servira tout au long de ce mémoire. Les propriétés géométriques des milieux hétérogènes et leurs conséquences sur la conductivité de ces systèmes sont abordées et discutées de manière à être utilisées concrètement lors de l'étude des matériaux résine - GMP.

On développe dans le deuxième chapitre le protocole d'élaboration de ces composites, et diverses méthodes de caractérisation sont mises en oeuvre pour détailler leurs particularités structurales. Le procédé de mesure de la conductivité est décrit, et les résultats sont présentés en fonction du taux volumique de GMP.

La théorie de la percolation est ensuite appliquée aux composites résine - GMP dans le chapitre III, de manière à comparer les résultats de l'expérience d'une part, et des prévisions théoriques d'autre part. En particulier, on calcule le seuil de percolation et on vérifie l'hypothèse d'universalité pour les exposants critiques. L'influence des paramètres physico-chimiques propres aux constituants, dont ne tiennent pas compte les modèles de percolation statistiques, est aussi discutée.

La recherche des mécanismes de conduction est entreprise dans le chapitre IV, grâce à l'étude des variations de la conductivité des composites sous l'action du champ électrique, de la température et de la pression. Ce travail, abordé dans l'esprit de la théorie de la percolation, est accompli de manière à préciser autant que possible la nature des processus physiques mis en jeu, non seulement pour compléter notre connaissance des matériaux résine - GMP, mais aussi pour confirmer et expliquer certains résultats des chapitres précédents.

## *Chapitre I*

**Introduction à la théorie de la percolation.  
Définitions, principaux modèles et propriétés  
géométriques.**

**Propriétés conductrices des milieux hétérogènes  
présentant un phénomène de percolation.**



## A. - Théorie de la percolation

### I. - Introduction

Le terme de percolation a été introduit pour la première fois en 1956 par Broadbent et Hammersley [1], lors de leur étude de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. La théorie développée depuis lors, dite de la percolation, s'appuie sur des considérations statistiques pour caractériser le comportement d'un ensemble d'objets incomplètement connectés. Dans un tel système, la communication à longue distance est soit possible soit impossible selon le nombre d'objets et de contacts entre eux [2].

La transition entre ces deux régimes est repérée par le point où le paramètre décrivant la connectivité prend une valeur critique, qu'on appelle seuil de percolation. Ainsi, on passe d'un état de connectivité à courte distance à un état de connectivité à longue distance lorsqu'on franchit cette valeur seuil, en faisant croître continûment la concentration des objets et/ou de leurs liens. Les propriétés du système changent alors brusquement en ce point, et la transition de percolation se comporte comme une transition de phase du deuxième ordre.

Cette théorie, qui est désormais entrée dans le cadre connu des transitions de phases, s'est fortement développée au cours des dernières décennies, compte tenu du nombre croissant de ses domaines d'applications. On peut par exemple citer les transitions para-ferromagnétique dans les alliages magnétiques dilués, états localisés-états étendus dans les semi-conducteurs amorphes, sol-gel dans les polymères, métal-supraconducteur ou isolant-conducteur dans les composites. C'est en particulier à cette dernière transition que l'on s'intéressera en deuxième partie de ce chapitre.

### II. - Généralités

#### II.1. - Approche phénoménologique

Les premières études de systèmes percolants ont d'abord été effectuées au moyen de modélisations sur des réseaux réguliers infinis de géométrie quelconque. Habituellement, on considère les deux approches classiques suivantes [3]:

##### a. - Percolation de sites

On affecte à chaque noeud du réseau un site dont on dira qu'il est occupé (actif) avec une probabilité  $p_s$ . Chaque site ne peut être occupé qu'une seule fois et il existe une liaison entre chaque paire de sites adjacents.

##### b. - Percolation de liens

Dans ce modèle, tous les sites sont occupés, mais les liens entre eux sont présents (actifs) avec une probabilité  $p_l$ , chaque lien ne pouvant être occupé qu'une seule fois.

Dans les deux cas, on a défini la probabilité  $p$  qu'une liaison (un site) existe (soit occupé). Pour toute valeur de  $p$ , il existe des amas de  $s$  liens (sites). Ces amas peuvent être connectés entre eux et former des amas plus grands, quand  $p$  augmente. Les probabilités  $p_s$  et  $p_l$  sont indépendantes, mais il existe aussi des modèles de percolation corrélée [4] pour lesquels l'état d'un lien (site) dépend de l'état des liens (sites) plus proches voisins.

##### c. - Seuil de percolation

Le seuil de percolation est déterminé par la valeur critique  $p = p_c$ , sous laquelle il n'existe que des amas de taille finie. A  $p = p_c$ , les amas se touchent et forment pour la première fois un réseau



connecté très tortueux: c'est "l'amas infini naissant". Dans la limite de systèmes de taille infinie, cet amas percolant est unique. A  $p > p_c$ , il y a coexistence entre l'amas infini et des amas de taille finie.

Le seuil est donc directement relié à la connectivité du système. Il est ainsi fonction du modèle de percolation utilisé (sites ou liens) et de la nature du réseau (coordination) pour une dimensionnalité donnée. D'une manière générale,  $p_c$  augmente quand la coordination (modèle de liens) ou le taux de remplissage du réseau (modèle de sites) et la dimensionnalité diminuent (voir tableau.1). La plupart des seuils ne sont connus que de manière approchée et leur calcul passe par des méthodes mathématiques dites des séries et de renormalisation, ou par des simulations numériques de type Monte-Carlo.

A partir des valeurs connues des seuils dans différents réseaux en deux et trois dimensions, Scher et Zallen [5] définissent, en percolation de sites, une densité de probabilité d'occupation ou volume (aire) fractionnaire en 3D (2D)  $\rho = v.p_s$ , où  $v$  est le taux de remplissage du réseau. Ces auteurs constatent alors de manière empirique que  $\rho_c = v.p_{sc}$  est un invariant dimensionnel à quelques pour-cents près. Ils arrivent à la même constatation lorsqu'ils considèrent la quantité  $B_c = z.p_{lc}$  (et  $B_c = d/(d-1)$ ),  $d$  étant la dimensionnalité [3]) en percolation de liens, où  $z$  est la coordinence du réseau. Ce critère s'avère donc extrêmement pratique pour déterminer la position du seuil dans des systèmes d'objets empilés, à la stricte condition que ces derniers soient tous de taille égale et parallèles entre eux (cf § A.V). Quelques valeurs de  $\rho_c$  et  $B_c$  sont rassemblées en Tab.1.

Dimen- sionnalité	Réseau ou structure	$p_{lc}$	$p_{sc}$	Coordination $z$	Taux de remplissage $v$	$B_c = z.p_{lc}$	$\rho_c = v.p_{sc}$
1	Chaîne	1	1	2	1	2	1
2	Triangulaire	0,3473	0,5000	6	0,9069	2,08	0,45
2	Carré	0,5000	0,5927	4	0,7854	2,00	0,47
2	Kagomé	0,45	0,6527	4	0,6802	1,80	0,44
2	Nid d'abeille	0,6527	0,6962	3	0,6046	1,96	0,42
						$2,0 \pm 0,2$	$0,45 \pm 0,03$
3	CFC	0,119	0,198	12	0,7405	1,43	0,147
3	CC	0,1803	0,245	8	0,6802	1,43	0,167
3	CS	0,2488	0,311	6	0,5326	1,48	0,163
3	Diamant	0,388	0,428	4	0,3401	1,55	1,146
						$1,5 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,02$
4	CS	0,160	0,197	8	0,3084	1,3	0,061
4	CFC		0,098	24	0,6169		0,060
5	CS	0,118	0,141	10	0,1645	1,2	0,023
5	CFC		0,054	40	0,4653		0,025
6	CS	0,094	0,107	12	0,0807	1,1	0,009

Tab.1: Variation du seuil de percolation selon le modèle utilisé, la nature du réseau et la dimensionnalité du système. Illustration du critère de Scher et Zallen.

La notion de volume fractionnaire amène à penser que dans un ensemble d'objets percolants, il serait possible, et plus commode, de définir le seuil par une fraction volumique critique  $\phi$  (fraction surfacique en 2D) plutôt que par  $p_c$ . En effet, il a été montré [6] que tous les résultats de la théorie développés ci-dessous sont conservés en utilisant la variable  $\phi$ . Le seuil sera ainsi indifféremment appelé volume fractionnaire critique ou fraction volumique critique ou encore point critique.

## II.2. - Principales définitions [7, 8]

On considère ici le modèle de sites: soit  $p$  la probabilité d'occupation d'un site. La taille ou masse d'un amas quelconque, i.e. le nombre de sites que contient cet amas, sera noté  $s$ . A chaque  $p$ , il existe une distribution de valeurs de  $s$ . Plutôt que parler du nombre d'amas de taille  $s$  contenus dans le réseau, et faisant intervenir le nombre total de sites, il est plus commode pour les calculs d'utiliser  $n_s$ , nombre d'amas de taille  $s$  normalisé par site.  $n_s$  est la grandeur fondamentale à partir de laquelle les autres quantités se calculent. En effet, les divers moments de la suite  $n_s$ :  $\sum_s n_s$ ,  $\sum_s s n_s$  et  $\sum_s s^2 n_s$  permettent d'introduire les grandeurs caractéristiques suivantes (le prime ' indique l'exclusion de l'amas infini quand il existe):

\* Le nombre total d'amas (par site) est  $G(p) = \sum_s n_s(p)$  (1)

\* Soit  $P(p)$  la probabilité qu'un site arbitraire appartienne à l'amas infini. Alors:

$$P(p) = \frac{\text{nombre de sites dans l'amas infini}}{\text{nombre de sites occupés}}$$

$P(p)$ , encore appelé densité ou "force" de l'amas infini, est le paramètre d'ordre de la transition de percolation. On a:

$$\begin{cases} p < p_c: P(p)=0 \\ p > p_c: P(p) \neq 0 \end{cases} \quad (2a)$$

et  $\sum_s s n_s(p) = p (1-P(p))$  (2b)

\* Soit maintenant  $P_\infty(p)$  la probabilité de percolation, i.e. la probabilité qu'un site occupé appartienne à l'amas infini. Ainsi:

$$P(p) = p \cdot P_\infty(p) \quad (3)$$

\* On définit la taille moyenne des amas finis  $S$  comme:

$$S(p) = \frac{\sum_s s^2 n_s(p)}{\sum_s s n_s(p)} \quad (4)$$

Ces définitions peuvent être transposées au modèle de percolation de liens, sachant qu'on continue en général à mesurer la taille des amas par le nombre de leurs sites associés. Il faut seulement tenir compte du fait que ce sont cette fois les liens qui existent avec une probabilité  $p$ .

\* On définit encore la fonction de corrélation ou connectivité de paire  $g(r)$  comme étant la probabilité qu'un site occupé à une distance  $r$  d'un autre site occupé, appartienne au même amas que ce dernier. Cette fonction tend vers zéro quand  $r$  tend vers l'infini, et on introduit la longueur de corrélation  $\xi$  à partir du moment d'ordre 2 de  $g(r)$ :

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 \cdot g(r)}{\sum_r g(r)} \quad (5)$$

$\xi$  représente la distance moyenne entre deux sites appartenant au même amas; elle est typiquement de l'ordre de grandeur de la dimension des grands amas finis sous le seuil, et des grands trous dans l'amas infini au-dessus du seuil.  $\xi$  est la longueur caractéristique du système de percolation; c'est l'échelle de longueur pertinente pour déterminer la dimensionnalité effective de ce dernier.

Une analogie entre science des polymères et percolation peut être faite [7] en établissant les correspondances polymère-amas et atome-site occupé. Le rayon de gyration  $R_s$  d'un polymère étant défini par:

$$R_s^2 = \sum_{i=1}^s \frac{|r_i - r_0|^2}{s} \quad \text{avec } r_0 = \sum_{i=1}^s \frac{r_i}{s} \quad (6)$$

où  $r_0$  est la position du centre de masse du polymère, et  $r_i$  celle du  $i$ ème atome dans ce polymère, la relation entre  $R_s$  et la distance moyenne entre deux sites d'un amas est:

$$2R_s^2 = \sum_{i,j} \frac{|r_i - r_j|^2}{s^2} \quad \text{si l'on choisit } r_0 = 0. \quad (7)$$

L'application de cette formule à la longueur de corrélation telle que nous l'avons définie plus haut conduit à la formule:

$$\xi^2 = \frac{2 \cdot \sum_s R_s^2 \cdot s^2 \cdot n_s}{\sum_s s^2 \cdot n_s} \quad (8)$$

On voit donc bien que la détermination de  $n_s$  permet d'accéder à toutes les autres entités décrites ci-dessus (eq. (1), (2), (4) et (8)).

On montre que si  $t$ , appelé "périmètre", est le nombre de sites vides voisins d'un amas, alors en 3 dimensions, le nombre moyen d'amas de taille  $s$  par site du réseau est de la forme:

$$n_s = \sum_t g_{st} \cdot p^s \cdot (1-p)^t \quad (9)$$

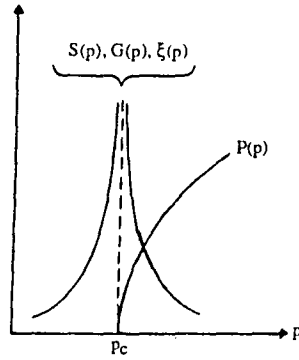
où  $g_{st}$  est le nombre de configurations possibles (morphologie et orientation) d'un amas de taille  $s$  et de "périmètre"  $t$ .

Comme il n'existe pas de solution exacte connue à ce nombre pour des  $s$  et  $t$  généraux, il n'y a pas de solution exacte au problème de percolation, sinon dans des cas bien particuliers, notamment en dimension infinie (arbre de Cayley) et en dimension 1. On devra donc appréhender le problème en se contentant de solutions approchées, en particulier en utilisant la théorie d'échelle.

### II.3. - Théorie d'échelle

#### a. - Principe

Les quantités  $G(p)$  et  $S(p)$  divergent au point critique  $p = p_c$  et, telles qu'elles sont définies ci-dessus, décroissent au-dessus du seuil. De la même façon,  $\xi(p)$  diverge aussi de part et d'autre de la transition, si là non plus on ne tient pas compte de l'amas infini à  $p > p_c$ . Le comportement de ces trois fonctions est schématisé en Fig.1. On y présente aussi la variation de  $P(p)$ , qui tend continûment vers zéro lorsque  $p \rightarrow p_c^+$ , ce qui est caractéristique d'une transition de phase du 2ème ordre.



**Fig.1:** Allure schématique de la variation avec  $p$  de la taille moyenne des amas  $S(p)$ , du nombre total d'amas  $G(p)$ , de la longueur de corrélation  $\xi(p)$  et de la densité de l'amas infini  $P(p)$ .

De la même façon que dans le problème des transitions de phases, dans lesquelles la température critique  $T_c$  joue le même rôle que  $p_c$  en percolation, on peut dire que, près du seuil, les quantités  $Q$  qui divergent suivent des lois dites d'échelle. Ces dernières ont typiquement l'allure  $Q \propto (g-g_c)^e$ , où  $g$  est une grandeur du problème,  $g_c$  cette grandeur au seuil et  $e$  un exposant dit critique.

Ce type de loi caractérise un comportement critique de la quantité  $Q$ , et se retrouve par le développement des sommations décrites au § A.II.2 (eq. (1), (2) et (4)), lorsqu'on n'en considère que la partie singulière ou non analytique [9].

Par exemple, si  $Q$  se développe en  $Q = Q_1 + Q_2.(p-p_c) + Q_3.(p-p_c)^e + Q_4.(p-p_c)^{e_1} + Q_5.(p-p_c)^{e_2}$ , avec  $1 \leq e < e_1 < e_2$ , alors  $Q_3.(p-p_c)^e$  est la loi d'échelle qui décrira le comportement critique,  $Q_4.(p-p_c)^{e_1}$  étant appelé correction d'échelle. Le reste du développement est le "fond analytique".

#### b. - Hypothèses d'échelle

Les expressions des quantités qui divergent au seuil ont été obtenues par un traitement statistique. Ainsi, par exemple,  $S(p)$  ne représentant que la moyenne de la distribution en taille des amas, on fait l'hypothèse que le comportement critique est dominé par une "taille typique" d'amas, en entendant par taille typique la contribution principale à la partie singulière de  $S(p)$ .

On applique également cette hypothèse à  $G(p)$  et  $P(p)$ , et ainsi les contributions principales aux parties singulières des trois fonctions divergent toutes avec la même puissance de  $(p-p_c)$ . Si bien qu'on obtient, quand  $p \rightarrow p_c$ , les relations de proportionnalité suivantes:

$$\begin{cases} G(p) \propto |p-p_c|^{2-\alpha} \\ P(p) \propto (p-p_c)^\beta \\ S(p) \propto |p-p_c|^{-\gamma} \end{cases} \quad (10)$$

De même, on montre que  $\xi$  suit une loi en  $\xi \propto |p-p_c|^{-\nu}$ . Les exposants critiques présentés dans les lois ci-dessus (eq. (10)) ont été trouvés en appliquant l'hypothèse d'échelle à  $n_s$ , qui suit une loi, au voisinage du seuil, en:

$$n_s \propto \exp(-cs).s^{-\tau} \text{ avec } c \propto |p-p_c|^{1/\sigma} \text{ quand } p \rightarrow p_c, \quad (11)$$

expression dans laquelle les exposants critiques  $\tau$  et  $\sigma$  sont les seuls exposants indépendants permettant de trouver  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La méthode utilisée est largement commentée dans la littérature et notamment par Stauffer [7].

On fera aussi l'hypothèse que ces lois en puissance de  $(p-p_c)$  ne sont pas seulement valables au voisinage immédiat du seuil  $p = p_c$ , mais dans une région un peu plus large, centrée sur  $p_c$ , ce que confirment de nombreuses simulations numériques.

### c. - Exposants critiques

Comme on ne peut calculer exactement aucune des fonctions  $G$ ,  $P$ ,  $S$  et  $\xi$ , les exposants critiques s'avèrent très intéressants pour comprendre qualitativement le comportement de ces quantités.

Les hypothèses d'échelle permettent de relier entre eux les exposants critiques. Ainsi, on montre que:

$$2 - \alpha = \frac{\tau-1}{\sigma} = 2\beta + \gamma \quad (12)$$

On montre aussi que  $2-\alpha = dv$ , loi dite d'hyperéchelle, car  $y$  intervient la dimensionnalité  $d$  du système. Cette dernière équation n'est vérifiée que pour  $d$  variant de 1 à  $d_c$ , dimensionnalité critique de la percolation. Il est montré [10] que  $d_c = 6$ .

La détermination des exposants critiques peut être faite par des méthodes numériques, comme les simulations de Monte-Carlo ou par des techniques de renormalisation qui ne seront pas décrites ici. Les valeurs trouvées confirment le principe d'universalité.

### d. - Principe d'universalité

Contrairement au seuil de percolation qui dépend, pour une dimensionnalité donnée, du modèle utilisé (de site ou de lien) et de la nature du réseau (coordination), les exposants critiques sont des paramètres universels. En effet, ceux-ci apparaissent comme des invariants dimensionnels, c'est-à-dire que leurs valeurs ne sont fonction que de la dimensionnalité du réseau. Ils sont ainsi insensibles aux détails microscopiques du milieu, donc au type de percolation étudié, et à la position du seuil.

Les exposants sont alors dits universels. Cela se comprend aisément lorsqu'on se souvient que les lois d'échelle ne sont valables qu'au voisinage de la transition, dans ce régime pour lequel la longueur de corrélation diverge. A cette échelle, les détails locaux du réseau deviennent alors négligeables. Le tableau 2 illustre ainsi quelques valeurs calculées pour  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $v$  en fonction de la dimensionnalité  $d$ .

$d$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$v$
1	1	0	1	1
2	-2/3	5/36	43/18	4/3
3	-0,6	0,4	1,8	0,89
4		0,52	1,4	
5		0,66	1,18	
$6 = d_c$	-1	1	1	0,5

Tab.2: Quelques valeurs des exposants critiques pour des dimensionnalités allant de 1 à 6 [7, 11].

### III. - Etude théorique des amas de la percolation

#### III.1. - Amas finis

##### a. - Leur nombre

On peut résumer, de manière très schématique, les résultats obtenus par Stauffer [7] de la façon suivante. Lorsque la taille  $s$  des amas est grande mais finie, alors le nombre  $n_s(p)$  d'amas par site varie comme:

$$\begin{cases} p < p_c : \log n_s(p) \propto -s \\ p > p_c : \log n_s(p) \propto -s^{1-1/d} \\ p = p_c : n_s = s^{-\tau} \cdot f[(p-p_c) \cdot s^\sigma] \end{cases} \quad (13)$$

où  $d$  est la dimensionnalité,  $\sigma$  et  $\tau$  les exposants critiques déjà cités, et  $f$  une fonction d'échelle déterminée par des méthodes numériques.

##### b. - Leur structure

On montre que le périmètre moyen  $t_s$  d'un amas contenant  $s$  sites est tel que:

$$t_s = \frac{s \cdot (1-p)}{p} - A \cdot s^\theta \quad \text{lorsque } s \text{ est grand.} \quad (14)$$

$A$  est une constante et  $\theta$  est égal à 1 pour  $p < p_c$  et à  $1-1/d$  pour  $p > p_c$ . Si  $s$  est très grand,  $t_s$  est toujours proportionnel à  $s$ . Le "périmètre" n'est donc pas une surface au sens habituel.

En effet, si l'on assimile  $s$  à un volume, alors en  $d$  dimensions, on a toujours la proportionnalité: surface  $\propto$  volume $^{1-1/d}$  car, par exemple pour une hypersphère, le volume est proportionnel à  $r^d$  et la surface à  $r^{d-1}$ .

Ainsi, le 2ème terme de l'expression de  $t_s$  représente la contribution de la surface proprement dite, alors que le 1er représente celle de la surface des pores de l'amas.

Le "périmètre" est donc l'une des grandeurs qui permet de concevoir la structure de l'amas. De plus, des calculs de densités ont montré que sous le seuil, les amas avaient une grande surface interne due à leur faible densité, et qu'au contraire les amas au-dessus du seuil étaient très denses et n'avaient qu'une surface externe.

On n'ira pas plus loin dans la description des statistiques d'amas, ce domaine représentant à lui seul toute une littérature très spécialisée. Pour en savoir davantage, on peut se reporter à la revue de Stauffer [9] et aux références qu'elle contient.

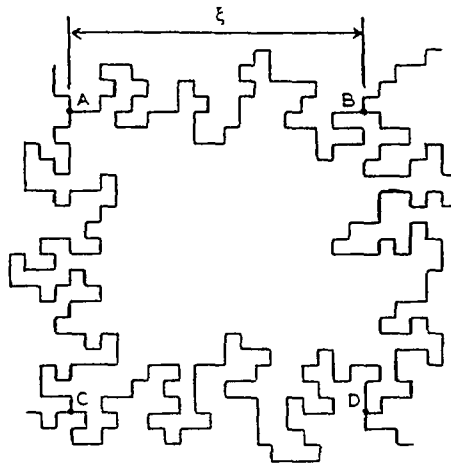
#### III.2. - L'amas infini

L'amas infini qui apparaît au seuil est le fruit d'un nombre croissant de contacts entre amas finis, lesquels sont eux aussi le résultat d'un grand nombre de contacts entre sites et/ou liens qui les composent. On peut ainsi s'interroger sur la structure d'un tel amas. Plusieurs modèles ont été proposés et on n'en citera que les principaux. A titre de remarque et comme il le sera constaté en partie B de ce chapitre, l'aptitude de ces modèles à décrire le comportement des propriétés de transport des milieux percolants reste controversée.

##### a. - Modèle SSDG

Ce modèle, décrit par Skal et Shklovskii [12] et De Gennes [13] (SSDG), représente l'amas infini comme un ensemble de chaînes unidimensionnelles (les macroliens), qui se rencontrent en des noeuds formant en première approximation un réseau dont le paramètre est de l'ordre de  $\xi$ , comme

l'indique la Fig.2. On appelle encore cette représentation modèle des chaînes et noeuds (dans la littérature modèle NL: nodes and links), ou du super-réseau.



**Fig.2:** Structure de l'amas infini dans le modèle SSDG. Deux noeuds tels que A et B, distants de  $\xi$ , sont reliés par un macrolien de longueur  $L \gg \xi$  au voisinage du seuil. Les bras morts ne sont pas représentés.

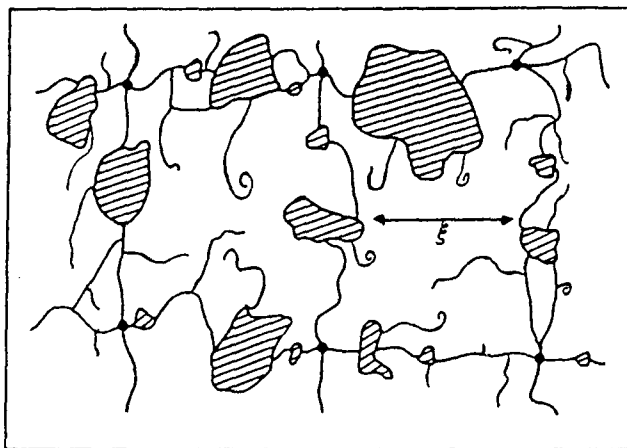
Il faut qu'au moins trois macroliens se rencontrent pour faire un noeud. L'amas infini est simplifié à l'extrême en ne considérant aucun bras mort ou lien pendant (i.e. macrolien ne rejoignant aucun noeud) ni aucune boucle redondante.

On a  $\xi \propto (p-p_c)^{-\nu}$ , et si  $L$  est la longueur du macrolien, alors  $L \propto a(p-p_c)^{-\zeta}$ , grandeur qui diverge au seuil, avec l'exposant  $\zeta \geq \nu$  [14] et  $a$  étant le pas du réseau. On admet que  $\zeta \approx 1$  dans tous les cas, en 3 dimensions [12, 15, 16].

En fait, l'étude de la structure de l'amas infini a montré qu'il n'y avait pas une taille typique de circuit (i.e. 4 noeuds sur la Fig.2), mais une hiérarchie de tailles jusqu'à une valeur maximale  $\xi(p)$  [17, 18]. D'où le modèle suivant.

#### b. - Modèle de chaînes, noeuds et boucles

Introduit par Stanley et Coniglio [19, 20] et surnommé modèle NLB dans la littérature (nodes, links and blobs), il s'agit d'un raffinement du modèle SSDG, représenté sur la Fig.3.



**Fig.3:** Structure de l'amas infini très près du seuil dans le modèle de chaînes, noeuds et boucles. La distance entre les noeuds est de l'ordre de  $\xi$ . Quelques bras morts sont représentés (d'après [21]).

On a simplement "greffé" sur ce dernier des boucles ayant une structure auto-similaire, c'est-à-dire formée de chaînes, elles-mêmes formées de boucles et ainsi de suite. En outre, les macroliens et les boucles comportent un grand nombre de bras morts. Tout ce qui n'est pas liaison pendante représente le "squelette" de l'amas infini et, on le verra en partie B, c'est la seule partie de l'amas infini participant à sa conductivité.

On peut définir, de la même façon que plus haut, la longueur du macrolien  $L'$  telle que

$$L' \propto (p-p_c)^{\zeta'} \text{ avec } \zeta' \approx 1,1 \text{ en 3D [22].}$$

### c. - Modèle fractal

Mandelbrot [23] définit un objet comme fractal s'il obéit à la relation symbolique: masse  $\propto$  longueur $^D$ , où  $D$  est différent de la dimension euclidienne  $d$  de l'espace qui le contient. On appelle alors  $D$  la dimension fractale de cet objet. On montre [7] que les amas finis à  $p < p_c$  sont fractals, et qu'ils deviennent "normaux" à  $p > p_c$ . L'amas infini, quant à lui, est toujours fractal.

Un aspect de l'objet fractal est ce que l'on nomme son auto-similarité ou "invariance par dilatation". En effet, si l'on regarde un amas infini à divers grossissements, on observe en moyenne toujours la même structure géométrique. Cela est seulement vérifié pour des échelles de longueur  $L$  telles que  $a \leq L \leq \xi$ , où  $a$  est le paramètre du réseau et  $\xi$  la longueur de corrélation. Il en est de même pour le squelette de l'amas infini.

Ce modèle fractal, tout d'abord proposé par Kirkpatrick [24], considère un amas infini uniquement composé de boucles régulières interconnectées, la contribution des macroliens étant négligée; il est donc bien différent du modèle SSDG, constitué de chaînes quasi-unidimensionnelles. Pourtant, on peut obtenir de bonnes valeurs d'exposants géométriques par simulation en utilisant une telle représentation [25], alors que dans la réalité, un amas infini reste constitué en partie de macroliens. La Fig.4 représente un exemple de ce modèle sur un réseau carré en 2 dimensions.

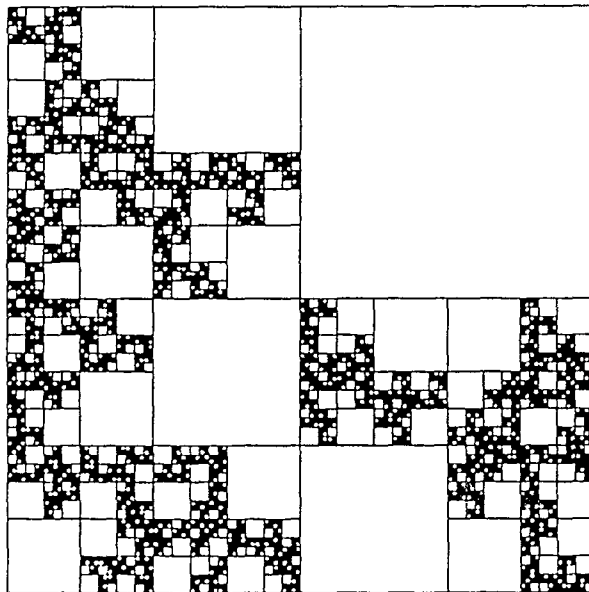


Fig.4: Structure de l'amas infini dans le modèle fractal. Les sites actifs sont représentés en blanc, les sites vides en noir, et  $p=3/4$ . La grande cellule a une taille  $\xi$ . Un changement d'échelle dans chaque quart de cellule montre que  $p$  est toujours égal à  $3/4$ , et ainsi de suite.

La théorie de la percolation, via la relation d'hyperéchelle (cf § A.II.3.c), donne les relations entre la dimension fractale et les exposants critiques. Si  $\beta$  est l'exposant de  $P$ , fraction de sites appartenant à l'amas infini, et  $\beta'$  l'exposant de  $P'$ , fraction de sites appartenant au squelette, alors [9]:



$$\begin{cases} \mathbf{D} = \mathbf{d} - \frac{\beta}{\nu} & \text{pour l'amas infini} \\ \mathbf{D}' = \mathbf{d} - \frac{\beta'}{\nu} & \text{pour le squelette} \end{cases} \quad (15)$$

En ôtant les bras morts de l'amas infini, fractal, on a obtenu un autre objet fractal avec  $\mathbf{D}' < \mathbf{D}$ . De même, si l'on ne considère que les liens (sites) du squelette constituant le plus court chemin pour traverser le système percolant, on obtient toujours un objet fractal avec  $\mathbf{D}'' < \mathbf{D}'$ . Enfin, en ne gardant que les liens (sites) "sensibles" (tels que leur absence fragmente l'amas infini), on aboutit à un nuage de points, encore fractal, et tel que  $\mathbf{D}''' < \mathbf{D}''$  [26].

Le modèle fractal permet d'appréhender autrement la longueur de corrélation  $\xi$ . Si  $M$  est la masse de l'amas infini (i.e. le nombre de sites qu'il contient) et  $L$  une échelle de longueur, alors si  $L < \xi(p)$  (condition d'auto-similarité),  $M(L) \propto L^{\mathbf{D}}$ ; on est dit en régime inhomogène. Par contre, si  $L > \xi(p)$ , on est dit en régime homogène et  $M(L) \propto L^{\mathbf{d}}$ .

#### IV. - Percolation anisotrope

##### IV.1. - Nature du problème

Jusqu'à présent, la discussion développée dans les précédents paragraphes portait sur les propriétés des grandeurs caractérisant un système percolant isotrope. En effet, la probabilité d'occupation de sites (d'existence de liens) sur le réseau était identique quelque soit la direction de l'espace considérée.

On affecte maintenant à cette probabilité deux valeurs différentes, selon la direction. Ce problème a été étudié par Redner et Stanley [27] sur un réseau hypercubique de dimensionnalité  $\mathbf{d}$ , dans lequel on définit  $p_{\perp}$ , probabilité d'occupation des liens dans les "plans" à  $\mathbf{d}-1$  dimensions perpendiculaires à l'axe  $z$ , et  $p_{//}$  cette probabilité parallèlement à l'axe  $z$ . On pose alors que l'anisotropie est le rapport  $R = p_{//} / p_{\perp}$ .

##### IV.2. - Cross-over dimensionnel

L'introduction de  $p_{//}$  a pour effet de coupler entre eux les "plans" parallèles adjacents. On peut alors distinguer deux cas extrêmes. Si  $R = 0$ , les "plans" sont indépendants et le système est alors de dimensionnalité  $\mathbf{d}-1$ . Si maintenant  $R = \infty$ , le système devient unidimensionnel puisque n'existent que les liens orientés selon l'axe  $z$ . Il est donc clair qu'à  $p_{\perp}$  donné, la variation de  $p_{//}$  entraîne celle de la dimensionnalité du problème physique.

On parle alors de cross-over (ou changement de régime) de 1 à  $\mathbf{d}$  dimensions (près du point critique  $1/R = 0$ ) et de  $\mathbf{d}-1$  à  $\mathbf{d}$  dimensions (près du point critique  $R = 0$ ) lorsque l'anisotropie prend des valeurs intermédiaires, et on définit des exposants  $\phi$  de cross-over par:

$$\begin{cases} \text{si } R \rightarrow 0: & |p_{\perp c}(R) - p_{\perp c}(R=0)| \sim R^{1/\phi_{\mathbf{d}, \mathbf{d}-1}} \\ \text{si } 1/R \rightarrow 0: & |p_{//c}(1/R) - p_{//c}(1/R=0)| \sim (1/R)^{1/\phi_1} \end{cases} \quad (16)$$

On montre [27, 28] que  $\phi_{\mathbf{d}, \mathbf{d}-1} = \gamma_{\mathbf{d}-1}$ , où  $\gamma$  est l'exposant critique de  $S$ , taille moyenne des amas, et que  $\phi_1 = 1$  pour tout  $\mathbf{d}$ .

### IV.3. - Seuil de percolation

Comme la dimensionnalité du système est susceptible d'évoluer lorsque l'anisotropie  $R$  varie, on s'attend donc aussi à une évolution du seuil en fonction du couple de valeurs  $(p_{//}; p_{\perp})$ . Sur la Fig.5, on a ainsi représenté les résultats d'une simulation numérique donnant la ligne de transition dans le plan  $(p_{//}, p_{\perp})$  pour un réseau cubique de liens en 3 dimensions. Si on définit le seuil comme étant  $\bar{p}_c = (p_{//c} + p_{\perp c}) / 2$ , on constate qu'il augmente dès que l'on s'écarte du cas isotrope  $R=1$ .

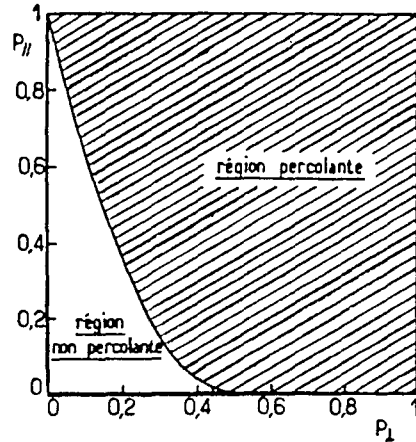


Fig.5: Diagramme de phase  $(p_{//}, p_{\perp})$  d'un modèle anisotrope de percolation de liaison sur un réseau cubique (3 dimensions).

Il faut noter que  $p_{//c}$  et  $p_{\perp c}$  ne sont pas des paramètres indépendants représentant le seuil dans une direction et le seuil selon les  $d-1$  autres axes respectivement. En effet, le seuil de percolation est la valeur critique de  $\bar{p}$  pour laquelle il y a pour la première fois formation d'un amas infini, lequel doit par définition s'étendre sans limite dans toutes les directions. Le seuil doit donc toujours être isotrope, et l'observation lors d'une simulation numérique ou analogique de deux valeurs différentes selon la direction, est significative d'un effet de taille finie du système. En effet, à cause de l'anisotropie des amas, on tend à privilégier la croissance de l'amas infini dans une direction plutôt qu'une autre, et ceci d'autant plus que la taille du système est petite. Il faut donc adapter les dimensions mais aussi les formes du réseau à l'anisotropie qu'on veut étudier [8].

### IV.4. - Longueur de corrélation et exposants critiques

Les effets de taille commencent à perturber le comportement critique des grandeurs caractérisant la percolation lorsque la longueur de corrélation devient comparable à la taille du système. Lorsque  $R \neq 1$ , la longueur de corrélation est anisotrope, et on note  $\xi_{//}$  et  $\xi_{\perp}$  ses valeurs parallèlement et perpendiculairement à l'axe  $z$  respectivement. Alors, d'après Alexander [29], on a:

$$\frac{\xi_{//}}{\xi_{\perp}} \sim R^{1/2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \xi_{//} \sim a \cdot |p - p_{\perp c}(R)|^{-\nu} \\ \xi_{\perp} \sim a \cdot R^{-1/2} \cdot |p - p_{\perp c}(R)|^{-\nu} \end{cases} \quad (17)$$

où  $a$  est le pas du réseau. Si  $m$  est le nombre de plans du système et  $n$  le côté d'un plan, il faut donc avant toute étude que l'inégalité  $m/n > R^{1/2}$  soit vérifiée.

En ce qui concerne les exposants critiques, Redner et Stanley [27], puis Turban [30] et Ikeda [31] ont montré que  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\nu$  étaient indépendants de l'anisotropie. Il semble donc bien que les exposants critiques géométriques confirment l'hypothèse d'universalité, à condition une fois encore de les déterminer par le biais de très grandes simulations.

## V. - Percolation sur un continuum

### V.1. - Nature du problème

On a présenté jusqu'ici les principaux fondements et résultats de la théorie de la percolation dans des systèmes comportant ce que l'on appellera un désordre de composition, c'est-à-dire constitués de sites ou de liens, actifs ou non, ou par analogie d'objets noirs ou blancs. Ces objets étaient jusqu'alors localisés aux noeuds d'un réseau parfaitement régulier.

L'étude de milieux binaires aléatoires réels tels que les matériaux composites nécessite l'introduction dans le modèle d'un autre type de désordre, dit de position. La percolation continue permet de prendre en compte ce désordre topologique en plaçant les objets au hasard dans l'espace, et ce dernier sera qualifié de "continuum". Dans ce cas, le nombre de liens possibles par site (objet) n'est pas fixé et la longueur des liaisons est variable.

Enfin, qui dit absence de réseau régulier dit possibilité pour deux sites (objets) d'être infiniment proches l'un de l'autre. Il faut donc inclure la notion de perméabilité des objets: ils seront totalement pénétrables si l'on autorise la possibilité ci-dessus, imperméables dans le cas contraire, ou éventuellement semi-perméables (un coeur dur imperméable, et une enveloppe pénétrable dans laquelle peut s'effectuer le contact avec un autre objet).

### V.2. - Position du seuil

#### a. - Critère de Scher et Zallen

On a vu en § A.II.1.c que ce critère marche bien sur les réseaux réguliers comportant des objets identiques. Il reste valable dans le continuum à condition que les objets soient identiques et parallèles entre eux (par exemple des sphères, des ellipsoïdes ou des cubes orientés de mêmes tailles), et que le continuum soit constitué des mêmes objets (de composition différente ou simplement manquants) [32]. Pike et Seager [6] ont montré par la suite que  $\rho_c$  et  $B_c$  ne sont plus de vrais invariants dimensionnels lorsqu'on fait varier la dureté et la taille des objets.

#### b. - Argument de volume exclu

On définit le volume exclu (aire exclue en 2D) comme le volume autour d'un objet dans lequel le centre d'un autre objet similaire ne peut pénétrer, dans le cas où le recouvrement est interdit (objets durs). L'idée est qu'en fait le seuil de percolation n'est pas lié au volume propre de l'objet mais à son volume exclu. Ainsi, l'invariant ne serait pas  $N_c V$  mais  $N_c V_{ex}$ , où  $N_c$  est la concentration critique,  $V$  le volume et  $V_{ex}$  le volume exclu des objets. Comme le montre la Fig.6 dans le cas de deux bâtonnets (2D) désorientés d'un angle  $\theta$ , le volume (l'aire) exclu(e) est souvent très différent du volume (de l'aire) propre, et ceci d'autant plus que la géométrie des objets est compliquée.

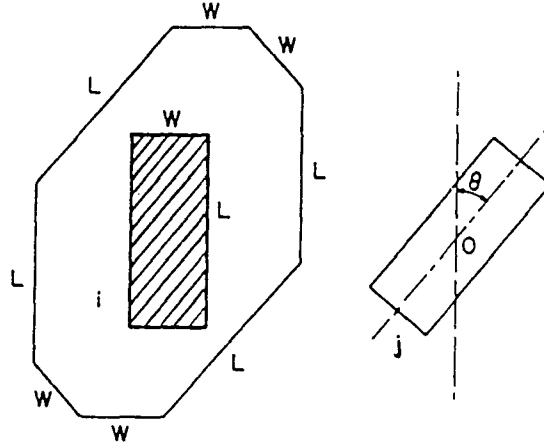


Fig.6: Illustration du concept d'aire exclue. Soient deux bâtonnets  $i$  et  $j$  de longueur  $L$  et largeur  $W$  désorientés d'un angle  $\theta$ . L'aire exclue est obtenue en suivant la trajectoire du point  $O$ , centre de  $j$ , lorsqu'on déplace  $j$  autour de  $i$ , en faisant en sorte que  $j$  touche  $i$  en au moins un point et que  $\theta$  reste constant (d'après [33]). Ce traitement est identique en 3D et conduit à la notion de volume exclu.

Dans le cas de la Fig.6, un argument de volume propre conduit à  $N_C \propto (W^2L)^{-1}$ , alors que la réalité est fournie par l'argument de volume exclu, soit  $N_C \propto (WL^2)^{-1}$ . On comprend alors que sur réseau régulier, le volume exclu soit proportionnel au volume propre puisque les objets sont tous parallèles, et que le critère de Scher et Zallen puisse y être appliqué. Toutefois, il a été montré qu'il faut la condition supplémentaire que les objets soient convexes [34].

L'argument de volume exclu permet donc d'évaluer la position du seuil de systèmes plus complexes dans lesquels on peut introduire, outre une distribution d'orientation des objets les uns par rapport aux autres, des facteurs de forme différents de 1, et diverses proportions d'objets durs, semi-pénétrables ou encore totalement pénétrables. On approche ainsi beaucoup mieux les milieux aléatoires réels que par un modèle de réseau régulier. On définit le volume exclu total  $\langle V_{ex} \rangle$  et l'aire exclue totale  $\langle A_{ex} \rangle$  par les relations:

$$\begin{cases} \langle V_{ex} \rangle = N_C \langle V \rangle \approx \text{constante} & (3D) \\ \langle A_{ex} \rangle = N_C \langle A \rangle \approx \text{constante} & (2D) \end{cases} \quad (18)$$

où  $\langle V \rangle$  et  $\langle A \rangle$  représentent respectivement le volume exclu et l'aire exclue d'un objet moyennée sur la distribution d'orientations caractéristique du système.

$\langle V_{ex} \rangle$  et  $\langle A_{ex} \rangle$  ne sont en fait pas de véritables invariants au-delà du cas d'objets parallèles, et se situent, pour chaque type d'objet, dans une fourchette de valeurs dont les extrêmes correspondent au système isotrope (borne inférieure) et au système d'objets strictement parallèles (borne supérieure). Ces limites ont été également déterminées dans les cas très généraux de systèmes macroscopiquement isotropes ou anisotropes dans lesquels les objets peuvent aussi être de tailles variables et d'orientation aléatoire [35]. Quelques valeurs moyennes sont rassemblées dans le tableau 3.

Systeme	$B_c$	$\langle A_{ex} \rangle$ ou $\langle V_{ex} \rangle$
Continuum, disques pénétrables	4,5	4,5
Continuum, sphères pénétrables	2,8	2,8
Continuum, disques impénétrables	$2,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,4$
Continuum, sphères impénétrables	1,8	1,4
Réseau, disques impénétrables	3→2	1,8
Réseau, sphères impénétrables	2,5→1,7	1,2

Tab.3: Quelques valeurs de  $\langle V_{ex} \rangle$ ,  $\langle A_{ex} \rangle$  et  $B_c$  issues de simulations pour des disques et des sphères (d'après [33]).

Pour les objets perméables, le volume exclu est connecté au concept de  $B_c$  défini plus haut par la relation  $B_c = N_c \langle V \rangle \equiv \langle V_{ex} \rangle$ . En 3 dimensions, la fraction volumique critique est reliée [36] à  $\langle V_{ex} \rangle$  par:

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{B_c V}{\langle V \rangle}\right) = 1 - \exp(-N_c V) \quad (19)$$

### c. - Influence de divers paramètres sur le seuil

On peut citer quelques résultats de simulations et d'expériences sur des composites modèles à propos de l'évolution du seuil en fonction de paramètres caractérisant les objets percolants. Ces tendances sont générales et peuvent se retrouver par un calcul de volume exclu, le seuil et  $\langle V_{ex} \rangle$  variant dans le même sens.

$\langle V_{ex} \rangle$  est un invariant lorsque le seul type de hasard considéré est la localisation dans l'espace.  $\langle V_{ex} \rangle$  diminue lorsqu'on introduit davantage de désordre, notamment en introduisant une distribution d'orientation angulaire. Ainsi, le seuil augmente toujours avec l'anisotropie du système [37, 38]. Si maintenant les tailles des objets sont variables, et que leur facteur de forme est grand (bâtonnets), le seuil diminue lorsque cette distribution de tailles s'élargit [38, 39]; il est donc maximum lorsque les objets ont une taille unique, sinon ce sont les plus grands qui dominent la survenue de la percolation. Ce type de hasard affecte peu  $\langle V_{ex} \rangle$  mais fait chuter  $B_c$  et donc le seuil.  $B_c$  apparaît donc comme une quantité "moins universelle" que  $\langle V_{ex} \rangle$  (voir Tab.3). Pour des objets sphériques au contraire, le seuil augmente lorsque la distribution de tailles s'élargit [40, 41], les plus petits pouvant remplir les interstices laissés par les plus gros, sans former d'amas infini. Enfin, un plus grand facteur de forme des objets donne un seuil plus faible [42] sauf s'ils sont orientés de façon parfaitement parallèle [43].

### V.3. - Exposants critiques

Un système continu contient  $N$  objets et ce nombre est  $N_c$  au seuil. On peut donc définir l'écart au seuil par  $N - N_c$ . Cependant, il n'est pas évident a priori que les propriétés géométriques et statistiques dépendent de la même façon de  $N - N_c$  que de  $p - p_c$  dans les réseaux, puisque  $p$  est une quantité normalisée ( $p \leq 1$ ), contrairement à  $N$ , et puisque la forme des objets n'a pas d'homologue dans les réseaux.

Pourtant, l'équivalence topologique de  $N - N_c$  et  $p - p_c$  a été démontrée [44] du fait qu'il est toujours possible de transposer un modèle continu sur un modèle classique de sites ou de liens [45], et il a par la suite été confirmé [46 - 48] que le comportement critique des grandeurs géométriques reste universel. Tous les exposants critiques définis jusqu'à présent gardent donc, en système continu, leurs valeurs données en Tab.2.

## VI. - Conclusion

Cette première partie résume donc les principes généraux de la théorie de la percolation sur des systèmes modèles. A son terme, on peut retenir [7] que la percolation a de nombreuses analogies avec les transitions thermiques de phases, en ce sens que de nombreuses fonctions (ou leurs dérivées) d'un paramètre  $p$  variant continûment, divergent ou s'annulent (ne sont pas continues) en un point nettement défini: le seuil de percolation.

Ces fonctions sont purement géométriques, alors que dans les autres transitions de phase, il s'agit habituellement de fonctions de la température. De plus, très près du point critique, on a des lois d'échelle qui gouvernent le comportement asymptotique; de nombreuses fonctions  $G(x,y)$  dépendent de deux variables  $x$  et  $y$ , toutes deux s'annulant exactement au point critique, et on a toujours le même principe:

$$G(x,y) = x^{-A} \cdot g\left(\frac{y}{xB}\right) \quad (20)$$

où  $g$  est une fonction d'échelle, et  $y$  et  $1/x$  peuvent, par exemple, représenter  $(p-p_c)$  et la taille de l'amas, respectivement. La théorie d'échelle ne permet pas de préciser la forme de  $g$  ni de calculer  $A$  et  $B$ ; elle fournit par contre des relations entre ces exposants, lesquelles, dans les problèmes simples, suffisent pour déterminer tous les autres. Le calcul de  $A$  et  $B$  passe alors par des méthodes numériques.

Au point critique, l'un des arguments de la fonction  $G(x,y)$  est nul, par exemple  $y$  si  $y = p - p_c$ . Alors la plupart des quantités varient asymptotiquement avec une simple loi en puissance, comme  $G \propto x^{-A}$  pour  $x$  petit. Lorsque  $x$  peut être identifié à une longueur, on peut sous certaines conditions d'auto-similarité, appeler  $-A$  la dimension fractale de la quantité  $G$ , en particulier si  $G$  peut être identifié à une masse. En ce sens, le concept de fractale est contenu dans le concept d'échelle.

L'introduction d'une anisotropie dans les modèles peut conduire à des changements de comportement critique de la quantité  $G$ , car susceptible d'induire une variation de la dimensionnalité du problème physique, ceci à cause de l'anisotropie conséquente de la longueur de corrélation. Une extension de la théorie, dite percolation continue, visant à supprimer le réseau régulier sur laquelle elle est construite, permet d'étudier des systèmes réels tels que les matériaux composites, qui se caractérisent par l'existence simultanée d'un désordre de composition et d'un désordre topologique.

Dans tous les cas, le principe d'universalité selon lequel les exposants critiques ne sont sensibles qu'à la dimensionnalité et non pas, comme le seuil de percolation, à tous les paramètres du milieu, reste vérifié.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la conductivité de systèmes présentant une transition isolant-conducteur due à un phénomène de percolation. De la même façon que précédemment, on présentera les résultats de la théorie d'abord dans le cas d'un désordre de composition, puis on introduisant un désordre de position apte à modéliser des composites aléatoires macroscopiques binaires.

## B. - Percolation et conduction

### I. - Introduction

Les modèles proposés pour décrire la conductivité électrique des milieux hétérogènes binaires conducteur-isolant sont multiples [49]. Cependant, la plupart d'entre eux ont un domaine d'applicabilité très restreint et certains ne peuvent rendre compte des comportements critiques observés près du seuil. Pour cette raison, on ne traitera ici que de la théorie de la percolation, laquelle a déjà connu un grand nombre de succès et demeure un secteur de recherche très actif en perpétuel développement.

L'application de cette théorie à la description de la transition isolant-conducteur est naturelle. On conçoit en effet très bien que, si l'on affecte une conductivité finie à chaque lien permis avec une probabilité  $p$  dans un réseau, et une conductivité nulle aux liens non permis avec une probabilité  $1-p$ , le système sera conducteur pour  $p$  supérieur à une valeur critique  $p_c$ .

Cette valeur critique sera atteinte dès lors qu'une connectivité suffisante entre liens permettra un contact électrique à longue distance, caractérisant ainsi l'amas infini permettant la percolation. On peut donc, grâce à l'étude d'une propriété physique, avoir accès aux caractéristiques géométriques du milieu, le seuil de percolation devenant ainsi identifiable au seuil de conduction.

### II. - Généralités sur la conductivité des milieux hétérogènes binaires

#### II.1. - Modèle le plus simple

##### a. - Relation conductivité - amas infini

Le système constitué d'un mélange de liens de résistance nulle et de résistance infinie devient conducteur du courant électrique dès que  $P(p)$  (fraction de sites appartenant à l'amas infini) est différent de zéro. On pourrait donc s'attendre à ce que la conductivité globale  $\sigma(p)$  suive, à la façon de  $P(p)$ , une loi en puissance de  $(p-p_c)$  avec le même exposant  $\beta$ . Expérimentalement, on constate que  $\sigma(p)$  croît beaucoup moins vite que  $P(p)$ , et on a le comportement symbolisé par la Fig.7, observé pour la première fois sur une feuille de graphite aléatoirement percée de trous [50].

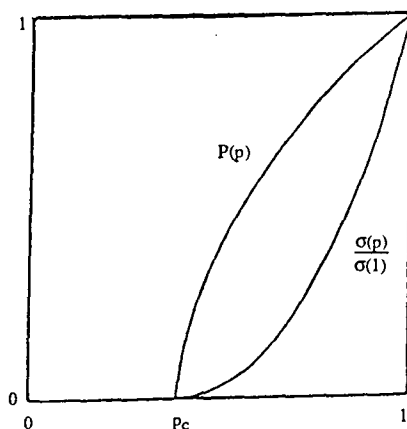


Fig.7: Allure schématique du comportement en fonction de  $p$  de la fraction  $P(p)$  de sites appartenant à l'amas infini, et de la conductivité macroscopique normalisée  $\sigma(p)/\sigma(p=1)$ .

L'explication en est la suivante. En se souvenant du modèle SSDG décrivant l'amas infini (§ A.III.2.a), on se rend compte que les bras morts sont des "cul-de-sac" pour le courant électrique.

Les portions d'amas ne constituant pas le squelette contribuent donc à la densité  $P(p)$  de l'amas, mais pas à sa conductivité.

En outre,  $\sigma$  n'est pas non plus proportionnelle à la masse du squelette conducteur, car on peut y distinguer deux types de liens:

- des liens "sensibles" en ce sens que l'amas infini est fragmenté si on les enlève; la conduction n'est alors plus possible. Leur nombre suit une loi du type  $L^{1/\nu}$  dans un volume  $L^d$  de l'amas infini au seuil [20].

- des liens non sensibles en ce sens qu'ils sont multiplement connectés. Leur suppression diminue la conductivité du réseau sans l'annuler car le courant a toujours la possibilité de passer ailleurs si on les enlève.

#### b. - Exposant critique de conductivité

Soit  $t$  cet exposant (à ne pas confondre avec le "périmètre" introduit en § A.II.2 (eq. (9))). On pose, pour  $p \rightarrow p_c^+$ ,  $\sigma \propto (p-p_c)^t$  [4] et la Fig.7 suggère que  $t > \beta$ . Comme cet exposant n'a pas d'équivalent en transition de phase "classique", il n'est à priori pas évident que  $t$  soit relié aux autres exposants critiques géométriques vus en 1ère partie.

Cependant, en dépit des nombreuses controverses à ce sujet, plusieurs relations ont été proposées et l'une des meilleures, pour  $d = 2$  à  $6$ , est la loi d'Alexander et Orbach [51]:

$$t = \frac{(3d-4)\nu - \beta}{2} \quad (21)$$

$t$  apparaît alors aussi comme un exposant universel.

### II.2. - Milieus hétérogènes binaires

#### a. - Lois de conductivité

La loi  $\sigma \propto (p-p_c)^t$  énoncée plus haut pourrait s'appliquer à un mélange conducteur-isolant parfait légèrement au-dessus du seuil de percolation. Dans le cas d'un mélange conducteur-supraconducteur, la conductivité est infinie au-delà de la concentration critique en supraconducteur, et on introduit un nouvel exposant  $s$  pour décrire la variation de  $\sigma$  légèrement sous le seuil. Ainsi,  $\sigma \propto (p_c-p)^{-s}$ .

Etudier un mélange d'une phase 1 et d'une phase 2 dont les conductivités vérifient  $\sigma_2 < \sigma_1$ , revient à considérer le cas intermédiaire aux deux comportements limites décrits ci-dessus. En toute rigueur, on ne doit plus parler de transition isolant-conducteur puisque, quand  $p \rightarrow 0$ , le milieu possède une conductivité finie. Il s'agit en fait d'une transition entre deux régimes mauvais-bon conducteurs, qu'on ne peut plus décrire avec un seul exposant critique.

Ainsi, la conductivité du système peut être mise sous la forme générale suivante [52]:

$$\sigma = \sigma_1 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^u f \left( \frac{|p-p_c|}{\left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^m} \right) \quad (22)$$

où  $f$  est une fonction qui rend compte de l'arrondissement de la transition, et  $u$  et  $m$  sont deux nouveaux exposants critiques.

Straley [53, 54] a proposé indépendamment la même théorie, d'où les relations suivantes:

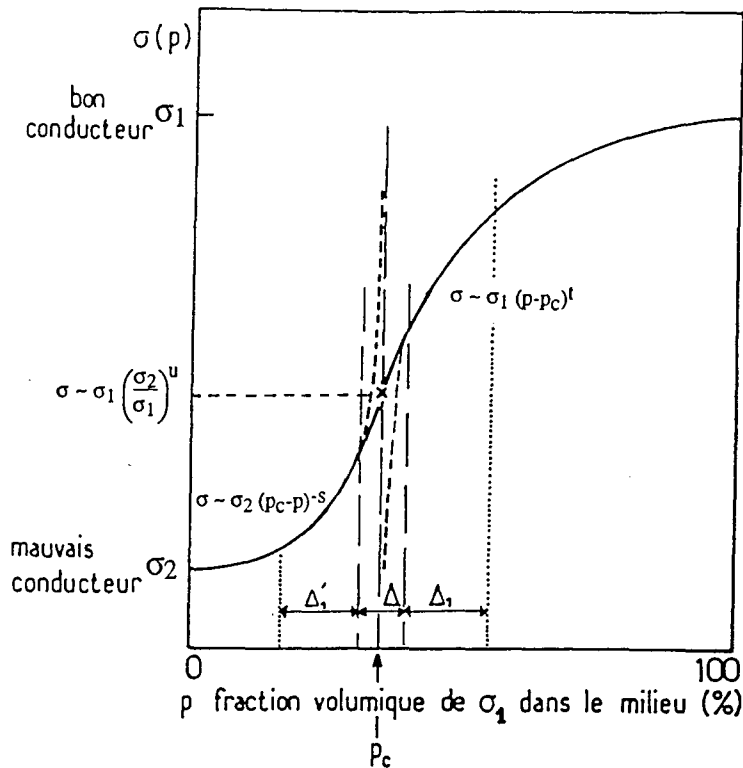


$$\begin{cases} p \rightarrow p_c^+ & \sigma \propto \sigma_1 (p-p_c)^t \\ p \rightarrow p_c^- & \sigma \propto \sigma_2 (p_c-p)^{-s} \\ p = p_c & \sigma \propto \sigma_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^u \end{cases} \quad (23)$$

où  $\sigma_1$  est la conductivité du bon conducteur,  $\sigma_2$  celle du mauvais conducteur,  $u=mt$ , et la condition que les trois relations doivent se confondre au seuil implique que:

$$u = \frac{t}{s+t} \quad \text{et de même } m = \frac{1}{s+t} \quad (24)$$

L'allure typique de  $\sigma(p)$  en fonction de  $p$  est représentée sur la Fig.8.



**Fig.8:** Variation de  $\sigma(p)$  en fonction de la fraction volumique  $p$  de bon conducteur (conductivité  $\sigma_1$ ) dispersé dans un milieu mauvais conducteur (conductivité  $\sigma_2$ ). Les exposants critiques ne sont pas valables dans  $\Delta$ , et ne décrivent le comportement de  $\sigma(p)$  par les lois en puissance indiquées, que dans  $\Delta_1$  et  $\Delta_1'$ . Les intervalles  $\Delta$ ,  $\Delta_1$  et  $\Delta_1'$  sont introduits dans le texte ci-dessous.

### b. - Régions critiques et exposants critiques

Les deux relations décrivant la conductivité quand  $p \rightarrow p_c$  ne s'appliquent pas au voisinage immédiat du seuil, là où le système présente une transition lisse entre ces deux lois. Cette région, très étroite et dite non-asymptotique, est telle que  $|p-p_c| / (\sigma_2/\sigma_1)^m$  soit de l'ordre de l'unité. Il s'agit d'un intervalle  $\Delta$  autour du seuil dans lequel les lois en puissance de  $|p-p_c|$  s'écartent de la courbe expérimentale, comme le montrent les pointillés de la Fig.8. Il est de l'ordre de:

$$\Delta = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^m = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^{1/(t+s)} \quad (25)$$

Les exposants critiques  $s$  et  $t$  ne sont ainsi valides que dans les domaines asymptotiques  $\Delta_1$  et  $\Delta_1'$  de  $p$ , respectivement, pour lesquels  $\sigma$  a un comportement d'échelle (Fig.8). Les valeurs calculées de  $t$  et  $s$  pour différents types de réseaux et différentes dimensions confirment bien

l'hypothèse d'universalité. De plus, de très nombreuses simulations et mesures sur des matériaux modèles ont confirmé cette assertion. Le tableau 4 donne quelques exemples.

Exposants	s	t
2D	1,10 ± 0,15	1,25 ± 0,05
		1,43 ± 0,02
		1,29 ± 0,05
		1,32 ± 0,02
3D	0,5 ± 0,1	1,75 ± 0,10
		1,95 ± 0,03
		2,0
	0,76 ± 0,01	2,14 ± 0,02

Tab.4: Quelques valeurs des exposants critiques de conductivité s et t, en 2 et 3 dimensions, proposées par la littérature [11].

### c. - Relation exposant critique - structure de l'amas infini

Ici encore se pose le problème de l'existence réelle d'une relation entre t et les exposants géométriques (statiques) définis en 1ère partie. Les trois modèles proposés donnent une interprétation différente de la relation conductivité-percolation.

→ *Modèle SSDG*

On a vu en § A.III.2.a que  $\xi$  est la distance géométrique moyenne entre deux plus proches noeuds, et que  $L$  est la longueur physique du macrolien qui les lie. Soit  $\delta \geq 0$  appelé indice de tortuosité [12] et définit par:

$$L \propto \xi(p-p_c)^{-\delta} \quad (26)$$

Alors, puisque  $\xi \propto a(p-p_c)^{-\nu}$  et que  $L \propto a(p-p_c)^{-\zeta}$ , on a  $\zeta = \nu + \delta$ , et la relation proposée par De Gennes:

$$t = (d-2)\nu + \zeta \text{ avec } \zeta \approx 1 \quad [13] \text{ est équivalente à} \quad (27a)$$

$$t = (d-1)\nu + \delta \quad (27b)$$

Ce modèle est mauvais pour les faibles dimensionalités car, par exemple, les valeurs calculées de t en 2 dimensions montrent que  $t < (d-1)\nu$ , ce qui implique  $\delta < 0$ . Donc l'hypothèse que le courant circule le long de liens isolés de longueur  $L > \xi$  est fausse. Ce n'est qu'aux dimensionalités  $d \geq 4$  qu'il existe une longueur typique de lien ou de circuit [55].

L'expression  $(d-2)\nu + 1$  sous-estime légèrement la valeur réelle de t. Le modèle est encore contredit aux faibles dimensionalités par des calculs prouvant qu'un amas infini formé de parties 1D ou 2D a une probabilité d'exister qui tend vers zéro [56]. Les chaînes sont croisées d'une manière trop dense pour être considérées comme unidimensionnelles, même localement. En effet, on montre [4] en percolation de sites en 3D, que même au seuil, il existe des liens de traverse tous les 2 ou 3 sites.

→ *Modèle de chaînes, noeuds et boucles*

Ce modèle donne un résultat semblable pour l'expression de  $t$ , dans la mesure où on néglige souvent la résistance des boucles. On ne considère alors que les chaînes de liens une seule fois connectés, et on remplace l'exposant  $\zeta$  du modèle SSDG par  $\zeta'$ . On a donc:

$$t = (d-2)v + \zeta' \quad (28)$$

qui donne une valeur de  $t$  légèrement supérieure au cas précédent pour lequel  $t = 1 + (d-2)v$ .

→ *Modèle fractal*

Si l'on se rappelle que l'amas est auto-similaire pour des échelles de longueur  $L$  telles que  $a \leq L \leq \xi$ ,  $a$  étant le paramètre de réseau, alors on montre [25] que pour:

$$\begin{cases} L \leq \xi : \sigma(L) \sim L^{-\tilde{\tau}} \\ L \geq \xi : \sigma \propto \xi^{-\tilde{\tau}} \end{cases} \quad (29)$$

La 2ème relation correspond à la conductivité macroscopique, avec  $\tilde{\tau} = d - 2 + \tilde{\zeta}$ ,  $\tilde{\tau} = t/v$  et  $\tilde{\zeta} = \zeta/v$ . On peut montrer [57] que si  $d_w$  est la dimension fractale d'une trajectoire de marche au hasard sur un amas de percolation et  $D$  la dimension fractale de l'amas infini, alors  $\tilde{\zeta} = d_w - D$ . Ainsi, on a [57, 58]:

$$t = (d-2)v + (d_w - D)v \quad (30)$$

La dimension fractale du chemin,  $d_w$ , est liée aux exposants critiques par:

$$d_w = \frac{2v + t - \beta}{v} \quad (31)$$

On pose  $d_s = 2D / d_w$ , appelé fracton ou dimension spectrale [51]. Si la loi d'Alexander-Orbach (§ B.II.1.b (eq. (21)) était exacte, on trouverait  $d_s$  constante et égale à  $4/3$ , ce qui permettrait de faire des prévisions pour toute fractale de dimension  $D$ , même si  $t$ ,  $v$  et  $\beta$  n'étaient pas définis; c'est le concept de super-universalité, qui ne donne cependant de bons résultats qu'en deux dimensions.

En considérant un amas infini fractal, l'accord avec les résultats des simulations est bon aux faibles dimensionnalités. Malheureusement, cet accord se dégrade lorsque  $d$  augmente, l'influence des boucles décroissant, si bien que la dimension 3 n'est pas mieux décrite par le modèle fractal que par le modèle SSDG.

### III. - Conductivité anisotrope

#### III.1. - Introduction

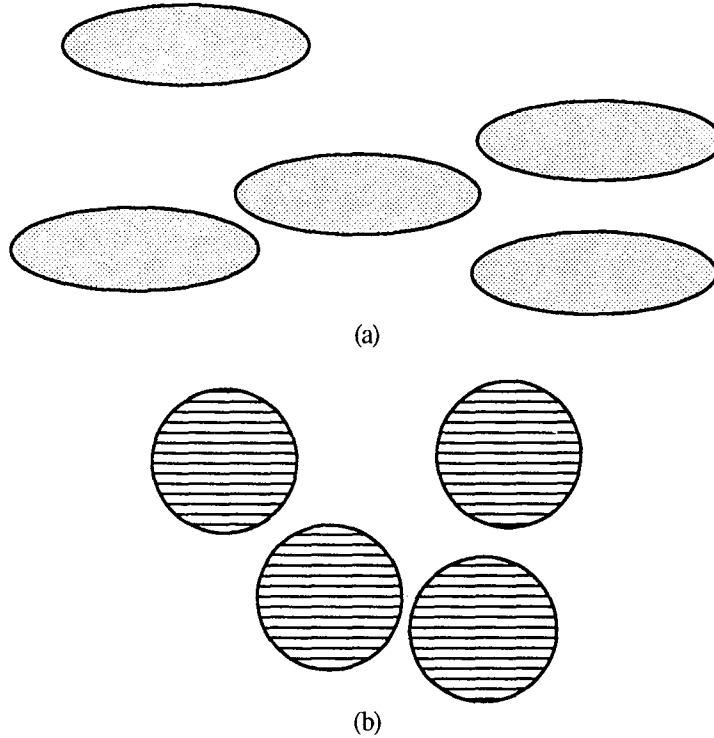
La conduction anisotrope dans un système peut être introduite de plusieurs façons. Straley [16] a fait un classement des différents types d'anisotropie, dont on peut retenir les points suivants:

- Dans un réseau, les liens ont des probabilités différentes d'exister selon la direction, mais ont la même conductivité. Alors, pour tout  $p$  différent de 0 et 1,  $\sigma$  est anisotrope, même au seuil [14, 16, 30]. Dans le continuum, cela correspond au cas d'objets allongés orientés de conductivité isotrope.

- Dans un réseau, tous les liens ont la même probabilité d'exister, mais ont une conductivité fonction de la direction. Alors  $\sigma$  est anisotrope pour toute valeur de  $p$ , sauf à  $p = p_c$ , où elle devient isotrope [14]. Dans le continuum, cela correspond au cas de sphères anisotropes orientées dispersées dans un milieu isolant.

Ainsi, à chaque fois, l'anisotropie de conductivité est induite par une orientation, qu'il s'agisse de celle des axes de symétrie des particules (1er cas) ou (et) de celle des tenseurs de conductivité des particules (2ème cas). Bien évidemment, si l'on est en présence de particules allongées ou non, isotropes et orientées aléatoirement, la conductivité globale du milieu sera isotrope. Il en est de même si les particules, sphériques ou non, de conductivité anisotrope, sont désorientées. Par conséquent, l'absence de l'une ou l'autre des orientations possibles entraîne la perte de l'anisotropie du système.

Le premier cas sera traité en terme de percolation anisotrope (voir Fig.9 (a)) et le deuxième en terme de tenseur de conductivité (voir Fig.9 (b)). On s'intéressera d'une part aux propriétés d'un mélange conducteur-isolant ( $\sigma_1 \neq 0$ ;  $\sigma_2 = 0$ ) et d'autre part à celles d'un mélange conducteur 1 - conducteur 2 ( $\sigma_1 \gg \sigma_2$ ). On suppose que  $\sigma_{1//}, \sigma_{1\perp} \gg \sigma_{2//}, \sigma_{2\perp}$ .



**Fig.9:** Illustration des deux contributions possibles à l'anisotropie de conductivité d'un système percolant.  
 (a) Percolation anisotrope: ellipsoïdes orientés de conductivité isotrope  
 (b) Tenseur de conductivité des particules: sphères orientées de conductivité anisotrope

### III.2. - Mélange conducteur - isolant

#### a. - Percolation anisotrope

Shklovskii [14] a étudié le comportement d'un métal isotrope, dont le tenseur de conductivité vérifie  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ , comportant des vides ellipsoïdaux de demi-axes  $a_x = a_y \neq a_z$ . Il montre alors que, si  $\sigma_{\perp}$  est la conductivité selon l'axe perpendiculaire au plan d'orientation des ellipsoïdes et  $\sigma_{//}$  la conductivité dans ce plan, l'anisotropie suit une loi de la forme:

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \left(\frac{a_x}{a_z}\right)^2 [1 + A \cdot (p - p_c)^{\lambda}] \quad \text{où } \frac{a_x}{a_z} \text{ est le facteur de forme.} \quad (32)$$

A est une constante et  $\lambda$  un nouvel exposant critique. En appliquant le modèle SSDG au problème, Shklovskii a montré que  $\lambda = \zeta - \nu$ , mais Straley [59] a proposé la relation  $\lambda = 2(\zeta - \nu)$  en meilleur

accord avec l'expérience. On rappelle que  $\zeta \approx 1,1$  en 3D, d'où  $\lambda \approx 0,4$ . Cette valeur a été confirmée par simulations et calculs de renormalisation [60, 61].

$$\text{Au seuil de percolation, on a } \frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \left(\frac{a_x}{a_z}\right)^2 \quad (33)$$

Des résultats équivalents ont été trouvés dans le cas de fibres de carbone orientées dans une résine isolante [62], et dans le cas d'un film comportant des îlots métalliques allongés [63].

#### b. - Tenseur de conductivité

Soit une dispersion, dans une phase isolante, de sphères conductrices orientées dont le tenseur vérifie  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$ . On peut montrer [14] qu'il est possible de passer de ce cas à la situation ci-dessus au moyen d'une transformation géométrique appropriée. L'anisotropie  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  du système suit alors la loi:

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = 1 + A(p-p_c)^\lambda \quad (34)$$

A est la même constante et  $\lambda$  le même exposant que précédemment. Ainsi, au seuil, l'anisotropie tend vers 1, ce qui signifie que  $\sigma$  est toujours anisotrope sauf au seuil. Cela se conçoit, lorsqu'on considère le modèle SSDG, par le fait qu'au voisinage du seuil, les chemins conducteurs deviennent très tortueux, et que la résistance du macrolien dépend très peu de la direction; elle est liée essentiellement à la composante de la conductivité la plus faible,  $\sigma_{\min} = \min(\sigma_{//}, \sigma_{\perp})$ . En effet, si l'on se place en 3 dimensions et que  $\sigma_{//} > \sigma_{\perp}$ , ce sont les liens verticaux (axe z) indispensables à la connection des amas fins entre les différents plans qui contrôlent la conductivité. La loi de variation de  $\sigma_{//}(p)$  et  $\sigma_{\perp}(p)$  est alors de la forme:

$$\sigma_{//}(p) \sim \sigma_{\perp}(p) \sim \sigma_{\min}(p-p_c)^t \quad \text{quand } p \rightarrow p_c^+ \quad (35)$$

### III.3. - Mélange conducteur 1 - conducteur 2

#### a. - Percolation anisotrope

Les conclusions sont les mêmes qu'en § B.III.2.a, à savoir que la conductivité du système est toujours anisotrope sauf bien entendu à  $p = 0$  et  $p = 1$ . Les comportements de  $\sigma_{//}$ ,  $\sigma_{\perp}$  et de l'anisotropie  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  sont schématisés sur la Fig.10 pour des fibres orientées de longueur l et diamètre d (facteur de forme l/d), et de conductivité isotrope [62].

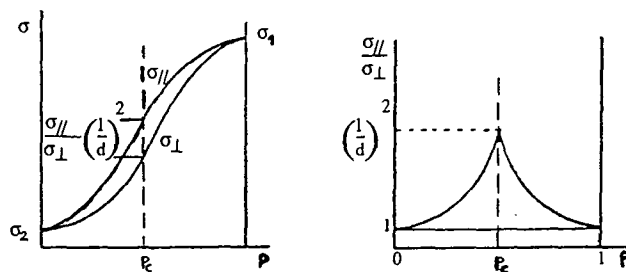


Fig.10: Comportement schématique de la conductivité et de l'anisotropie dans le cas de fibres orientées, de facteur de forme l/d et de conductivité isotrope.

b. - Tenseur de conductivité

Si on a  $\sigma_{1//}, \sigma_{1\perp} \gg \sigma_{2//}, \sigma_{2\perp}$ , la conductivité est comme en § B.III.2.b (eq. (35)), toujours gouvernée par la relation:

$$\sigma_{//}(p) \sim \sigma_{\perp}(p) \sim \sigma_{1\min}(p-p_c)^t \quad \text{quand } p \rightarrow p_c^+ \quad (36)$$

puisque le courant n'emprunte que des chemins constitués de conducteur 1. De plus, sous le seuil, il existe une anisotropie. Ceci est dû au fait que les grands amas fins étant séparés par une mince couche de mauvais conducteur, le courant utilise en priorité, pour passer de l'un à l'autre, les chemins de plus grande conductivité indépendamment de la direction du champ électrique appliqué [64]. Ainsi la conductivité du système est gouvernée par  $\sigma_{2\max} = \max(\sigma_{2//}, \sigma_{2\perp})$ , d'où la loi:

$$\sigma_{//}(p) \sim \sigma_{\perp}(p) \sim \sigma_{2\max}(p_c-p)^{-s} \quad \text{quand } p \rightarrow p_c^- \quad (37)$$

L'anisotropie sous le seuil est alors donnée par:

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = 1 + A(p_c-p)^{\lambda'} \quad (38)$$

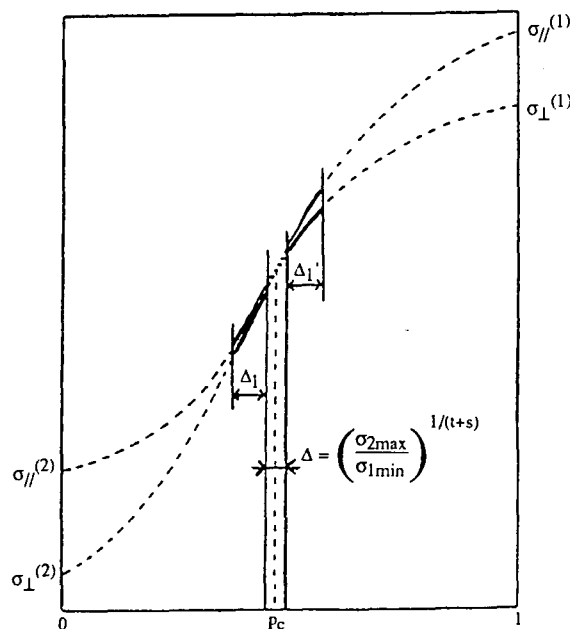
où  $\lambda'$  est un nouvel exposant critique. Puisque la conductivité du milieu est gouvernée par  $\sigma_{1\min}$  et  $\sigma_{2\max}$ , l'intervalle  $\Delta$  à l'intérieur duquel les lois d'échelle ne sont plus valables est tel que:

$$\Delta = \left( \frac{\sigma_{2\max}}{\sigma_{1\min}} \right)^{1/(t+s)} \quad (39)$$

Troadec *et al* [64] montrent que les exposants  $\lambda$  et  $\lambda'$  doivent être égaux, et qu'en fait la tendance à l'isotropie disparaît pour  $|p-p_c| \sim \Delta$ . Il existe donc une anisotropie résiduelle au seuil, qu'on obtient en posant  $|p-p_c| = \Delta$ :

$$\left( \frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} \right)_{(p_c)} = 1 + A \left( \frac{\sigma_{2\max}}{\sigma_{1\min}} \right)^{\lambda/(t+s)} \quad (40)$$

Les comportements de  $\sigma_{//}$ ,  $\sigma_{\perp}$  et de l'anisotropie sont représentés sur les Fig.11 et 12, pour des sphères anisotropes orientées dispersées dans un milieu lui aussi anisotrope et orienté.



**Fig.11:** Comportement schématique de la conductivité dans le cas de sphères orientées de conductivité anisotrope.

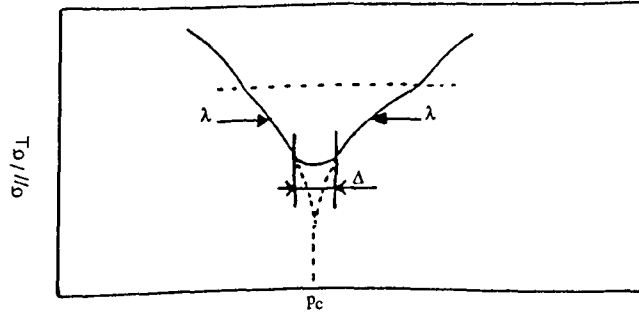


Fig.12: Anisotropie de conductivité du système de sphères orientées de conductivité anisotrope de la Fig.11.

#### III.4. - Effets simultanés d'une percolation anisotrope et d'un tenseur de conductivité

Dans les paragraphes III.1, III.2 et III.3 précédents, on a pris soin de découpler les effets de percolation anisotrope et de tenseur de conductivité sur le rapport  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  caractérisant le système global. Ici, on traite du cas où les deux types d'anisotropie se superposent, et de la même manière, on distingue un mélange conducteur-isolant d'un mélange bon conducteur - mauvais conducteur.

##### a. - Mélange conducteur - isolant

Selon le modèle SSDG, le système est caractérisé non pas par une seule longueur de corrélation, mais par deux longueurs  $\xi_{//}$  et  $\xi_{\perp}$  respectivement proportionnelles aux dimensions  $a_x$  et  $a_z$  des ellipsoïdes. Plus généralement, le rapport de ces deux longueurs est proportionnel au facteur de forme des objets, et Shklovskii [65] montre qu'on a, au seuil:

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} \approx \left( \frac{\xi_{//}}{\xi_{\perp}} \right)^2 \approx \left( \frac{a_x}{a_z} \right)^2 \quad (41)$$

Avoir introduit un tenseur de conductivité dans un milieu de géométrie telle que la percolation est anisotrope ne change rien près du seuil, compte tenu de la tortuosité des macroliens. Cependant, à la limite  $p=1$ , l'anisotropie globale doit être égale à celle du tenseur de conductivité des ellipsoïdes; le système doit donc toujours être anisotrope.

##### b. - Mélange conducteur 1 - conducteur 2

Le fait que les conducteurs 1 et 2 soient anisotropes implique que le système doit l'être aussi pour les limites  $p = 0$  et  $p = 1$ . De plus, vue la forme allongée des objets, la conductivité ne peut être isotrope au seuil. Ainsi, pour toute la gamme de valeurs de  $p$ , le système est anisotrope. Un tel comportement a été observé dans le cas d'un mélange de paillettes anisotropes orientées de  $WTe_2$  (conductrices) et de  $WSe_2$  (semi-conductrices) [66].

N.B: Tout le développement sur le mélange de conducteurs possédant des tenseurs de conductivité reste vrai tant que  $\sigma_{2max} \ll \sigma_{1min}$ , sans quoi le seuil de percolation perd sa signification.

### III.5. - Exposant critique de la conductivité anisotrope

On sait (§ A.IV.4) que les exposants critiques géométriques sont insensibles à l'anisotropie. On s'interroge maintenant sur la subsistance de l'universalité dans le cas de l'exposant de conductivité lorsque le système a des propriétés anisotropes.

#### a. - Percolation anisotrope

La conductivité d'un mélange percolant de manière isotrope suit, près du seuil, la loi  $\sigma \propto (p - p_c)^t$ . Pour un système de taille infinie,  $p_c$  est isotrope et si  $t$  est indépendant de l'anisotropie géométrique du milieu, alors  $\sigma$  aussi doit toujours être isotrope. Donc si la conductivité vérifie  $\sigma_{//} \neq \sigma_{\perp}$ , c'est que l'exposant  $t$  doit être anisotrope, soit:

$$\begin{cases} \sigma_{//}(p \rightarrow p_c^+) \sim \sigma_0(p - p_c)^{t_{//}} \\ \sigma_{\perp}(p \rightarrow p_c^+) \sim \sigma_0(p - p_c)^{t_{\perp}} \end{cases} \quad (42)$$

où  $\sigma_0$  est une constante. Plusieurs études expérimentales et calculs sur réseau (Blanc *et al* [67], Lobb *et al* [68]) et sur continuum (Smith et Lobb [63]), et des simulations (Balberg et Binenbaum [46]) ont confirmé ce point. Dans chaque cas, les différents auteurs ont fait varier à volonté l'anisotropie géométrique du système par une méthode appropriée: ils trouvent que, à  $p$  donné,  $t$  cesse de prendre sa valeur universelle dès que le milieu n'est plus isotrope. Il en est de même si, à anisotropie donnée, on s'éloigne du seuil en faisant croître la quantité  $p - p_c$ . Si les composantes de la conductivité sont telles que  $\sigma_{//} > \sigma_{\perp}$ , alors les exposants critiques correspondants vérifient  $t_{//} > t_{\perp}$ .

On peut donc se demander si les systèmes anisotropes contredisent l'hypothèse d'universalité. Pour concilier les résultats avec cette dernière selon laquelle l'exposant critique ne dépend pas de la structure détaillée du réseau, il a été proposé [63] que la vraie région asymptotique (i.e. dans laquelle les lois d'échelle sont applicables) a une extension, au voisinage de  $p_c$ , qui se rétrécit fortement quand on s'écarte de l'isotropie. Il apparaît alors, au-delà de cette région, un domaine plus vaste caractérisé par des exposants critiques apparents. Ainsi, puisque l'exposant universel doit être indépendant de l'anisotropie, c'est l'étendue de la région asymptotique qui en est fonction. Si le système devient infiniment anisotrope, la taille de ce domaine tend très rapidement vers zéro.

#### b. - Tenseur de conductivité

Lorsqu'il s'agit cette fois d'un mélange percolant de façon isotrope et possédant des tenseurs de conductivité, il est beaucoup moins évident d'affirmer l'existence de deux valeurs apparentes et différentes de  $t$ . En effet, la constante  $\sigma_0$  introduite plus haut peut être elle aussi anisotrope, et il n'est plus nécessaire d'avoir la condition  $t_{//} > t_{\perp}$  pour que  $\sigma_{//} > \sigma_{\perp}$ . Ainsi, Sarychev et Vinogradoff [60], trouvant une très faible différence entre des valeurs de  $t_{//}$  et  $t_{\perp}$ , proches du  $t$  universel, dans un système dont les composantes du tenseur de conductivité étaient faiblement anisotropes, n'ont pu juger si l'exposant était réellement universel ou non.

#### c. - Effets simultanés d'une percolation anisotrope et d'un tenseur de conductivité

Pour les mêmes raisons qu'en § b ci-dessus, et compte tenu des très rares études entreprises à ce sujet (une seule à notre connaissance [66]), on ne peut affirmer si l'exposant critique de conductivité doit dans certains cas ou ne doit pas être anisotrope.



## IV. - Conductivité et percolation continue

### IV.1. - Généralités

Les divers paramètres qui peuvent caractériser des objets susceptibles de percoler ont, comme sur le seuil, une influence sur la conductivité des milieux continus. De la même manière qu'en § A.V.2.c, on peut d'ores et déjà mentionner quelques-uns de ces effets.

Puisque  $\sigma \propto (p-p_c)^t$ , on peut s'attendre à ce que la conductivité varie dans le sens inverse à celui du seuil de percolation, à un taux de charge  $p$  donné. Ainsi, la conductivité augmente avec le facteur de forme des objets [37, 69, 70]. Comme le seuil croît lorsque la percolation devient de plus en plus anisotrope, on aura diminution de la conductivité à un taux de charge  $p$  fixé. Si on oriente progressivement un ensemble de particules allongées de concentration  $p_1$  légèrement supérieure au seuil du système isotrope, on peut ainsi observer une chute brutale de la conductivité (transition) lorsque le seuil (croissant) atteint la valeur de  $p_1$  [37]. Enfin, signalons que la conductivité diminue moins vite avec une anisotropie géométrique accrue, lorsque le facteur de forme des objets augmente [37]. On va maintenant voir ce qu'il en est de l'exposant critique.

### IV.2. - Comportement universel

Les études expérimentales ou analogiques sur continuum rapportant des valeurs universelles de l'exposant critique de la conductivité sont innombrables et regroupent des matériaux extrêmement divers. Il peut s'agir de composites granulaires comme de composites aléatoires; les constituants peuvent être de morphologie variée, organiques ou inorganiques, et avoir des propriétés métalliques, isolantes, ou encore semi-conductrices. Enfin, l'universalité s'observe indifféremment en 2 ou en 3 dimensions.

En ce qui concerne les simulations numériques, très nombreuses elles aussi, des résultats semblables ont été trouvés, pour des objets durs comme pour des objets perméables [46]. Pour ces calculs, deux hypothèses principales ont été faites. La première est que les particules percolantes sont dites en contact électrique lorsqu'elles sont en contact physique, c'est-à-dire si elles se touchent en au moins un point. La seconde est que la résistance de contact  $r_{ij}$  entre deux objets  $i$  et  $j$  est toujours la même. Ainsi, si  $v_{ij} = v_i - v_j$  est la chute de voltage à travers le contact entre deux particules en intersection, alors pour un courant  $I$  constant traversant le système, la résistance globale  $R$  sera donnée par:

$$R = \frac{1}{I^2} \sum_{i,j} \frac{v_{ij}^2}{r_{ij}} \quad (43)$$

où la sommation se fait sur toutes les paires  $(i,j)$  d'objets en contact. Si l'hypothèse cruciale  $r_{ij}=\text{constante}$  est abandonnée, une profusion de nouveaux résultats est mise à jour, en particulier la perte de l'universalité en matière de propriétés de transport.

### IV.3. - Comportement non universel

#### a. - Introduction

Si l'on catalogue toutes les études traitant du comportement de la conductivité de mélanges hétérogènes isolant-conducteur réels ou simulés, on peut remarquer plusieurs caractéristiques frappantes. Si l'exposant universel peut être trouvé dans tous types de matériaux (voir ci-dessus), on s'aperçoit au contraire que la non-universalité regroupe seulement certaines catégories de systèmes. De ce fait, la non-universalité de la valeur de  $t$  n'a jamais été observée en 2 dimensions dans des milieux réels ou des simulations d'objets. Il en est de même dans les systèmes granulaires en 2D ou 3D. Enfin, aucune simulation d'objets quels qu'ils soient supposant une résistance de contact unique entre eux n'a pu mettre en évidence un exposant de conductivité différent de sa valeur universelle.

On va voir plus bas que les modèles proposés par divers auteurs rendent bien compte des phénomènes observés.

b. - Modèle de réseau aléatoire

Kogut et Straley [71] ont examiné le cas d'un réseau aléatoire de résistances dans lequel les conductivités des liens actifs ne prennent plus une valeur discrète, mais suivent une fonction de distribution particulière. Ces auteurs montrent que si cette distribution pondère anormalement les faibles conductivités, il est possible d'obtenir une valeur non universelle de l'exposant critique. Soit  $h(\sigma)$  cette fonction normalisée, telle que:

$$h(\sigma) = \begin{cases} (1-\alpha)\sigma^{-\alpha} & \text{pour } \sigma < 1 \\ 0 & \text{pour } \sigma > 1 \end{cases} \quad (44)$$

Si  $\alpha$  vérifie  $0 < \alpha \leq 1$ ,  $h(\sigma)$  diverge quand  $\sigma \rightarrow 0$ . On peut alors montrer que l'exposant  $\bar{t}$  qui décrit la conductivité macroscopique est:

$$\bar{t} = \begin{cases} t & \text{si } \alpha < 0 \\ t + \frac{\alpha}{1-\alpha} & \text{si } 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \quad (45)$$

où  $t$  représente l'exposant universel de réseau régulier.

Straley [72] a par la suite réexaminé le problème en raisonnant sur le modèle SSDG, et a trouvé:

$$\bar{t} = (d-2)v + \frac{1}{1-\alpha} \quad (46)$$

Une argumentation identique sur la base du modèle NLB (modèle de chaînes, noeuds et boucles) conduit à:

$$\bar{t} = t - \zeta' + \frac{1}{1-\alpha} \quad \text{avec } 1 < \zeta' < 1,35 \quad (47)$$

Ces corrections à l'exposant universel devraient être applicables en 2 ou 3 dimensions. On montre [72, 73] que l'exposant critique passe continûment de  $\bar{t}$  à  $t$ , et que ce cross-over a lieu pour une valeur critique (finie) de  $\alpha$  [72, 74, 75]. En raison de cette transition lisse entre  $t$  et  $\bar{t}$  et compte tenu du fait que  $(d-2)v+1 \leq t$  (voir § B.II.2.c), l'exposant critique obéit d'une manière générale aux expressions suivantes:

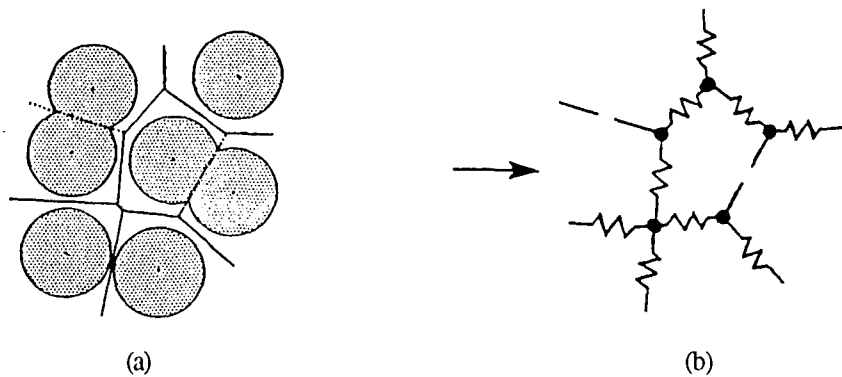
$$\begin{cases} \bar{t} = t & \text{si } \alpha < 0 \\ \max \left( (d-2)v + 1 + \frac{\alpha}{1-\alpha}, t \right) \leq \bar{t} \leq t + \frac{\alpha}{1-\alpha} & \text{si } 0 < \alpha \leq 1 \end{cases} \quad (48)$$

c. - Modèles dits "du gruyère"

Halperin *et al* [76] ont été les premiers à montrer qu'une distribution de conductivités  $h(\sigma) \propto \sigma^{-\alpha}$  avec  $0 < \alpha < 1$  pouvait se trouver dans des systèmes continus réels. En modélisant la description géométrique d'un composite à l'aide de distributions bien définies de liens conducteurs (gruyère), ils ont pu prévoir des exposants critiques différents des valeurs standard obtenues avec un seul type de lien.

→ *Modèle du gruyère (Swiss-Cheese Model)*

Egalement appelé Random-Void Model, on le construit en plaçant au hasard des trous sphériques au sein d'un milieu de transport uniforme. Pour étudier ce modèle, on se place sur un réseau discret non périodique [48] et, comme l'indique la Fig.13, on dispose un lien passant entre deux trous si ceux-ci ne se recouvrent pas. Est aussi présentée sur cette figure l'analogie avec le réseau aléatoire de résistances, à partir duquel on va discuter.



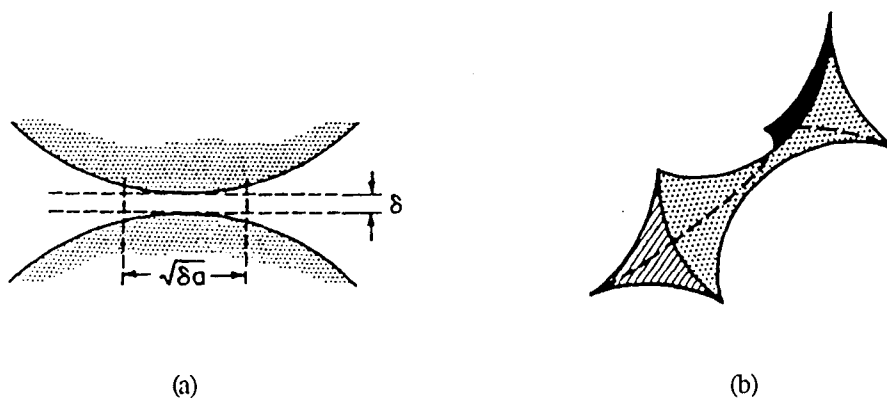
**Fig.13:** (a) Modèle du gruyère en 2 dimensions. Les parties sombres représentent les régions isolantes. Les lignes pleines sont les liens du réseau discret superposé et les lignes pointillées représentent les liens manquants.  
(b) Correspondance avec le réseau aléatoire de résistances.

Le lien présente un étranglement ou col entre les sphères, c'est-à-dire une partie étroite de largeur  $\delta$ . Le ième col du système est alors approximé par un mince rectangle de largeur  $\delta_i$  et de longueur  $l_i = (\delta_i a)^{1/2}$ , si  $a$  est le rayon du trou isolant. La modélisation de cette géométrie est représentée en Fig.14 pour les cas 2D et 3D. On peut montrer que la conductance  $g$  d'un tel lien varie toujours comme:

$$g \propto \delta^m \quad (49)$$

où, en 2D,  $m = 1/2$  pour des trous circulaires et 1 pour des trous carrés parallèles, et  $m=3/2$  pour des trous sphériques en 3D. Enfin, on peut vérifier que la distribution  $p(g)$  des valeurs de  $g$  suit bien une loi en:

$$p(g) \propto g^{-\alpha} \quad \text{où } \alpha = 1 - \frac{1}{m} \quad (50)$$



**Fig.14:** Modélisation des liens dans le modèle du gruyère.

(a) En 2D, identification à un rectangle de largeur  $\delta$ .

(b) En 3D, identification à un polyèdre dont la plus petite section est de côté  $\delta$ .

Les cas  $m < 1$  et  $m > 1$  correspondent respectivement à  $\alpha < 0$  et à  $0 < \alpha \leq 1$ . Une analyse du problème s'appuyant sur le modèle NLB de l'amas infini entraîne alors que  $\bar{t} = t$  lorsque  $m < 1$  et  $\bar{t} = t + m - 1$  lorsque  $m > 1$ . Ainsi, on trouve que:

$$\begin{cases} \bar{t} = t & \text{en 2D} \\ \bar{t} = t + \frac{1}{2} & \text{en 3D} \end{cases} \quad (51)$$

Ces résultats ont été vérifiés par simulations numérique [77] et analogique [78] en deux dimensions. Il est possible d'imposer dans un calcul la condition  $m > 1$  (i.e.  $0 < \alpha \leq 1$ ), et ainsi l'exposant critique augmente avec  $m$ ; par contre, il ne semble pas exister de forme de trous conduisant à ce cas intéressant  $m > 1$ , et la valeur mesurée de  $\bar{t}$  est alors toujours égale à sa valeur universelle.  $\bar{t} \neq t$  ne paraît donc pas observable dans un milieu réel en 2D. La confirmation que  $\bar{t} > t$  a aussi été réalisée en 3D sur un matériau modèle [79].

Il est possible d'obtenir une valeur universelle et non universelle de  $t$  si, dans un milieu particulier, la distribution  $h(\sigma)$  des conductances est tronquée pour les faibles valeurs de  $\sigma$ . En effet, si les liens sont contraints à avoir une largeur  $\delta > \delta_{\min}$ , on peut montrer [80] que si la relation  $(p - p_c) > \delta_{\min} / a$  est vérifiée, où  $a$  est le rayon des trous sphériques isolants, l'exposant critique sera égal à  $\bar{t}$ . Par contre, si on a  $(p - p_c) < \delta_{\min} / a$ , on observera une valeur universelle de  $t$ . Ce phénomène ne peut avoir lieu que très près du seuil, compte tenu de l'étroitesse du domaine  $(p - p_c)$  vérifiant cette inégalité.

→ *Modèle du gryère inversé (Inverted Swiss-Cheese Model)*

Il est obtenu en permutant le rôle des régions conductrices et isolantes dans le modèle du gryère précédent. Sa structure est représentée en Fig.15, accompagnée du schéma d'un lien typique.

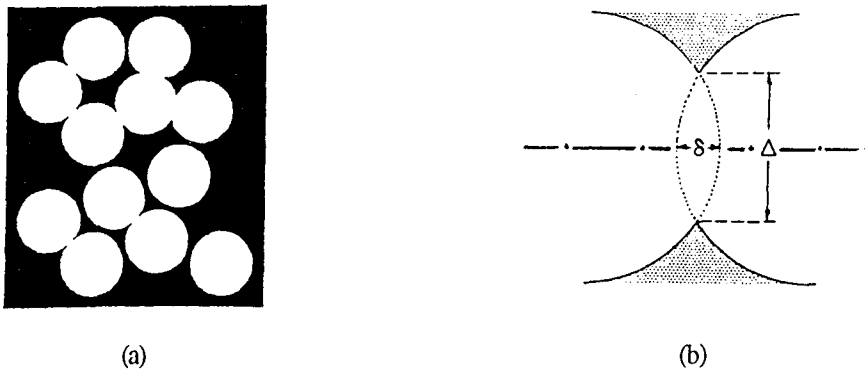


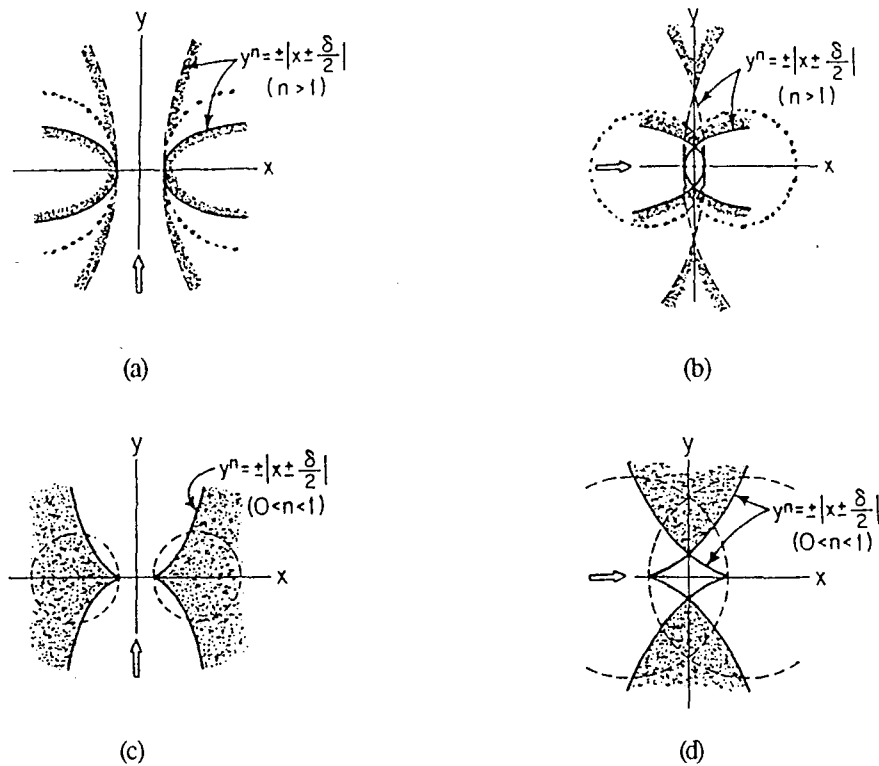
Fig.15: Modèle du gryère inversé en deux dimensions.

- (a) Aspect général, les parties sombres représentant les régions isolantes.  
 (b) Schéma d'un lien typique et de sa géométrie de col.

Un raisonnement semblable sur la base du modèle NLB montre que la distribution des valeurs des conductances est très différente de celle du modèle précédent. Cela conduit à des valeurs de  $m$  égales à 0 en 2D et à 1/2 en 3D, c'est-à-dire dans tous les cas à  $m < 1$ , soit  $0 < \alpha \leq 1$ . Il n'y a donc aucune correction à apporter à l'exposant critique dans un matériau pouvant être décrit par un gruyère inversé. Cette affirmation a elle aussi été constatée expérimentalement [79].

→ *Gruyère et gruyère inversé généralisés (Generalized Swiss-Cheese Model: GSCM, Generalized Inverted Swiss-Cheese Model: GISCM)*

Dû à Miyazima [81], ce modèle permet de concevoir un continuum de type gruyère dans lequel les trous ne sont plus circulaires ou sphériques; leur contour est maintenant décrit par une fonction  $y^n \pm \delta/2 = x$ , où  $\delta$  est toujours la largeur de col, et avec  $n \neq 2$ . On représente en Fig.16 la géométrie particulière des liens induite par cette variété de continuum.



**Fig.16:** Modèle du gruyère et du gruyère inversé généralisés (GSCM et GISCM respectivement). Les flèches blanches indiquent le sens de circulation du courant. Les parties sombres sont les régions isolantes, les parties claires les régions conductrices. Les lignes pointillées symbolisent les sphères du gruyère et du gruyère inversé et sont représentées à titre de comparaison.

- |                            |  |                                    |
|----------------------------|--|------------------------------------|
| (a) GSCM pour $n > 1$      | Lignes pleines $\Leftrightarrow n > 2$ | Tirets $\Leftrightarrow 1 < n < 2$ |
| (b) GISCM pour $n > 1$     | Lignes pleines $\Leftrightarrow n > 2$ | Tirets $\Leftrightarrow 1 < n < 2$ |
| (c) GSCM pour $0 < n < 1$  |  |                                    |
| (d) GISCM pour $0 < n < 1$ |  |                                    |

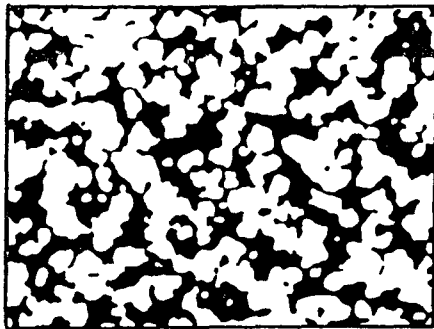
La conductance  $g$  des cols obéissant encore à  $g \propto \delta^m$ , les différentes valeurs de  $m$  trouvées par ce modèle conduisent aux résultats rassemblés dans le tableau 5.

Modèle	GSCM		GISCM	
	2D	3D	2D	3D
Exposant critique de conductivité	$1 + \frac{1}{n}$ ( $n > 2$ )	$v + 2 - \frac{1}{n}$ ( $n \geq 1$ )	1	$v + \frac{1}{n}$ ( $n < 2$ )
	1 ( $n \leq 2$ )	$v + 1$ ( $n \leq 1$ )		

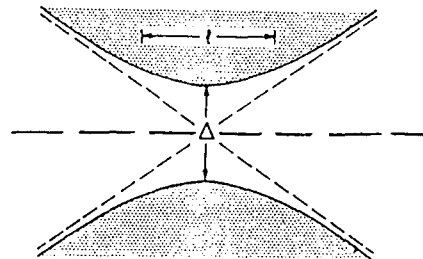
**Tab.5:** Exposants critiques de conductivité dérivés de l'étude des modèles de gryère et gryère inversé généralisés (GSCM et GISCM respectivement). Le terme  $v$  représente l'exposant de la longueur de corrélation [81].

#### d. - Modèle potentiel

On définit ici les régions de transport comme les portions d'espace dans lesquels une fonction de potentiel  $V(\vec{r})$ , aléatoire et continue, est inférieure à une valeur de coupure  $V^*$ . Ce modèle a été étudié expérimentalement [63] (illustration en Fig.17) et numériquement [82] après transposition sur un réseau discret de liens. Dans la construction d'un tel réseau équivalent, les noeuds sont associés aux minima locaux de la fonction  $V(\vec{r})$ , et un lien est défini comme le chemin qui connecte deux "vallées de potentiel" (i.e. deux minima), et qui passe par le point col qui les sépare. Le lien typique correspondant peut être remplacé par un cylindre de longueur  $l$  et de diamètre  $\Delta$ , comme l'indique la Fig.17.



(a)



(b)

**Fig.17:** Modèle potentiel.

(a) Visualisation à partir de l'exemple réel d'un film discontinu de métal (en noir) [63].

(b) Géométrie du col étroit d'un lien typique.

Il a été montré [80] que cette géométrie de lien entraîne un comportement identique à celui d'un gryère inversé, et qu'ainsi ces deux modèles sont formellement équivalents vis-à-vis des propriétés de transport.

#### e. - Cas particulier des composites résine - particules de carbone

Les métaux granulaires sont constitués de sphères métalliques extrêmement fines dispersées dans un isolant vitreux. Cette finesse leur permet de coalescer lorsque leur concentration devient importante (à partir du seuil); le contact physique géométrique entre elles est alors assuré. Un comportement de percolation véritable est donc attendu, d'où un exposant critique universel de conductivité [83].

Les composites résine-particules de carbone ont quant à eux des particules généralement beaucoup plus grandes, et qui n'ont pas, de par leur nature chimique, la possibilité de coalescer; une pellicule isolante recouvre donc toujours leur surface, et la conduction inter-grain doit se faire par effet tunnel. Puisque les particules sont dispersées aléatoirement dans l'espace, la distance qui sépare

leurs surfaces suit une fonction de distribution. Par conséquent, il existe aussi une fonction de distribution  $f$  des conductances tunnel, et Balberg [84] a montré que celle-ci est telle que:

$$f(G_t) \propto G_t^{-\alpha} \quad \text{avec } \alpha = 1 - \frac{d}{a} \quad (52)$$

où  $G_t$  est la conductance tunnel entre deux particules sphériques identiques,  $d$  est la distance tunnel caractéristique (i.e. telle que la probabilité d'effet tunnel est inversement proportionnelle à  $d$ ), et  $a$  est la distance moyenne entre deux grains adjacents. Ce type de fonction, qui diverge lorsque  $G_t$  tend vers zéro si  $d/a < 1$ , est désormais connu pour conduire à un comportement non universel. Dans la théorie de la percolation, on s'attend à ce que la conductance totale  $G$  soit:

$$G = \langle G_t \rangle (p-p_c)^t \quad (53)$$

où  $\langle G_t \rangle$  est la moyenne des valeurs de  $G_t$  dans le système. S'il y a divergence de  $f$ , cette moyenne entraîne un exposant  $\bar{t}$  tel que [85]:

$$\bar{t} = t + \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (54)$$

On s'écarte donc d'autant plus de l'universalité que la distance entre plus proches voisins  $a$  est grande. On s'interroge maintenant sur les raisons qui font que certaines variétés de particules de carbone donnent un comportement universel au composite.

Les particules de carbone peuvent être dites "hautement structurées" si elles s'associent en agrégats grands et complexes [86]. Ces agrégats sont de forme allongée et s'enchevêtrent mutuellement, si bien que leur distribution n'est plus aléatoire, ou du moins la distribution des distances inter-particules est beaucoup plus étroite que si les sphères restaient indépendantes comme précédemment. L'épaisseur quasi-constante d'isolant recouvrant les grains voisins conduit à un comportement universel. Comme il existe aussi des noirs de carbone moins structurés, un exposant "faiblement non-universel" ( $2 \leq \bar{t} \leq 3$ ) est attendu et a déjà été observé [84, 87].

#### f. - Unification des modèles

On a pu s'apercevoir au fil de ce paragraphe que la non-universalité du comportement de la conductivité est toujours introduite par une distribution singulière des résistances dans le système. Cela implique que la résistance  $r$  des liens ou des objets doit être remplacée par une moyenne  $\langle r \rangle$  calculée sur l'étendue de la distribution. Le milieu verra ainsi le comportement de sa résistance globale  $R$  suivre la relation de proportionnalité:

$$R \propto \langle r \rangle (p-p_c)^{-t} \quad (55)$$

où  $t$  est l'exposant critique universel. On peut réécrire cette expression en utilisant la moyenne des conductances locales, ce qui conduit à :

$$G \propto \langle g^{-1} \rangle^{-1} (p-p_c)^t \quad (56)$$

Lors de la détermination de cette conductance macroscopique  $G$  du système, le calcul de  $\langle g^{-1} \rangle^{-1}$  va conduire au terme  $\alpha/(1-\alpha)$  qui s'ajoutera à  $t$ .

#### V. - Conclusion

Dans cette deuxième partie, on a donc rassemblé les principaux résultats de l'application de la théorie de la percolation aux propriétés de conduction des milieux hétérogènes binaires. Comme on a pu le voir, la transition isolant-conducteur qui peut se produire dans de tels systèmes n'est pas une transition de phase classique en ce sens qu'il existe un exposant critique qui n'est pas toujours universel, et qui est par conséquent difficile à relier aux indices fondamentaux d'échelle, en l'occurrence aux exposants géométriques et statistiques.

Dans les milieux réels, le composant "isolant" a une conductivité finie, et on n'a plus une transition isolant-conducteur au sens strict, mais un passage entre deux régimes mauvais et bon conducteurs. Cela entraîne une modification du comportement de la conductivité près du seuil, qui doit être modélisé à l'aide de deux exposants critiques. On introduit alors une fonction d'échelle qui

rend compte de la transition lisse entre ces deux régimes; si  $F$  est cette fonction, on peut retenir que la conductivité  $\sigma$  du système est sous la forme:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \Delta p^t \cdot F\left(\frac{\sigma_2/\sigma_1}{\Delta p^{t+s}}\right) \quad (57)$$

où  $\sigma_1$  est la conductivité du bon conducteur,  $\sigma_2$  celle du mauvais conducteur,  $\Delta p = |p - p_c|$ , et  $s$  et  $t$  sont les exposants décrivant le comportement de la conductivité sous et au-dessus du seuil respectivement.

Un autre point extrêmement important est que les résistors individuels constituant le système percolant ne sont pas uniquement reliés aux liens topologiques (i.e. les contacts ou intersections entre objets), en n'ayant pas nécessairement une seule valeur, comme dans les modèles de liens sur réseau ou dans les modèles de continuum correspondants. Il s'avère donc que la prise en considération de la microstructure de l'amas infini est nécessaire pour interpréter le comportement critique de la conductivité. L'intervention d'une anisotropie géométrique dans le système affecte ainsi la largeur de la région critique en la rétrécissant fortement, et l'exposant critique observé devient anisotrope. Enfin, certaines distributions singulières des valeurs de conductance des liens, dites "pathologiques", font s'écarter l'exposant de sa valeur universelle, et ceci d'autant plus que la contribution des faibles conductivités est grande.

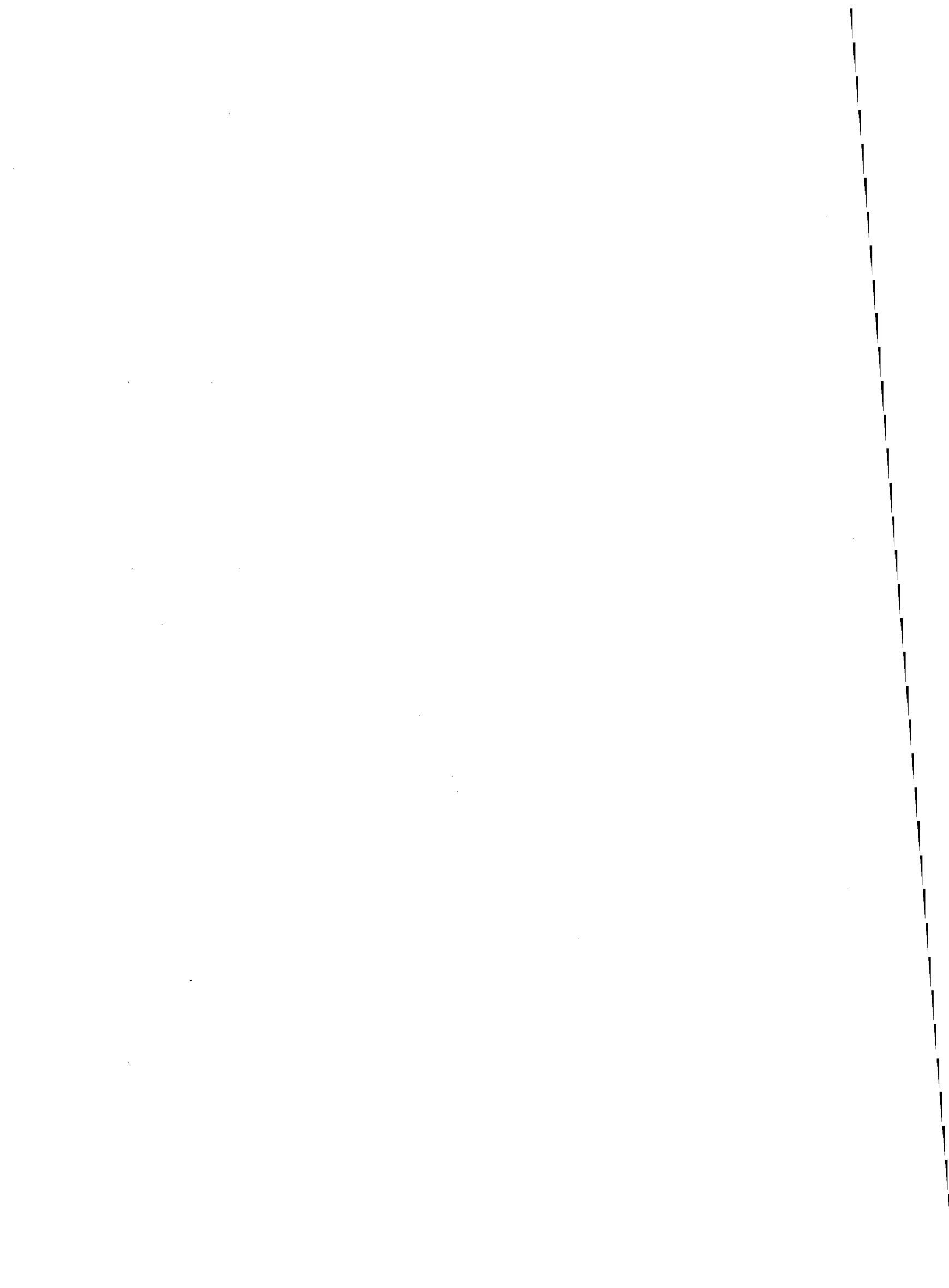
Si l'on prend maintenant en compte tous les développements décrits dans ce chapitre, on est amené à penser qu'on est désormais bien armé pour engager et mener à bien l'étude de matériaux composites réels, et pour en comprendre les propriétés structurales et électriques.

Le tableau 6 ci-dessous récapitule les principaux exposants critiques, correspondant aux différentes grandeurs que nous avons introduites au cours de ce chapitre. Les valeurs universelles que prennent ces exposants dans les systèmes tridimensionnels sont aussi présentées.

Grandeur	Définition	Exposant	Valeur de l'exposant
G	Nombre total d'amas par site	$\alpha$	-0,6
P	Densité de l'amas infini	$\beta$	0,4
S	Taille moyenne des amas finis	$\gamma$	1,8
$\xi$	Longueur de corrélation	$\nu$	0,89
$\sigma(p > p_c)$	Conductivité au-dessus du seuil de percolation	$t$	1,7
$\sigma(p < p_c)$	Conductivité sous le seuil de percolation	$s$	0,7
$\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$	Anisotropie de conductivité	$\lambda$	0,4

Tab.6: Résumé des principales grandeurs physiques introduites au chapitre I et de leurs exposants critiques correspondants. Les valeurs données ne sont valables que dans les milieux en trois dimensions.





## *Chapitre II*

**Élaboration de composites époxy - graphite micronique plat (GMP) et polyuréthane - GMP.**

**Caractérisation des matériaux résine - GMP et mesure de leur conductivité.**



# **A. - Élaboration et caractérisation de composites résine - graphite**

## **I. - Introduction**

A partir de deux types de résine (époxy et polyuréthane) et d'une variété de graphite pulvérulent de morphologie particulière, dit GMP (Graphite Micronique Plat), on réalise des matériaux sous la forme de films d'au moins 100 microns d'épaisseur. On obtient ainsi des milieux hétérogènes macroscopiques solides, sur lesquels seront basées toutes les études entreprises dans ce mémoire.

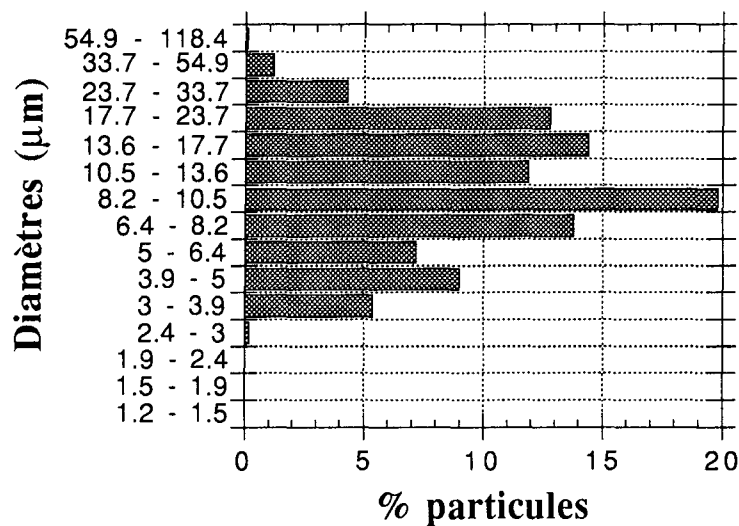
Dans cette première partie, on s'intéressera tout d'abord aux principales caractéristiques des constituants à partir desquels se fera l'élaboration des composites étudiés. Le protocole de mise en oeuvre sera ensuite décrit, et la caractérisation des matériaux finis sera abordée par diverses méthodes. On pourra alors faire des corrélations entre les propriétés structurales constatées et les particularités des composants et du procédé les associant entre eux..

## **II. - Nature des constituants**

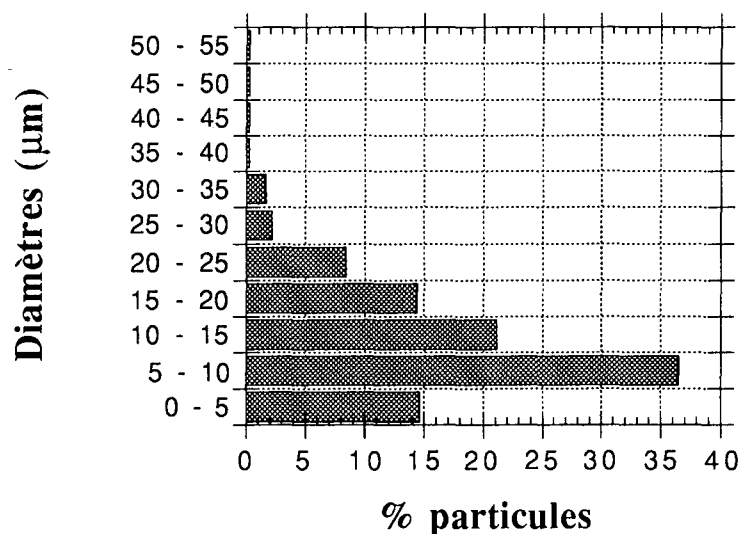
### **II.1. - Graphite Micronique Plat (GMP)**

Le graphite micronique plat (GMP), qui constituera la charge conductrice de nos matériaux, est l'appellation donnée à une variété de graphite pulvérulent obtenu par un procédé mis au point au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de Nancy [88]. Très brièvement, ce procédé consiste en l'obtention préalable d'un composé d'insertion graphite - acide sulfurique (le précurseur utilisé dans toute cette étude est un graphite naturel extrait à Madagascar, se présentant sous forme de cristallites de taille millimétrique, et dont la plupart sont monocristallines). Le complexe est alors exfolié à haute température pour obtenir du graphite expansé. Celui-ci est ensuite mis en suspension dans du cyclohexane et subit une succession d'étapes de broyage et de dispersion aux ultra-sons.

Après congélation et lyophilisation de la suspension, on obtient des particules dont l'histogramme de répartition granulométrique est variable selon la durée des étapes de leur fabrication. Cet histogramme est obtenu par comptage laser grâce à un instrument de marque Malvern (Master Particle Sizer M3.1) et est présenté en Fig.18 (a); il correspond au dernier protocole de fabrication conduisant aux particules qui ont été utilisées dans ce travail. L'appareil fournit aussi une estimation du diamètre moyen, trouvé aux alentours de 10  $\mu\text{m}$ . Notons que les résultats bruts du comptage granulométrique sont portés sur une échelle de tailles qui n'est pas linéaire. C'est la raison pour laquelle on a retracé cet histogramme en Fig.18 (b), en faisant en sorte que la largeur de chaque barre soit identique. On peut alors s'apercevoir que la distribution de taille n'est pas symétrique, puisqu'elle est étirée du côté des grands diamètres.



(a)



(b)

Fig.18: Histogramme de répartition granulométrique des particules de GMP.

(a) Résultats bruts (échelle des diamètres non linéaire).

(b) Résultats retracés sur une échelle linéaire de diamètres .

L'observation au microscope électronique à balayage du Graphite Micronique Plat montre qu'il est constitué de paillettes caractérisées par une très grande anisométrie, d'où son nom, et que l'on assimilera pour cette raison à des disques de très faible épaisseur. Pour une particule de diamètre 10 µm, on mesure en effet une épaisseur d'environ 0,1 µm, d'où un facteur de forme grossièrement égal à 100. La Fig.19 illustre la morphologie des paillettes de GMP.

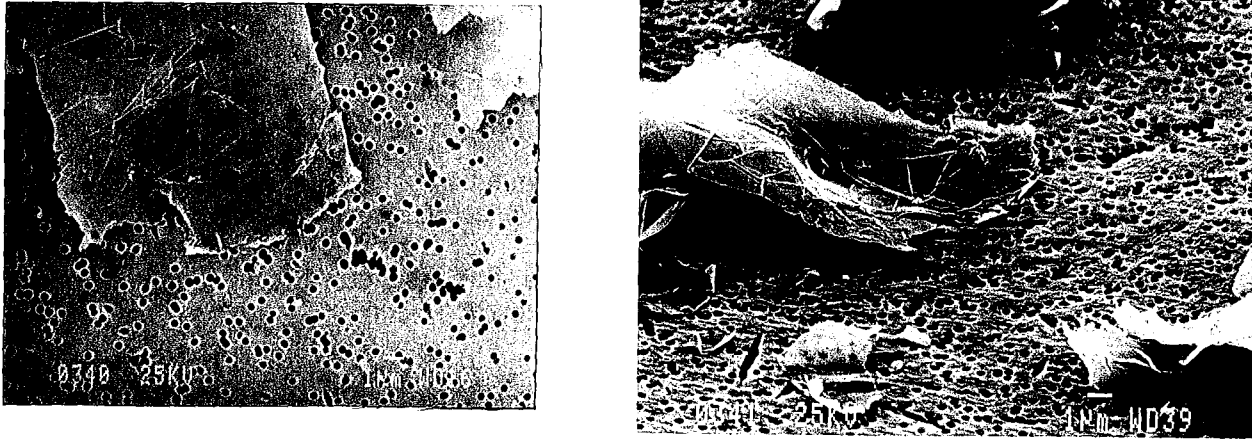


Fig.19: Particules de Graphite Micronique Plat vues au microscope électronique à balayage, après déposition sur une membrane poreuse. La transparence des paillettes qu'on peut alors observer traduit, pour cette tension d'accélération des électrons (25 kV), une épaisseur inférieure ou égale à  $0,1 \mu\text{m}$ .

La morphologie particulière de ces particules leur confère une excellente aptitude à se déposer à plat lorsqu'elles sont mises en suspension dans un liquide. Enfin, une autre caractéristique importante du GMP est que le procédé de fabrication utilisé et la faible taille des paillettes leur permet d'être monocristallines, ce qu'on ne retrouve dans aucun autre graphite pulvérulent ou colloïdal commercial. La Fig.20 montre ainsi un cliché de diffraction des électrons réalisé avec un microscope électronique à transmission sur une seule particule de GMP; on y voit le diagramme de taches généré par la maille hexagonale du graphite.

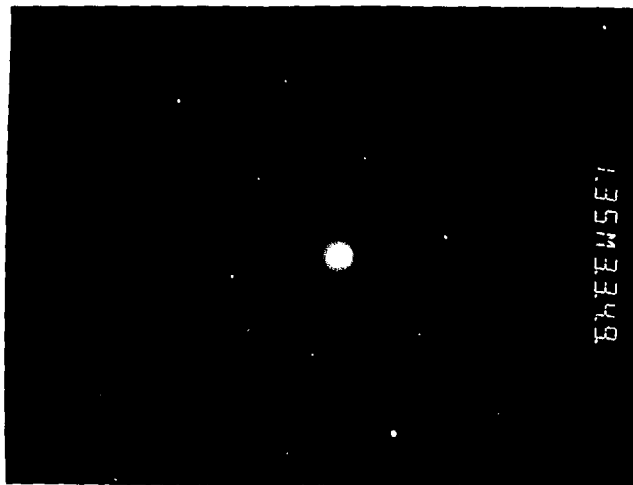


Fig.20: Microdiffraction des électrons montrant la cristallinité du GMP.

Pour finir, il convient de préciser que le protocole d'élaboration du GMP doit être scrupuleusement respecté, de manière à pouvoir obtenir d'une façon toujours reproductible une poudre de surface très homogène, et d'aire spécifique ( $20 \text{ m}^2/\text{g}$  trouvés par une méthode d'adsorption de krypton à  $77 \text{ K}$  [89]) et densité apparente connues et constantes. Il en va des propriétés électriques des composites résultants, qui seront détaillées plus loin.

## II.2. - Matrices polymériques

### a. - Résine époxy

Il s'agit d'un polymère thermodurcissable à chaud qui nous a été fourni par le CEA, Centre d'Études du Ripault. Il est constitué d'une base (la résine proprement dite) et d'un durcisseur (agent de réticulation), de dénominations commerciales "DER" et "DEH" respectivement. Base et durcisseur se présentent sous la forme d'un liquide visqueux, et polymérisent une fois mélangés pour donner (par polycondensation) un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires reliées entre elles par pontage. Après cuisson, le matériau final a une densité de 1,12; il est rigide, translucide, incolore, insoluble, infusible, et caractérisé par une température de dégradation qui correspond à des ruptures de liaisons. Enfin, il possède d'excellentes propriétés isolantes de l'électricité.

### b. - Résine polyuréthane

Ce polymère nous est aussi mis à disposition par le CEA; il se compose d'une base pâteuse et d'un durcisseur liquide. Cette résine est aussi thermodurcissable, mais la réticulation se fait dès la température ambiante à partir du moment où les deux constituants sont mêlés. Le mélange est un fluide épais aux propriétés thixotropes (chute brutale de la viscosité du liquide sous contrainte mécanique). La réaction de polycondensation est accélérable à chaud, et la cuisson, bien plus brève que dans le cas de l'époxy, conduit à un matériau souple, translucide et incolore, de densité 1,15. Comme il s'agit là aussi d'un thermodurci, le polymère est insoluble et infusible.

### c. - Dispersants

La nécessité de ces adjuvants a été révélée par les nombreuses irrégularités de surface des films polymériques synthétisés par le laboratoire depuis plusieurs années. Il s'agit de produits accompagnant exclusivement la résine époxy, dont le but est d'abaisser la tension superficielle du liquide visqueux précurseur, et de permettre un "greffage" chimique des chaînes sur les particules de graphite.

## III. - Élaboration de matériaux composites

### III.1. - Objectifs

Les échantillons de composite graphite-polymère sur lesquels doit porter cette étude sont sous la forme de films dont l'épaisseur est comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$  environ. Pour les réaliser, le CEA a mis au point un protocole utilisant non pas la réticulation directe du mélange base-durcisseur-charges, mais un passage préalable en solution de la résine. Cette méthode permet d'incorporer très facilement les particules de graphite au fluide ainsi obtenu, lequel sera ensuite projeté sur un substrat à l'aide d'un pistolet pneumatique. Jusqu'à l'instant de la cuisson du matériau, tout le procédé s'opère à la température de la pièce.

On synthétise ainsi des "peintures" chargées en graphite, et le nombre de couches projetées déterminera l'épaisseur finale des films. Puisqu'en pratique une couche a une épaisseur voisine de 100  $\mu\text{m}$ , on réalisera des matériaux mono-, tri- et penta-couches pour se trouver dans la gamme de dimensions imposées. Ce procédé sera répété pour les deux types de résines et pour différents taux volumiques en GMP.

Les études précédentes sur ce matériau, dans le cadre de précédents contrats avec le CEA, ont montré la sensibilité des résultats expérimentaux à toute modification du protocole de préparation des échantillons servant aux mesures. Ainsi, on ne saurait trop insister sur la rigueur avec laquelle ce protocole doit être répété pour chaque échantillon. Les raisons en seront discutées dans le chapitre III.

### III.2. - Protocole d'élaboration du composite

#### a. - Réalisation de la peinture chargée en GMP

##### → *Polymère et GMP*

La préparation du polymère se fait selon le rapport (masse de durcisseur) / (masse de résine) préconisé par le fabricant. Les films finis sont caractérisés par leur pourcentage volumique  $\phi$  en GMP, avec:

$$\phi = \frac{V_g}{V_p + V_g} \quad \text{où } V_p \text{ est le volume de polymère sec et } V_g \text{ le volume de GMP.} \quad (58)$$

Les pourcentages de matière sèche de la base et du durcisseur sont connus pour chaque type de résine, de même que les valeurs de densité des polymères secs. En prenant comme valeur de densité du GMP celle du graphite, soit 2,2, on peut donc calculer la masse de GMP à incorporer à x grammes du mélange base+durcisseur pour obtenir le pourcentage volumique de charge  $\phi$  désiré dans le composite fini. Ce calcul suppose bien entendu une évaporation totale du solvant au cours de la cuisson du matériau, et doit tenir compte de la présence éventuelle d'adjuvants en proportions bien définies. On incorpore alors le GMP à la résine, et, s'il y a lieu, les adjuvants.

##### → *Solvant*

Chacun des deux types de polymère a son propre solvant spécifique. Ajouté au mélange, il permet, par simple agitation à la spatule, d'obtenir rapidement un fluide visqueux noir, d'apparence très homogène et très liquide, à condition que le volume incorporé soit suffisant.

##### → *Viscosité*

Lorsqu'on introduit des charges en quantité croissante dans la résine liquide, la viscosité du mélange augmente. Dans un souci constant de reproductibilité et afin de toujours garder des conditions de mise en oeuvre identiques, on s'attache à ce que cette viscosité soit rigoureusement la même d'une peinture à l'autre, lorsqu'on fait varier la concentration en graphite. On verra en effet plus loin que c'est une grandeur très importante à laquelle est liée la position du seuil de percolation.

Ainsi, le volume de solvant à introduire est déterminé par la valeur de la viscosité, qu'on fait baisser jusqu'à 6 poises en en ajoutant successivement de petites quantités, "in situ" dans le mélange résine liquide - charges. En effet, la mesure directe de la viscosité est rendue très pratique et facile par l'utilisation d'un viscosimètre Brookfield RVT, dont le principe, illustré par la Fig.21, consiste à mesurer la résistance à la rotation d'un mobile tournant, immergé dans le liquide, et qu'on convertit ensuite en viscosité.



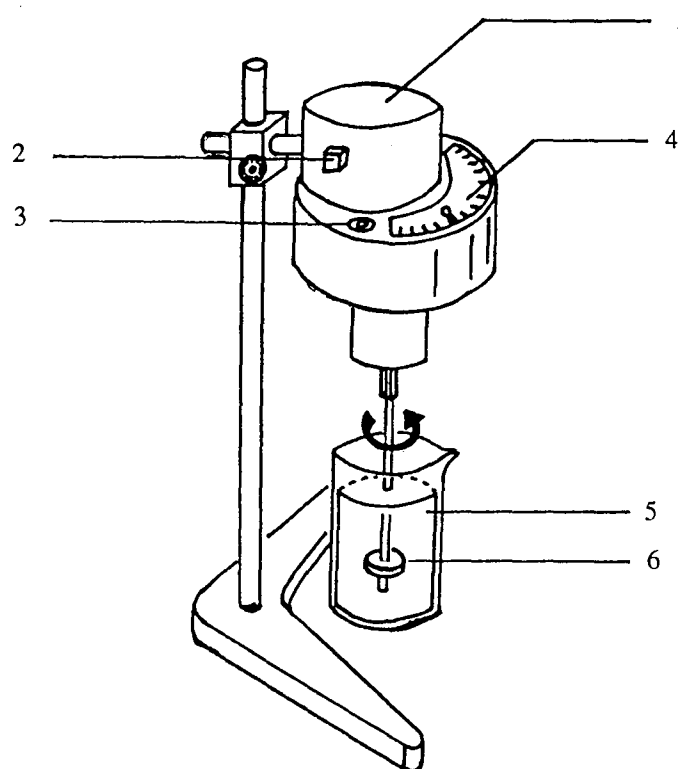


Fig.21: Principe du rhéomètre Brookfield équipé de son mobile tournant.

- |                      |                                       |
|----------------------|---------------------------------------|
| (1) Moteur           | (2) Réglage de la vitesse de rotation |
| (3) Niveau à bulle   | (4) Cadran de mesure                  |
| (5) Peinture chargée | (6) Mobile tournant                   |

Compte tenu de la sensibilité avec laquelle la viscosité varie par ajout d'une faible quantité de solvant, on se réserve une marge d'erreur de  $\pm 1$  poise.

#### b. - Réalisation de films composites

##### → *Projection de la peinture chargée*

Les films sont préparés par projection de la solution à l'aide d'un simple pistolet à peinture à aspiration Kremlin M20, équipé d'une tête B et d'une buse 22. Le pistolet est monté sur un chariot qui roule sur des rails parallèles à la surface de projection. Ainsi, le pistolet lui est toujours perpendiculaire et à une distance constante d'environ 20 cm.

La projection se fait sur une plaque en cuivre sur laquelle on a préalablement fixé un film de mylar (polyester). Le déplacement du pistolet se fait manuellement avec la meilleure reproductibilité possible de mouvement, et on réalise une couche de peinture sur la surface de mylar par une passe croisée, c'est-à-dire par le passage du pistolet dans un sens, immédiatement suivi de son passage dans l'autre sens.

La projection se fait sous une pression d'air de 3,5 bars dans le cas de la résine époxy et de 2 bars pour la résine polyuréthane, et le pistolet est réglé de manière à optimiser la régularité du jet de peinture et par conséquent l'aspect final des films. En particulier, on prendra soin à ce que les films soient homogènes en épaisseur et réguliers en surface.

Après chaque projection, le pistolet est soigneusement rincé au dichlorométhane, solvant très efficace pour ces peintures.

##### → *Réticulation*

Immédiatement après la projection, la plaque supportant le film de composite époxy - GMP en cours d'élaboration est placée dans une étuve programmable. La réticulation du polymère se fait alors selon une loi de chauffe qui ne sera pas décrite ici, mais qui évite une évaporation trop rapide

du solvant. Lorsque le cycle de l'étuve est terminé et que la température de la plaque est revenue à l'ambiante, on peut recommencer le procédé afin d'obtenir le nombre de couches désiré. Le film de composite polyuréthane - GMP n'exige pas quant à lui d'être réticulé à chaud; il est simplement mis à sécher à l'ambiante entre chaque couche projetée.

Le film final comporte ainsi une, trois ou cinq couches, et son épaisseur est alors d'environ 100, 300 et 500  $\mu\text{m}$ , respectivement. Lorsque la dernière couche projetée est polymérisée, la plaque supportant le film est placée dans une étuve maintenue à température constante, permettant la cuisson du matériau. Après refroidissement, le film composite est décollé de la feuille de mylar.

En suivant ce protocole, on réalise des films, de surface voisine de 50  $\text{cm}^2$ , dont la concentration volumique en GMP s'étale de 0 à 9 %, par pas de 0,5 ou 1 %. Des mesures de conductivité seront effectuées sur des échantillons découpés dans ces films. Enfin, on a aussi confectionné des composites à diverses concentrations et une seule couche, déposés sur des plaques de plexiglas d'épaisseur connue, et sur lesquels sera étudié le comportement des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du matériau.

#### IV. - Caractérisation du matériau composite

Les films obtenus par la méthode décrite plus haut sont noirs et opaques, même aux faibles taux de charge. S'ils sont à base d'époxy, ils sont relativement rigides à faible concentration, et perdent peu à peu ce caractère quand le taux de charge augmente, pour devenir cassants. Ils ont aussi la propriété de présenter des pores fermés, dont le nombre, parfois considérable, varie avec le pourcentage de GMP présent. S'ils sont à base de polyuréthane, les films sont souples et élastiques à faible concentration, et se déchirent très facilement lorsque fortement chargés. Ils sont quant à eux totalement dépourvus de porosité.

D'un point de vue microscopique, l'arrangement des particules de GMP peut être approché par des techniques courantes au laboratoire. Ainsi, la diffraction des rayons X permet d'appréhender la distribution d'orientation des paillettes de graphite au sein de la matrice. Cette distribution, non aléatoire, confirme l'aptitude supposée du GMP à se déposer à plat. L'observation d'échantillons au microscope électronique à balayage procure elle aussi la preuve expérimentale de cette caractéristique, mais fournit surtout une estimation de la distribution de position des particules dans l'espace. Elle apporte en outre des informations sur la microstructure du composite.

##### IV.1. - Diffraction des rayons X

###### a. - But et description

On veut déterminer la façon dont les particules de graphite sont dispersées au sein du matériau, et vérifier ainsi l'aptitude du GMP au dépôt à plat. Dans ce but, on découpe de très fins rectangles dans les films et on observe la réflexion 002 du graphite. Pour ce faire, les échantillons sont placés verticalement sur un montage goniométrique associé à un détecteur courbe. Leurs dimensions sont telles qu'ils "baignent" totalement dans le faisceau X.

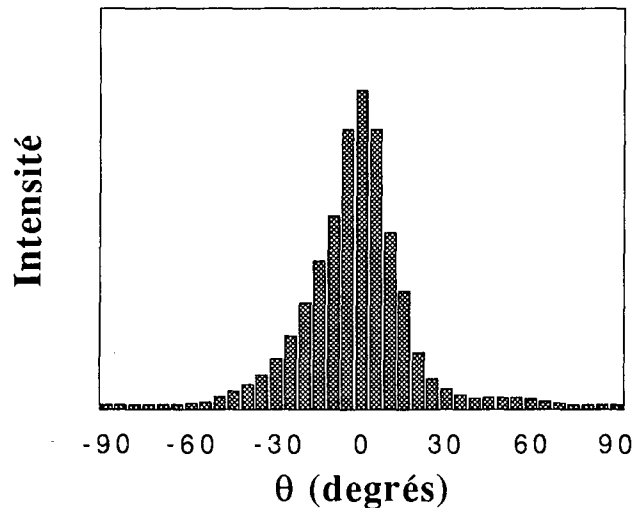
On a ainsi préparé, pour les deux types de résine, des échantillons de film monocouche, un premier à 1 % volumique en GMP, un deuxième à 8 % et un troisième constitué de résine vierge. Ce dernier servira à déterminer le fond de diffusion du polymère seul, et une soustraction de spectres faite par ordinateur permettra ainsi de ne voir que la contribution du graphite des deux autres échantillons. Des échantillons pentacouches de concentration 1 et 8 % sont aussi réalisés pour chacune des résines.

Si les plans des particules de GMP étaient parfaitement parallèles à la surface du film, le spectre final de la réflexion 002 aurait l'allure d'un pic infiniment fin. En réalité, la légère désorientation des particules impose que si l'on fait tourner l'échantillon, on apercevra des diffractions avant et après que le faisceau ne soit perpendiculaire à la tranche. On effectue donc une

rotation de l'échantillon d'un angle  $\theta = -90^\circ$  à  $+90^\circ$  autour du plan du film, lequel correspond en théorie à la position de Bragg des réflexions 002.

#### b. - Résultats

Une étude précédente [90] avait déjà montré l'aptitude au dépôt à plat du GMP, avec un montage expérimental identique. Il s'agissait alors d'un échantillon de GMP pur, obtenu par décantation des particules, initialement mises en suspension dans du cyclohexane. Une désorientation de  $\pm 15^\circ$ , définie comme la largeur à mi-hauteur de la distribution illustrée par la Fig.22, avait été mise en évidence.

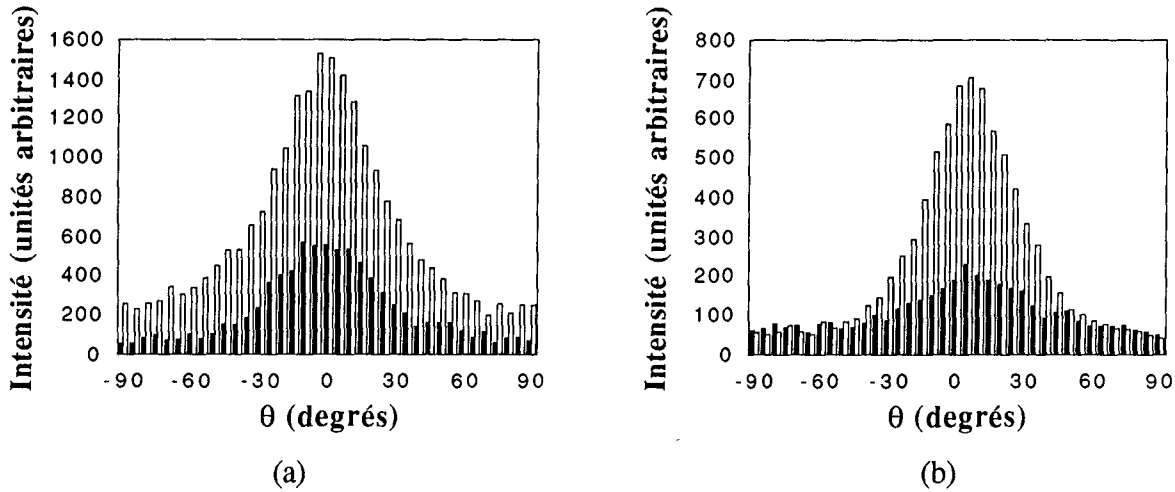


**Fig.22:** Intensité de la réflexion 002 en fonction de l'angle de rotation  $\theta$  d'un échantillon décanté de GMP pur. La désorientation moyenne des particules, prise égale à la largeur à mi-hauteur de la distribution, est égale à  $\pm 15^\circ$ .

On montre ici que le phénomène de dépôt à plat persiste si les particules sont dispersées dans un polymère visqueux réticulé par la suite.

## → Composites à base de résine époxy

On a représenté en Fig.23 les résultats des mesures de "mosaïcité" pour les matériaux époxy-GMP monocouches (a) et pentacouches (b) pour les deux taux volumiques de charges de 1 et 8%.



**Fig.23:** Intensité de la réflexion 002 en fonction de l'angle de rotation  $\theta$  d'échantillons de composites époxy - GMP. Les matériaux chargés à 8% volumique sont décrits par les barres blanches de la distribution, et ceux chargés à 1% par les barres noires.

(a) Composites monocouches de concentrations 1 et 8%.

(b) Composites pentacouches de concentrations 1 et 8%.

Définissant la désorientation moyenne des particules comme nous l'avons fait plus haut, on trouve les valeurs de  $\pm 20^\circ$  à 1% volumique en GMP et  $\pm 22,5$  à 8% pour les monocouches, et  $\pm 20^\circ$  pour les pentacouches aux deux concentrations testées.

La dispersion des axes  $\vec{c}$  des particules autour de leur position idéale, c'est-à-dire parallèlement au plan du film, semble donc indépendante du taux de charge. On peut aussi remarquer que l'empilement de couches successives a peu d'effet sur l'orientation moyenne des particules.

Rappelons qu'on ne peut faire de comparaison quantitative directe entre les intensités mesurées pour les composites monocouches d'une part, et celles des composites pentacouches d'autre part. De plus, la Fig.23 (a) a été obtenue avec une source X utilisant la raie  $K_\alpha$  (anticathode en molybdène), alors qu'en (b) c'est la raie  $K_\beta$ , moins intense, qui a été employée. En outre, il a été nécessaire, pour une même source X, de recourir à des temps de pose plus longs lorsque l'échantillon était faiblement chargé.

## → Composites à base de résine polyuréthane

De la même façon que ci-dessus, on a porté en Fig.24 les valeurs des intensités diffractées par les composites polyuréthane-GMP mono et multicouches, pour deux taux de charge.

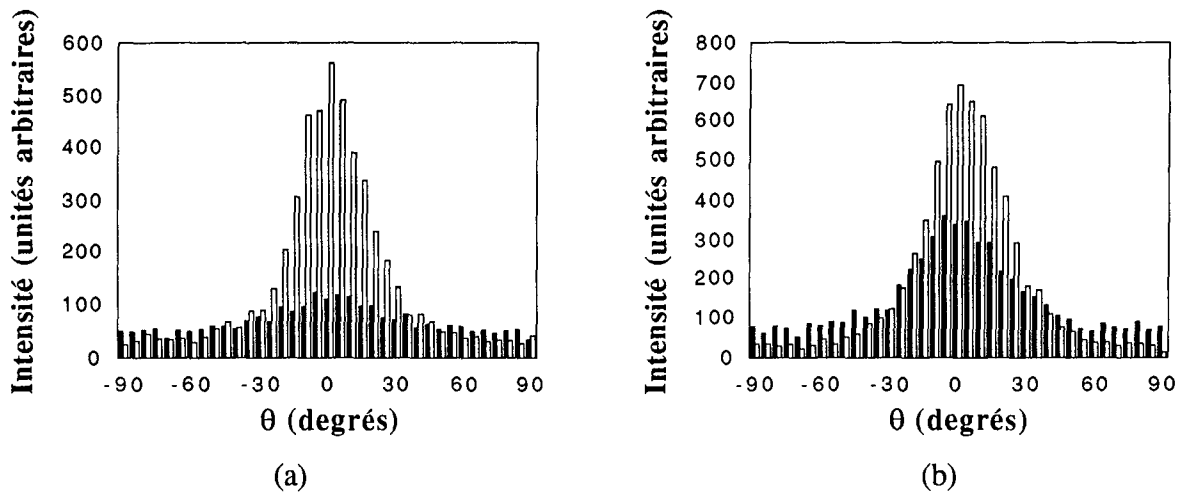


Fig.24: Intensité de la réflexion 002 en fonction de l'angle de rotation  $\theta$  d'échantillons de composites polyuréthane - GMP. Les matériaux chargés à 8% volumique sont décrits par les barres blanches de la distribution, et ceux chargés à 1% par les barres noires.

(a) Composites monocouches de concentrations 1 et 8%.

(b) Composites pentacouches de concentrations 1 et 8%.

Les valeurs trouvées pour la désorientation moyenne des charges dans les monocouches sont de  $\pm 20^\circ$  et  $\pm 15^\circ$  à 1 et 8% volumique de GMP respectivement. Pour les pentacouches, on a exactement le même résultat.

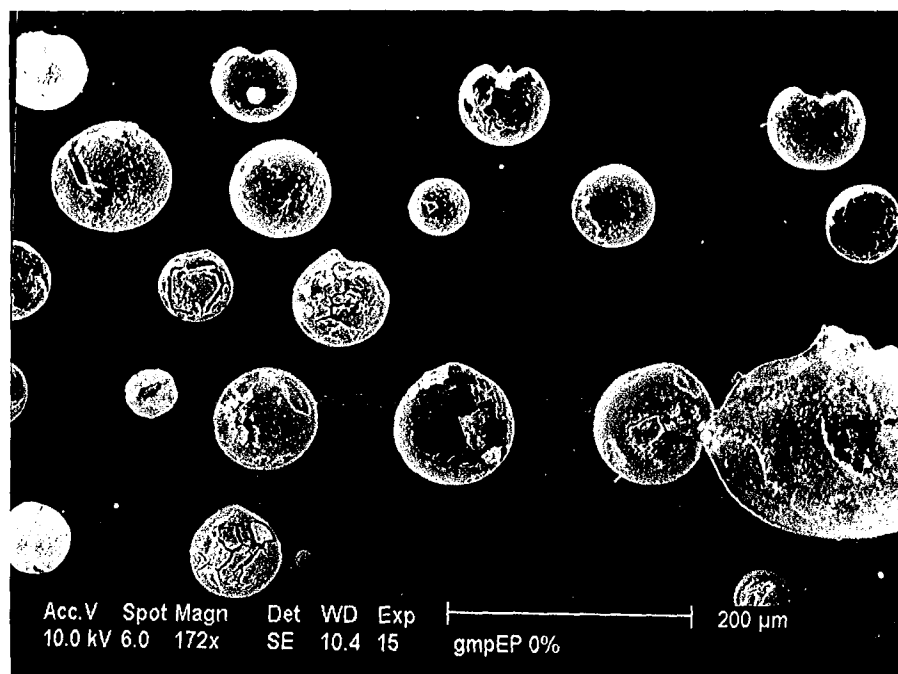
On peut donc faire les mêmes remarques que dans le cas des composites à base d'époxy, en ce qui concerne l'influence du nombre de couches. Par contre, on constate qu'à forte concentration, la dispersion des axes  $\vec{c}$  est moindre. On sait en effet qu'on est en présence d'une résine souple recuite à la fin de la mise en oeuvre; on s'autorise alors à supposer que des particules peuvent encore se mouvoir lorsque leur concentration (faible) le permet.

#### IV.2. - Microscopie électronique à balayage

Pour ce type de caractérisation, tous les échantillons ont été préparés de manière à observer les composites dans le sens de l'épaisseur. Seuls des films pentacouches chargés à 0, 1 et 8% volumique en GMP ont été examinés. En effet, leur structure doit permettre de voir les caractéristiques des monocouches indépendantes et de leurs interfaces. Par ailleurs, les concentrations en particules de graphite ont été choisies de manière à se trouver en présence d'un système percolant (à 8%) ou non (à 1%); ce point sera démontré et développé plus loin.

##### a. - Composites à base de résine époxy

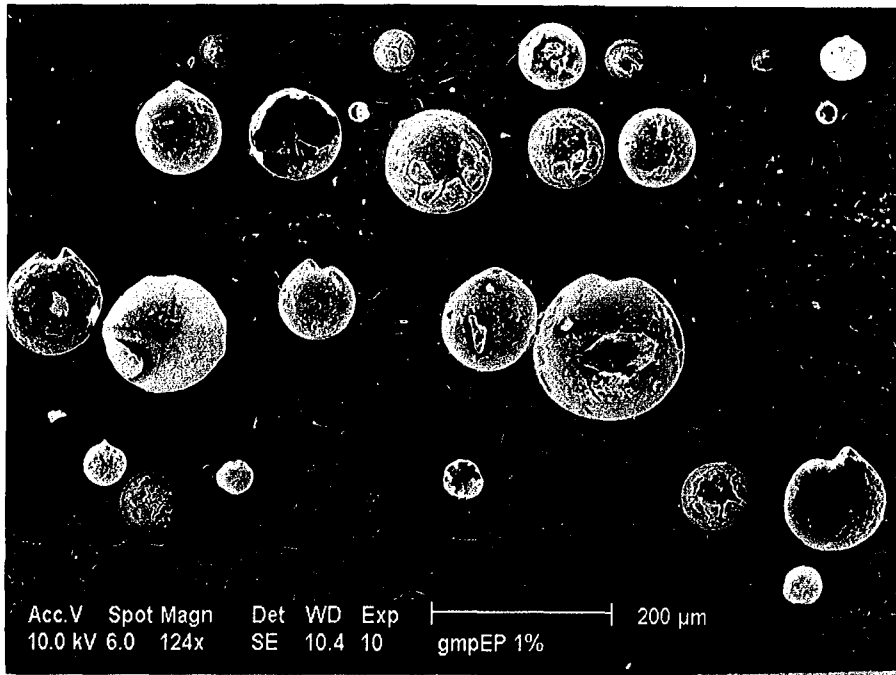
La Fig.25 représente une vue d'ensemble de la tranche d'un film pentacouche de résine époxy, totalement vierge de particules de GMP. L'importante porosité détectée à l'oeil nu est mise en évidence sous la forme de bulles presque parfaitement sphériques, remarquablement alignées, et de diamètre moyen centré sur une valeur de  $70 \mu\text{m}$ . Les interfaces entre les différentes couches ne sont pas visibles, mais très bien matérialisées par cette superposition de cinq rangées de bulles.



**Fig.25:** Vue de la tranche d'un film pentacouche d'époxy vierge de GMP (microscope électronique à balayage sous 10kV, grossissement 170×).

On montre en Fig.26 (a) un cliché de la tranche d'un film chargé à 1% volumique de GMP. Là aussi, les interfaces ne sont suggérées que par la disposition stratifiée des bulles. On peut cependant remarquer que la distribution des diamètres de ces dernières est plus large qu'auparavant. L'histogramme de répartition des tailles de pores que l'on a fait à partir de cette image, et que nous n'avons pas jugé utile de reproduire ici, présente deux maxima, l'un pour une valeur de diamètre de 70  $\mu\text{m}$ , l'autre pour une valeur de 140  $\mu\text{m}$ . Lors des approximations qui seront faites en chapitre III pour estimer leur fraction volumique, on supposera simplement que les bulles sont de taille 70  $\mu\text{m}$  pour la moitié d'entre elles, et de 140  $\mu\text{m}$  pour l'autre moitié.

La Fig.26 (b) est un zoom de la photographie 26 (a) sur une région du matériau exempte de pores. L'orientation des charges y est très clairement observée puisque toutes les particules sont vues sur la tranche. De plus, elles manifestent un alignement selon une direction préférentielle, parallèle au plan de dépôt du film, et l'angle moyen que les paillettes font entre elles est compatible avec celui qu'on a trouvé par diffraction des rayons X.



(a)



(b)

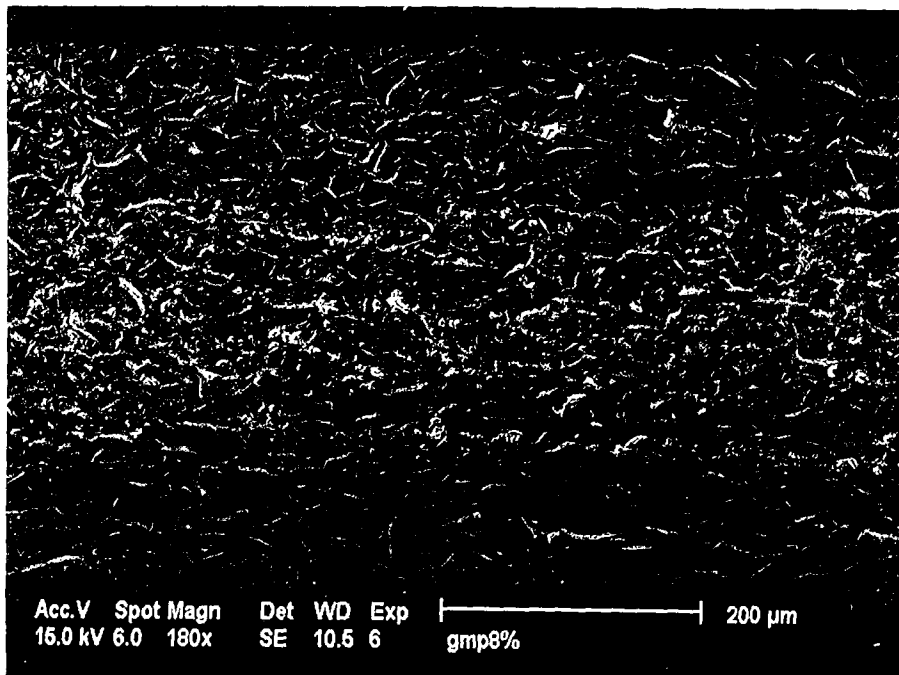
**Fig.26:** Vue de la tranche d'un film pentacouche d'époxy chargé à 1% volumique de GMP (microscope électronique à balayage sous 10kV)

(a) Vue d'ensemble (grossissement 125×).

(b) Zoom sur les particules de graphite, la flèche indiquant une fissure (grossissement 500×).

Le film époxy à 8% volumique en GMP est illustré en Fig.27 (a); comme ses homologues fortement chargés, il ne comporte aucun pore. Par contre, il révèle un important nombre de fissures, illustrées par la Fig.27 (b). Compte tenu de la largeur de ces cavités très allongées, on est en droit de supposer qu'elles ne sont pas dues à des paillettes de GMP déchaussées de la matrice au cours du polissage des échantillons, mais qu'elles existent bien dans le matériau massif. Des particules de graphite, incomplètement désolidarisées au cours de la mise en oeuvre et emprisonnant ainsi de fines

lames d'air, pourraient être à l'origine des fissures observées. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été constaté dans des films composites à base de noirs de carbone et de polyimide [91]. Elles existeraient donc toujours et leur nombre serait proportionnel à la concentration en GMP dans le composite. Ainsi, la présence de quelques-unes d'entre elles dans le film à 1% (Fig.26 (b) présentée ci-dessus) semble confirmer cette hypothèse.



(a)



(b)

**Fig.27:** Vue de la tranche d'un film pentacouche d'époxy chargé à 8% volumique de GMP (microscope électronique à balayage sous 15kV)

(a) Vue d'ensemble (grossissement 180×).

(b) Zoom sur les fissures du matériau (la flèche en indique une), au centre de la tranche (grossissement 700×).

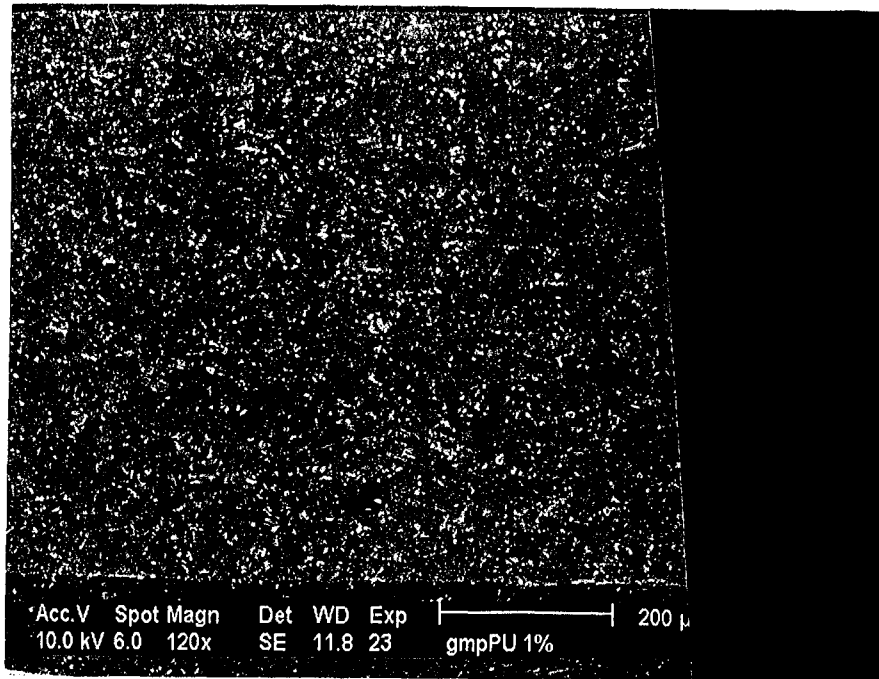


Par ailleurs, l'examen de la première couche déposée (bas de la Fig.27 (a)) montre que le nombre de fissures est bien plus faible que dans le reste de l'épaisseur du film. Par conséquent, si ce type de défaut reste néanmoins inévitable, il est introduit en plus grande quantité au fur et à mesure qu'on fait croître le nombre de couches. Cela peut s'expliquer par le même phénomène de rétention de lames d'air au moment de la projection de la peinture sur la couche précédente, qui est sèche et de surface irrégulière.

#### b. - Composites à base de résine polyuréthane

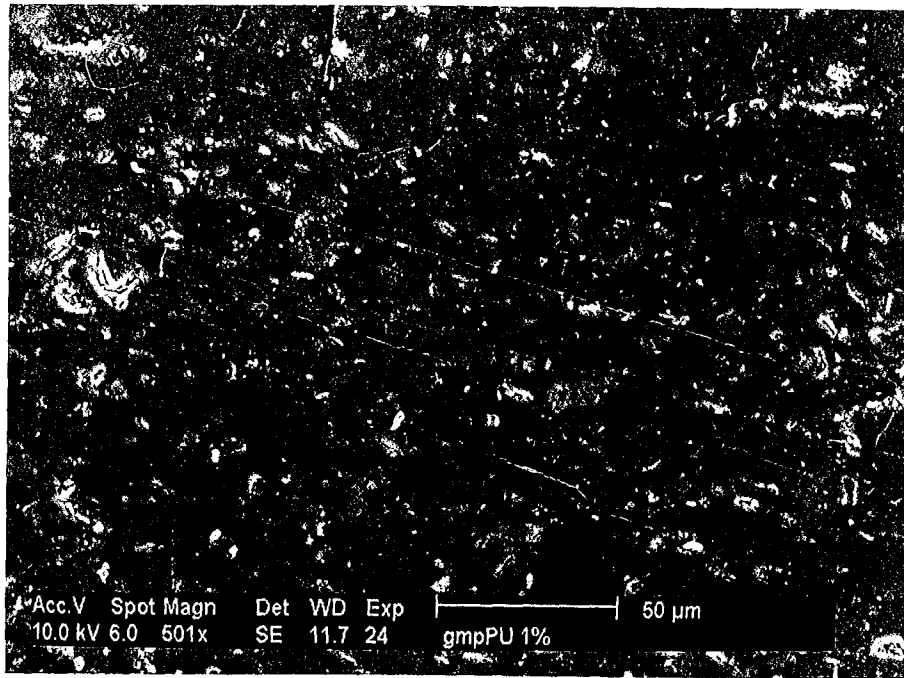
Comme nous l'avons affirmé plus haut, cette résine ne manifeste aucune porosité. Mis à part le fait qu'il est là aussi impossible de distinguer la présence d'interfaces entre couches, la micrographie d'un échantillon de polyuréthane vierge n'apporte aucune information supplémentaire. La matrice polymérique étant donc parfaitement continue, nous avons choisi de ne pas l'illustrer.

Le film polyuréthane pentacouche à 1% volumique en GMP est représenté en Fig.28 (a). Là encore, les interfaces entre couches n'y sont pas visibles. La désorientation des charges entre elles semble plus prononcée que dans les composites époxy, mais l'étude par rayons X contredit cette appréciation. Un zoom réalisé sur une partie de cette image (Fig.28 (b)) a mis en évidence le fait qu'à chaque particule correspond une fissure qui lui est associée.



(a)

Fig.28 (a): Vue de la tranche d'un film pentacouche de polyuréthane chargé à 1% volumique de GMP (microscope électronique à balayage sous 10kV). - Vue d'ensemble (grossissement 120×).



(b)

Fig.28 (b): Vue de la tranche d'un film pentacouche de polyuréthane chargé à 1% volumique de GMP (microscope électronique à balayage sous 10kV). - Zoom sur les fissures du matériau, au centre de la tranche (grossissement 500×).

La Fig.29 est une vue de la tranche d'un composite à 8% volumique en GMP; la concentration est donc la même qu'en Fig.27 (a), et pourtant les particules ont l'air plus nombreuses. La diffraction des rayons X ayant montré une désorientation moyenne des charges du même ordre de grandeur pour les deux matrices, on peut penser que cette impression est simplement due à une meilleure transparence de la résine polyuréthane au faisceau d'électrons. Une fois encore, des fissures dans le volume du matériau s'observent en grande quantité, et leur densité apparaît très importante dans la dernière couche déposée (haut de l'image 28). Cela pourrait provenir du fait que la peinture chargée que l'on projette est beaucoup moins fluide et homogène qu'en début d'élaboration du composite multicouche. Rappelons en effet que le mélange base et durcisseur constitutif de la résine polyuréthane polymérise rapidement à température ambiante, et que par conséquent sa durée de vie (d'une heure environ) est très inférieure à celle de l'époxy.

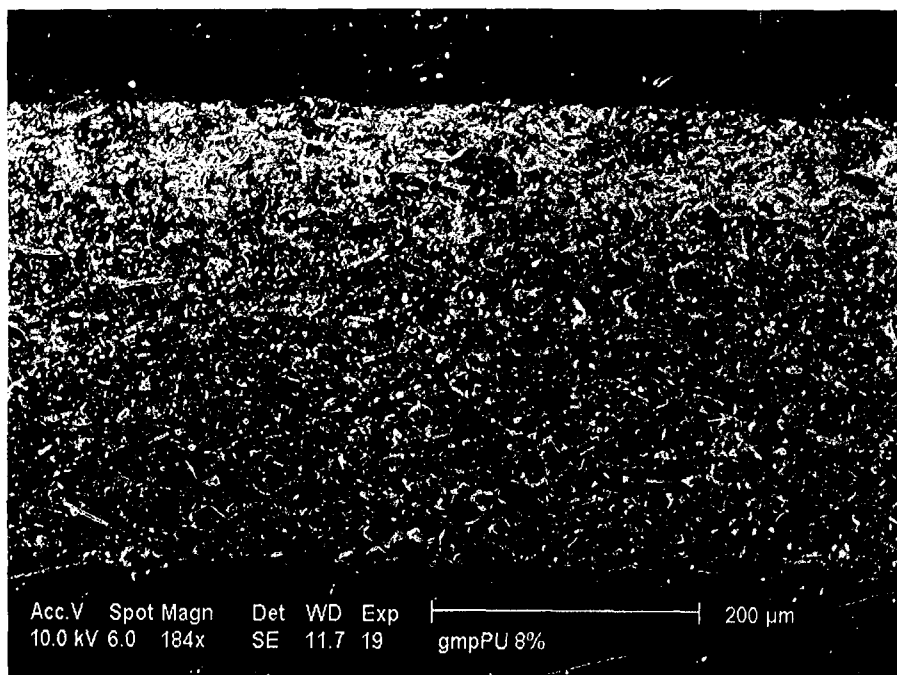


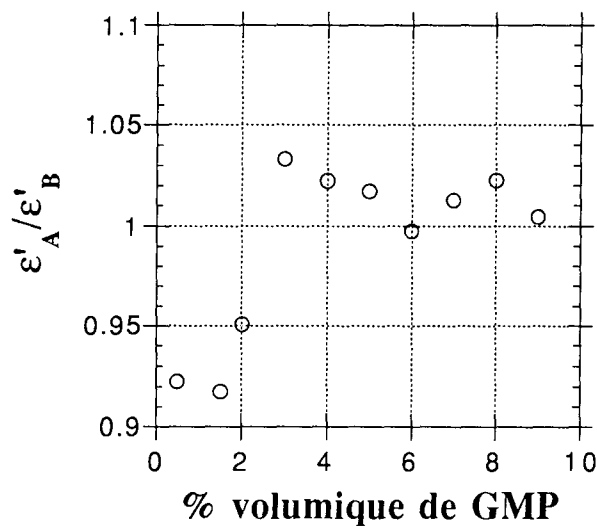
Fig.29: Vue de la tranche d'un film pentacouche de polyuréthane chargé à 8% volumique de GMP (microscope électronique à balayage sous 10kV, grossissement 185×).

#### IV.3. - Mesures de la constante diélectrique complexe

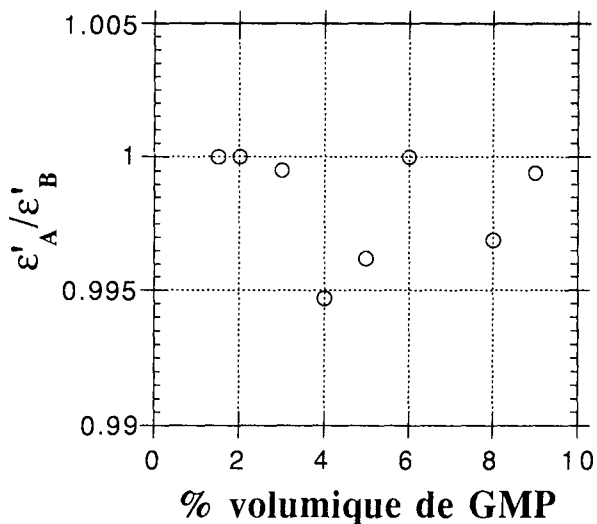
Lors de tous ces examens au microscope, on n'a pas pu dire avec certitude s'il existait ou non une sédimentation systématique des particules dans telle ou telle région des films observés dans le sens de l'épaisseur. C'est un phénomène qui peut très bien se concevoir, puisque le protocole d'élaboration impose une projection vigoureuse des charges sur un substrat, et que le GMP a une densité environ double de celle des résines utilisées.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'une méthode de caractérisation structurale, on a tenu à présenter ici quelques résultats qualitatifs issus de l'étude de la constante diélectrique, effectuée par le CEA sur nos matériaux. Les mesures ont été réalisées en appliquant une onde de fréquence donnée sur une face d'un échantillon de film, découpé pour la circonstance sous la forme d'une rondelle qui s'adapte à un câble coaxial, puis en appliquant cette même onde à l'autre face. Bien sûr, recto et verso sont repérés, l'un correspondant au côté auparavant en contact avec le substrat (face B), et l'autre à la surface "libre" du film composite (face A). Les valeurs trouvées de la constante diélectrique doivent donc être identiques si le composite est homogène.

Pour comparer les résultats obtenus à partir des deux côtés des échantillons, on a représenté en Fig.30 le rapport face A / face B des parties réelles de la constante diélectrique complexe pour chaque concentration. La partie (a) de la figure concerne les systèmes monocouches époxy-GMP, et la partie (b) les systèmes monocouches polyuréthane-GMP.



(a)



(b)

**Fig.30:** Rapport face A / face B des valeurs des parties réelles de la constante diélectrique complexe, pour différents taux de charge.

(a) Composites monocouches époxy - GMP

(b) Composites monocouches polyuréthane - GMP

La Fig.30 (a) indique une dispersion des résultats de  $\pm 10\%$  de part et d'autre de l'axe horizontal d'ordonnée 1, et qu'aucun phénomène de sédimentation ne semble exister dans les matériaux époxy - GMP. Par contre, le rapport  $\epsilon'_A/\epsilon'_B$  concernant les composites à base de polyuréthane reste dans une fourchette de valeurs de  $\pm 0,5\%$  par rapport à 1. Cela signifie que ces matériaux sont bien plus homogènes que leurs homologues époxy, puisque l'accord entre les résultats des faces A et B est excellent.

## V. - Conclusion

Tout au long de cette première partie, on a pu mettre en évidence que les matériaux composites résine - GMP sont tout à fait particuliers.

Rappelons tout d'abord que le Graphite Micronique Plat est constitué de paillettes monocristallines de graphite, qu'on peut en première approximation assimiler à des disques de diamètre  $10\ \mu\text{m}$ , et d'épaisseur voisine de  $0,1\ \mu\text{m}$ . La propriété fondamentale de ce matériau pulvérulent est son aptitude à se déposer à plat, d'où la possibilité de synthétiser des composites de structure orientée, à condition d'avoir un protocole de mise en oeuvre approprié.

Ainsi, le procédé que nous avons utilisé a introduit des effets d'orientation des particules, d'où l'apparition d'une anisotropie géométrique dans les matériaux finis. En effet, si, au lieu d'être projeté puis réticulé lentement sur une plaque horizontale, le mélange avait été coulé ou extrudé, et réticulé immédiatement à haute température en présence d'accélérateurs, on aurait pu avoir des particules beaucoup plus désorientées.

Par conséquent, la dispersion des particules au sein du polymère n'est pas uniforme, car les particules sont orientées plus ou moins parallèlement à leur plan de dépôt. De plus, leur répartition dans l'espace n'est pas non plus statistiquement aléatoire dans tous les cas, puisqu'elles peuvent donner lieu à des inhomogénéités dans les matrices époxy.

On va maintenant étudier le comportement de la conductivité électrique propre à ces systèmes. Celui-ci est en effet en mesure de fournir des informations sur les propriétés de percolation du système (voir Ch. I. B: Percolation et Conduction).

## B. - Conductivité électrique des composites

### I. - Introduction

Dans le paragraphe A concernant la caractérisation des matériaux, on a pu mettre en évidence d'une façon indiscutable un important effet d'orientation des particules, tel que leurs surfaces sont en moyenne plus ou moins parallèles au plan de dépôt des films. En outre, on sait que, de par sa structure cristallographique, le graphite possède un ensemble de propriétés physiques anisotropes, et en particulier c'est le cas de sa conductivité électrique. Ainsi, dans les feuillets de graphène, la résistivité est de l'ordre de 40 à 50  $\mu\Omega.cm$ , valeur environ 1000 fois inférieure à celle que l'on peut mesurer perpendiculairement aux feuillets (à la température ambiante). Puisque le GMP est constitué de paillettes monocristallines et que ces charges sont faiblement désorientées dans nos composites, on peut donc s'attendre à ce que le matériau possède une anisotropie uniaxiale de conductivité, suggérée par le schéma de la Fig.31.

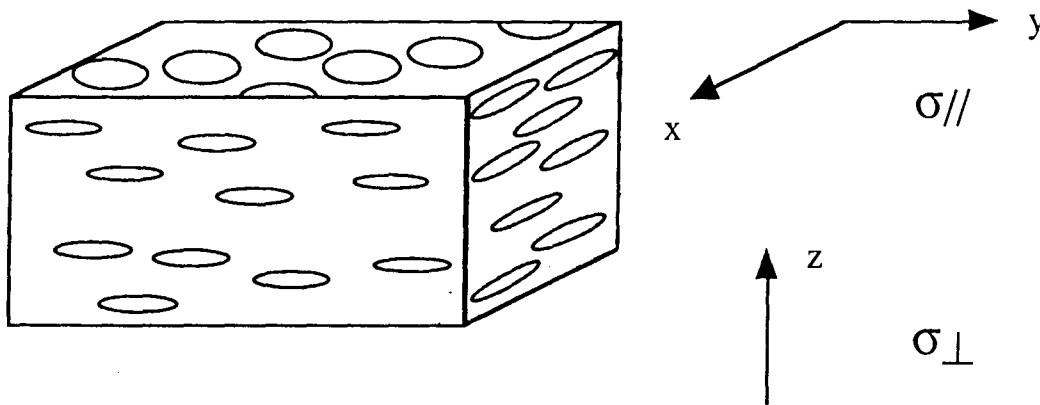


Fig.31: Représentation symbolique d'un échantillon de film et de son anisotropie de conductivité.

Selon les directions x et y, la conductivité que l'on mesurera sera identique, et égale à  $\sigma_{//}$ . Cette grandeur sera appelée conductivité basale ou parallèle. Selon l'axe z, on considérera la quantité  $\sigma_{\perp} \neq \sigma_{//}$ , dite conductivité perpendiculaire ou transverse.

On conçoit donc bien que deux types de mesures, parallèlement au plan du film d'une part et perpendiculairement d'autre part, seront nécessaires et suffisantes pour déterminer la conductivité d'un échantillon. Toutes ces mesures se feront à la température de la pièce (25°C), en utilisant les montages expérimentaux décrits ci-dessous.

Comme on va le voir, ces matériaux présentent une relation fortement non-linéaire entre conductivité et concentration en particules conductrices. Lorsqu'on fait varier le pourcentage volumique de graphite du système, on y observe une transition isolant-conducteur par formation d'un amas infini de particules conductrices. La concentration critique à laquelle se fait cette transition est une caractéristique du système percolant étudié.

### II. - Méthodes de mesure de la conductivité

#### II.1. - Détermination de la conductivité basale $\sigma_{//}$

On veut mesurer la conductivité de tous les échantillons synthétisés pour avoir accès à la valeur de la concentration en GMP définissant le seuil de conduction. Ainsi, on a affaire à des composites diversement chargés, à des taux inférieurs et supérieurs au seuil de percolation. Il en résulte des conductivités dont les valeurs sont extrêmement différentes d'un échantillon à l'autre, et

pour cette raison, il est impossible de n'utiliser qu'un seul montage expérimental et une seule technique de mesure. Les matériaux les plus riches en graphite sont alors considérés comme peu résistants, tant que l'impédance de l'appareil de mesure utilisé est suffisante. Dans le cas contraire, une autre méthode s'impose. Dans tous les cas, les échantillons découpés dans les films sont sous forme de rectangles dont la surface est choisie la plus grande possible, en fonction du système de mesure utilisé et de l'étendue des zones de plus bel aspect (régularité de surface et d'épaisseur) dans lesquelles la découpe des échantillons s'effectue. En effet, puisqu'il s'agit de matériaux hétérogènes désordonnés, on s'attend à ce que leurs dimensions aient une influence sur la dispersion des mesures de conductivité.

#### a. - Echantillons peu résistants

On a utilisé une méthode quatre points avec le montage schématique de la Fig.32. Pour les composites à base d'époxy comme de polyuréthane, il s'est avéré applicable aux échantillons de concentration volumique en GMP supérieure ou égale à 5%.

Deux axes gradués supportent chacun un bras mobile sur lequel est fixé une aiguille. Les aiguilles, poussées par de légers ressorts, font contact avec le film dont on veut mesurer la conductivité basale, et qui est maintenu en ses extrémités par deux pinces en laiton. L'une de ces dernières peut se déplacer pour s'adapter aux dimensions de l'échantillon, et l'ensemble du montage est fixé sur un support isolant.

L'injection du courant  $I$  se fait au niveau des pinces et on mesure la différence de potentiel  $V$  entre les deux pointes, ce qui est réalisé par l'unité de source et de mesure digitale Keithley (modèle 237). Le montage possédant plusieurs degrés de liberté, il a ainsi l'avantage de permettre des mesures locales n'importe où sur un film donné. On peut donc mesurer la tension dans l'échantillon à divers endroits, à écartement constant des pointes, ou bien la mesurer à écartement variable. Cela permet alors de se faire une idée de l'homogénéité du film.

Pour vérifier que les composites obéissent à la loi d'Ohm, on fixe l'écartement des pointes et on fait varier la densité de courant sur 2 ordres de grandeur, typiquement de 0,1 à 10 mA/cm<sup>2</sup> pour les échantillons les plus résistants, et sur 4 ordres de grandeur (jusqu'à 1 A/cm<sup>2</sup>) pour les plus conducteurs. Dans tous les cas, pour les films de concentration volumique 5 à 9% en GMP, tracer  $V$  en fonction de  $I$  conduit rigoureusement à une droite, d'où vérification de la loi d'Ohm.

La conductivité du film est donc établie par l'application de la formule:

$$\sigma \text{ (S/cm)} = \frac{I L}{V S} \quad (59)$$

où  $I$  (A) est l'intensité imposée aux bornes de l'échantillon (pinces),  $V$  (V) est la tension mesurée au niveau des aiguilles,  $L$  (cm) est la longueur de film entre les pointes, et  $S$  (cm<sup>2</sup>) est la surface de la section du film (tranche).

Au cours de ces mesures, on a pu constater l'existence d'un pouvoir thermoélectrique du matériau. Bien que très faible, on a préféré en tenir compte et nous avons systématiquement calculé  $V$  à partir des valeurs  $V(+)$  de la tension obtenue avec le courant circulant dans un sens, et  $V(-)$  pour le courant circulant dans l'autre, selon:

$$V = \frac{|V(+)| + |V(-)|}{2} \quad (60)$$

La conductivité basale de films chargés de 5 à 9 % en GMP a alors été déterminée à partir d'un grand nombre de couples de valeurs de  $V$  et  $I$  trouvés par déplacement des pointes. De cette manière, on peut construire la distribution des conductivités calculées à partir de ces couples. La Fig.33 illustre quelques exemples dans le cas de composites époxy-GMP: on a porté en ordonnée le nombre de fois pour lequel on trouve une même gamme de valeurs de la conductivité basale, et en abscisse le pourcentage d'écart de cette valeur à la moyenne des conductivités.

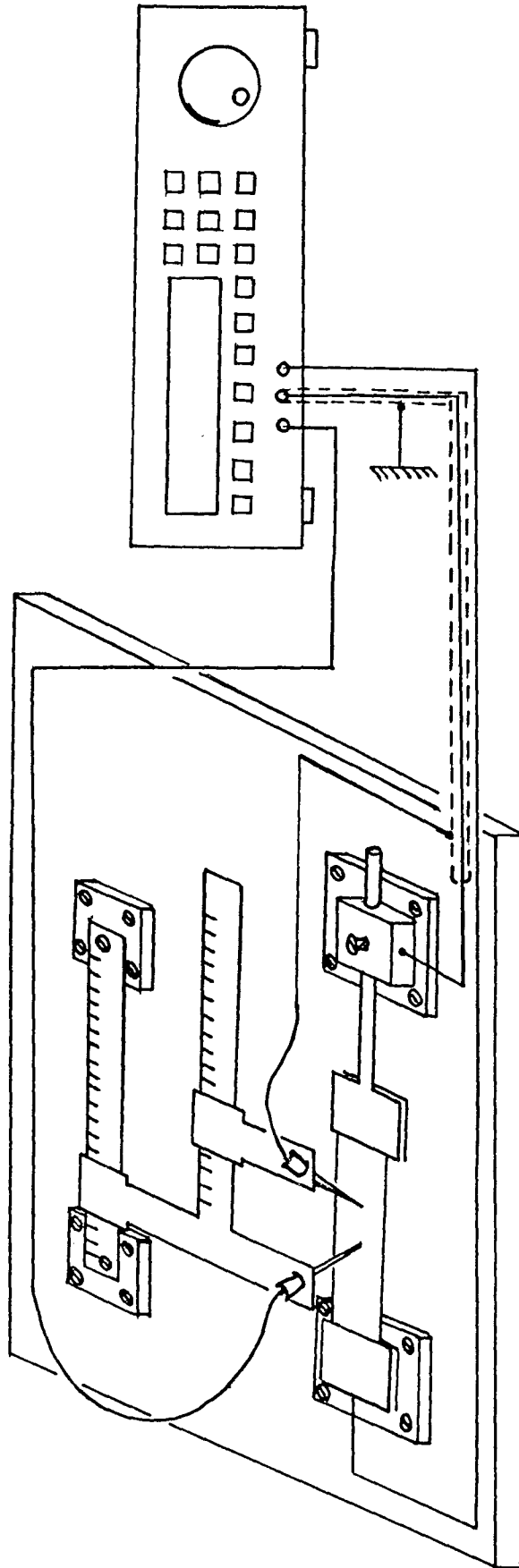


Fig.32: Schéma du montage de mesure de  $\sigma$  // des échantillons peu résistants.



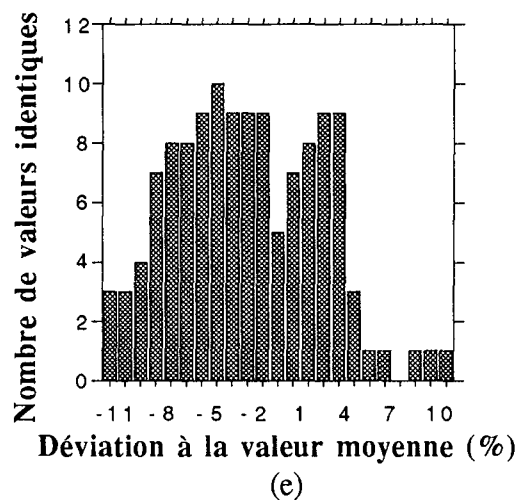
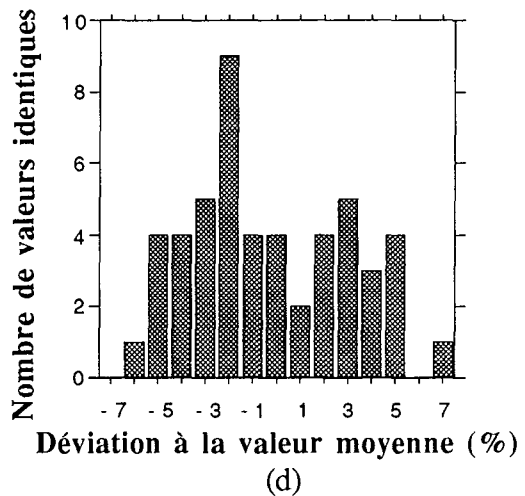
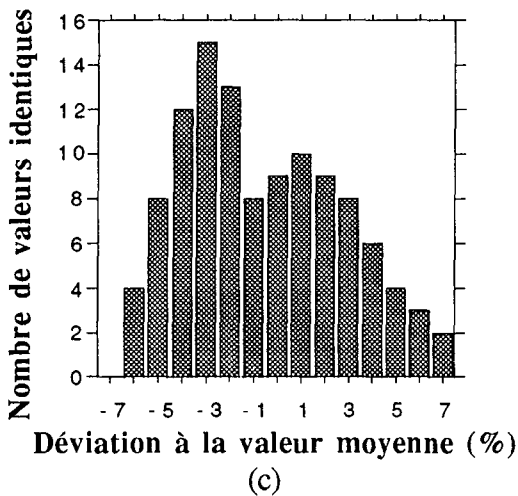
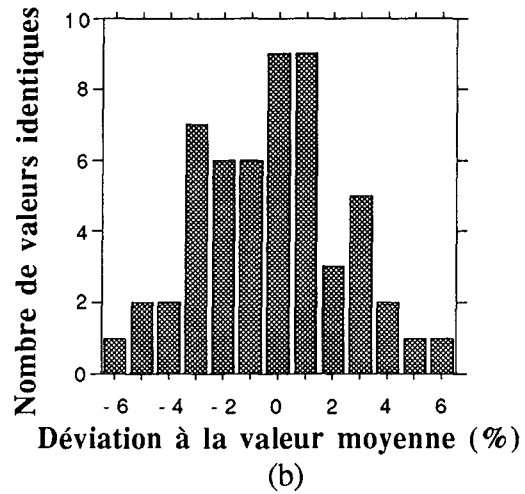
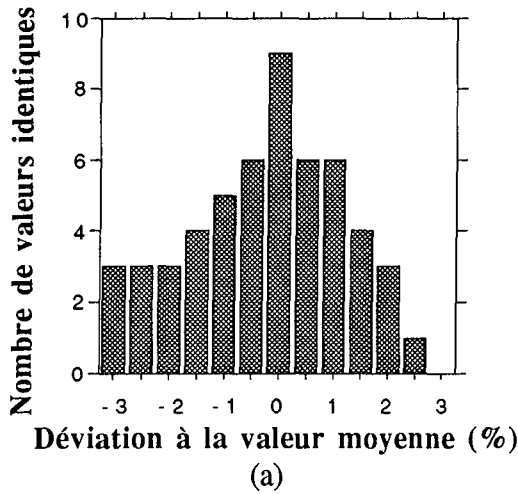


Fig.33: Nombre de fois que la conductivité basale est trouvée égale à une même gamme de valeurs, en fonction du pourcentage d'écart à la moyenne sur toutes les conductivités.

(a) Film époxy à 9% volumique en GMP

(b) Film époxy à 8% volumique en GMP

(c) Film époxy à 7% volumique en GMP

(d) Film époxy à 6% volumique en GMP

(e) Film époxy à 5% volumique en GMP

On peut d'ores et déjà noter que la largeur des distributions de conductivités augmente lorsque le taux de charge diminue, c'est-à-dire quand on se rapproche du seuil de percolation. On aura l'occasion de revenir plus en détail sur ce phénomène, au début du chapitre suivant.

b. - Echantillons très résistants

Une autre méthode de mesure que la précédente a dû être employée pour les composites époxy et polyuréthane de concentration inférieure ou égale à 4% en graphite. Elle consiste à soumettre le matériau à un champ électrique  $E$  et à déterminer le courant  $I$  qui le traverse. En toute rigueur, on devrait avoir accès à la valeur de  $E$  en mesurant directement la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon, ce qui suppose l'utilisation d'un appareil à haute impédance. Puisqu'on ne dispose que d'un seul instrument de ce type, avec lequel on trouve la valeur de  $I$ , on réalise le circuit schématisé par la Fig.34. Ainsi, la tension est prise comme étant la différence de potentiel entre une borne du générateur et le curseur du potentiomètre, grâce auquel on peut imposer à l'échantillon une valeur voulue de champ électrique. Ce type de montage sera employé systématiquement lors des mesures de conductivité en fonction de la température et de la pression dont il sera question au chapitre IV.

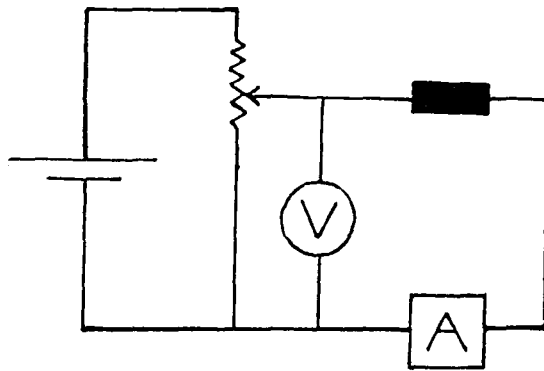


Fig.34: Schéma du circuit électrique utilisé pour les mesures de conductivité des matériaux très résistants. L'échantillon est symbolisé par le rectangle noir.

La détermination de la conductivité des composites fortement résistants fait naître un nouveau problème. On avait déjà pu s'apercevoir, de par l'utilisation d'un ancien protocole de mesure [92], que les systèmes étudiés ne suivaient pas nécessairement la loi d'Ohm dans cette gamme de concentrations. Il avait en effet été constaté que les résultats obtenus étaient très variables selon la valeur du champ électrique appliqué. En outre, une même tension imposée aux bornes d'échantillons de tailles et morphologies diverses conduisait à autant de valeurs différentes du champ électrique.

Il s'est donc avéré nécessaire de concevoir un protocole rigoureux de mesure, permettant de savoir si le composite concerné obéit à la loi d'Ohm et, le cas échéant, dans quelle gamme de champ électrique. Dans ce but, nous avons construit une batterie constituée d'un ensemble de piles sèches montées en série, et pouvant fournir n'importe quelle valeur de tension entre 0 et 745 V. Le schéma de toute l'installation est représenté sur la Fig.35. Ce générateur impose un champ électrique  $E$  à l'échantillon dès lors que le relais l'autorisant est manoeuvré. Le deuxième relais sert quant à lui à inverser le sens de  $E$ . La tension qu'on veut appliquer se règle en manipulant l'ensemble d'interrupteurs prévus à cet effet, qui permettent de connecter entre eux des éléments de piles de tailles diverses. L'affinage de la valeur voulue, mesurée par un multimètre digital, se fait par le biais du potentiomètre.

Les organes principaux de l'installation sont reliés entre eux par des câbles coaxiaux, la cellule de mesure est blindée, et l'isolation de tous les conducteurs est assurée par leur montage sur téflon. Le courant  $I$  traversant l'échantillon est déterminé par un électromètre analogique Keithley (Modèle 610 BR), connecté à la cellule qui a été construite de manière à recevoir deux dispositifs de mesure, le premier pour la détermination de la conductivité basale qui nous intéresse ici, et le deuxième pour la conductivité transverse. Par conséquent, pour étudier le type de propriété voulu, il suffit de mettre en rapport un dispositif ou l'autre avec l'électromètre.

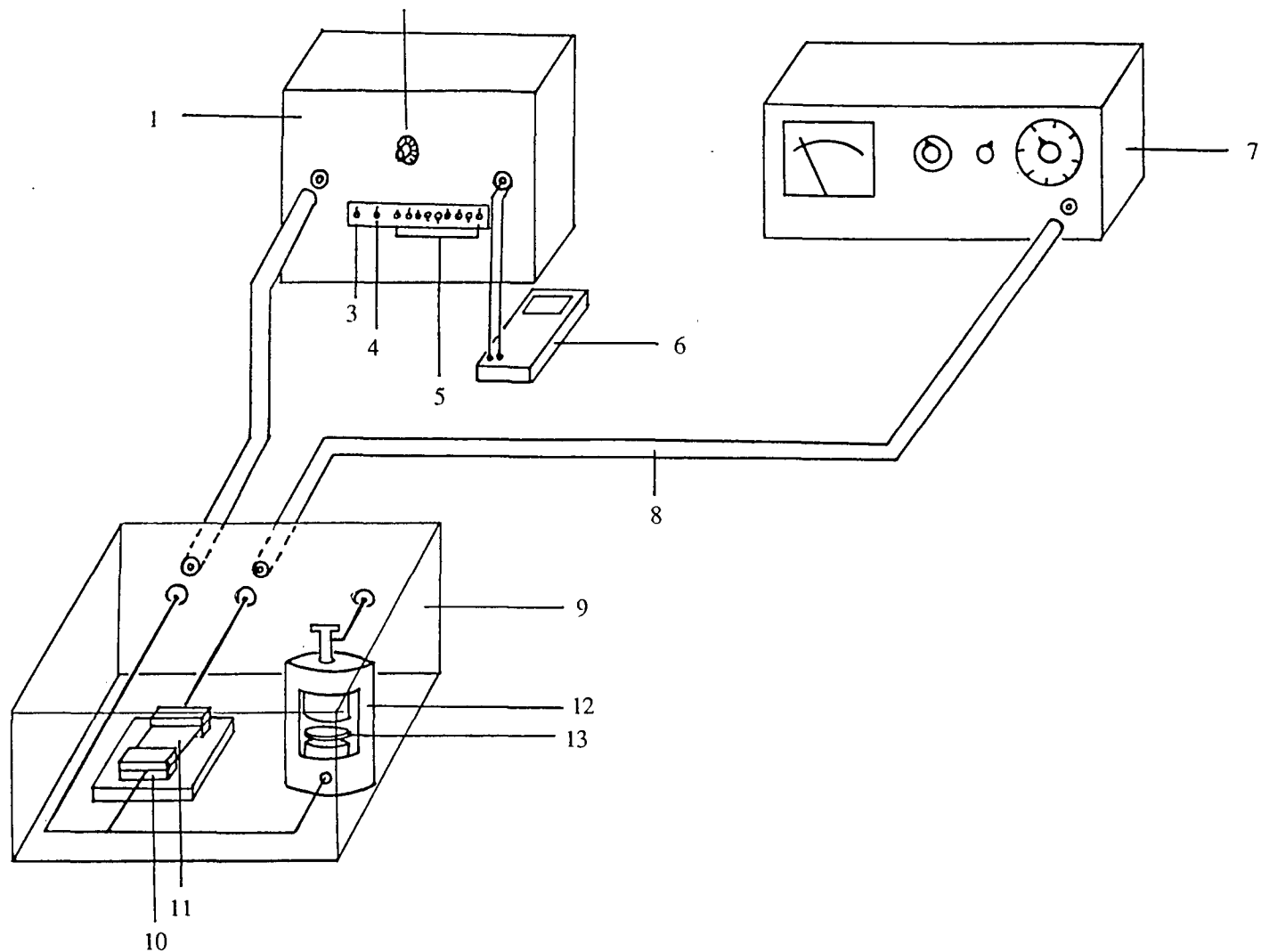


Fig.35: Montage expérimental utilisé pour la mesure de la conductivité de composites très résistants.

- |  |  |   |
|--|--|---|
| (1) Générateur de tension                                  | (2) Potentiomètre de réglage fin                           | (3) Relais pour l'application du champ électrique |
| (4) Relais pour l'inversion du sens du champ électrique    | (5) Interrupteurs déterminant la valeur du champ           | (6) Multimètre pour la mesure de la tension       |
| (7) Electromètre   | (8) Câble coaxial relié à l'un ou l'autre des échantillons | (9) Cellule de mesure blindée                     |
| (10) Pince en laiton                                       | (11) Echantillon pour la détermination de $\sigma_{//}$    | (12) Dispositif de mesure de $\sigma_{\perp}$     |
| (13) Echantillon pour la détermination de $\sigma_{\perp}$ |  |   |

Les caractéristiques tension-courant dans le sens du plan seront obtenues par la mesure de l'intensité (corrigée de l'effet thermoélectrique) traversant le film, découpé sous forme de rectangle, soumis à un champ électrique connu et qu'on fera varier. L'échantillon est alors maintenu par deux pinces en laiton d'écartement fixe.

## II.2. - Détermination de la conductivité transverse $\sigma_{\perp}$

Le montage décrit en Fig.35 convient parfaitement pour la détermination de la conductivité transverse des composites à base d'époxy et de polyuréthane à toutes concentrations. En effet, on va voir plus loin que, perpendiculairement au plan des films, les matériaux les plus chargés sont environ 50000 fois moins conducteurs que dans le sens du plan. Aucune installation spécifique à des échantillons plus ou moins résistants n'a donc été conçue.

Le dispositif de mesure consiste en un cylindre creux en laiton contenant deux pistons, l'un étant mobile et constamment rappelé contre l'autre, fixe, par un ressort. Chacune des faces en contact de ces deux pistons est garnie d'une pastille d'élastomère silicone sur lequel est tendu une feuille de mylar aluminisée. On a donc un système d'électrodes souples, propre à accueillir un échantillon de composite qui sera découpé pour la circonstance sous la forme d'un disque de diamètre 16 mm. Introduit entre les pistons, ses faces sont alors doucement pressées par les électrodes qui en épousent les formes. Contrairement à l'usage courant, le montage est dépourvu d'anneaux de garde, mais l'aire des faces des pistons est étudiée pour laisser libre de tout contact l'extrême bord du disque échantillon, et prévenir ainsi un éventuel court-circuit entre les feuilles métallisées.

L'utilisation de ce système procure un gain de temps considérable, puisqu'il autorise des mesures directes sur des échantillons non métallisés. Il convient cependant d'ajouter un bémol à cette discussion, en considérant le fait que ce dispositif n'est réellement fiable que dans le cas de films minces et souples. On a effectivement pu constater l'existence de mauvais contacts lorsque les échantillons étaient rigides de par leur nature (tous les époxy) ou de par leur épaisseur (multicouches polyuréthane). C'est la raison pour laquelle on a dû recouvrir les faces d'un assez grand nombre de disques composites avec une laque à l'argent, très conductrice, autorisant un contact parfait avec le matériau et le collage d'un mince fil de cuivre. La conductivité se détermine alors en utilisant le système pour les mesures dans le plan, les pinces tenant les fils de cuivre fixés aux faces de l'échantillon.

## III. - Résultats expérimentaux

### III.1.- Caractéristiques tension - courant et détermination de la conductivité

Les composites de teneur volumique supérieure ou égale à 5% en GMP se sont trouvés obéir à la loi d'Ohm. En conséquence, leur résistance  $R$  est égale au rapport tension sur courant, et leur conductivité est déterminée sans ambiguïté à partir de la valeur de  $R$  et des dimensions connues des échantillons. La mesure de la taille de ces derniers s'est effectuée dans tous les cas à l'aide d'un Palmer avec une précision au centième de millimètre.

Pour les matériaux moins chargés en graphite, la méthode utilisée permet de tenir compte du fait que dans cette gamme de concentration, le comportement de la conductivité n'est pas nécessairement ohmique à densité de courant donnée. Nous avons donc systématiquement mesuré le courant sous champ électrique variable et déterminé de la sorte les caractéristiques I-V pour chaque taux de charge. A titres d'exemples, on a choisi d'illustrer en Fig.36 ces résultats dans le cas de composites époxy-GMP monocouches étudiés dans le sens du plan. Les données ont été normalisées par les dimensions des échantillons, c'est-à-dire mises sous la forme de courbes densité de courant  $j$  ( $A/cm^2$ ) en fonction du champ appliqué  $E$  ( $V/cm$ ). Cela permet ainsi une comparaison directe des figures entre elles.

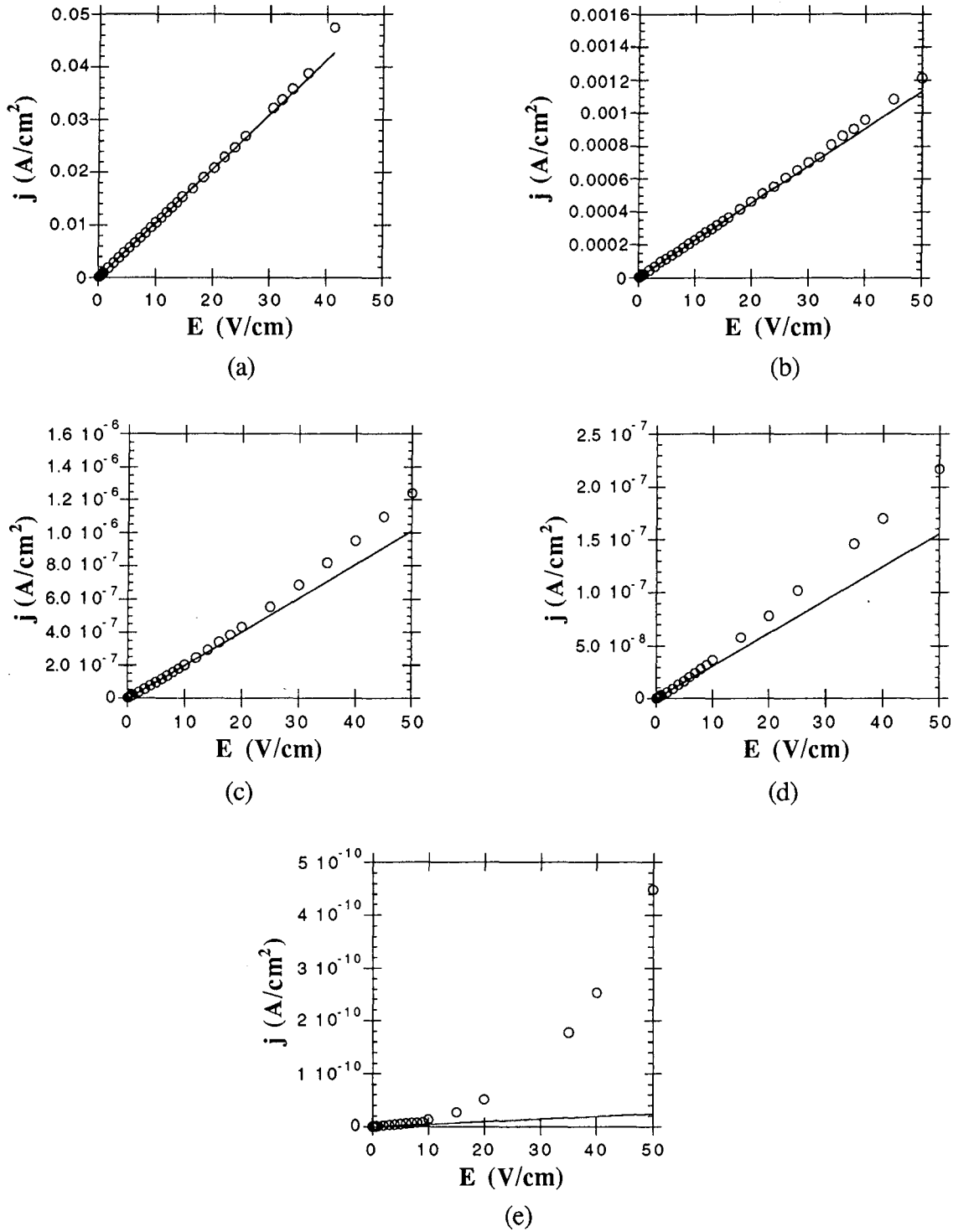


Fig.36: Densité de courant  $j$  mesurée en fonction du champ électrique  $E$  appliqué à des échantillons de films monocouches époxy-GMP dans le sens du plan. Les droites représentent les tangentes aux courbes  $j = j(E)$  au point  $E=0$ .

(a) Film à 4% volumique en GMP  
 (c) Film à 2% volumique en GMP  
 (e) Film à 1% volumique en GMP

(b) Film à 3% volumique en GMP  
 (d) Film à 1,5% volumique en GMP

Ces résultats ont clairement montré que la région ohmique se rétrécit peu à peu au fur et à mesure que la concentration en GMP dans le matériau diminue. Ainsi, aux faibles valeurs de champ,

on peut mettre en évidence une partie linéaire dans les courbes  $j = j(E)$ , et on dira que la conductivité du composite est égale à la pente de cette section de droite, en vertu de la relation:

$$j = \sigma.E \quad (61)$$

Ainsi, pour mieux faire ressortir visuellement la zone ohmique, on a tracé, dans les cas (a), (b), (c) et (d) de la Fig.36, la droite confondue avec cette région.

Lorsqu'il n'est pas possible de mesurer l'étendue du domaine où s'applique la loi d'Ohm, soit parce qu'il est très petit, soit parce qu'il n'existe pas, nous avons déterminé la conductivité par extrapolation à champ électrique nul. C'est par exemple le cas (e) de la Fig.36 pour lequel on a tracé la tangente à la courbe  $j = j(E)$  passant par l'origine. On dira alors que la conductivité du matériau est égale à la pente de cette droite. Pour l'obtenir, nous avons effectué un ajustement de la courbe par un polynôme d'ordre 3, soit  $j = m_0 + m_1.E + m_2.E^2 + m_3.E^3$ , ce qui donne un excellent coefficient de corrélation. Puisque la conductivité est assimilée à la pente de cette courbe à l'origine, il s'agit donc de la première dérivée du polynôme à  $E=0$ , c'est-à-dire  $m_1$ .

Cette procédure a été répétée dans le sens perpendiculaire, et on l'a de même employée méthodiquement aux composites de toutes épaisseurs, qu'ils soient à base d'époxy ou de polyuréthane, tant que les concentrations étaient inférieures ou égales à 4%. Cette contrainte sur la concentration est simplement due au fait que des matériaux plus chargés sont trop conducteurs et entraînent très vite la mise en court-circuit du générateur de tension. Ainsi, pour tous les autres composites, des comportements semblables à ceux décrits plus haut ont été observés. Notons cependant que les domaines ohmiques des films multicouches se sont révélés beaucoup plus étroits que ceux de leurs homologues monocouches.

On a donc pu se rendre compte que la conductivité est une fonction du champ électrique imposé au cours de la mesure. La méthode que nous proposons ici permet de s'affranchir de ce phénomène, et autorise le calcul rigoureux de l'anisotropie du matériau. En effet, compte tenu de la morphologie des échantillons, une même tension appliquée parallèlement et perpendiculairement au plan du film ferait subir à l'échantillon des champs électriques très différents (environ 100 fois plus grands dans le sens transverse). Dans le chapitre IV, on aura l'occasion de revenir plus en détail sur le comportement de la conductivité, étudiée dans une gamme de champ beaucoup plus étendue que celle utilisée ici.

Pour finir, précisons que l'étude de la conductivité des systèmes quasi-isolants (composites à 0,5 et 0% volumique en GMP) nécessite des précautions particulières. Tout d'abord, les échantillons doivent impérativement être métallisés à la laque à l'argent, sans quoi l'existence éventuelle d'une résistance de contact électrode - film entraîne très vite l'impossibilité d'effectuer des mesures. D'autre part, le courant observé a comme origine un mouvement d'ions et/ou de chaînes macromoléculaires qui s'orientent sous l'action du champ électrique. On est donc en présence de phénomènes dépendant du temps, d'autant plus brefs que le champ appliqué est intense. Pour cette raison, on n'a relevé la valeur du courant qu'après stabilisation de l'aiguille de l'électromètre, i.e. après une période incluant l'évacuation des charges électrostatiques et le processus d'orientation des chaînes de polymère. On a pu se donner une idée du délai nécessaire à donner au système pour relaxer en réalisant l'expérience suivante. On a pris un disque de polymère vierge pour mesurer sa conductivité dans le sens transverse, sous une valeur donnée de champ électrique. Sachant que la résine, amorphe, doit être isotrope, on a attendu le temps requis pour obtenir la même valeur de conductivité avec un échantillon découpé dans une autre configuration, à savoir dans le sens du plan, et subissant la même valeur de champ. Cette durée a été trouvée de l'ordre de grandeur de la minute, et ainsi, chaque mesure effectuée sur un composite très faiblement chargé n'a été prise qu'après ce laps de temps.

### III.2. - Variation de la conductivité avec la concentration en GMP

#### a. - Moyenne des conductivités pour chaque concentration

Puisque par définition le phénomène de percolation traite de systèmes hétérogènes, il nous a paru indispensable, pour un matériau de taux de charge donné, de réaliser plusieurs mesures sur un échantillon de grande taille (méthode pour les composites peu résistants) ou de faire des mesures sur plusieurs échantillons de dimensions plus réduites car imposées par la configuration du montage (méthode pour les composites très résistants).

Dans le premier cas, la conductivité moyenne est fournie par le centre des distributions représentées en Fig.33. On a alors pu s'apercevoir que la dispersion autour de cette valeur est de l'ordre de la dizaine de pourcents au maximum, ce qui représente une quantité relativement peu élevée pour des milieux aléatoires de cette taille. Par contre, lorsque la concentration en graphite devient faible, les composites sont fortement résistants, et les résultats sont beaucoup plus variables d'un échantillon à l'autre. Ainsi, à l'approche de la transition, de très légères fluctuations locales du taux de charge peuvent conduire à des différences considérables entre les valeurs de conductivité mesurées dans des échantillons provenant d'un même film. De ce fait, on trouve des rapports entre les résultats atteignant fréquemment 2 à 5 et parfois 5 à 10 lorsque la concentration est proche du seuil. Nous avons donc calculé des moyennes de conductivité pour chaque lot d'échantillons représentant un même matériau, et on les a reportées sur les courbes ci-après.

#### b. - Courbes conductivité $\sigma$ - concentration volumique $\phi$ en GMP

→ *Composites époxy-GMP*

La conductivité des matériaux à base d'époxy (réalisés seulement sous forme de films mono et pentacouches) est tracée en fonction du pourcentage volumique de graphite sur la Fig.37, en utilisant des coordonnées semi-logarithmiques.

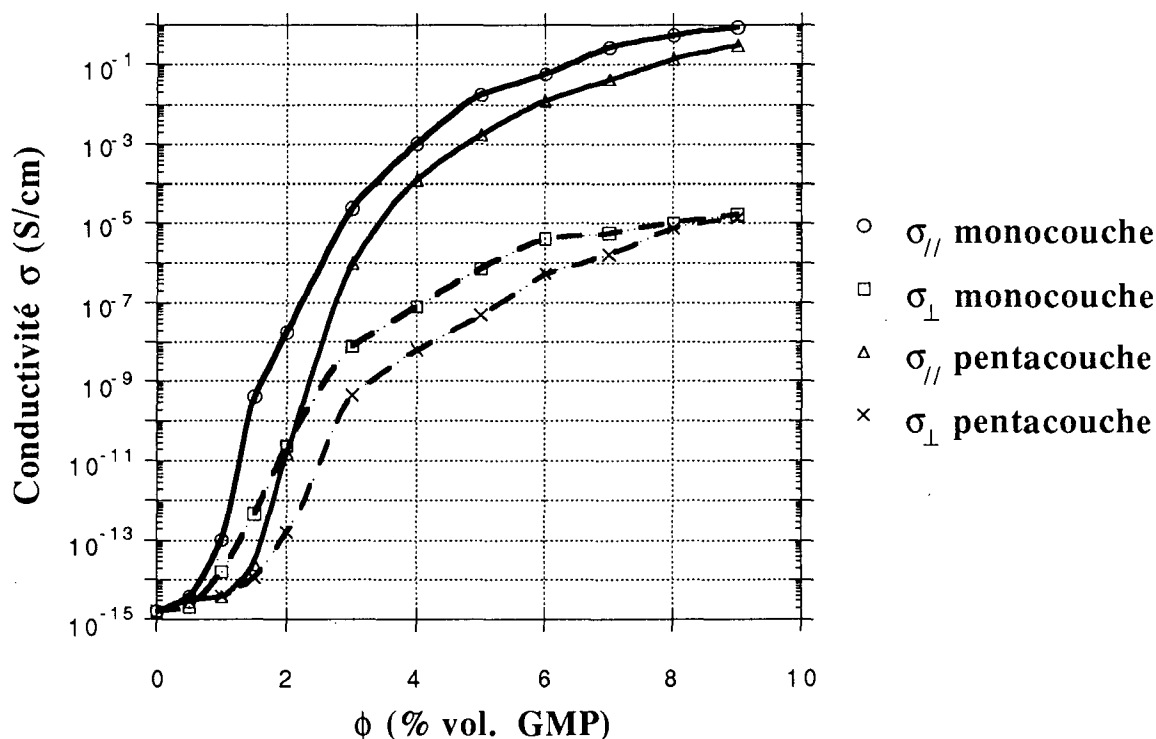


Fig.37: Composites époxy - GMP: comportement en coordonnées semi-logarithmiques de la conductivité  $\sigma$  en fonction de la concentration volumique  $\phi$  en GMP. Sont représentées les conductivités basale ( $\sigma_{//}$ ) et transverse ( $\sigma_{\perp}$ ) pour chacun des deux types de films réalisés (mono et pentacouches).

Sur cette figure, les lignes pleines et pointillées passant par les points expérimentaux sont issues d'un sous-programme d'interpolation. La vue de ces courbes entraîne les remarques suivantes.

Tout d'abord, la conductivité mesurée dans le sens du plan est toujours supérieure à celle trouvée perpendiculairement. Cette caractéristique est bien la preuve que le matériau composite qu'on a élaboré a des propriétés de transport anisotropes, comme on l'avait suggéré plus haut en discutant de l'orientation des charges, associée à leur anisotropie de conductivité.

Une autre constatation est que la transition isolant - conducteur est extrêmement lisse puisqu'elle s'étale sur une gamme de concentration de quelques 10% volumiques en GMP. Cela est d'autant plus inattendu que les conductivités des constituants sont très différentes. En effet, on trouve des valeurs de l'ordre de  $10^{-15}$  S/cm pour la résine et de  $10^3$  S/cm pour une poudre de GMP comprimée (mesure effectuée en quatre points) [93].

Enfin, notons que le phénomène de percolation semble survenir à des taux de charge plus élevés dans le cas des composites pentacouches que dans celui des monocouches.

Ces différents points seront développés lors de l'interprétation des résultats du chapitre III. En particulier, on expliquera la lenteur de la transition, rendant ici impossible la détermination du seuil de percolation à partir des seules courbes de la Fig.37.

→ Composites polyuréthane-GMP

Les films à base de polyuréthane, réalisés sous forme de mono, tri, et pentacouches, ont leur conductivité  $\sigma$  tracée en fonction de  $\phi$  sur la Fig.38. Là encore, les courbes proviennent d'une interpolation des points expérimentaux par un logiciel commercial.

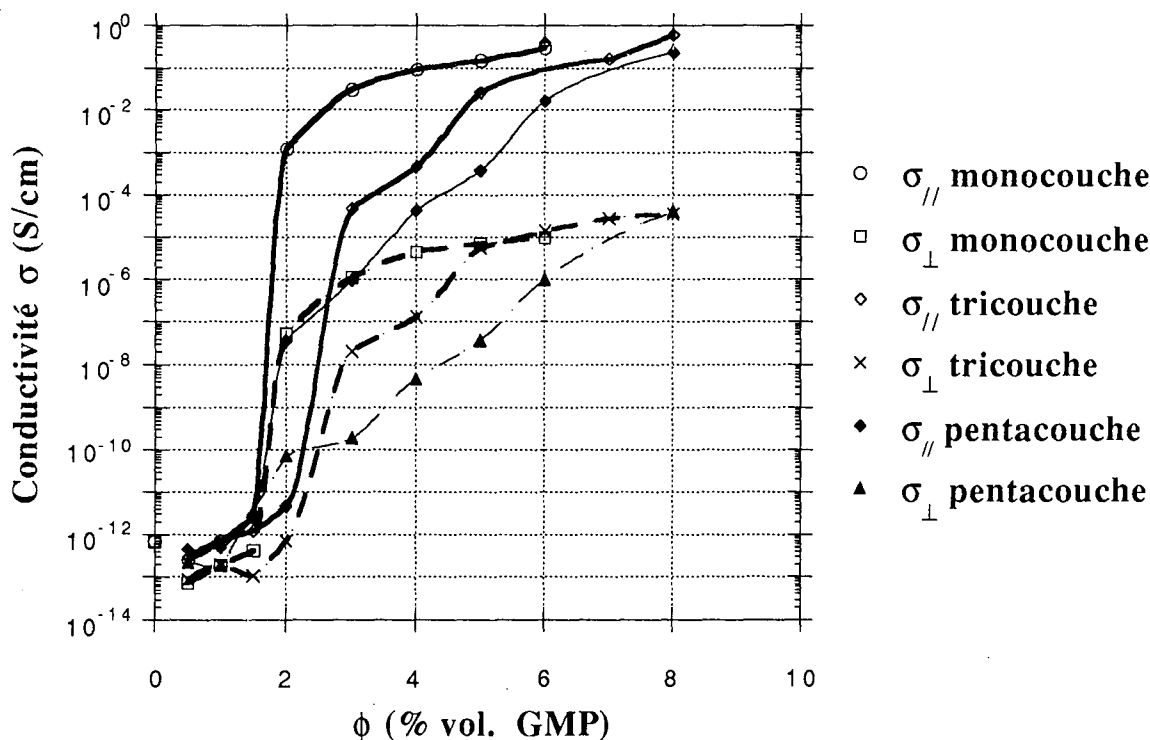


Fig.38: Composites polyuréthane - GMP: comportement en coordonnées semi-logarithmiques de la conductivité  $\sigma$  en fonction de la concentration volumique  $\phi$  en GMP. Sont représentées les conductivités basale ( $\sigma_{//}$ ) et transverse ( $\sigma_{\perp}$ ) pour chacun des trois types de films réalisés (mono, tri et pentacouches).

Cette figure appelle à son tour les commentaires suivants:

La conductivité des films monocouches présente une véritable transition, en comparaison de ce qu'on peut observer dans le cas précédent. Ainsi, les points à 1,5 et 2% sur l'échelle des concentrations sont espacés de 8 et 5 ordres de grandeur en conductivité dans le sens basal et



transverse respectivement. On pourra donc s'attendre à un seuil de percolation correspondant à un taux de charge compris entre ces deux valeurs de 1,5 et 2%.

Les courbes concernant les composites épais ont pour leur part un comportement beaucoup moins typique d'une transition réelle (tricouches), voire pas du tout (pentacouches). Il n'est donc pas évident a priori qu'en pareil cas on puisse encore parler de transition isolant - conducteur au sens propre, ni qu'on puisse définir un seuil de percolation.

Pour finir, on s'aperçoit que, comme pour les matériaux époxy-GMP, les films polyuréthane sont fortement anisotropes, et la conductivité des multicouches est toujours inférieure à celle des monocouches.

On peut aussi remarquer qu'on n'a pas obtenu de résultats expérimentaux pour les matériaux mono et multicouches de taux de charge supérieurs à 6 et 8% respectivement. Cela s'explique par les propriétés mécaniques médiocres des composites à ces concentrations, qui ont rendu impossible le décollément des films de leur support, en phase finale de leur élaboration.

Enfin, on peut aussi constater que la conductivité trouvée pour le polymère vierge est supérieure à celle des composites chargés à 0,5 et 1% volumique en GMP. Cela peut être dû au fait que, malgré les précautions prises, le courant mesuré par l'électromètre n'a pas encore fini d'évoluer après le délai qu'on s'est donné pour effectuer la mesure. Cependant, cette explication nous semble peu vraisemblable, vu qu'on a toujours obtenu des résultats identiques après des temps d'attente très longs (50 minutes). Il nous paraît alors plus juste de supposer que si le courant, mesuré après une longue période de stabilisation, a pour origine des mouvements d'ions, alors ces ions pourraient être piégés aux interfaces graphite-polymère. Quoiqu'il en soit, pour les systèmes dont la concentration est inférieure au seuil, nous ne retiendrons des valeurs de leurs conductivités que l'ordre de grandeur, à savoir  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  S/cm.

#### IV. - Conclusion

La première partie de ce chapitre ayant montré l'existence d'une anisotropie géométrique dans les matériaux résine - GMP, nous avons ici mis en évidence le fait que cette particularité, associée à l'anisotropie de conductivité du graphite, conduit à des systèmes dont les propriétés de transport sont elles aussi anisotropes.

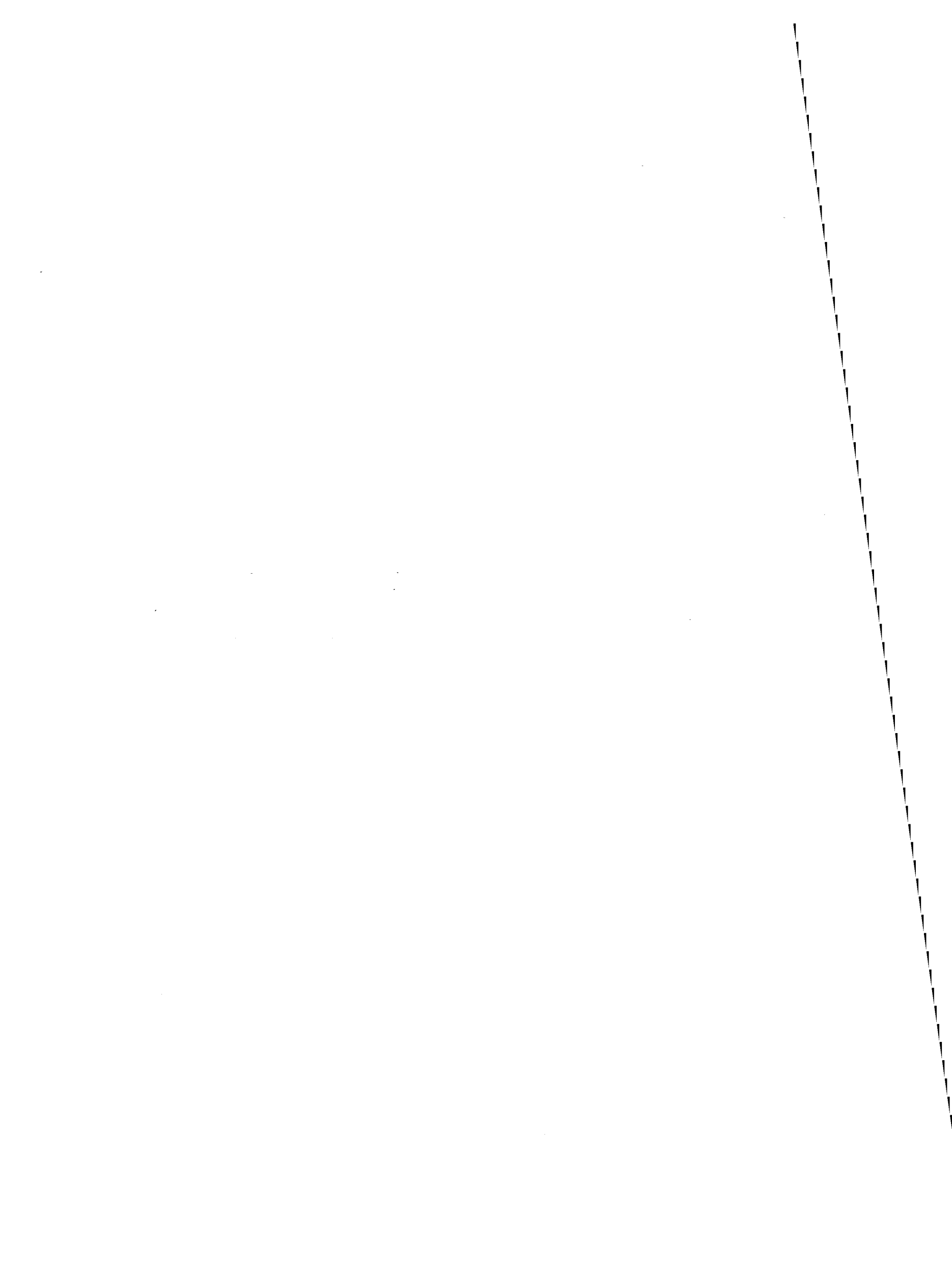
Les mesures de la conductivité des composites chargés à différents taux volumiques ont permis d'observer la transition isolant-conducteur, caractéristique d'un phénomène de percolation auquel on pouvait s'attendre. On a pu noter à ce sujet que la matrice polymérique a une influence considérable sur l'aspect de cette transition, et que, dans une moindre mesure, elle joue aussi sur la valeur absolue de la conductivité des films. Enfin, d'importantes différences de comportement ont pu être observées selon le nombre de couches constituant les matériaux.

Le chapitre suivant est consacré à l'interprétation de ces différents résultats. On établira les valeurs des concentrations au seuil des composites, et on s'intéressera au comportement critique de leur conductivité en appliquant, dans les limites des hypothèses développées au chapitre I, les lois dérivées de la théorie de la percolation. En particulier, on tentera d'établir des liens entre les propriétés géométriques de nos systèmes et leurs propriétés de transport.

## *Chapitre III*

**Application de la théorie de la percolation aux  
composites résine - GMP.**

**Seuil de percolation et exposants critiques.**



## A. - Considérations géométriques

### I. - Introduction

Cette première partie est consacrée aux propriétés géométriques des composites évoqués au Chapitre II. On aborde ici en effet, à partir de données de la conductivité  $\sigma_c$ , les aspects suivants: effets de taille dans les échantillons, seuil de percolation, et distribution des particules conductrices.

Les courbes représentant la variation de la conductivité en fonction du taux volumique de GMP, qui sont tracées dans le Chapitre II (§ B.III.2.b, Fig.37 et 38), nous permettent de déterminer les valeurs de seuil de percolation des différents matériaux. Les valeurs ainsi obtenues sont le point de départ de la discussion entamée dans cette première partie. Pour interpréter les résultats, on s'appuyera sur les développements de la théorie de la percolation, introduits au Chapitre I.

Cependant, il sera aussi possible d'avoir une approche moins mathématique en faisant ressortir les aspects physico-chimiques des constituants en présence. On insistera alors sur leurs conséquences sur la position du seuil de percolation, en termes d'interactions entre les différents composants.

### II. - Effets de taille et de surface dans les échantillons de composites

#### II.1. - Effets de taille dans les échantillons de matériaux monocouches

##### a. - Echantillons fortement chargés

Jusqu'à présent, on a largement souligné l'importance de la dimensionnalité d'un système sur ses propriétés critiques géométriques, comme sur ses propriétés de transport. La question qui se pose maintenant est la suivante: doit-on considérer nos échantillons de films, d'épaisseur finie, comme des milieux bidimensionnels, tridimensionnels, ou bien possédant des propriétés intermédiaires? On sait intuitivement qu'un film est 2D lorsque son épaisseur est inférieure ou égale au diamètre des "grains" qui le constituent, et qu'inversement, il doit être considéré comme 3D si toutes ses dimensions sont grandes comparées à la taille des "grains". Cependant, il semble difficile de prévoir à partir de quelles épaisseurs le système appartient aux différents régimes (2D, 3D ou intermédiaire).

Une précédente étude [90] avait montré que sur des composites semblables aux nôtres mais plus minces (20 à 30  $\mu\text{m}$ ), il était possible d'obtenir des comportements quasi-bidimensionnels (notamment un seuil de percolation extrêmement faible dans le sens transverse, 0,1 % en volume, et un exposant critique de conductivité dans le sens parallèle proche de sa valeur universelle en 2D). On pourrait alors supposer que pour des échantillons de film d'épaisseur voisine de 100  $\mu\text{m}$ , on ne travaille pas sur des systèmes réellement 3D.

Nous allons montrer que nos composites sont bien des milieux tridimensionnels, au moins pour les taux de charge en GMP relativement importants. Straley [94] a montré que la dispersion des valeurs de conductivité d'un échantillon à l'autre vérifie la relation:

$$\frac{\langle \delta\sigma^2 \rangle}{\Sigma^2} \sim \left( \frac{\xi}{L} \right)^D \quad (62)$$

où les crochets indiquent une moyenne sur tous les échantillons. Dans cette formule,  $\langle \delta\sigma^2 \rangle = \langle (\sigma - \Sigma)^2 \rangle$ ,  $\sigma$  est la conductivité d'un système de longueur  $L$ ,  $\Sigma$  est la moyenne des conductivités sur tous les échantillons,  $\xi$  est la longueur de corrélation, et  $D$  est la dimensionnalité du milieu. Puisque près du seuil, on a:

$$\xi \sim |\phi - \phi_c|^{-\nu} \quad (63)$$

alors, en 3 dimensions:

$$\frac{L^3 \langle \delta\sigma^2 \rangle}{\Sigma^2} \sim |\phi - \phi_c|^{-3\nu} \quad (64)$$

Nous n'avons vérifié cette relation que dans le cas des composites époxy et polyuréthane monocouches relativement bien chargés en GMP, car c'est pour ces échantillons que l'on dispose de données statistiques de conductivité (cf. Ch.II.B § II.1.a, Fig.32); la méthode de détermination de  $\phi_c$  et leurs valeurs ne sont fournies que dans le paragraphe III suivant. La Fig.39 représente, pour les deux types de matériaux, le tracé de  $\log(\langle \delta\sigma^2 \rangle / \Sigma^2)$  (plutôt que de  $\log(L^3 \langle \delta\sigma^2 \rangle / \Sigma^2)$  car on a travaillé à L constant), en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$ .

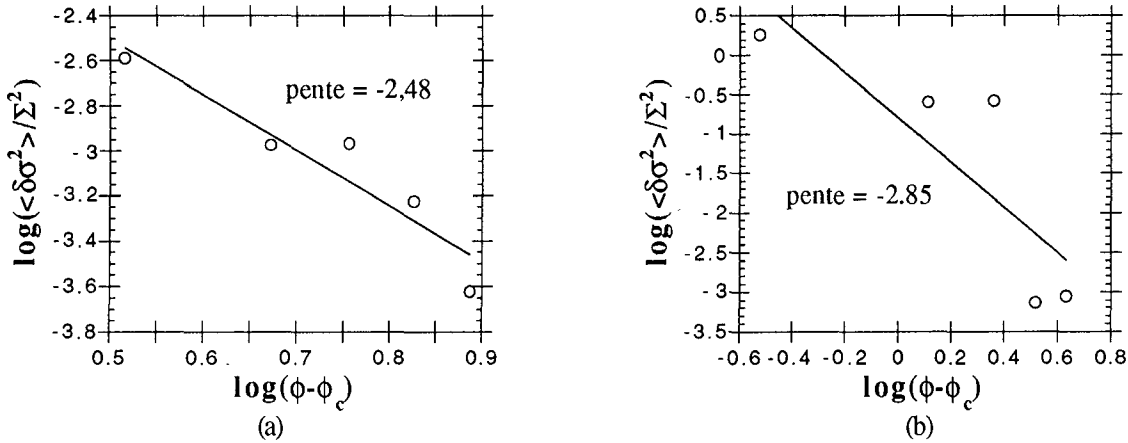


Fig.39: Tracé log-log de la dépendance en  $(\phi - \phi_c)$  de la dispersion des valeurs de conductivité pour cinq échantillons de composites monocouches.  
(a) Matériaux époxy-GMP (b) Matériaux polyuréthane-GMP

D'après ces figures, les pentes trouvées égales à -2,48 et -2,85 pour les matériaux époxy et polyuréthane respectivement conduisent, si on les divise par moins trois, à des valeurs d'exposants  $\nu$  de 0,83 pour les premiers, et 0,95 pour les seconds. Ces résultats sont en bon accord avec la valeur universelle égale, en 3D, à 0,89 (cf Tab.2, Ch.I § A.II.3.d). Si les systèmes avaient été bidimensionnels, on aurait dû trouver  $\nu = 1,3$ .

#### b. - Echantillons faiblement chargés

Lorsque la concentration en charges s'approche du seuil par valeurs supérieures, il est cependant possible d'obtenir des propriétés intermédiaires entre des comportements 2D et 3D. La longueur de corrélation étant l'échelle de longueur pertinente pour estimer la dimensionnalité d'un système, alors les propriétés d'un film d'épaisseur  $d$  seront fonction du rapport  $d/\xi$ . Si ce rapport est petit devant 1, l'échantillon sera 2D, et il sera 3D dans le cas contraire. Or,  $\xi$  diverge à l'approche du seuil de percolation, et par conséquent tout film peut éventuellement adopter un comportement bidimensionnel près de la transition. Les propriétés critiques changent alors progressivement, et le seuil devient fonction de l'épaisseur, selon la relation d'échelle [55, 95]:

$$p_c(d) - p_{c3} \propto d^{-1/\nu_3} \quad (65)$$

où  $p_c(d)$  représente la concentration critique du film d'épaisseur  $d$ ,  $p_{c3}$  celle du système 3D, et  $\nu_3$  l'exposant critique de la longueur de corrélation en 3 dimensions.

Ces phénomènes, qui entraînent des propriétés très particulières pour de tels systèmes, notamment en termes de variations de la conductivité, ont été intensivement étudiés [8, 96, 97]. Pourtant, ils n'interviennent pas dans nos matériaux, car nous avons synthétisé des composites dont les charges possèdent une orientation au sein de la matrice. Ce point mérite d'être développé.

Etant données leur morphologie et leur orientation, on peut supposer que des particules appartenant à un même "plan" doivent être en concentration suffisante pour que les contacts bord-à-bord aient une probabilité raisonnable de se faire. Ainsi, si tel est le cas, alors près du seuil, ce sont les liens verticaux (i.e. perpendiculaires) nécessaires à la connexion entre particules des différents plans qui vont contrôler la conductivité. Le comportement sera alors tridimensionnel. Par contre, aux fortes concentrations, des amas 2D très conducteurs pourront éventuellement gouverner les propriétés du système, et le comportement sera alors plutôt bidimensionnel. Ce phénomène de cross-over dû à une percolation anisotrope varie donc dans le sens inverse de celui qui est causé par l'épaisseur des films. Puisqu'on a déjà vérifié que le milieu était 3D aux forts taux de charges, on peut présumer par conséquent que les échantillons dont on dispose ont toujours les propriétés d'un système tridimensionnel. Ce point sera confirmé dans la partie B de ce chapitre lors de l'évaluation des exposants critiques de conductivité.

## II.2. - Effets de surface et d'interface

### a. - Généralités

Tout échantillon est un système de percolation limité par des surfaces; à proximité de celles-ci, on peut observer des propriétés particulières. On distingue ainsi deux cas opposés. Le premier considère que les particules conductrices proches de la surface ont une probabilité plus faible d'être connectées à l'amas infini que leurs homologues en volume, puisqu'elles possèdent moins de voisins. On parle alors de "surface répulsive". Cependant, il est possible au contraire que la coordinence moyenne des particules en surface soit plus grande qu'en volume, soit par un phénomène de ségrégation, soit par application d'une électrode qui peut ainsi mettre en relation des sites qui auraient normalement dû être isolés. Ce cas correspond à une "surface attractive". On a représenté en Fig.40 le paramètre d'ordre (i.e. la probabilité qu'un site appartienne à l'amas infini) en fonction de la profondeur  $z$  dans l'échantillon, pour les situations répulsive (a) et attractive (b). La surface est à la cote  $z = 0$  et  $P(p)$  est le paramètre d'ordre en volume à la concentration  $p$  [64].

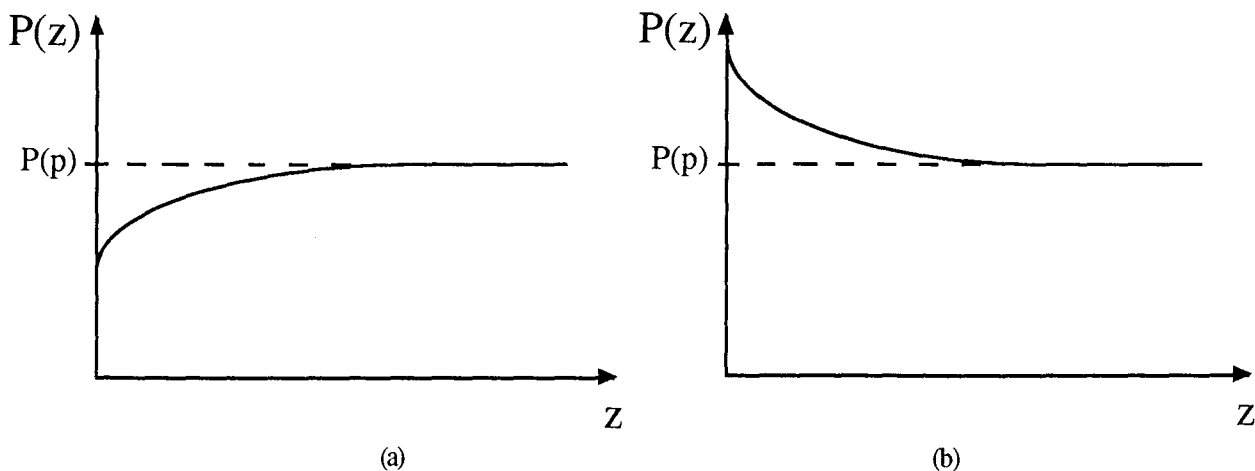


Fig.40: Profil du paramètre d'ordre  $P(z)$  en fonction de la profondeur  $z$  de l'échantillon, près de la surface ( $z=0$ ).

$P(p)$  est le paramètre d'ordre en volume, à la concentration  $p$ .

(a) Cas répulsif

(b) Cas attractif

D'après la discussion sur la structure des matériaux abordée au chapitre précédent, il est difficile de dire si les échantillons présentent les caractéristiques d'un type de surface ou de l'autre. Pourtant, les courbes conductivité-taux de charge des Fig.37 et 38 nous incitent à penser que les composites multicouches comportent des interfaces hautement répulsives entre les couches successives. En effet, on a déjà pu constater que plus les matériaux sont épais, moins ils sont bons conducteurs. On va tenter d'interpréter ce phénomène.

### b. - Problème des composites multicouches

Dans les composites ioniques binaires (par exemple  $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ ) [98], des interfaces internes hautement conductrices entre les deux phases sont connues pour augmenter de plusieurs ordres de grandeur la conductivité du mélange. On trouve alors l'idée d'une percolation "polychromatique". Cette terminologie se réfère à des systèmes comportant plus de deux composants et faisant ainsi apparaître plusieurs seuils de percolation; il y a ici trois types de liens (liens d'interface, liens conducteurs et liens isolants), et deux points critiques (percolation d'interfaces et transition isolant-conducteur classique). Un tel modèle ne semble pas convenir dans notre cas, puisque la superposition de couches paraît gêner considérablement l'apparition de la percolation. Même si les différents plans étaient indépendants, la conduction devrait pouvoir se faire au moins dans le sens parallèle, dès lors que le taux de charges est supérieur ou égal à la concentration critique propre aux monocouches. La conductivité dans le plan serait alors réduite au prorata du nombre de couches, mais pas de plusieurs ordres de grandeur comme on a pu l'observer.

La mise en oeuvre de couches successives semble par conséquent avoir affecté profondément la structure des matériaux, même si aucune altération n'a été révélée par microscopie électronique. La synthèse de composites épais implique la projection, sur un substrat plus ou moins bien polymérisé, de la solution chargée qui est appelée à devenir la couche suivante. Or, cette solution est riche en solvant, lequel peut s'introduire dans le composite et le faire gonfler, à cause de sa grande affinité avec le réseau de polymère. Les particules s'écartent alors les unes des autres, ce qui provoque la rupture de nombreux chemins connectés, et par conséquent une importante chute de la conductivité. Ce phénomène est connu depuis longtemps [99], et parfois d'une telle sensibilité (la résistance peut très rapidement augmenter de plusieurs ordres de grandeur) que plusieurs composites ont déjà été proposés comme senseurs chimiques, pour des gaz et des hydrocarbures [100, 101]. Dans ce cas, l'absorption de ces corps dans le matériau est réversible, ce qui ne correspond pas à notre situation, puisque le solvant qui a pénétré dans le matériau au niveau de l'interface est emprisonné lors de la polymérisation de la couche supérieure.

Cette hypothèse de gonflement du composite par absorption de solvant est supportée par les courbes  $\sigma(\phi)$  des Fig.37 et 38. En effet, on y observe que la chute de conductivité est d'autant plus accentuée que le nombre de couches est important. De plus, le phénomène a sa plus grande amplitude près du seuil, là où de très faibles variations de concentrations ont une influence considérable sur les propriétés de transport, et s'atténue lorsque le taux de charge augmente. Le fait que l'allure de la transition isolant-conducteur dans les composites multicouches polyuréthane-GMP soit beaucoup plus déformée que dans leurs homologues époxy pourrait alors s'expliquer de la façon suivante. Le solvant a plus d'affinité pour la résine polyuréthane que pour la résine époxy, ou, plus simplement, le gonflement du polymère est bien plus facile dans le cas de la polyuréthane qui, contrairement à l'époxy, est souple et ne durcit pas entre chaque projection.

Pour vérifier cette hypothèse d'absorption de solvant, nous avons mesuré la résistance de deux échantillons de composite, l'un à base de résine polyuréthane et l'autre à base d'époxy, plongés dans leurs solvants respectifs. Le premier s'est instantanément mis à gonfler et est devenu isolant en moins d'une minute (alors que contenant 4% vol. de GMP). Le deuxième (époxy chargé à 1,42% de GMP) s'est dilaté plus lentement mais de façon tout aussi visible, alors que sa résistance a augmenté de trois ordres de grandeur en deux heures.

Par conséquent, s'il y a bien altération de la structure du matériau au voisinage des interfaces, les films multicouches ne sont pas homogènes à l'échelle macroscopique. On ne peut alors pas y définir de seuil de percolation, ni y rencontrer de propriétés critiques. Ainsi par exemple, le tracé de  $\log(\langle \delta\sigma^2 \rangle / \Sigma^2)$  en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$  tel qu'il est représenté en Fig.39 ci-dessus, donne de très mauvais résultats lorsqu'il est appliqué aux composites multicouches. En conclusion, on ne poursuivra pas davantage l'étude de ces derniers, et dans tout ce qui suit, nous concentrerons nos efforts sur les matériaux qui possèdent les critères d'homogénéité nécessaires, à savoir les échantillons monocouches.

### III. - Seuil de percolation

#### III.1. - Etude du cas particulier des composites époxy-GMP

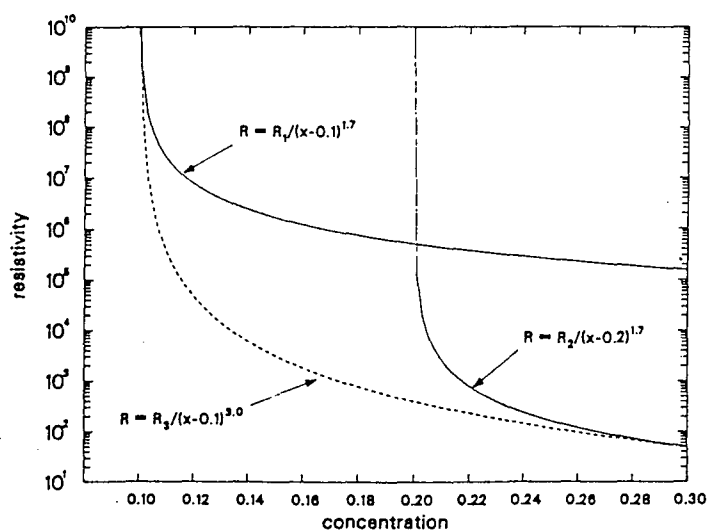
##### a. - Introduction

La Fig.37, qui décrit le comportement de la conductivité en fonction du taux volumique de GMP et qui présentée dans le chapitre précédent, montre une transition isolant-conducteur d'une extrême mollesse. Cette caractéristique est remarquable pour la raison suivante: le rapport des conductivités des deux constituants est très élevé, de l'ordre de  $10^{19}$ , en prenant  $10^4$  S/cm pour le graphite et  $10^{-15}$  S/cm pour la résine. Or, d'après des simulations numériques réalisées par Webman *et al* [45], la transition devrait être très prononcée pour une valeur aussi élevée de ce rapport, et devenir plus molle lorsque les conductivités des composants sont voisines. De plus, les matériaux polyuréthane-GMP, qui ont un rapport de conductivités environ 100 fois plus faible, présentent une transition abrupte. On va tenter ci-dessous d'éclaircir les raisons de ces faits.

##### b. - Interprétation de la "mollesse" de la transition

L'exposant critique  $t$  de la conductivité peut être considéré comme une mesure de la "raideur" de la transition isolant-conducteur; plus  $t$  est grand et plus la transition s'adoucit. Aussi, la mollesse d'une transition peut être reliée à la probabilité de trouver des valeurs non universelles  $\bar{t} > t$  dans certains systèmes (cf. Chapitre I).

On peut proposer une autre interprétation en termes de percolation "polychromatique". Carcia *et al* [102] affirment en effet avoir synthétisé des milieux dans lesquels s'applique ce concept, à partir de mélanges RuO<sub>2</sub>-verre. Un premier phénomène de percolation par jonctions tunnel a lieu aux faibles concentrations de poudre RuO<sub>2</sub>, suivi, pour des concentrations plus importantes, d'une percolation par contacts frittés. Une telle interprétation pourrait s'étendre au cas de nos composites, en considérant une concentration critique (faible) à partir de laquelle le contact électrique est réalisé par des jonctions de type tunnel, et une autre concentration critique (plus grande) au-delà de laquelle le contact physique des particules assure la conduction électrique. La Fig.41 représente schématiquement cet aspect de double seuil de percolation dans le mélange RuO<sub>2</sub>-verre, et le comportement global qui en découle.



**Fig.41:** Représentation qualitative de la résistivité d'un système RuO<sub>2</sub>-verre présentant deux seuils de percolation, le 1er (jonctions tunnel) à une concentration de conducteur  $x = 0,1$  et le 2ème (contacts frittés) à  $x = 0,2$ . Chacune des contributions à la résistivité est tracée en ligne pleine et utilise une valeur universelle de l'exposant critique ( $t = 1,7$ ). Une représentation plausible de la résistivité globale est tracée en ligne pointillée et utilise une valeur non universelle  $\bar{t} = 3$ .



Cependant, l'explication de la mollesse de la transition est beaucoup moins subtile que les interprétations faites ci-dessus, puisque le phénomène est dû au fait que les matériaux époxy sont poreux à la différence de ceux à base de polyuréthane, comme souligné en Ch.II.A. Une étude minutieuse, à partir d'observations au microscope électronique à balayage et à la loupe binoculaire d'échantillons de composites époxy-GMP, a entraîné les constatations suivantes:

- la porosité du matériau est fonction de sa teneur en graphite, car les bulles n'existent pas aux forts taux de charge (à partir de 6% volumique en GMP).

- la porosité varie d'une façon non monotone avec la concentration en graphite, car le nombre et le diamètre des bulles passe par un maximum lorsque le pourcentage volumique de GMP dans le matériau augmente.

On peut montrer comment la méconnaissance de la concentration exacte en particules conductrices peut entraîner l'observation d'une transition isolant-conducteur apparemment très large, en essayant de mesurer le volume occupé par les pores au sein de la résine. En effet, pour tracer les courbes  $\sigma(\phi)$  de la Fig.37, on n'avait pas tenu compte de la présence de bulles, et ainsi le taux de charge représenté en abscisse est:

$$\phi = \phi_{\text{supposé}} = \frac{V_g}{V_p + V_g} \quad (58)$$

où  $V_p$  est le volume de polymère sec et  $V_g$  le volume de GMP. Dans la réalité, on doit faire intervenir le volume  $V_b$  de bulles, et le taux de charge réel devient donc:

$$\phi_{\text{réel}} = \frac{V_g}{V_p + V_g + V_b} \quad (66)$$

Le problème revient alors à déterminer ce volume  $V_b$ ; la procédure de calcul et les résultats sont développés en annexe I, à la fin de ce mémoire.

L'utilisation de ces données de  $\phi_{\text{réel}}$  sur les courbes  $\sigma(\phi)$ , bien qu'obtenues par des approximations grossières, est éloquent: la "contraction" de l'échelle des concentrations qui en résulte permet d'apercevoir une véritable transition isolant-conducteur, comme le suggère la Fig.42, pour les composites mono et pentacouches.

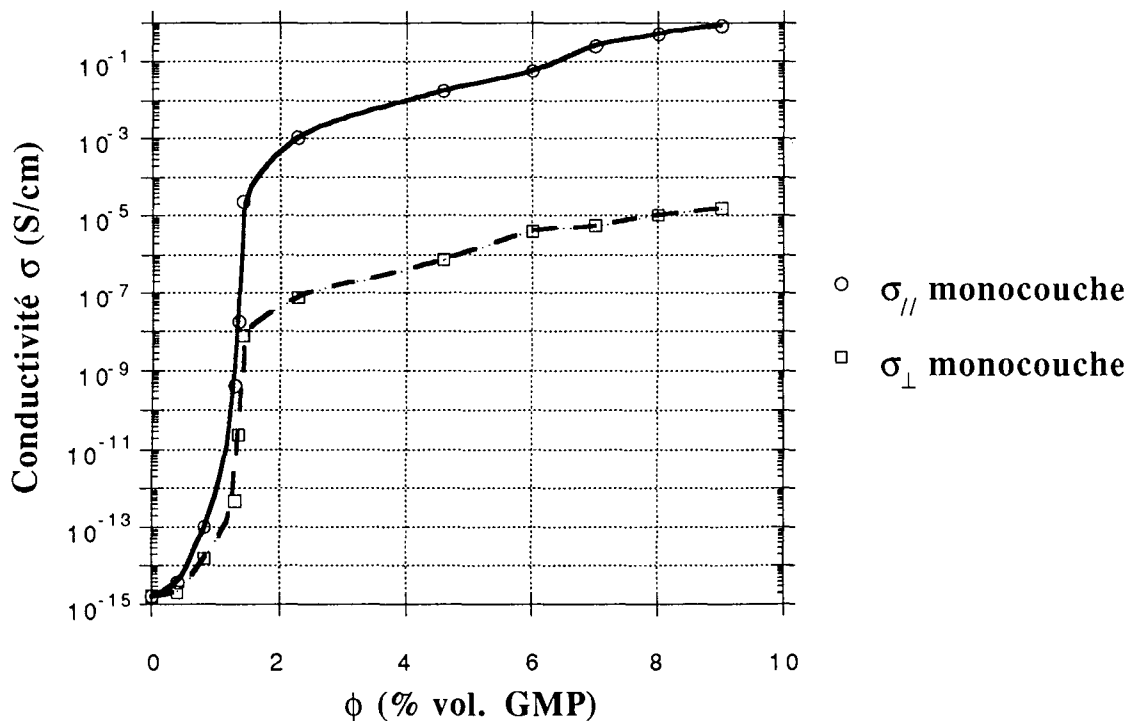


Fig.42 (a): Variations en coordonnées semi-logarithmiques des conductivités basale (cercles) et transverse (carrés) en fonction du taux volumique réel de GMP dans les composites époxy-GMP monocouches.

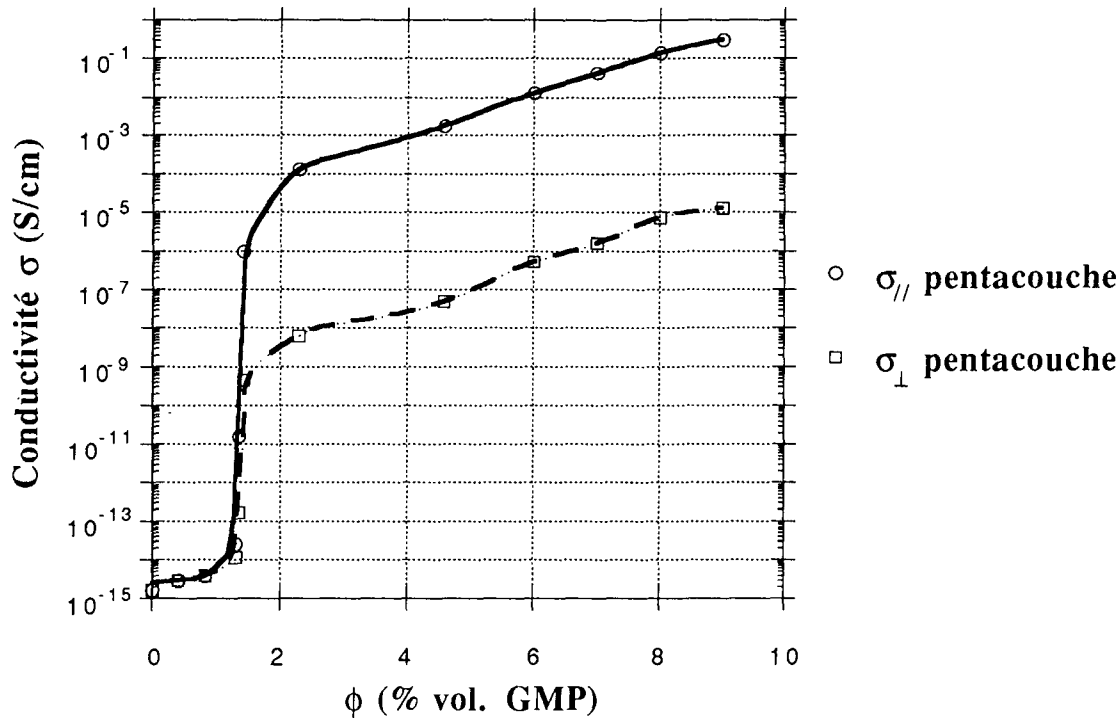


Fig.42 (b): Variations en coordonnées semi-logarithmiques des conductivités basale (cercles) et transverse (carrés) en fonction du taux volumique réel de GMP dans les composites époxy-GMP pentacouches.

### III.2. - Détermination de la concentration critique au seuil

#### a. - Généralités

Le problème de la détermination exacte du point critique est extrêmement peu commenté dans la littérature. Le plus souvent, la transition isolant-conducteur est suffisamment marquée pour que les auteurs puissent repérer le seuil sur l'axe des concentrations avec une précision raisonnable. Cependant, lorsque ce n'est pas le cas, l'obtention d'une valeur précise pour le seuil devient très délicate, et les résultats obtenus sont parfois discutables.

Ainsi, certains travaux mentionnent que la concentration critique peut être obtenue par ajustement des données de conductivité en fonction du taux de charge par la relation

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad (67)$$

en supposant *a priori* une valeur universelle de l'exposant  $t$ . Nous estimons que cette façon de procéder n'est pas fiable car non seulement  $t$  peut être non universel, mais le résultat obtenu pour  $\phi_c$  ne semble pas toujours être en bon accord avec la courbe de transition expérimentale (voir par exemple [103]). En outre, cette technique, appliquée à nos composites, a révélé un autre point faible; nous avons tracé  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$  pour différentes valeurs de  $\phi_c$ , voisines de la concentration critique supposée. Nous avons à chaque fois obtenu une droite avec un coefficient de corrélation très proche de 1, mais dont la pente était très variable selon le choix de  $\phi_c$ .

Cela s'interprète par le fait que cette représentation de la conductivité en fonction de l'écart au seuil ( $\phi - \phi_c$ ), utilisant des coordonnées logarithmiques, provoque un "tassement" des échelles, ce qui donne l'illusion d'un excellent ajustement, mais est très préjudiciable à la précision des résultats obtenus.

Une autre méthode, plus rigoureuse, a été introduite par Rao *et al* [104] lors de leur étude de la transition antiferromagnétique-paramagnétique dans le dysprosium, puis reprise et développée par Balberg et Maman [105]. Appliquée à notre cas, cette procédure consiste à faire un ajustement des données de  $\log\sigma$  en fonction de  $\phi$  par la loi:

$$\log\sigma = m_1 + t.\log(\phi - \phi_c) \quad (68)$$

où  $m_1$  est un paramètre ajustable,  $t$  et  $\phi_c$  étant imposés. Pour une même valeur de  $t$ , on fait varier  $\phi_c$  à volonté autour de sa valeur réelle supposée, et on observe alors la valeur de  $\chi^2$ , somme des distances au carré entre les points expérimentaux et théoriques (i.e. correspondant à la relation d'ajustement ci-dessus, eq. (68)). Ainsi, meilleur est l'ajustement, plus faible est la valeur de  $\chi^2$ , et cette dernière passe par un minimum pour une certaine valeur de  $\phi_c$  à  $t$  fixé. Ce minimum étant enregistré, on recommence alors la procédure pour une autre valeur de  $t$ , et ainsi de suite. Tous les minima sont ensuite portés sur une même figure, et on peut de cette façon trouver le meilleur couple  $(t, \phi_c)$ , c'est-à-dire celui qui correspond au minimum *minimorum* de  $\chi^2$ .

Cette méthode, de nature statistique, est donc efficace lorsque le nombre de données expérimentales est très important. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pu l'utiliser; en effet, lorsqu'on fait augmenter  $\phi_c$  à  $t$  fixé, le nombre de points disponibles pour l'ajustement diminue, et par conséquent  $\chi^2$  diminue aussi. Puisqu'on dispose de très peu de données expérimentales, on ne peut alors observer de minimum dans les valeurs de  $\chi^2$ .

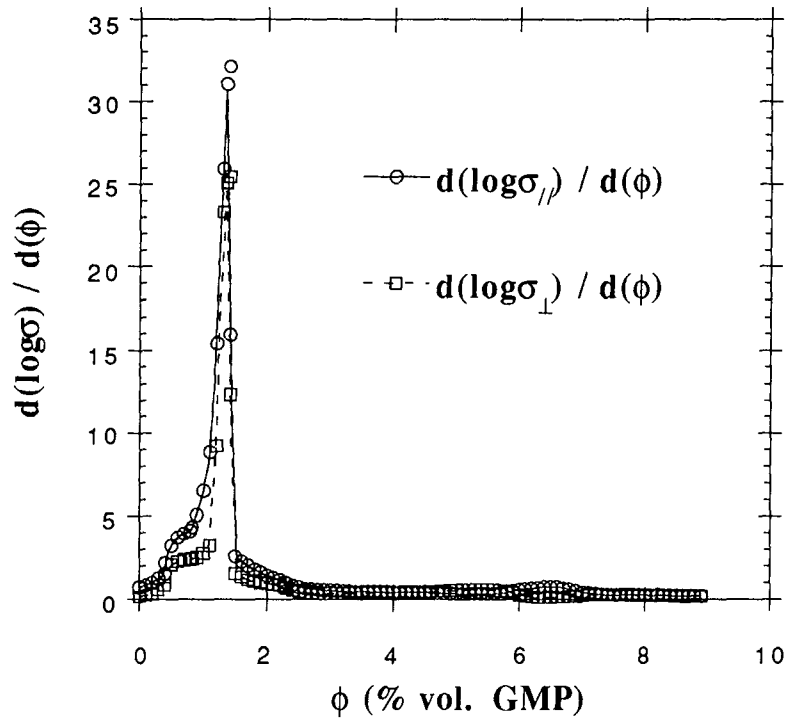
#### b. - Méthode proposée pour déterminer la concentration critique

Les deux techniques de détermination du seuil énoncées ci-dessus ont le défaut commun d'utiliser deux paramètres  $t$  et  $\phi_c$  qui ne sont pas indépendants. On sait effectivement que la relation d'échelle employée pour ajuster les courbes conductivité-taux de charge, a un domaine restreint de validité, appelé région critique, dont on ignore l'étendue au voisinage du seuil. On n'est donc pas capable de prévoir jusqu'à quelles valeurs de  $\phi > \phi_c$  la loi d'échelle sera vérifiée, d'où le danger d'utiliser l'une ou l'autre des procédures avec n'importe quelles données expérimentales.

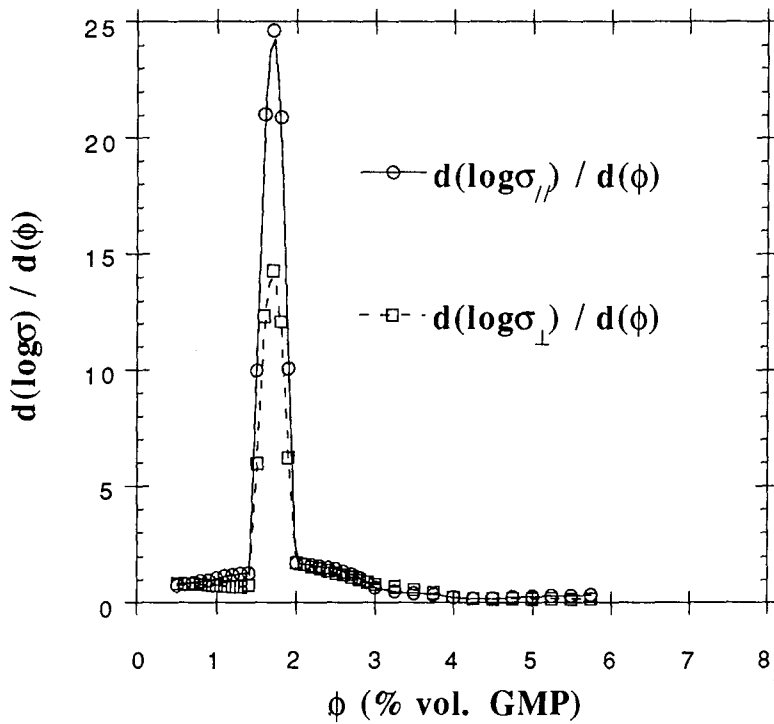
La méthode proposée ici n'utilise pas de loi issue de la théorie de la percolation, mais repose sur l'hypothèse suivante: la concentration critique est l'abscisse du point de la courbe  $\sigma(\phi)$  (Fig.42 (a) et 38) où la pente est la plus grande. D'un point de vue mathématique, il s'agit du point d'inflexion de la courbe de transition; on repère facilement un tel point en traçant la dérivée de  $\log\sigma$  par rapport à  $\phi$ . L'abscisse du maximum de cette courbe est alors assimilée à la concentration critique.

Cependant, le résultat de cette opération est très imprécis compte tenu du faible nombre de points dont on dispose, i.e. une dizaine de données en fonction de la concentration, par pas de 0,5 à 1% en volume de GMP. Pour obtenir des points supplémentaires, on s'est servi des courbes d'interpolation des données expérimentales tracées en Fig.42 (a) et 38 et, à partir de celles-ci, on a pu enregistrer les coordonnées d'un grand nombre de points. Le résultat du calcul de  $d(\log\sigma)/d\phi$  est représenté en Fig.43 (a) et (b) dans le cas des composites monocouches époxy et polyuréthane, respectivement.

Dans tout ce qui suit, l'interpolation de points expérimentaux est effectuée par le logiciel KaleidaGraph, dont la notice ne fournit pas le détail de la méthode utilisée. Quoiqu'il en soit, l'application d'une telle procédure revient à faire l'ajustement d'un ensemble de données par une ou plusieurs lois, dont la forme mathématique est inconnue. On obtient alors une courbe lisse, dite interpolée, qui passe par tous les points expérimentaux. Il est ensuite possible, par le logiciel, d'avoir accès aux coordonnées de n'importe quel autre point de cette courbe, que celui-ci se trouve dans la gamme des valeurs expérimentales (point interpolé), ou en dehors (point extrapolé).



(a)



(b)

Fig.43: Courbes de la première dérivée de  $\log \sigma$  par rapport à  $\phi$ , obtenues à partir des Fig.42 (a) et 38. Le maximum coïncide avec la concentration critique des deux types de matériau.  
 (a) Composites époxy - GMP monocouches  
 (b) Composites polyuréthane - GMP monocouches

La Fig.43 (a) montre alors un maximum pour une concentration de 1,3% volumique en GMP, valeur qui correspond, selon notre hypothèse, au seuil de percolation du matériau époxy-GMP. Le composite polyuréthane (Fig.43 (b)) présente quant à lui une concentration critique de 1,7%.

On peut constater par ailleurs que l'on a trouvé des valeurs rigoureusement identiques de seuil à partir de mesures de conductivité effectuées aussi bien dans le plan que perpendiculairement au plan de dépôt des films composites. Ce résultat, rencontré dans les deux types de matériau, représente à lui seul la preuve [38, 42, 43] que la taille des échantillons utilisés pour cette étude peut être considérée comme infinie, d'où la possible obtention de valeurs exactes d'exposants critiques dans la partie B de ce chapitre. De plus, on peut comparer les valeurs de concentrations critiques déterminées expérimentalement à celles que l'on est en mesure de calculer à partir du concept de volume exclu. En effet, un tel calcul se fait sur la base d'un élément de volume représentatif d'un échantillon statistiquement homogène; il ne concerne donc que les systèmes infiniment grands.

### III.3. - Calcul de la valeur de la concentration critique

Il convient tout d'abord de rappeler que les valeurs de concentrations critiques obtenues, entre 1 et 2% en volume de particules conductrices, sont remarquablement faibles et qu'elles ne peuvent s'expliquer à partir des modèles de percolation sur réseau introduits en Chapitre I. On sait que les charges utilisées sont caractérisées par un facteur de forme important et que cette donnée est favorable à une valeur modeste de seuil. Cependant, on a affaire à des particules relativement bien orientées, ce qui procure l'effet opposé. On va voir ci-dessous que cet effet d'orientation ne fait que modifier légèrement la concentration critique, calculable de diverses façons.

#### a. - Méthode du milieu effectif

Pour calculer la concentration critique d'un ensemble de sphéroïdes minces dispersés dans une matrice isolante, une approche dite du milieu effectif a été appliquée par Helsing et Helte [106]. Une telle méthode consiste à représenter les effets moyens du réseau aléatoire de résistances que constitue le mélange hétérogène binaire d'isolant et de conducteur, par un milieu modèle, dit effectif, qui est alors homogène. Il en résulte une équation globale de conductivité qui doit en principe être vérifiée sur toute la gamme des compositions. Ainsi, pour des ellipsoïdes aplatis de demi-axes de longueur R et  $\epsilon R$ , avec  $\epsilon \ll 1$ , le seuil de conductivité a été trouvé pour une concentration critique  $\phi_c$  telle que:

$$\phi_c = 1,18.\epsilon \quad (69)$$

Si l'on fait l'approximation qu'une particule de GMP peut être décrite par ce type d'objet, avec un facteur de forme diamètre sur épaisseur égal à 100, soit  $\epsilon = 0,01$ , alors:

$$\phi_c = 1,18\%$$

Cette valeur est bien de l'ordre de grandeur de nos résultats. En outre, les calculs de Helsing et Helte ont modélisé un milieu contenant des charges ne possédant pas d'orientation; sachant que les nôtres sont orientées, il est donc naturel de trouver un seuil de percolation légèrement supérieur.

#### b. - Méthode empirique

Les concentrations critiques déterminées dans le paragraphe précédent peuvent aussi être retrouvées par une argumentation de volume exclu. Ce concept, qui associe un volume à des objets qui, d'un point de vue mathématique, n'en ont pas nécessairement (par exemple: bâtonnets, disques infiniment minces), permet de concevoir un seuil de percolation à de très faibles taux volumiques. Des particules peuvent en effet avoir un volume propre modeste comparé à leur volume exclu  $\langle V \rangle$  lorsqu'elles ne s'empilent pas de manière compacte. Il a ainsi été trouvé une bonne correspondance qualitative [107] entre les quantités  $\phi_c$  et  $\phi_p$ , où  $\phi_c$  est la fraction volumique critique occupée par une poudre de particules dispersées dans une matrice, et avec:

$$\phi_p = \frac{\text{densité de la poudre non tassée}}{\text{densité du matériau constituant cette poudre}}$$

$\phi_p$  est donc l'équivalent du taux de remplissage défini dans les réseaux réguliers. Pour un certain nombre de matériaux, la relation empirique suivante a été découverte:

$$\phi_c \approx \phi_p \quad \text{à quelques pourcents près.} \quad (70)$$

Par conséquent, plus les charges s'empilent de façon peu dense (i.e. plus petite est la valeur de  $\phi_p$ ), et plus facilement elles percolent dans une matrice pour de faibles taux volumiques. Cet effet est plus prononcé si les particules sont des paillettes (cas du GMP) et si leur facteur de forme est élevé, comme l'indique la Fig.44.

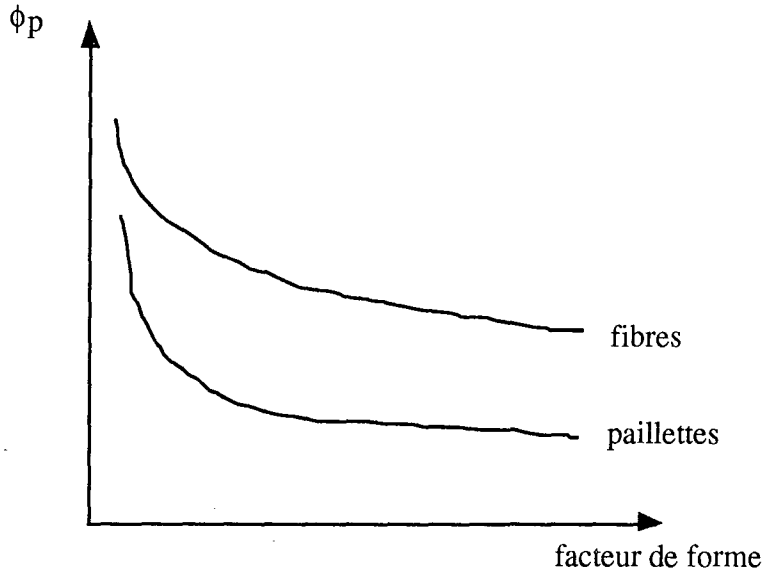


Fig.44: Influence de la morphologie des charges et de leur facteur de forme sur la valeur de  $\phi_p$  (rapport de la densité apparente sur la densité théorique de la poudre conductrice).

On voudrait tenter d'appliquer cette relation au GMP. Cependant, la quantité  $\phi_p$  n'est sans doute pas facile à manipuler puisqu'elle doit dépendre fortement des conditions expérimentales. Effectivement, la densité apparente de la poudre de GMP, telle qu'elle est définie par le CEA, est trouvée aux alentours de 10 g/l. Le graphite ayant une masse volumique de 2,2 g/cm<sup>3</sup>, on devrait alors trouver un seuil de percolation vers 0,5% en volume. Ce résultat est très approximatif, et n'est réellement utile que pour comparer entre elles des poudres de différentes qualités, en respectant scrupuleusement un protocole bien défini de mesure de densité apparente.

#### c. - Calcul de volume exclu

Ce même concept peut être utilisé de manière plus rigoureuse pour obtenir une estimation de la concentration critique. Le problème de disques sans épaisseur de rayon  $r$ , dispersés aléatoirement dans l'espace, a été étudié par Charlaix *et al* [108]. Le quasi-invariant a été trouvé comme étant  $\langle V_{ex} \rangle = N_c r^3$ , où  $N_c$  est le nombre critique d'objets par unité de volume. A partir du volume exclu d'un disque égal à:

$$\langle V \rangle = \pi^2 r^3 \quad (71)$$

ces auteurs ont montré que le volume exclu total vérifie la double inégalité:

$$1,5 \leq \langle V_{ex} \rangle \leq 3 \quad (72)$$

Cette relation est en accord avec les limites universelles que Balberg [35] a déterminé pour tout type d'objet convexe dans le continuum en trois dimensions, et telles que:

$$0,7 \leq \langle V_{ex} \rangle \leq 2,8 \quad (73)$$

Dans cette double inégalité, les limites inférieure et supérieure correspondent à des objets désorientés et orientés, respectivement.

Une simulation numérique plus récente [109] a conduit à une estimation plus exacte de la limite inférieure de  $\langle V_{ex} \rangle$  pour des disques désorientés, soit 1,8. On a alors globalement:

$$1,8 \leq \langle V_{ex} \rangle \leq 2,8 \quad (74)$$

Pour calculer la concentration critique de paillettes de GMP dispersées dans une matrice, on fait l'hypothèse que les particules sont des disques de rayon  $r = 5 \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $e = 0,1 \mu\text{m} \ll r$ . On suppose aussi que ces disques sont si minces que leur volume exclu peut être considéré comme égal à  $\pi^2 r^3$  (i.e. égal à celui de disques sans épaisseur). On a:

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{B_c V}{\langle V \rangle}\right) \quad \text{avec} \begin{cases} B_c \approx \langle V_{ex} \rangle \\ V = \pi r^2 \cdot e \\ \langle V \rangle = \pi^2 r^3 \end{cases} \quad (75)$$

soit:

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle \cdot e}{\pi r}\right) \quad (76)$$

En utilisant les bornes 1,8 et 2,8 données ci-dessus (eq. (74)) pour  $\langle V_{ex} \rangle$ , on déduit que la concentration critique  $\phi_c$ , exprimée en pourcents volumiques, vérifie la double inégalité suivante:

$$1,14\% \leq \phi_c \leq 1,77\%$$

L'accord avec nos résultats (1,3% dans le composite époxy et 1,7% dans le polyuréthane) est excellent. Il reste néanmoins difficile de dire si la différence entre ces deux valeurs de seuil est véritablement significative, compte tenu des approximations grossières faites dans le cas du matériau époxy, pour en obtenir le taux volumique réel de GMP.

On peut donc penser que des valeurs acceptables de concentrations critiques peuvent être calculées en ne considérant que la morphologie des particules. Il serait ensuite possible d'affiner les résultats en prenant en compte les effets d'orientation, de distributions de tailles, et d'interactions avec la matrice. Puisque les charges et les conditions de dispersion sont rigoureusement les mêmes dans les deux types de matériaux, tout porte à croire que si les seuils de percolation trouvés sont bien distincts, alors cela provient des différentes propriétés physico-chimiques des matrices polymériques. Ce thème est abordé dans le paragraphe suivant.

#### IV. - Autres facteurs intervenant dans la géométrie des mélanges

##### IV.1. - Insuffisances des modèles statistiques

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que l'approche statistique de la percolation, telle qu'elle est décrite en Chapitre I. Il existe cependant d'autres modèles qui ont été développés parallèlement; ils utilisent des concepts thermodynamiques, basés sur les propriétés physico-chimiques des milieux susceptibles de percoler [110 - 113]. Ces théories ont rencontré moins de succès que l'approche statistique, car elles possèdent un domaine d'applicabilité beaucoup plus limité. On se propose ici d'en dire quelques mots, dans la mesure où elles tiennent compte de plusieurs paramètres caractéristiques des mélanges résine - graphite qu'on a, pour l'instant, ignoré.

Nous allons passer ces différents paramètres en revue, et par là même, montrer pourquoi on avait préalablement tant insisté sur la rigueur avec laquelle le protocole de synthèse des composites doit être respecté, une fois qu'il est défini.

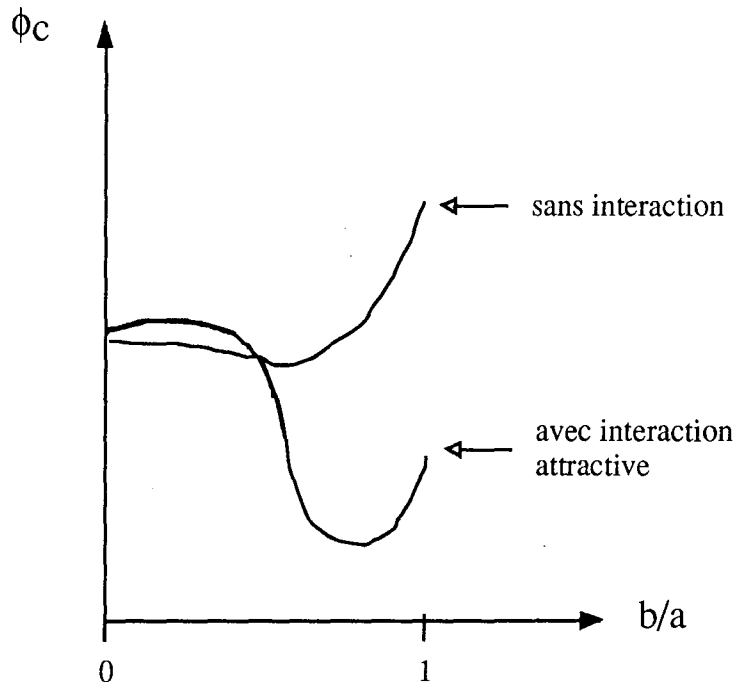
## IV.2. - Percolation avec interactions

### a. - Définition

La solution à partir de laquelle est élaboré le composite est un liquide contenant de fines particules en suspension. Ce milieu peut alors être considéré comme colloïdal, du moment que les particules y sont parfaitement insolubles et qu'au moins l'une de leurs dimensions est typiquement dans la fourchette  $10\text{\AA} - 0,1\mu\text{m}$ . Pour définir la connectivité dans ce type de système, de très nombreux travaux modélisent une particule sphérique de rayon  $a$  comme constituée d'un noyau dur, impénétrable, de rayon  $b$ , entouré d'une enveloppe perméable d'épaisseur  $a-b$ . Cette enveloppe correspond à la distance à travers laquelle un transfert de charge peut se faire entre deux particules. Rappelons en effet que le seuil de percolation est usuellement déterminé dans les milieux réels à partir du seuil de conduction, et que le contact physique n'est pas nécessaire pour établir le contact électrique.

Ainsi, la connectivité dans les colloïdes est définie de la manière suivante [114]. Deux sphères sont dites connectées si la distance  $d$  entre leurs centres vérifie  $2b \leq d \leq 2a$ . En d'autres termes, il suffit que leurs enveloppes perméables se recouvrent partiellement pour qu'elles appartiennent au même amas. On s'attend donc à ce que les propriétés géométriques (et physiques) de ces systèmes dépendent du rapport  $b/a$ .

Diverses méthodes d'étude [32, 115 - 117] ont conduit à la représentation du comportement de la fraction volumique critique en fonction du rapport  $b/a$ , et qui est illustré sur la Fig.45. On peut y voir un minimum à  $b/a \approx 0,7$  qui est dû à la contribution simultanée des deux effets compétitifs suivants. Pour que les particules percolent, leurs enveloppes doivent se recouvrir; la probabilité du recouvrement diminue donc quand  $b/a$  augmente, et par conséquent le seuil doit s'accroître. Mais puisque la distance moyenne entre les centres des sphères augmente avec  $b/a$ , moins de particules sont nécessaires pour une longueur donnée de chemin de percolation, et le seuil est donc plus faible. Le premier effet est prédominant pour les plus grandes valeurs de  $b/a$ , et le deuxième pour les plus petites.



**Fig.45:** Variation schématique du seuil de percolation d'un système 3D de sphères de rayon  $a$  (possédant un noyau dur de rayon  $b$  et une enveloppe perméable d'épaisseur  $a-b$ ), en fonction du rapport  $b/a$ . Une valeur  $b/a = 0$  correspond à des objets totalement pénétrables et  $b/a = 1$  à des objets durs. Les deux courbes représentent l'évolution du seuil lorsqu'on fait intervenir ou non un potentiel d'interaction attractive à courte distance entre les sphères.



La prise en compte d'une attraction revient à imposer une distance d'interaction non nulle entre les particules; on l'a représenté en Fig.45, et on y observe l'approfondissement du minimum et l'apparition d'un léger maximum aux faibles valeurs de  $b/a$ . C'est un résultat du renforcement des deux effets commentés ci-dessus à cause d'une agglomération accrue des particules. Les tendances compétitives prédites existent toujours car une augmentation de la force d'attraction va promouvoir le recouvrement des sphères (le seuil diminue), mais va aussi rendre les amas plus compacts (le seuil augmente). Par conséquent, la fraction volumique critique peut varier dans un sens ou dans l'autre avec la force d'interaction.

#### b. - Viscosité du polymère

Ainsi, ce modèle faisant intervenir des interactions interprète la percolation comme un processus de séparation de phases: à partir d'une concentration critique, il y a coagulation des particules et un amas infini est alors formé. Ce phénomène est donc tributaire de la viscosité du polymère, puisque celle-ci a une influence inhibitrice sur les interactions.

On a vu plus haut que l'augmentation de la force d'attraction revient à accroître le rapport  $b/a$ . Selon le type de particules en présence, qui correspond à une valeur donnée de  $b/a$ , on se trouve d'un côté ou de l'autre du minimum de la courbe de la Fig.45. En supposant une épaisseur d'enveloppe  $a-b$  constante, de l'ordre de quelques dizaines d'angström (effet tunnel, conduction par saut), on affecte une faible valeur de  $b/a$  aux particules les plus petites telles que les noirs de carbone. Inversement, les plus grands objets sont caractérisés par un grand rapport  $b/a$ .

Par conséquent, sur la courbe de la Fig.45, les grandes particules sont situées à la droite du minimum en  $\phi_c$ , alors que les petites sont situées à gauche. Or, augmenter la viscosité équivaut à réduire les interactions, donc à se déplacer vers les faibles valeurs de  $b/a$ . Ainsi le seuil de percolation des charges les plus fines doit augmenter avec la viscosité, et une variation en sens opposé est obtenue avec les particules les plus grosses. Ces résultats ont été confirmés dans des systèmes réels: lorsqu'on fait s'accroître la viscosité du polymère, le seuil de percolation de noirs de carbone augmente (référence [111] avec un diamètre de 27 nm), alors qu'il diminue dans le cas de charges beaucoup plus grandes (référence [11]: fibres de carbone, diamètre 10  $\mu\text{m}$ , longueur 1 mm, et référence [118]: sphères de Ni: diamètre 5  $\mu\text{m}$ , et fibres de Ni: diamètre 20  $\mu\text{m}$ , longueur 1000  $\mu\text{m}$ ). Compte tenu de la taille des paillettes de GMP, on peut supposer que la variation de concentration critique serait celle correspondant aux grandes particules. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée puisqu'on a toujours préparé des solutions de viscosité égale à 6 poises.

#### c. - Tension superficielle du polymère

Miyasaka *et al* [110] puis Sumita *et al* [111] ont développé un modèle de percolation purement thermodynamique s'appuyant sur l'énergie interfaciale globale  $\Delta g$  d'un mélange de polymère et de charges en suspension. Leur hypothèse de base est la suivante:  $\Delta g$  augmente avec la concentration en particules pour atteindre une valeur  $\Delta g^*$ , à partir de laquelle il y a formation de l'amas infini. La fraction volumique critique qui est alors calculée à partir de cette théorie fait intervenir les tensions superficielles du polymère et de la charge. Ces auteurs ont ainsi montré que, pour une même charge, le seuil augmente avec la tension superficielle du polymère. En d'autres termes, la percolation est d'autant plus favorisée que la différence entre les énergies interfaciales  $\gamma_l$  du liquide et  $\gamma_s$  du solide est grande. Ces considérations sont valables si le liquide mouille le solide, c'est-à-dire si  $\gamma_l < \gamma_s$ .

La tension superficielle de plusieurs solutions de résine époxy chargées de GMP à diverses concentrations a été mesurée par la méthode de l'anneau. Elle se situe aux environs de 35 dyne/cm et varie peu avec la viscosité et la concentration en particules. Cette valeur est compatible avec d'autres résultats de la littérature (~ 40 dyne/cm) et inférieure à celle des résines polyuréthane (~ 50 dyne/cm). D'autre part, ces fluides mouillent totalement le GMP puisque la tension superficielle du

graphite est de 110 dyne/cm. Le fait que  $\gamma_1(\text{polyuréthane}) > \gamma_1(\text{époxy})$  semble constituer une bonne explication au résultat  $\phi_c(\text{polyuréthane}) > \phi_c(\text{époxy})$ . Le faible écart entre ces deux valeurs de seuil, qui serait dû à la différence entre les tensions superficielles, est tout-à-fait comparable à ce qui a déjà été trouvé par ailleurs [11].

Notons enfin que la nature chimique de la résine ne semble pas affecter la valeur de la concentration critique. Une étude [11] a ainsi mis en évidence le fait qu'il est possible de trouver un même seuil de percolation dans des polymères très différents, si leur viscosité d'une part et tension superficielle d'autre part sont ajustées à la même valeur, toutes choses étant égales par ailleurs.

#### d. - Dispersion des charges

L'état de dispersion des particules est gouverné par la plus ou moins bonne mouillabilité du solide par le fluide, par le procédé de préparation (méthode d'agitation, conditions de température et de pression, mise en oeuvre proprement dite), par la cristallinité du polymère, ou encore par l'ajout d'additifs au mélange.

##### → *Mouillabilité des particules*

La notion de mouillage est équivalente aux considérations de tension superficielle développées ci-dessus, mais a l'avantage de donner une image plus concrète du phénomène de percolation dans les colloïdes. Une particule est d'autant plus mouillable par le fluide que la différence  $\gamma_s - \gamma_l$  est importante. Si le mouillage est imparfait, on peut obtenir des distributions ségréguées de charges qui entraînent un seuil plus grand. C'est notamment le cas du GMP qui est nettement plus difficile à incorporer à la résine polyuréthane qu'à la résine époxy.

Cependant, un mauvais mouillage peut être favorable à la percolation si les charges ont une tendance naturelle à l'agrégation. C'est en particulier le cas de nombreuses variétés de noirs de carbone, dits "structurés", la structure étant définie comme le nombre de particules par agrégat [119]. Ces particules sont agglomérées en longues chaînes, si bien que les seuils de percolation trouvés dans de tels systèmes sont exceptionnellement faibles. Il va de soi que si l'on brise cette structure en dispersant les sphères, celles-ci devront se trouver en nombre beaucoup plus important pour percoler à nouveau.

##### → *Protocole de mise en oeuvre*

Pour que le mélange polymère-charges soit homogène, il est nécessaire de lui faire subir un cisaillement. L'état de dispersion des particules résultant est une fonction de la contrainte appliquée à la solution et de la durée pendant laquelle elle est exercée. Si les charges forment au départ des agrégats très compacts, il est possible d'obtenir un seuil de percolation plus bas en les éparpillant dans la matrice [120]. Mais si la méthode de dispersion est trop vigoureuse, chaque particule se retrouve isolée et enrobée d'une couche de polymère, rendant alors les contacts plus difficiles [121]. Ainsi, lorsque la concentration n'est pas trop élevée (i.e. la percolation est possible mais pas obligatoire), on peut trouver, pour un procédé d'homogénéisation donné, une durée optimale d'agitation pour laquelle les amas les plus étendus possibles sont obtenus sans que la structure soit brisée [99, 122]. Les particules de graphite ont, contrairement aux noirs de carbone, une faible tendance à former des agrégats. On a cependant pris soin, lors de l'incorporation du GMP à la solution de résine (voir Ch.II), de mélanger l'ensemble dans des conditions de cisaillement douces (à la spatule) et isochrones (2 à 3 minutes).

Le protocole d'homogénéisation se fait également à une température et à une pression donnée. Nos produits de départ ont toujours été mélangés à la température de la pièce. Cependant, la plupart des composites courants sont élaborés par des techniques très différentes, en particulier lorsque les polymères sont thermoplastiques. La synthèse des matériaux se fait alors souvent par extrusion ou moulage sous pression à haute température. Lorsque la température augmente, la tension superficielle

décroit légèrement, et la viscosité beaucoup plus, avec les conséquences connues sur la position du seuil.

Indépendamment de ces considérations, le fait de mélanger des particules conductrices à un isolant provoque, par triboélectricité, l'apparition de charges électrostatiques; il a d'ailleurs été montré par RPE qu'elles sont plus ou moins bien localisées à la surface des particules [123, 124]. Il est également possible que ce phénomène soit renforcé lors de la projection de la solution de résine à l'aide d'un pistolet pneumatique. Si le phénomène est suffisamment prononcé, il en résulte des interactions répulsives entre les particules, défavorables au processus de séparation de phases (car bien connues pour stabiliser les suspensions colloïdales).

Rappelons enfin que la mise en oeuvre du fluide composite homogénéisé peut introduire des modes de dispersion particuliers des particules, conduisant notamment à des anisotropies de propriétés, alors que les charges sont isotropes géométriquement et électriquement [125].

#### → *Cristallinité du polymère*

Cet aspect ne concerne pas les polymères thermodurcissables qui nous préoccupent ici; on peut néanmoins en dire quelques mots. Les petites particules de carbone ont un effet nucléant sur la cristallisation des thermoplastiques pendant leur refroidissement, et le taux de cristallisation augmente avec la concentration en charges [126]. Les sphérulites voient leurs rayons s'accroître, si bien qu'elles finissent par se toucher les unes les autres; il y a par conséquent confinement progressif des charges dans un réseau de gorges de plus en plus minces, que constitue le mélange polymère amorphe + carbone [122]. Avec ce type de processus de séparation de phase, McLachlan [127] a pu prévoir un seuil de percolation à une concentration aussi faible que 0,5 % en volume.

#### → *Surfactants*

Les surfactants introduits dans un composite liquide ont la propriété de s'adsorber à la surface des particules de carbone. Une étude [123] a montré qu'ils forment des films monomoléculaires qui saturent complètement la surface alors qu'ils sont incorporés au mélange en très faible quantité. Par exemple, un noir de carbone d'aire spécifique 90 m<sup>2</sup>/g voit sa surface saturée dès que la concentration en surfactant atteint 0,3 % en poids dans le composite. Le GMP possède une aire spécifique environ 4 fois et demi plus faible que ce noir, et les surfactants ont été incorporés à la solution de résine époxy en quantité bien supérieure; on suppose donc que dans le matériau à base d'époxy, toutes les charges sont enrobées par au moins une monocouche de surfactant. La conséquence de cet enrobage des particules est une réduction notable de leur tendance à l'agrégation [128]; il en résulte une dispersion plus fine dans le matériau, ce qui est compatible avec le seuil plus faible trouvé dans les composites époxy - GMP.

## V. - Conclusion

A partir des courbes conductivité - taux de charge tracées en chapitre II, on a donc pu déterminer les concentrations critiques des composites à base d'époxy et de polyuréthane, respectivement égales à 1,3 et 1,7 % en volume de GMP. La méthode utilisée pour obtenir ces résultats est indépendante de toute relation dérivée de la théorie de la percolation; elle nous autorisera donc, dans ce qui va suivre, à mesurer le domaine d'applicabilité de la loi d'échelle pour la conductivité. Quelques calculs simples ont par ailleurs permis de retrouver des valeurs voisines des seuils expérimentaux. On a aussi montré que les échantillons monocouches pouvaient être considérés comme de taille infinie pour l'étude de leurs propriétés; par contre, les matériaux multicouches se sont avérés très inhomogènes, et pour ceux-ci les investigations seront très limitées.

Enfin, on a insisté sur l'utilité de tenir compte d'un certain nombre de paramètres déterminants pour la formation d'un réseau conducteur dans les composites, citons:

- la rhéologie du polymère
- la mouillabilité des particules par le polymère

- les paramètres du procédé d'homogénéisation
- le protocole de mise en oeuvre
- la présence d'adjuvants

Dans la suite de ce chapitre, on considère les propriétés de transport des composites monocouches des deux types à la lumière des détails structuraux qu'on a pu mettre en évidence jusqu'ici. On examinera les données de la conductivité pour préciser davantage la microstructure des matériaux.

## B. - Propriétés de transport

### I. - Introduction

On va maintenant se pencher sur les propriétés critiques qui se manifestent dans les composites monocouches des deux types. On s'intéressera notamment aux exposants de la conductivité, à leur domaine de validité, et à leurs relations avec l'anisotropie du système. Pour ce faire, les interpolations réalisées plus haut seront encore utilisées pour compenser le manque de données expérimentales. Cependant, il sera nécessaire de leur vouer une confiance limitée, en particulier lorsqu'il sera question de faire des ajustements de courbes, avec les relations d'échelle introduites et développées dans la partie B du chapitre I.

Ensuite, les conductivités mesurées au chapitre II ne seront plus discutées en termes de comportement en fonction de la concentration en charges, mais en termes de valeurs absolues. Les phénomènes de résistances de contact particule-particule seront alors abordés succinctement, de manière à évaluer leur importance dans nos films composites.

### II. - Recherche des exposants et des régions critiques

#### II.1. - Composites polyuréthane - GMP

On se propose de traiter ce type de matériau en premier, car aucune approximation n'a été faite pour estimer la concentration volumique en charges, contrairement au cas du composite époxy. Notre démarche est la suivante. On va analyser le plus rigoureusement possible les propriétés conductrices des films polyuréthane, et par là même, constater les éventuelles difficultés inhérentes à la méthode d'étude utilisée. On pourra alors voir dans quelles limites celle-ci peut être transposée à des résultats affectés d'une incertitude sur les valeurs des taux de charge, c'est-à-dire ceux des composites époxy.

##### a. - Exposants critiques

On a représenté en Fig.46 le tracé du logarithme de la conductivité (basale et perpendiculaire) en fonction du logarithme de l'écart au seuil. Les courbes obtenues doivent, d'après la loi d'échelle (eq. (67)), être des droites dont la pente est égale à la valeur de l'exposant critique  $t$ .

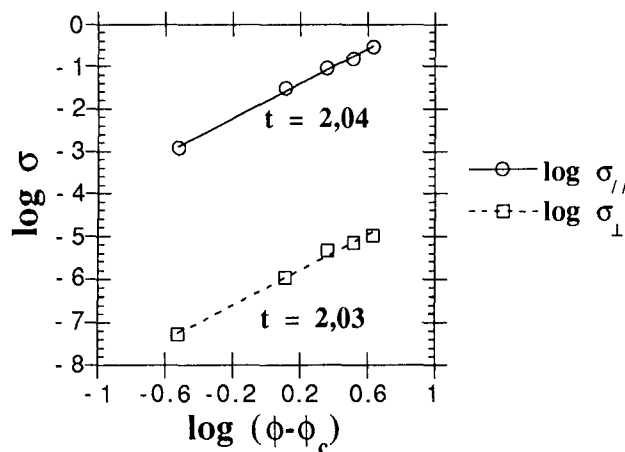


Fig.46: Vérification de la relation  $\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t$  par le tracé de  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$ , pour les composites monocouches polyuréthane - GMP. Les droites obtenues pour la conductivité basale ( $\sigma_{//}$ ) et transverse ( $\sigma_{\perp}$ ) ont des pentes égales à la valeur de l'exposant critique  $t$ .

Malgré le faible nombre de points expérimentaux, on peut raisonnablement estimer être en présence de deux droites de pentes 2,04 et 2,03, respectivement pour les composantes basale et perpendiculaire de la conductivité. Ces valeurs peuvent être considérées comme égales entre elles, et en bon accord avec celle de l'exposant universel en 3 dimensions, quoique légèrement supérieures. On peut noter à ce sujet que si 1,7 et 1,8 sont les valeurs les plus couramment admises comme universelles dans les réseaux, il n'en reste pas moins que les matériaux réels fournissent le plus souvent des exposants de l'ordre de 1,9 à 2,1. La très grande majorité des auteurs déclarent alors que l'hypothèse d'universalité est confirmée. Il semble d'ailleurs difficile d'affirmer si la légère différence entre toutes ces valeurs provient de l'effet (léger mais réel) d'une distribution particulière de résistances, comme discuté en Ch.I, ou si les incertitudes expérimentales doivent être mises en cause.

Lors de la détermination de la concentration critique détaillée plus haut, on avait discuté de l'utilité de tenir compte d'un certain nombre de points, interpolés à partir des données expérimentales. En faisant l'hypothèse que ces points représentent effectivement la réalité telle qu'on pourrait la révéler en réalisant une multitude de mesures, on va alors tenter de les utiliser pour faire des analyses plus fines, par exemple sur la base de la Fig.46. Ainsi, on a porté sur la Fig.47, en plus des données expérimentales, les mêmes grandeurs que ci-dessus mais correspondant aux points interpolés.

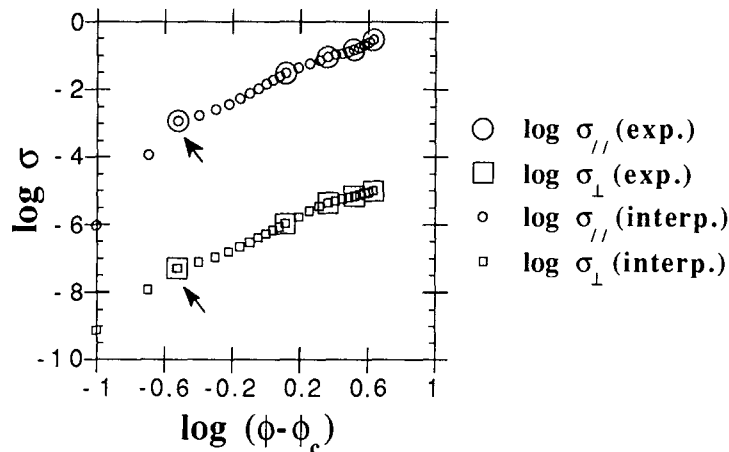


Fig.47: Tracé double-log des valeurs interpolées ( $\sigma$  interp.) de la conductivité en fonction de l'écart au seuil, pour les composites monocouches polyuréthane - GMP. Les données expérimentales ( $\sigma$  exp.) sont superposées au graphique. Les flèches indiquent les points à partir desquels il y a une rupture de pente.

Ces points supplémentaires ne semblent pas indiquer une grande dérive de la linéarité, sauf aux faibles valeurs de  $(\phi - \phi_c)$ , c'est-à-dire près du seuil. Il y a changement de pente pour des concentrations  $\phi$  telles que  $1,7\% < \phi < 2\%$ ; le point à 2% (expérimental) est indiqué par les flèches de la Fig.47, et celui à 1,7 se trouve à  $-\infty$  sur l'axe des abscisses. On estime donc qu'en Fig.46 on avait le droit de tracer une droite sur les toutes les données expérimentales. On aura l'occasion de voir que ce n'est pas toujours le cas lors de l'étude des composites époxy-GMP, pour lesquels on dispose de mesures de conductivité à fort taux volumique de charges.

Si la linéarité n'est plus respectée pour des taux volumiques inférieurs à 2%, on peut suggérer que ces concentrations appartiennent à la région non asymptotique, dans laquelle les lois d'échelle ne sont plus valables. La largeur de ce domaine est donnée, pour des sphères de conductivité anisotrope (voir Ch.I.B § III.3.b, eq. (39)), par:

$$\Delta = \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_{\perp}} \right)^{1/(t+s)} \quad (39)$$

où  $\sigma_{\perp}$  est la conductivité minimale des sphères conductrices, avec  $\sigma_{\perp} < \sigma_{//}$ , et  $\sigma_m$  celle de la matrice isolante. En prenant  $10^{-13}$  S/cm pour  $\sigma_m$  et 10 S/cm pour  $\sigma_{\perp}$ , on trouve une valeur de  $\Delta$  de l'ordre de  $10^{-4}$  % volumique en GMP. Carmona et El Amarti [62] ont proposé que le domaine non

asymptotique devait être un peu plus large lorsque les particules conductrices ont un facteur de forme  $l/d$ , soit:

$$\Delta = \left[ \left( \frac{l}{d} \right)^2 \frac{\sigma_m}{\sigma_{\perp}} \right]^{1/(t+s)} \quad (77)$$

Avec un rapport diamètre sur épaisseur de 100 pour le GMP, on obtient une largeur d'environ 0,01%, ce qui signifie que ce domaine voisin du seuil est encore beaucoup trop étroit pour pouvoir être observé expérimentalement. Le fait que la linéarité ne soit plus vérifiée en Fig.47 pour des concentrations immédiatement inférieures à 2%, signifie que l'interpolation des points des courbes  $\sigma(\phi)$  est trop approximative au voisinage du seuil; la transition isolant-conducteur doit en réalité être encore bien plus raide que celle qu'on a tracé en Fig.38 du chapitre II.

En ce qui concerne les données de la conductivité sous le seuil de percolation, on dispose de très peu de points. En Fig.48, on a représenté  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi_c - \phi)$ . Ce tracé aurait dû permettre de retrouver l'exposant  $s$  de la conductivité sous le seuil (voir Ch.I.B § II.2.a, eq. (23)).

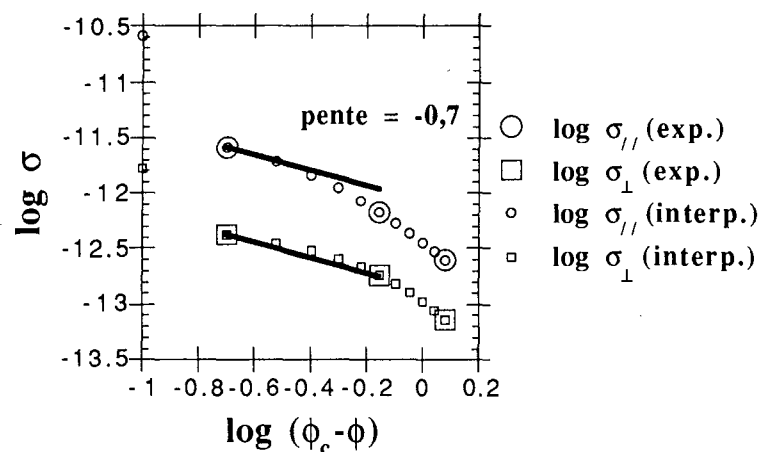


Fig.48: Vérification de la relation  $\sigma \propto (\phi_c - \phi)^{-s}$  par le tracé de  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi_c - \phi)$ , pour les composites monocouches polyuréthane - GMP. Les droites tracées ont des pentes égales à -0,7.

On constate qu'on n'arrive pas à trouver une droite dont la pente soit égale à  $-s$ , c'est-à-dire à -0,7. Les segments superposés à la Fig.48 possèdent une telle pente, et pourraient être considérés comme plus ou moins tangents aux points interpolés. Ce fait suggère que le nombre des données expérimentales est très insuffisant et que la région critique correspondant à l'exposant de la conductivité sous le seuil n'est pas observée ici.

#### b. - Région critique

Pour résumer, notre méthode d'étude est la suivante. On sait que les lois d'échelle ne sont applicables que dans la région critique, domaine de concentrations voisines du seuil dont on ignore la largeur. Sur une grande gamme de valeurs de  $\phi$ , le tracé de  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$  est donc une courbe ne contenant qu'une portion de droite. La pente de ce segment est égale à l'exposant critique, et sa longueur fournit une estimation de l'étendue du domaine asymptotique. Il s'agit donc de trouver une droite qui passe par le maximum de points et qui soit la meilleure. Puisque nous disposons de peu de données expérimentales, on utilise, avec prudence, les points interpolés. On a mis en évidence ci-dessus les difficultés de leur usage lorsqu'on s'approche du seuil. Par contre, aux fortes concentrations, là où l'interpolation est la plus fiable, ils peuvent préciser l'allure de la courbe  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$ , et montrer à partir de quel taux de particules il existe une franche déviation à la linéarité. Cet aspect sera particulièrement net lors de l'étude des matériaux époxy, dont on a pu synthétiser des échantillons chargés jusqu'à 9% en volume de GMP.

Ainsi, la Fig.47 représente deux courbes, chacune contenant un segment de droite dont l'étendue semble toutefois limitée. On peut alors considérer qu'à des taux volumiques supérieurs à 6% (i.e. notre dernier point expérimental), la loi d'échelle n'est plus vérifiée. Cela nous conduit à une largeur de région critique de  $6-1,7 = 4,3$  %. Même si ce domaine est en réalité plus réduit et s'étend par exemple jusqu'à un taux de charge de 4%, la quantité  $(\phi-\phi_c)/\phi_c$  reste toujours supérieure à 1. Cette constatation mérite discussion.

Dans les transitions thermiques de phase (transitions de phase magnétiques par exemple), on caractérise habituellement le régime critique par le paramètre  $\tilde{T} = |T-T_c|/T_c$ ,  $T_c$  étant la température critique. La plupart des transitions ont ainsi un domaine dans lequel les lois d'échelle sont applicables, tel que  $\tilde{T}$  vérifie très souvent  $10^{-4} \lesssim \tilde{T} \lesssim 10^{-2}$  à  $10^{-1}$  [129]. Cela correspond à une limite supérieure pour  $\tilde{T}$  telle que  $\tilde{T} \leq 1/z$ , où  $z$  est le nombre de coordination moyen du système; un résultat semblable a par ailleurs été retrouvé par Stinchcombe sur le réseau de Bethe [130], mais avec la quantité  $p-p_c$ . Dans ce dernier cas, avec  $z=3$  et  $p_c=1/2$ , on trouve alors que le régime critique s'étend jusque  $(p-p_c)/p_c = 2/3$ , valeur bien plus grande que  $10^{-1}$ . Si une telle relation s'appliquait à la percolation continue, on aurait donc un régime critique tel que:

$$p-p_c \lesssim \frac{1}{z} \quad \text{soit} \quad \frac{p-p_c}{p_c} \lesssim \frac{1}{z \cdot p_c} \quad (78)$$

Puisque  $z \cdot p_c = B_c \approx \langle V_{ex} \rangle \approx 1,8$  pour des disques en 3D, cela donnerait:

$$\frac{p-p_c}{p_c} = \frac{\phi-\phi_c}{\phi_c} \lesssim \frac{1}{1,8} = 0,55$$

et par conséquent, pour  $\phi_c = 1,7\%$ , le régime critique s'étendrait jusqu'à une concentration  $\phi \approx 2,6\%$ .

Cependant, Stauffer et Coniglio [131] ont montré qu'il était dangereux de faire des analogies entre les résultats des transitions thermiques de phase et ceux relatifs aux transitions de percolation, c'est-à-dire comparer les valeurs des quantités  $|T-T_c|/T_c$  et  $(p-p_c)/p_c$ . Il semble n'y avoir aucune explication théorique à l'heure actuelle aux larges régimes critiques observés dans de très nombreux systèmes [132, 133].

Pour finir, précisons que, comme l'a suggéré l'aspect atypique de la transition isolant - conducteur des matériaux multicouches, aucune relation linéaire entre  $\log \sigma$  et  $\log(\phi-\phi_c)$  n'est observée pour ces composites.



## II.2. - Composites époxy - GMP

### a. - Exposants critiques

Soit la Fig.49 sur laquelle on a tracé le logarithme de la conductivité en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$  pour toutes les données expérimentales au-dessus du seuil de percolation.

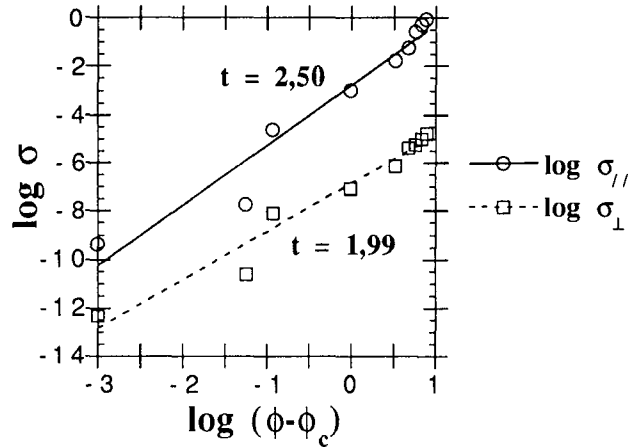


Fig.49: Vérification de la relation  $\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t$  par le tracé de  $\log \sigma$  en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$ , pour les composites monocouches époxy - GMP. Les droites obtenues pour la conductivité basale ( $\sigma_{//}$ ) et transverse ( $\sigma_{\perp}$ ) ont des pentes égales aux valeurs des exposants critiques  $t_{//}$  et  $t_{\perp}$ .

Les exposants obtenus sont différents entre eux, et celui de la conductivité basale est supérieur à la valeur universelle 3D. Cependant, les points représentant les plus hautes concentrations ne semblent pas devoir être considérés pour la détermination de  $t$ , car une seule droite ne peut rendre compte de l'ensemble des données, pour  $\sigma_{//}$  et pour  $\sigma_{\perp}$ . Cela est mieux visualisé en Fig.50, où l'on a représenté les points expérimentaux et interpolés.

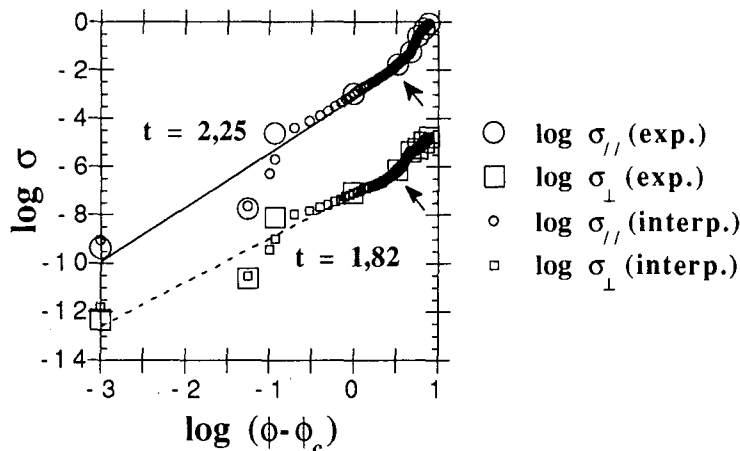


Fig.50: Tracé double-log des valeurs interpolées ( $\sigma$  interp.) de la conductivité en fonction de l'écart au seuil, pour les composites monocouches époxy - GMP. Les données expérimentales ( $\sigma$  exp.) sont superposées au graphique. Les flèches indiquent les points à partir desquels il y a une déviation à la linéarité.

Les points interpolés montrent une déviation systématique à la linéarité aux fortes concentrations. Par conséquent, si l'on estime dans ce cas que l'on est sorti de la région critique, on ne considère que les points expérimentaux de la figure dont l'abscisse est inférieure à celle des

flèches. Un ajustement linéaire aux moindres carrés donne alors des valeurs d'exposants plus raisonnables, soit 2,25 et 1,82 pour la conductivité basale et transverse, respectivement.

La différence entre ces exposants est peut-être due à la présence de pores dans le matériau; il est cependant impossible de savoir si l'effet d'une distribution particulière des résistances est à l'origine de la valeur "légèrement non universelle" observée, ou s'il s'agit d'une conséquence des approximations faites en annexe I pour calculer la concentration  $\phi$  en GMP. Le problème est d'autant plus délicat que le volume de pores est maximum pour une concentration voisine du seuil, précisément là où de petites fluctuations du taux de charge entraînent des variations considérables de la conductivité. Toute conclusion supplémentaire quant à la valeur des exposants critiques serait donc probablement erronée. Il sera toutefois possible plus loin de discuter d'éventuelles contributions de l'anisotropie à la détermination d'exposants légèrement non universels.

Les données de la conductivité sous le seuil (Fig.51) ne permettent pas d'observer l'exposant critique  $s$ . Une fois encore, on peut invoquer le manque de points et l'imprécision sur la valeur des concentrations en GMP.

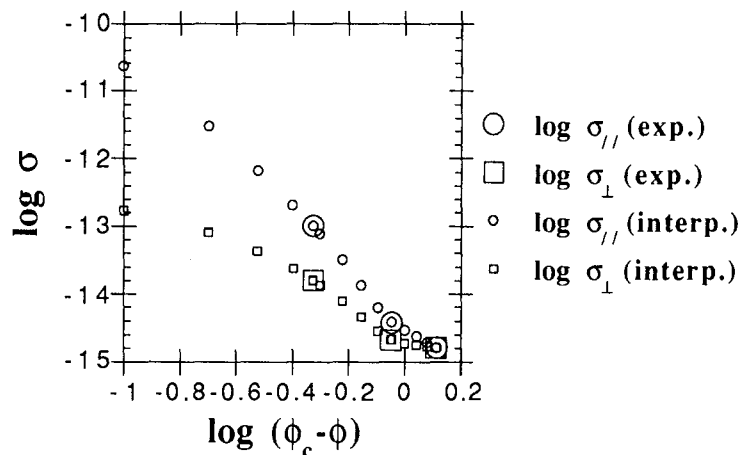


Fig.51: Tracé double-log des valeurs interpolées ( $\sigma$  interp.) de la conductivité en fonction de l'écart au seuil, sous le seuil de percolation, pour les composites monocouches époxy - GMP. Les données expérimentales ( $\sigma$  exp.) sont superposées au graphique.

#### b. - Région critique

Puisque le rapport  $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$  est environ 100 fois plus petit que celui des composites polyuréthane, le domaine non asymptotique est, en vertu des formules données plus haut, environ 10 fois plus étroit. En tenant compte du facteur de forme, on a ainsi pour  $\Delta$  une largeur de 0,001%; on ne peut l'observer en Fig.50 car le point le plus proche du seuil dont on dispose est précisément à la limite de ce domaine.

La franche déviation à la linéarité mise en évidence en Fig.50 aux fortes concentrations laisse à penser que la région critique s'étend jusqu'à un taux de charge  $\phi$  d'environ 5% volumique en GMP (i.e. jusqu'aux flèches). On peut donc caractériser cette région par un paramètre  $(\phi - \phi_c) / \phi_c$  voisin de 2,8, valeur semblable à celle que l'on peut calculer pour le matériau polyuréthane, à savoir 2,6.

### III. - Anisotropie de conductivité

#### III.1. - Introduction

La discussion concernant l'anisotropie de conductivité, entamée en chapitre I, avait mis en évidence le fait suivant. Soit un système de particules orientées dispersées dans un isolant continu, caractérisées par un tenseur de conductivité, et possédant des probabilités différentes selon la direction de se lier les unes aux autres. Alors l'anisotropie globale de conductivité de ce milieu doit toujours être différente de 1, sauf lorsque la concentration en charges est nulle (en supposant la matrice isotrope).

Puisque cette condition correspond bien à nos matériaux, on devrait leur trouver la propriété d'être toujours anisotropes, quelque soit la concentration (non nulle) en charges conductrices. Pour des particules électriquement isotropes mais de facteur de forme  $l/d$ , Carmona et El Amarti [62] avaient trouvé que le rapport des conductivités dans les deux sens devait être égal à  $(l/d)^2$  à la concentration critique. Cela signifie qu'avec un système de paillettes de GMP, une valeur de 10000 devrait être obtenue au seuil. Quand la concentration augmente, les chemins de percolation sont plus denses, et le courant peut circuler préférentiellement dans les directions de meilleure conductivité; par conséquent, l'anisotropie doit s'accroître. Lorsqu'on a affaire à un ensemble de sphères anisotropes, le rapport des conductivités tend donc vers l'anisotropie des sphères individuelles. Cependant, nos matériaux sont constitués de charges anisométriques, et ce caractère doit avoir une influence sur l'anisotropie globale du système. Nous allons discuter de ce point dans ce qui suit, et commenter les relations entre les lois qui régissent les conductivités d'une part, et l'anisotropie d'autre part.

#### III.2. - Composites polyuréthane - GMP

La Fig.52 représente, en fonction de la concentration volumique en GMP, le rapport des conductivités basale et transverse qui est notre définition de l'anisotropie du matériau.

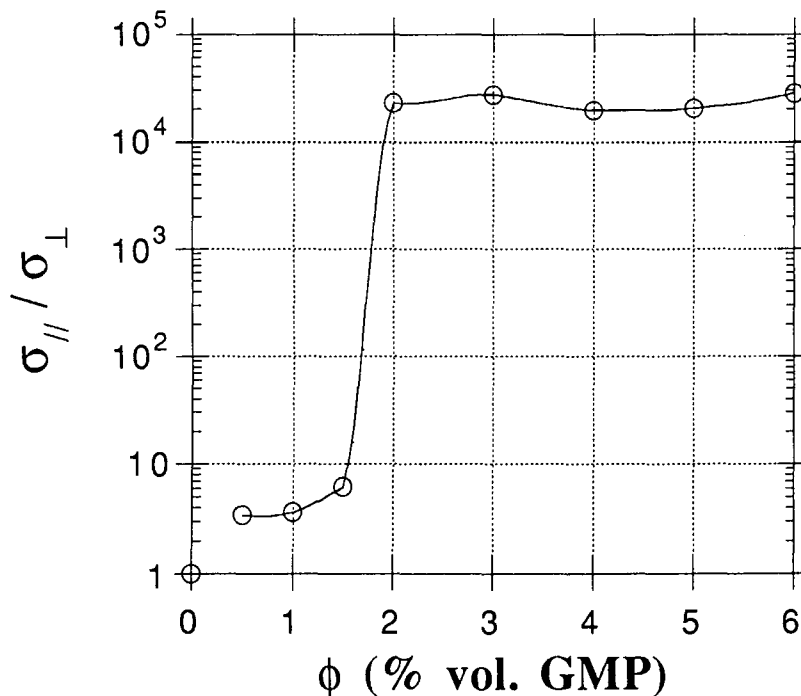


Fig.52: Variations en coordonnées semi-logarithmiques de l'anisotropie des films monocouches à base de polyuréthane, en fonction de leur taux volumique de GMP. La courbe est le résultat d'une interpolation entre les points expérimentaux.

Comme énoncé plus haut, l'anisotropie est toujours supérieure à 1, pour toute concentration non nulle en charge. Le calcul de la dérivée de cette courbe par rapport à  $\phi$  montre que son point

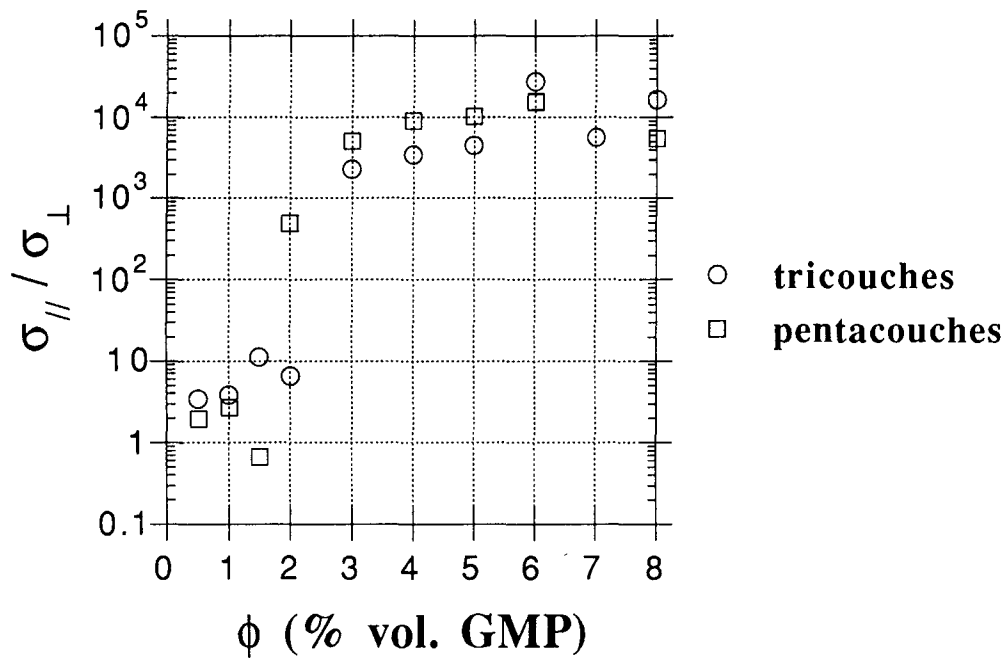
d'inflexion coïncide avec le seuil de percolation (1,7 %) tel qu'on l'a défini en § A.III.2.b de ce chapitre. Pour cette concentration, une interpolation des points expérimentaux donne une anisotropie légèrement supérieure à 100. Cependant, vu la pente de la courbe et l'incertitude sur la détermination de la concentration critique (en l'occurrence à partir d'une dérivation de grandeurs interpolées, cf Ch.III, § A.III.2.b), la valeur réelle au seuil pourrait facilement être beaucoup plus grande. Par exemple, si  $\phi_c$  était égal à 1,8%,  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  serait déjà supérieur à 1000. En outre, l'anisotropie est le rapport de deux quantités déjà moyennées sur plusieurs échantillons. Si la valeur absolue des conductivités influe relativement peu sur l'allure des courbes  $\sigma(\phi)$  tracées en coordonnées semi-logarithmiques, il en va tout autrement de leur rapport qui peut alors varier très fortement. Ainsi, une valeur de l'anisotropie au seuil de  $10^4$ , égale au carré du facteur de forme du GMP et prédite par [62], n'est pas nécessairement incompatible avec nos résultats. D'autre part, des calculs de densités d'amas de charges anisométriques [46] ont montré que ces amas en question ont la même morphologie et la même orientation que leurs particules constitutives, avec toutefois un facteur de forme toujours plus petit. Si l'on considérait qu'un premier chemin conducteur se formait davantage grâce à une percolation d'amas que de particules individuelles, il ne serait pas surprenant de trouver, au seuil, une anisotropie inférieure à  $(1/d)^2$ .

Passée la concentration critique, l'anisotropie reste remarquablement stable quand  $\phi$  augmente, pour atteindre une limite d'environ 30000. Cette valeur est bien plus grande que ce à quoi on peut s'attendre, même dans un graphite très bien orienté. De plus, on aurait pu penser que, l'amas infini devenant de plus en plus dense, seul aurait subsisté l'effet de l'anisotropie électrique du GMP. Il y aurait alors eu décroissance de l'anisotropie globale pour tendre vers celle du GMP, la contribution du facteur de forme allant en s'atténuant. Un autre effet qui va dans le sens contraire aux observations est la probabilité d'existence d'un lien entre deux particules. Celle-ci est sans doute plus grande dans le sens transverse, puisqu'entre deux paillettes, le contact est plus probablement assuré par leurs plus grands côtés que par leurs bords. Comme le sens perpendiculaire est celui de plus mauvaise conductivité au niveau d'une particule, la grande probabilité de liaison dans cette direction aurait pu compenser en partie l'anisotropie globale résultante.

Ces considérations ne tiennent cependant que dans le cas où il n'existe aucune résistance à l'interface entre deux paillettes de GMP, et que l'on suppose que la conductivité du système est dominée par celle des particules. Il ne faut alors pas perdre de vue qu'au contraire, ce sont bien souvent les résistances de contact qui dominent la conductivité macroscopique. On aura l'occasion de revenir plus loin sur ces phénomènes et de les détailler.

Le fait de trouver le comportement observé en Fig.52 pour l'anisotropie au-delà du seuil de percolation, confirme bien que l'on ait précédemment trouvé que conductivités basale et transverse varient avec le même exposant critique. Le rapport de ces deux grandeurs est par conséquent une constante, indépendante du taux de charge. Au vu des résultats (raideur de la pente entre les points représentant les concentrations 1,7 et 2%), l'exposant critique  $\lambda$  d'anisotropie ne doit exister que dans une région extrêmement étroite.

On a illustré l'anisotropie des matériaux multicouches en fonction de leur taux de charge en Fig.53. Les variations sont voisines des précédentes, mais les valeurs absolues sont plus faibles à concentration égale, et l'augmentation est beaucoup plus lente. Compte tenu des différences structurales, discutées plus haut, entre ces composites et les films monocouches, il semble difficile de tirer toute conclusion de ces résultats.



**Fig.53:** Variations en coordonnées semi-logarithmiques de l'anisotropie des films tricouches et pentacouches à base de polyuréthane, en fonction de leur taux volumique de GMP.

### III.3. - Composites époxy - GMP

L'anisotropie des films époxy monocouches est représentée en fonction du taux volumique de GMP en Fig.54.

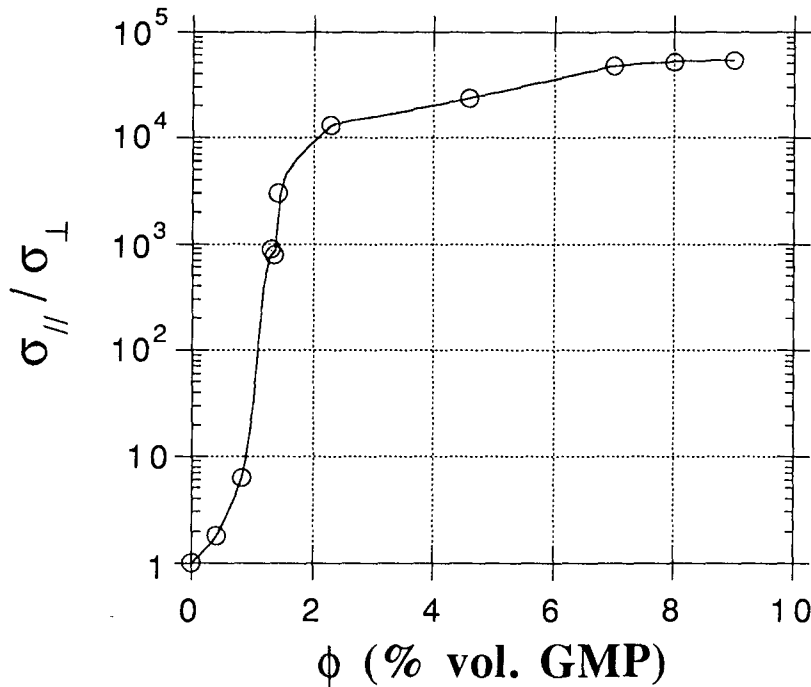


Fig.54: Variations en coordonnées semi-logarithmiques de l'anisotropie des films monocouches à base d'époxy, en fonction de leur taux volumique de GMP. La courbe est le résultat d'une interpolation entre les points expérimentaux.

Aux forts taux de charge, l'anisotropie est un peu supérieure à celle trouvée dans les monocouches polyuréthane, puisque le rapport  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  augmente toujours avec  $\phi$  et franchit, dès 8% en GMP, la valeur de 50000. Au seuil (1,3%), l'interpolation des points expérimentaux donne un rapport voisin de 550.

Ces observations appellent les remarques suivantes. Théoriquement, les conductivités basale et transverse peuvent s'écrire sous la forme:

$$\begin{cases} \sigma_{//} = A_{//} \cdot (\phi - \phi_c)^{t_{//}} \\ \sigma_{\perp} = A_{\perp} \cdot (\phi - \phi_c)^{t_{\perp}} \end{cases} \quad (79)$$

Par conséquent, l'anisotropie est telle que:

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} (\phi - \phi_c)^{t_{//} - t_{\perp}} \quad (80)$$

et ne peut prendre une valeur finie non nulle au seuil que si  $\sigma_{//}$  et  $\sigma_{\perp}$  tendent vers zéro avec le même exposant quand  $\phi \rightarrow \phi_c$ . Au vu de l'anisotropie expérimentale, on doit donc trouver que  $t = t_{//} = t_{\perp}$  à proximité du point critique, en accord avec l'hypothèse d'universalité. D'autre part, l'anisotropie augmente avec la concentration, alors qu'elle aurait dû rester constante si la conductivité suivait, dans les deux sens, une loi d'échelle avec ce même exposant critique. Cela signifie que l'universalité ne peut être vérifiée que très près du seuil, et que dès qu'on s'en écarte, on trouve des valeurs apparentes  $t_{//} \neq t_{\perp} \neq t$  [38].

On a vu en Ch.I.B § III.2 (eq. (32) et (34)) que lorsqu'un système est anisotrope, le rapport  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$  suit une loi d'échelle faisant intervenir un exposant critique  $\lambda$ . Cependant, ce dernier

n'intervient pas dans les relations entre  $\sigma$  et  $(\phi - \phi_c)$ , puisque celles-ci n'utilisent qu'un exposant  $t$ , universel ou non. Pour lever ce problème sans contredire l'hypothèse d'universalité, les lois d'échelle suivantes [62] ont été proposées.  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  ont les dimensions d'une conductivité, et  $A$ ,  $a_{//}$  et  $a_{\perp}$  sont des constantes.

$$\begin{cases} \sigma_{//} = A_{//} \cdot (\phi - \phi_c)^t \cdot [1 + a_{//} \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda] \\ \sigma_{\perp} = A_{\perp} \cdot (\phi - \phi_c)^t \cdot [1 + a_{\perp} \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda] \end{cases} \quad (81)$$

Ces lois permettent de retrouver l'anisotropie sous la forme:

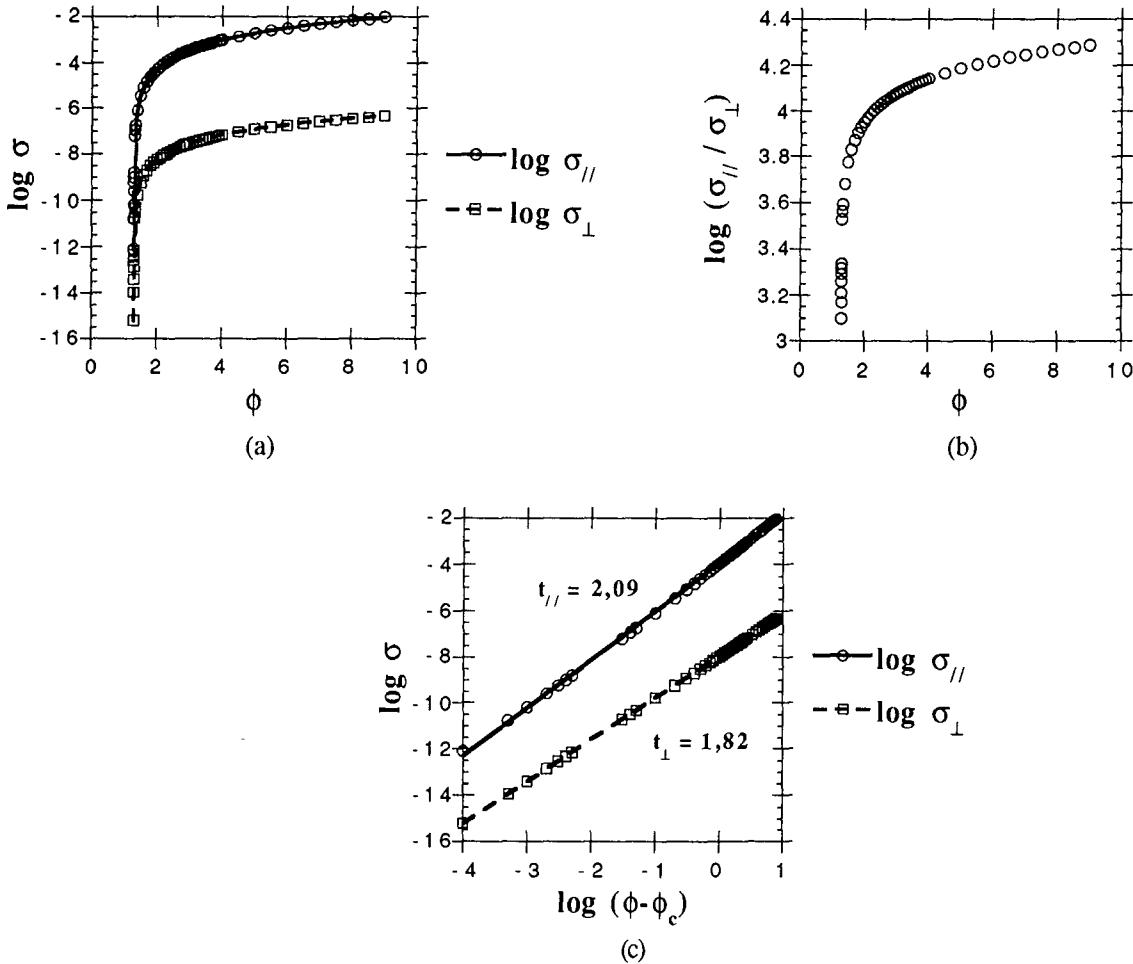
$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \left(\frac{1}{d}\right)^2 [1 + A \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda] \quad \text{avec les conditions} \quad \begin{cases} \frac{A_{//}}{A_{\perp}} = \left(\frac{1}{d}\right)^2 \\ a_{//} - a_{\perp} = A \end{cases} \quad \text{lorsque } (\phi - \phi_c) \ll 1 \quad (82)$$

Ainsi, quand  $(\phi - \phi_c) \rightarrow 0$ , les conductivités suivent une loi d'échelle avec l'exposant universel, et quand  $(\phi - \phi_c)$  augmente, l'anisotropie peut à la fois croître tout en gardant une valeur finie au seuil. Avant d'essayer d'appliquer ces relations aux composites époxy - GMP, on a voulu voir quels étaient les résultats auxquels elles conduisaient. Pour ce faire, on a tracé en Fig.55 (a) l'allure des conductivités  $\sigma_{//}$  et  $\sigma_{\perp}$  définies par:

$$\begin{cases} \sigma_{//} = 10^{-5} \cdot (\phi - 1,3)^{1,8} \cdot [1 + 10 \cdot (\phi - 1,3)^{0,4}] \\ \sigma_{\perp} = 10^{-8} \cdot (\phi - 1,3)^{1,8} \cdot [1 + 0,1 \cdot (\phi - 1,3)^{0,4}] \end{cases} \quad (83)$$

Ces formules signifient qu'on a choisi une anisotropie au seuil égale à 1000, et que les exposants  $t$  et  $\lambda$  ont été pris égaux à 1,8 et 0,4, respectivement.

La Fig.55 (b) représente l'anisotropie correspondante de ce système, d'allure très semblable à ce qu'on observe dans le composite étudié. Quant à la Fig.55 (c), elle montre le log de la conductivité en fonction du log de l'écart au seuil; on s'aperçoit alors qu'il est possible d'obtenir *a priori* de bonnes droites, et ainsi de trouver deux exposants critiques apparents, légèrement différents de leur valeur universelle.



**Fig.55:** (a) Tracé des lois de conductivité suivantes, en fonction de la fraction volumique  $\phi$  de charges:  
 $\sigma_{//} = 10^{-5} \cdot (\phi - 1,3)^{1,8} \cdot [1 + 10 \cdot (\phi - 1,3)^{0,4}]$  et  $\sigma_{\perp} = 10^{-8} \cdot (\phi - 1,3)^{1,8} \cdot [1 + 0,1 \cdot (\phi - 1,3)^{0,4}]$ .  
 (b) Logarithme de l'anisotropie correspondante à ces deux lois, en fonction de la fraction volumique  $\phi$  de charges.  
 (c) Tracé double-log de ces deux conductivités en fonction de l'écart au seuil. On obtient *a priori* des droites dont les pentes fournissent des exposants critiques apparents:  $t_{//} = 2,09$  et  $t_{\perp} = 1,82$ .

Ces figures pourraient donc montrer comment il est possible, dans un système anisotrope, de trouver des exposants critiques différents l'un de l'autre, tout en conservant une valeur finie pour le rapport des conductivités au seuil. Si cette application pratique sur un exemple simple est encourageante du point de vue de ses résultats, elle reste cependant difficile à étendre à l'étude de notre matériau. En effet, essayer de retrouver les relations qui ont servi à construire les courbes de conductivité de la Fig.55 (a) à partir d'ajustements est très délicat car ces derniers font intervenir 4 paramètres ajustables ( $A_{//, \perp}$ ,  $t$ ,  $a_{//, \perp}$  et  $\lambda$ ). On s'est ainsi aperçu qu'on ne pouvait pas, malgré le nombre important de points, remonter à ces inconnues si l'on n'en connaissait pas au moins des valeurs approchées, afin de les imposer comme points de départ à la procédure d'ajustement. Si les  $i$  données expérimentales sont notées  $y_i$ , que l'ensemble des paramètres ajustables est  $\{x_j\}$  et que la fonction utilisée pour l'ajustement est  $F$ , alors la procédure recherche à minimiser la quantité  $f$ , telle que:

$$f = \sum_i [y_i - F_i(\{x_j\})]^2 = \text{minimum absolu} \quad (84)$$

Lorsque le nombre des inconnues  $x_j$  est supérieur à 1,  $f$  est une (hyper)surface pouvant comporter une forte proportion de minima locaux. Si, dès le début de la procédure, les valeurs imposées des paramètres sont trop éloignées de la solution, on risque de s'arrêter à un minimum local; la courbe



d'ajustement aura alors une allure plus ou moins convenable, mais certains paramètres, auxquels la quantité  $f$  est moins sensible, seront très différents de la valeur à laquelle on pouvait s'attendre. Ce problème est sans doute fréquemment rencontré dès que le nombre des inconnues devient important.

Ainsi l'espace des solutions de la fonction  $F = A_{//, \perp} \cdot (\phi - \phi_c)^t \cdot [1 + a_{//, \perp} \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda]$  présente probablement de très nombreux minima locaux car  $F$  s'ajuste très difficilement. Par conséquent, la procédure d'ajustement consiste davantage à affiner les paramètres qu'à les révéler. En particulier, il est impératif d'imposer la valeur de  $\lambda$ , pour ne pas "s'égarer" dans l'hypersurface.

Pour réaliser l'ajustement des relations données ci-dessus pour  $\sigma_{//}$  et  $\sigma_{\perp}$  (eq. (81)), nous avons utilisé les points interpolés jusqu'à la limite supposée du régime critique, c'est-à-dire jusqu'à une concentration de 5%. On a imposé arbitrairement  $\lambda=0,4$ , valeur généralement acceptée en 3D par la plupart des auteurs. Les ajustements d'une part de  $\sigma_{//}$  et  $\sigma_{\perp}$ , et d'autre part du rapport  $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$ , ont alors été comparés. Rappelons aussi que l'expression de l'anisotropie, dans laquelle on a  $A = a_{//} - a_{\perp}$ , n'est une approximation valable que si  $(\phi - \phi_c)$  est très petit. Vu le manque de données expérimentales près du seuil, et aussi leurs incertitudes probables, on a préféré tenir compte de plus de points (jusqu'à 5% en GMP), et par conséquent utiliser la relation:

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \left( \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \right) \left[ \frac{1 + a_{//} \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda}{1 + a_{\perp} \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda} \right] \quad (85) \quad \text{plutôt que} \quad \frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = \left( \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \right) \cdot [1 + A \cdot (\phi - \phi_c)^\lambda] \quad (86)$$

De nombreux essais d'ajustement ont par ailleurs montré que si le paramètre  $t$  n'est pas lui aussi fixé, on peut lui trouver une valeur aberrante (négative par exemple) aussi aisément qu'une valeur convenable. De plus, selon la valeur de départ attribuée à  $t$  en début de procédure (par exemple 1,7 ou 1,8), on n'aboutit jamais aux mêmes résultats, ce qui signifie que pour une aussi faible variation de l'un des paramètres, on peut rencontrer plusieurs minima et s'y arrêter. Inversement, les quantités  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  se sont montrées peu sensibles à ces traitements. Quoi qu'il en soit, on a fait varier la valeur imposée à  $t$ , avec  $\lambda$  toujours fixé et égal à 0,4. On a ainsi trouvé que les paramètres  $A_{//}$ ,  $A_{\perp}$ ,  $a_{//}$ , et  $a_{\perp}$  fournis par les ajustements, d'une part des conductivités individuelles et d'autre part de l'anisotropie, étaient les plus comparables pour  $t = 1,9$  parmi les différentes valeurs testées (1,7; 1,8; 1,9; 2,0 et 2,1). On a donc représenté en Fig.56 (a) et (b) les résultats de ces ajustements, réalisés à partir des points interpolés, pour les conductivités individuelles et l'anisotropie, respectivement.

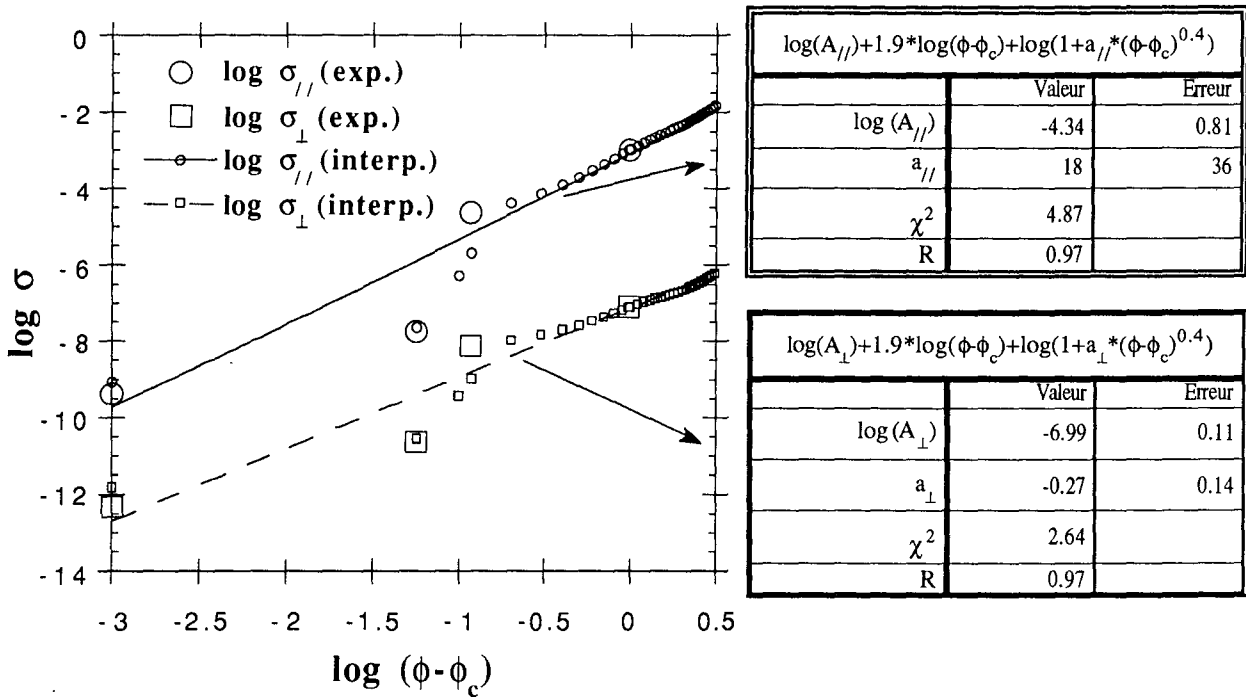


Fig.56 (a): Composites monocouches époxy-GMP.

Ajustement des lois  $\sigma_{//} = A_{//} \cdot (\phi - 1,3)^{1,9} \cdot [1 + a_{//} \cdot (\phi - 1,3)^{0,4}]$  et  $\sigma_{\perp} = A_{\perp} \cdot (\phi - 1,3)^{1,9} \cdot [1 + a_{\perp} \cdot (\phi - 1,3)^{0,4}]$ , à partir du tracé double-log des conductivités individuelles en fonction de l'écart au seuil. L'ajustement est réalisé à partir des points interpolés, les données expérimentales étant superposées au graphique. Les valeurs des paramètres résultants sont regroupés dans les tableaux, et les flèches indiquent les correspondances entre courbes d'ajustement et résultats.

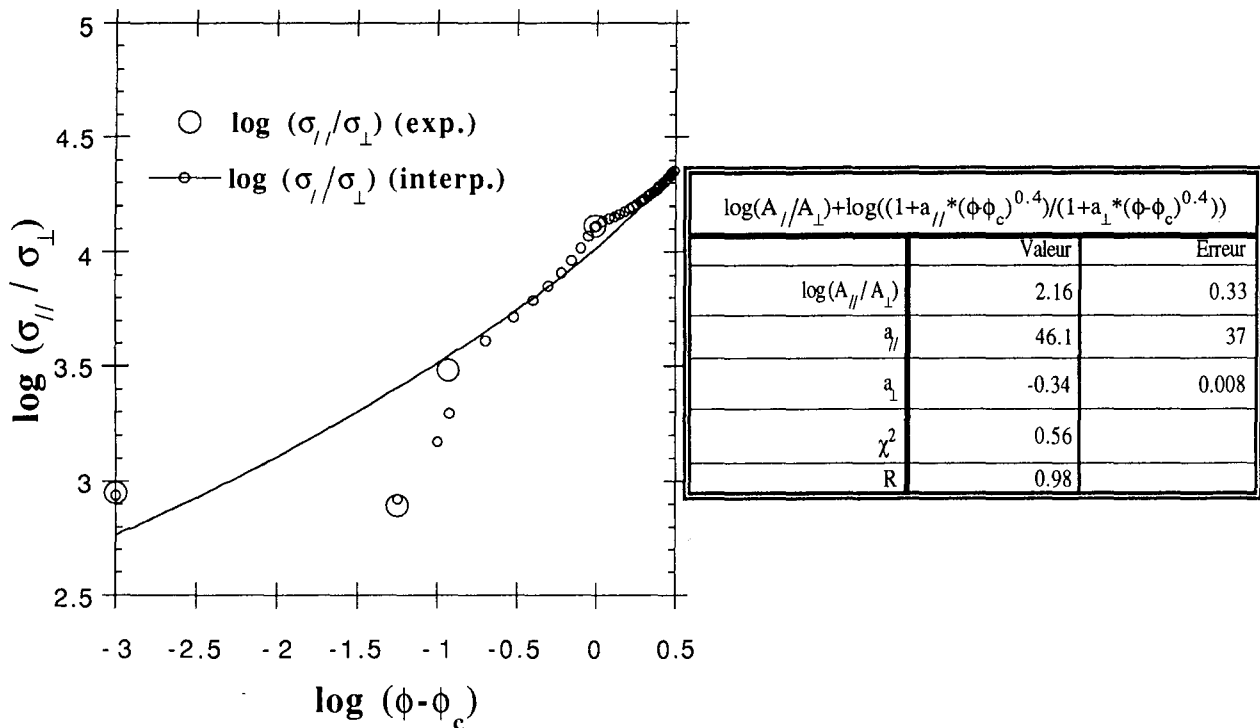


Fig.56 (b): Composites monocouches époxy-GMP.

Ajustement de la loi  $(\sigma_{//} / \sigma_{\perp}) = (A_{//} / A_{\perp}) \cdot [(1+a_{//} \cdot (\phi - \phi_c)^{\lambda}) / (1+a_{\perp} \cdot (\phi - \phi_c)^{\lambda})]$ , à partir du tracé double-log de l'anisotropie de conductivité en fonction de l'écart au seuil. L'ajustement est réalisé à partir des points interpolés, les données expérimentales étant superposées au graphique. Les valeurs des paramètres résultants sont regroupés dans le tableau.

Les paramètres fournis par la Fig.56 (a) concluent à une anisotropie au seuil de 440, alors que ceux de la Fig.56 (b) donnent 145. Ce sont des résultats convenables dans la mesure où l'interpolation des points de la Fig.54 conduit à des valeurs de 135 et 560 pour des concentrations de 1,2 et 1,3% en GMP, c'est-à-dire au voisinage immédiat du seuil.

On ne tirera pas davantage de conclusions sur les données numériques de tous ces ajustements. En effet, ceux-ci n'avaient pas d'autre ambition que de montrer que l'anisotropie pouvait entraîner, dans le cas particulier des composites époxy-GMP, la détermination d'exposants critiques apparents, sans pour autant contredire l'hypothèse d'universalité. Ceci nécessite l'introduction d'un exposant d'anisotropie  $\lambda$  dans une gamme de concentrations proches du seuil. Il est possible que les  $t_{//}$  et  $t_{\perp}$ , presque égaux, obtenus dans les matériaux polyuréthane, soient eux aussi des exposants très légèrement non universels. A l'heure actuelle, on ne voit pas pourquoi l'effet de l'anisotropie serait plus prononcé dans un composite plutôt que dans l'autre. Une hypothèse hélas possible serait que nous ayons observé dans les époxy un artefact dû à des incertitudes sur la concentration, d'où le recul avec lequel il a fallu considérer les résultats.

Pour finir, on a représenté en Fig.57 l'anisotropie des matériaux époxy pentacouches. Comme dans le cas des composites polyuréthane multicouches, les ordres de grandeur observés sur cette courbe sont sensiblement les mêmes que pour les films les plus minces. Pour des raisons discutées plusieurs fois, on n'a pas cherché à étudier plus en détail le comportement illustré.

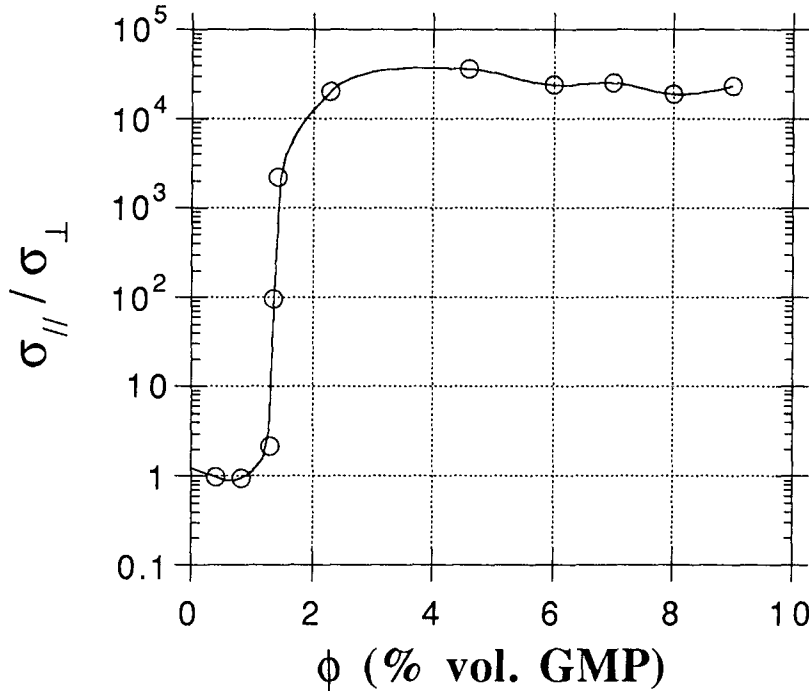


Fig.57: Variations en coordonnées semi-logarithmiques de l'anisotropie des films pentacouches à base de résine époxy, en fonction de leur taux volumique de GMP.

#### IV. - Discussion des valeurs de la conductivité

##### IV.1. - Conductivité au seuil de percolation

On se propose de retrouver numériquement les conductivités basale et transverse à la concentration critique, pour les deux types de matériau. En chapitre I (eq. (23)), on avait vu que lorsque le milieu est isotrope, l'expression de la conductivité au seuil  $\sigma^*$  est:

$$\sigma^* = \sigma_c \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_c} \right)^u = \sigma_c^{1-u} \sigma_m^u \quad (23)$$

où  $\sigma_m$  est la conductivité de la matrice polymérique et  $\sigma_c$  celle des éléments bons conducteurs. De plus, lorsque les particules sont électriquement anisotropes,  $\sigma_c$  représente la composante la plus faible (i.e.  $\sigma_c = \sigma_{c\min}$ , voir Ch.II.B § III.2.b, eq. (35)). Pour un système de particules allongées de facteur de forme  $l/d$ , la conductivité du système dans les deux directions est donnée, selon Carmona et El Amarti [62], par les relations suivantes:

$$\begin{cases} \sigma_{//1}^* = \left( \frac{l}{d} \right)^{2u} \sigma_c^{1-u} \sigma_m^u \\ \sigma_{\perp 1}^* = \left( \frac{l}{d} \right)^{2u-2} \sigma_c^{1-u} \sigma_m^u \end{cases} \quad (87)$$

L'astérisque signifie qu'il s'agit des conductivités à la concentration critique, et l'indice 1 est utilisé pour repérer ce premier couple de lois. En effet, on a pu s'apercevoir que le terme  $(l/d)^2$  ne représente pas très précisément l'anisotropie au seuil, soit parce le modèle est mal adapté ici, soit plutôt à cause des incertitudes sur la détermination du taux volumique réel en GMP (cf. Annexe I). C'est pourquoi on propose un deuxième ensemble de relations, utilisant les valeurs de  $A_{//}/A_{\perp}$  trouvées par interpolation et exprimant l'anisotropie au seuil.

$$\begin{cases} \sigma_{//2}^* = \left(\frac{A_{//}}{A_{\perp}}\right)^u \sigma_c^{1-u} \sigma_m^u \\ \sigma_{\perp 2}^* = \left(\frac{A_{//}}{A_{\perp}}\right)^{u-1} \sigma_c^{1-u} \sigma_m^u \end{cases} \quad (88)$$

Nous avons calculé  $\sigma$  au point critique à partir de toutes ces équations, et porté les résultats sur les courbes conductivité - taux de charge en Fig.58 (a) et (b), pour les composites monocouches époxy et polyuréthane, respectivement.

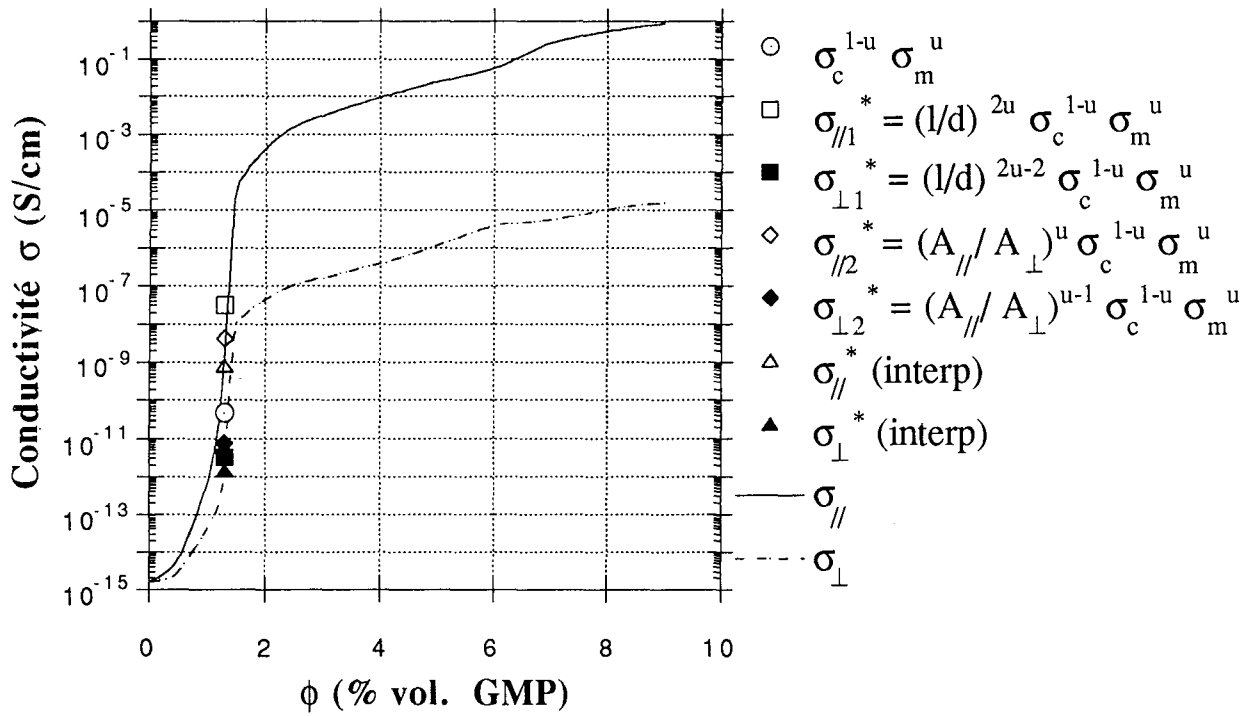


Fig.58 (a): Composites époxy - GMP: courbes  $\sigma(\phi)$  sur lesquelles on a porté les valeurs théoriques de la conductivité au seuil. Le cercle correspond à l'équation du système isotrope, les carrés au 1er couple de relations du système anisotrope, les losanges au 2ème, et les triangles aux valeurs interpolées. Les symboles ouverts et pleins décrivent les conductivités basale et transverse, respectivement.

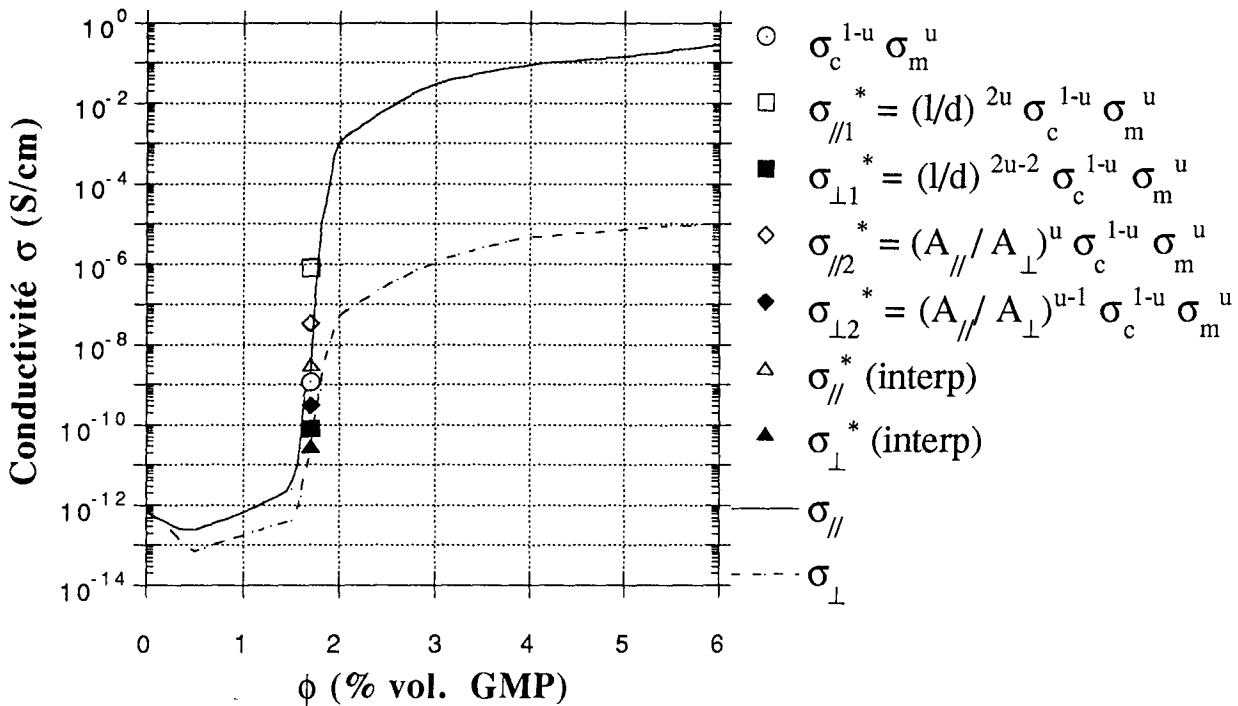


Fig.58 (b): Composites polyuréthane - GMP: courbes  $\sigma(\phi)$  sur lesquelles on a porté les valeurs théoriques de la conductivité au seuil. Le cercle correspond à l'équation du système isotrope, les carrés au 1er couple de relations du système anisotrope, les losanges au 2ème, et les triangles aux valeurs interpolées. Les symboles ouverts et pleins décrivent les conductivités basale et transverse, respectivement.

On a réalisé les applications numériques des relations énoncées plus haut en utilisant les valeurs suivantes:  $\sigma_m$  (époxy) =  $10^{-15}$  S/cm,  $\sigma_m$  (polyuréthane) =  $10^{-13}$  S/cm, et  $\sigma_c = 10$  S/cm. On constate que l'équation du système isotrope donne une conductivité au seuil bien entendu intermédiaire entre les valeurs basale et transverse expérimentales. Les deux ensembles de relations faisant intervenir l'anisotropie au seuil conduisent quant à eux à des résultats qui surestiment légèrement la réalité, le deuxième couple étant meilleur que le premier. Cela provient peut-être du fait que l'ordre de grandeur de  $\sigma_c$  que l'on a choisi (10 S/cm) est inapproprié. En effet, le GMP a été obtenu à partir d'un composé d'insertion du graphite; il est donc possible qu'à cause de modifications structurales induites par le processus d'insertion-désinsertion, on doive en conséquence corriger à la baisse la valeur de  $\sigma_c$ .

#### IV.2. - Conductivité aux forts taux de charge

Qu'il s'agisse d'un type de composite ou de l'autre, la conductivité à haute concentration en charges semble être limitée à environ 1 S/cm dans le sens parallèle, et  $10^{-5}$  S/cm dans le sens perpendiculaire (voir Fig.59). Ces valeurs sont inférieures d'au moins 4 ordres de grandeur à la conductivité du matériau pur constituant la charge. Ce phénomène, qui semble systématique dans les composites conducteurs, a été interprété en termes de résistances de contact entre les particules [134, 135].

La qualité d'un "lien" électrique dépend de la présence de films interfaciaux, des rapports de conductance entre les phases en présence, et de l'état de surface des contacts (dont la géométrie et l'aire sont aussi fonctions de la pression appliquée au composite, et de la dureté de ses constituants). Ainsi, même s'il existe un contact physique réel entre les particules, il est très difficile de prévoir la résistance interfaciale, dont la valeur n'est pas comparable à celle des particules elles-mêmes [136].

On fait l'hypothèse qu'au-delà de 5 - 6 % en GMP, presque toutes les particules sont impliquées dans la conduction (i.e. la contribution des bras morts est très faible). Cela semble justifié par l'observation d'une "saturation" de la conductivité pour ces concentrations. Par conséquent, la résistance totale du matériau est fonction de la résistance au travers de chaque particule et de la résistance de l'interface particule-particule. Cette dernière est alors, comme suggéré par les valeurs de conductivité à haute concentration, au moins  $10^4$  fois plus grande que la résistance intrinsèque d'une paillette de GMP. S'il en est ainsi, et ce résultat a déjà été constaté sur des composites semblables [137], la résistivité globale du système tel que  $\phi \gg \phi_c$  est gouvernée par celle des interfaces entre les particules. Cette hypothèse est encore supportée par une étude [138] qui a classé les contributions de différents effets à la valeur absolue de la résistivité des composites:

Effet influant sur la résistivité	Couches isolantes entre les particules	Fraction volumique de conducteur	Taille des contacts entre particules	Tortuosité
Contribution approximative	1 / 5	1 / 10	1 / 50	1 / 100

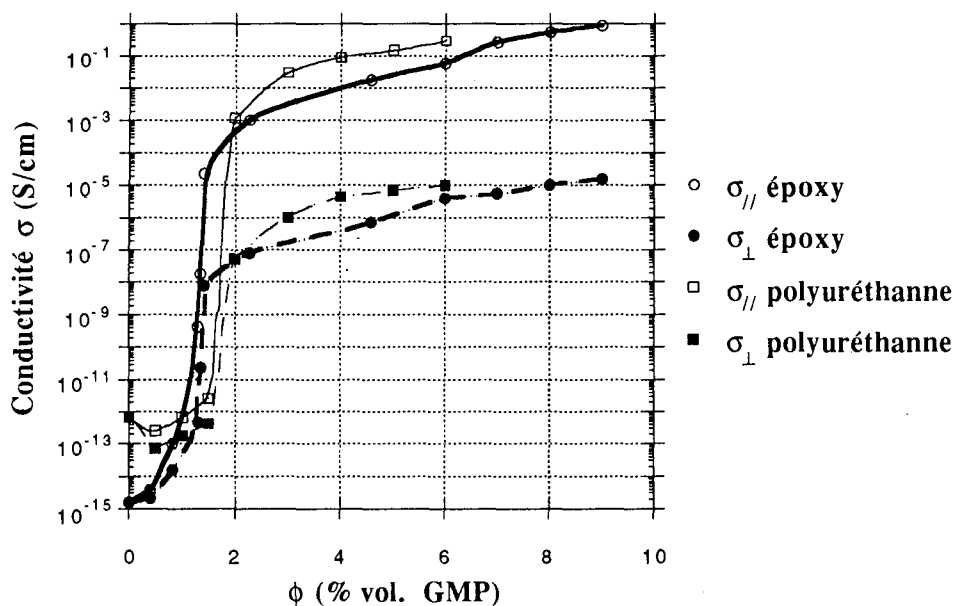


Fig. 59: Comparaison des conductivités des deux types de composite (monocouches epoxy et polyuréthane) en fonction de leur concentration en GMP. Les symboles ouverts et pleins décrivent les conductivités basale et transverse, respectivement.

Il y a deux contributions importantes à la résistance interfaciale particule-particule: la résistance de contact (qui peut être due à une constriction) et la résistance tunnel. La première, qu'on note  $R_c$ , vaut dans le cas d'un contact sale (libre parcours moyen de l'électron inférieur au diamètre du contact):

$$R_c = \frac{\rho_i}{d} \quad (89)$$

où  $\rho_i$  est la résistivité intrinsèque de la particule, et où  $d$  est le diamètre du "point" de contact. La résistance tunnel  $R_t$  est pour sa part associée à tout film isolant qui peut recouvrir les particules. Il peut s'agir de surfactants adsorbés, ou plus simplement de la matrice polymérique qui enrobe les charges, une fois qu'elles y sont dispersées. On a:

$$R_t = \frac{\rho_t}{a} \quad (90)$$

où  $\rho_t$  est la résistivité tunnel, variant de manière très sensible avec l'épaisseur du film, et où  $a$  est l'aire du "point" de contact.

La résistance de l'interface particule-particule  $R_{pp}$  est par conséquent une somme pondérée de ces deux effets séparés, soit:

$$R_{pp} = \alpha \frac{\rho_i}{d} + \beta \frac{\rho_t}{a} \quad (91)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les facteurs de pondération. Puisque  $\rho_t$  et  $d$  (et donc  $a = \pi d^2/4$ ) sont fonctions du taux de GMP, on ignore celui des deux termes  $\rho_i/d$  et  $\rho_t/a$  qui prédomine aux concentrations étudiées ici.

En Fig.59, on constate qu'une fois le seuil franchi, la conductivité des composites polyuréthane est supérieure à celle des composites époxy, et que l'effet tend à disparaître vers une concentration de 7 - 8%. Ce phénomène semble contradictoire avec le fait que la percolation se fasse un peu moins bien dans les matériaux polyuréthane, vu leur plus grande valeur de seuil. On peut alors supposer que si les surfactants introduits dans la résine époxy sont bénéfiques pour réduire la concentration critique (Ch.III.A. § IV.2.d), ils peuvent augmenter significativement (de plusieurs ordres de grandeur) la résistivité tunnel, et par conséquent la résistivité globale. Ainsi, lorsque l'épaisseur du film isolant séparant deux grains conducteurs varie de 5 à 120 Å,  $\rho_t$  passe de  $10^{-8}$  à  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Aux forts taux de charge, la surface des très nombreuses particules ne serait plus recouverte, et les deux types de matériau auraient des propriétés identiques.

#### IV.3. - Autres facteurs influant sur la conductivité

On peut faire dans ce paragraphe exactement les mêmes développements qu'en § A.IV de ce chapitre traitant des différents paramètres jouant sur la position du seuil de percolation. En effet, rappelons qu'au-dessus de la concentration critique, on a:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad (67)$$

Par conséquent, à taux de charge donné et toutes choses étant égales par ailleurs, tout facteur sensé augmenter la valeur de  $\phi_c$  doit donc faire chuter la conductivité, et réciproquement. Il convient cependant de se méfier de l'effet des résistances de contact qui peuvent, comme souligné ci-dessus, gouverner le comportement électrique et entraîner des résultats contraires aux prévisions.

On peut citer pêle-mêle quelques moyens d'augmenter la conductivité de composites à base de polymères thermodurcissables et de particules de carbone [99]. Le matériau est plus conducteur quand la durée de vulcanisation augmente, et ceci d'autant plus que la concentration en charges est proche du seuil. Ce phénomène est probablement dû à un resserrement du réseau de polymère; il est observable pendant le séchage du composite. Selon la matrice utilisée, les conséquences du vieillissement sont variées; il est intéressant de noter que dans le cas particulier des peintures chargées en graphite et séchant à l'air, la conductivité peut augmenter (de 50% environ) pendant plusieurs années. Le vieillissement semble lui aussi lié à la contraction du polymère, car une plus haute température de réticulation réduit l'ampleur de cet effet. On peut encore mentionner une méthode "exotique" pour rehausser la conductivité [139], et qui consiste à soumettre le composite liquide à un fort champ électrique alternatif pendant sa réticulation. On peut ainsi gagner deux ordres de grandeur sur  $\sigma$  par ce phénomène, qui reste toutefois mal compris.

#### V. - Conclusion

A partir d'une utilisation prudente des données expérimentales et de quelques points interpolés des courbes  $\sigma(\phi)$  du chapitre II, on a pu déterminer les exposants critiques de la conductivité dans les deux types de matériau. Il a aussi été possible de montrer qu'ils n'existent que dans une certaine gamme de concentrations voisines du seuil de percolation. Autrement dit, on a pu mesurer l'étendue du régime critique.



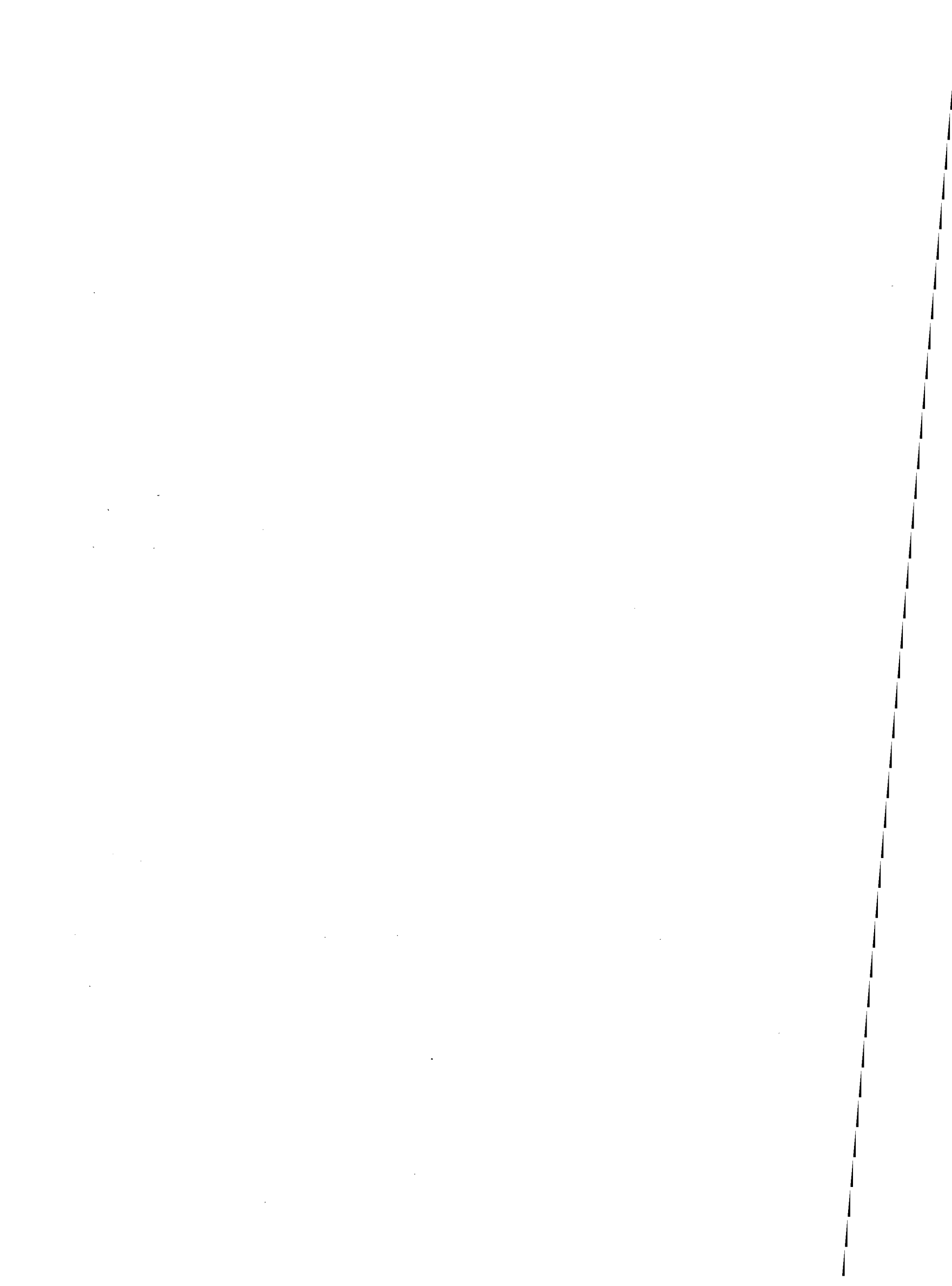
Si des valeurs quasi-universelles ont été obtenues avec les composites polyuréthane-GMP, il n'en a pas été de même avec les films époxy. Un modèle utilisant des lois d'échelle faisant intervenir l'anisotropie du système a alors mis en évidence, grâce à une application numérique simple, la possibilité d'obtenir un exposant critique anisotrope, et par conséquent non universel. Appliquées aux données de conductivité expérimentales et interpolées des matériaux époxy, ces lois ont montré qu'une valeur de  $t = 1,9$  pouvait être retrouvée près du seuil, i.e. que l'hypothèse d'universalité restait confirmée.

Enfin on a pu juger de l'importance primordiale des phénomènes de contact entre les particules de GMP, ceux-ci limitant sérieusement l'augmentation de la conductivité du système composite. A ce sujet, on ignore toujours de quelle nature sont les mécanismes de transfert de charges qui s'opèrent entre les particules. Pour tenter de clarifier la situation, une étude des propriétés conductrices en fonction de la température et du champ électrique est menée dans le chapitre suivant. Une partie de ce dernier sera aussi consacrée au comportement électrique des matériaux lorsqu'ils sont soumis à de fortes pressions. On essayera alors de recouper les différents résultats dans le but de proposer un modèle de conductivité cohérent.

## *Chapitre IV*

**Étude des variations de la conductivité des composites  
résine - GMP en fonction des paramètres  
Champ électrique  
Température  
Pression hydrostatique**

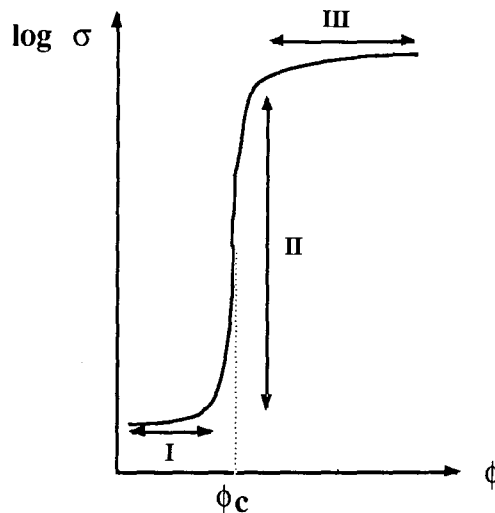
**Recherche des processus physiques de conduction  
intervenant dans ces matériaux.**



## Généralités sur les mécanismes de conduction dans les composites

### a. - Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à la recherche des mécanismes de conduction intervenant dans les matériaux composites résine-GMP. Dans ce but, et comme c'est souvent le cas dans la littérature, on a réalisé des mesures de conductivité en fonction de la température. En général, l'analyse du comportement observé donne beaucoup d'informations sur le processus physique qui est impliqué. Cependant, il n'y a pas nécessairement un seul mécanisme qui intervient dans la conduction; en outre, le processus dominant dépend de plusieurs facteurs, et notamment des conditions de mesure. Par exemple, il est probable qu'un certain nombre de mécanismes de conduction puissent se succéder et se superposer lorsqu'on fait varier la température très largement (environ 600 K dans notre étude). Le processus majoritaire est aussi fonction de la composition du matériau. Considérons ainsi la courbe conductivité - taux de charges de la Fig.60, représentant une transition isolant-conducteur typique.



**Fig.60:** Conductivité  $\sigma$  d'un système de percolation typique en fonction de son taux volumique de charges  $\phi$ , en coordonnées semi-logarithmiques. Trois régions sont repérées, en fonction de leurs mécanismes de conduction présumés.

On peut distinguer trois régions dans la courbe de la Fig.60. Aux faibles taux de charges  $\phi$ , la conductivité du système est essentiellement celle du milieu diélectrique (domaine I). Lorsque la concentration augmente, on obtient un réseau de particules très proches les unes des autres, et pour lequel la conductivité croît très rapidement avec  $\phi$ . Dans cette région dite de percolation (domaine II), un processus de conduction peut avoir lieu avant qu'il n'existe un contact réel entre les charges; les électrons doivent donc franchir des barrières isolantes pour passer d'une particule à l'autre. Enfin, il y a saturation de la conductivité à forte concentration, lorsque l'augmentation du nombre des contacts n'entraîne qu'une variation lente de  $\sigma$  (domaine III).

### b. - Principaux mécanismes

Medalia [140] a fait un récapitulatif des processus physiques les plus communément trouvés dans les composites polymère - noir de carbone. Quoique très simplifiée, cette synthèse (tableau 7) illustre bien la diversité des mécanismes qui peuvent être mis en jeu dans la conduction, selon la composition, la gamme de température, la valeur du champ électrique et de sa fréquence. Dans le Tab.7,  $T_0$  et  $T_1$  (K) sont des paramètres intervenant dans un type particulier d'effet tunnel assisté par fluctuations thermiques. Cet effet est observable pour des températures intermédiaires  $T^*$  comprises entre  $T_0$  et  $T_1$ . On aura l'occasion de revenir plus en détail sur ce phénomène au cours de ce chapitre.

Cas	Région de la Fig.60	Distance interparticule (nm)	Température T $T_0 \sim 1 \text{ à } 5 \text{ K}$ $T_1 \sim 20 \text{ à } 150 \text{ K}$ $T_0 < T^* < T_1$	Fréquence	Champ électrique	Mécanisme de conduction
1	I	> 10	quelconque	quelconque	quelconque	Même mécanisme qu'en l'absence de particules
2a	II	1,5 - 10	$T < T_0$	dc	bas	Effet tunnel
2b	II	1,5 - 10	$T_0 < T < T_1$	dc	bas	Effet tunnel amélioré par fluctuations thermiques du champ local; ohmique
2c	II	1,5 - 10	$T < T^*$	dc	haut	idem; non ohmique
3	II	1,5 - 10	$T > T_1$	dc	bas	idem, et/ou activation thermique des électrons au-dessus d'une barrière (hopping)
4a	II	1,5 - 10	$T^* < T < T_1$	dc	haut	Claquage diélectrique; non ohmique
4b	II	1,5 - 10	$T > T_1$	dc	haut	Emission de champ interne ou claquage diélectrique; non ohmique
5	II	1,5 - 10	quelconque	> 100 MHz	quelconque	Capacitance
6a	III	0,5 - 1,5	quelconque	quelconque	quelconque	Recouvrement des fonctions d'onde; ohmique
6b	III	0,35	quelconque	quelconque	quelconque	Graphitique; ohmique

**Tab.7:** Processus de conduction électrique dominants dans les composites polymère - noir de carbone. Les conditions de température données sont approximatives (d'après [140]). On distingue 6 principaux cas en fonction de la région de la Fig.60, qui se subdivisent en plusieurs sous-cas selon la gamme de température et/ou la distance interparticule moyenne.

Ce résumé, qui offre un panorama des processus les plus fréquents, ne tient cependant pas compte de la taille des particules conductrices (qui peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns), ni du type de contact entre celles-ci. En outre, les mécanismes pouvant intervenir dans la région I de la Fig.60 sont nombreux et susceptibles de contribuer encore largement à la conduction au-delà du seuil de percolation. Ces remarques nous amènent par conséquent à considérer un spectre plus large de modèles.

### c. - Modèles généraux de conduction dans les milieux composites

Comme l'ont écrit Pike et Seager [138] dès 1977, "il existe une incroyable diversité de modèles qui ont déjà été proposés dans la littérature". Cette constatation se vérifie davantage encore aujourd'hui. Afin de faire un tri dans cette profusion de théories, ces auteurs ont proposé leur classement dans 4 catégories principales que l'on va détailler.

→ **Modèle uniforme (Fig.61.a):** les particules conductrices, très petites, sont dispersées dans l'isolant. On s'attend alors à un mécanisme du type conduction par impuretés, plus probable dans les régions I et II de la Fig.60.

→ **Modèle de chaînes uniformes (Fig.61.b):** les particules constituent des chemins connectés de composition uniforme, qui traversent l'échantillon de part en part. Les charges peuvent être liées de manière aléatoire ou par frittage. Les variations de conductivité sont dans ce cas essentiellement

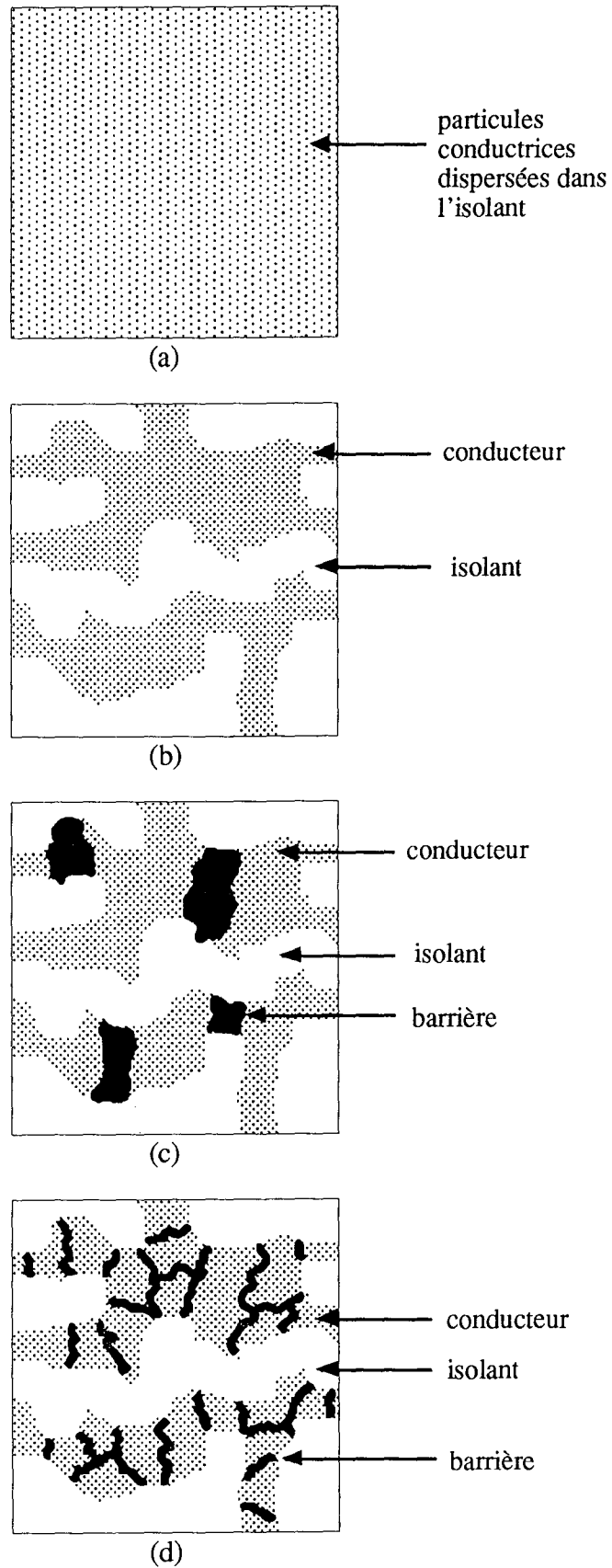


Fig.61: Catégories générales de modèles de conduction dans les matériaux composites (d'après [138]).

(a) Modèle uniforme

(b) Modèle de chaînes uniformes

(c) Modèle de barrières "non-tunnel"

(d) Modèle de barrières tunnel

dûes à des modifications de la tortuosité et de la densité des chaînes. Ce modèle concerne surtout les régions II et III de la Fig.60.

→ Modèle de barrières "non-tunnel" (Fig.61.c): les chaînes de particules sont occasionnellement interrompues par des barrières de matériau semiconducteur ou faiblement isolant. Les mécanismes principaux dans ce cas sont la conduction limitée par charges d'espace, l'effet Poole-Frenkel et l'émission Schottky, et peuvent se rencontrer dans les régions I et II de la Fig.60.

→ Modèle de barrières tunnel (Fig.61.d): les chaînes sont interrompues par des barrières plus fines au travers desquelles un processus tunnel peut avoir lieu, soit directement entre les particules, soit via un ou plusieurs états intermédiaires à l'intérieur de la barrière. Le modèle est probable dans les régions II et III de la Fig.60.

Chacun de ces groupes de mécanismes a ses caractéristiques propres, si l'on considère la variation de la conductivité en fonction de paramètres tels que température et champ électrique. Ainsi, de manière à spécifier les processus pouvant être rencontrés dans nos matériaux, on se propose d'examiner ces différentes catégories de modèles à la lumière de nos résultats expérimentaux.

#### d. - Organisation du Chapitre IV

La détermination sans ambiguïté de tous les mécanismes de conduction susceptibles d'intervenir dans nos composites devrait passer par l'étude de plusieurs grandeurs physiques, dans différentes conditions de mesure. Il faudrait ainsi analyser le comportement de la conductivité  $dc$  en fonction de la température  $T$ , du champ électrique  $E$  (à différentes valeurs de  $T$ ), et des contraintes mécaniques. Il serait aussi très utile de déterminer les caractéristiques de l'effet thermoélectrique (coefficient Seebeck), celles du magnéto-transport (effet Hall et magnétorésistance), et enfin celles de la conductivité  $ac$  à différentes fréquences. Une étude telle que celle-ci, répétée pour plusieurs échantillons de composites à différents taux volumiques de GMP, à la fois dans les directions basale et transverse, constituerait un travail considérable qui sortirait du cadre de ce mémoire.

Pour cette raison, nous nous sommes limités à des mesures de conductivité en fonction des paramètres champ électrique  $E$ , température  $T$  et pression (hydrostatique)  $P$ . A chaque fois qu'on a fait varier l'une de ces trois grandeurs, les deux autres ont été maintenues constantes. Le comportement de la conductivité a alors été étudié dans les régions I, II et III de la Fig.60 lorsque les variables étaient  $E$  et  $P$ , et dans les domaines II et III lorsqu'on faisait varier  $T$ .

On examinera les caractéristiques densité de courant - champ électrique de la plupart des échantillons dans la partie A de ce chapitre. Les conclusions qu'on pourra en déduire seront alors confrontées aux résultats des mesures de conductivité  $\sigma$  en fonction de la température, développées dans la partie B. Enfin, les variations de  $\sigma$  sous pression seront discutées en dernière partie, en relation avec la théorie de la percolation et les mécanismes proposés.

## A. - Conductivité en fonction du champ électrique E

### I. - Montage expérimental et mesures envisagées

Pour déterminer les caractéristiques tension - courant des échantillons de composites, on a utilisé l'installation schématisée et décrite par les Fig.33 et 34 du chapitre II, respectivement. Grâce à ce montage, on avait pu obtenir les conductivités des composites les plus résistants par extrapolation à champ électrique nul. On effectue donc ici le même type de mesures, mais dans une gamme plus étendue de valeurs de E. Il est maintenant question d'étudier en détail les variations de la densité de courant  $j$  traversant un échantillon de composite en fonction du champ  $dc$  imposé, et d'établir des relations entre le comportement  $j(E)$  observé et un possible mécanisme de conduction.

La gamme des valeurs de E utilisées est limitée par deux facteurs. A très faible champ électrique, le courant mesuré par l'électromètre fluctue beaucoup, si bien qu'une détermination fiable de  $j$  est parfois impossible. Ce cas se réfère en particulier aux échantillons extrêmement résistants. Au contraire, pour les composites les plus conducteurs, il n'est plus possible d'augmenter E au-delà d'une certaine valeur, fonction de la concentration en graphite. En effet, le matériau devenant toujours moins résistant dans un champ de plus en plus élevé, il y a rapidement mise en court-circuit du générateur de tension. Pour cette même raison et comme discuté dans le chapitre II, seuls les composites de taux volumiques en GMP inférieurs ou égaux à environ 3 à 4% ont pu se prêter à cette étude de la conductivité en fonction de E.

### II. - Relations entre les caractéristiques $j - E$ et les mécanismes de conduction

#### II.1. - Discussion préliminaire

##### a. - Origines des non-linéarités entre courant et tension

Les déviations des caractéristiques tension - courant par rapport à la loi d'Ohm ont été attribuées aux effets suivants [141, 142]:

(i) Quand le champ électrique augmente, la fraction de sites pouvant participer au transport augmente aussi, c'est-à-dire qu'il y a création de nouveaux chemins conducteurs.

(ii) La probabilité d'occupation de certains sites dont l'énergie est difficile d'accès aux porteurs de charges augmente avec le champ, ce dernier rendant les sauts électroniques plus faciles.

(iii) Pour des valeurs de E suffisamment faibles, il existe des portions de macroliens dans lesquels les porteurs de charge circulent dans la direction opposée à celle du champ.

(iv) L'augmentation du champ peut entraîner l'activation de pièges (par exemple des bras morts), et ainsi réduire la densité des porteurs de charges dans l'amas infini.

Les effets (i) et (ii) conduisent à une réponse supra-linéaire pour le courant (i.e. la conductivité augmente plus vite que par la loi d'Ohm), alors que (iii) et (iv) entraînent une réponse sous-linéaire. Notons que (iii) et (iv) ne sont pas totalement indépendants puisqu'un macrolien formant une boucle qui s'oppose à la direction de E peut aussi constituer un piège aux grandes valeurs de champ. Talamantes *et al* [141, 142] se sont penchés sur le régime des champs modérés et ont abouti, grâce à des simulations, aux résultats qualitatifs illustrés, à la même échelle, par la Fig.62. On peut y voir que, lorsque la charge nette des macroliens est constante (effet (iv) supprimé), les contributions combinées (i) et (ii) l'emportent sur (iii). Par contre, la réponse devient sous-linéaire si (i) n'est pas pris en compte, le nombre total de porteurs sur un macrolien étant fixé. Enfin, l'influence de (iii) sur (ii) est beaucoup plus faible si le nombre des porteurs est autorisé à varier de manière à contrecarrer leur accumulation dans les boucles des macroliens.

Ces résultats sont intéressants dans la mesure où ils peuvent être discutés dans le cas de notre étude, car ils correspondent au régime des champs modérés (l'effet (iv) est négligeable) auquel on s'est limité. En effet, les plus forts champs électriques utilisés ici sont de l'ordre de 1500 V/cm.



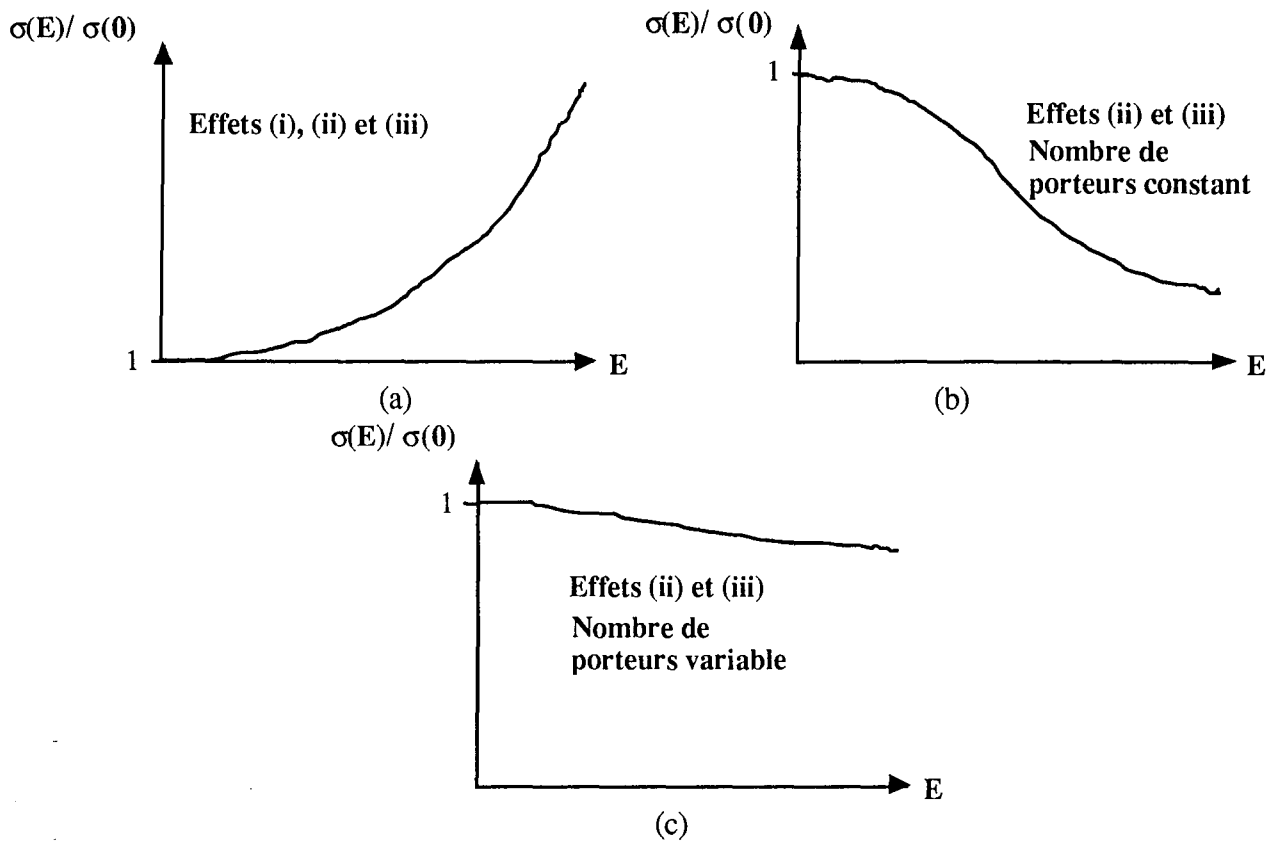


Fig.62: Comportement qualitatif de la conductivité  $\sigma$  en fonction du champ électrique  $E$ , normalisée par rapport à sa valeur à  $E=0$ . La charge des macroliens est maintenue constante (effet (iv) supprimé), et les graphes sont valables dans le régime des champs modérés.

(a) Les effets combinés de l'augmentation du nombre de sites disponibles (i) et de la redistribution des probabilités d'occupation (ii) l'emportent sur l'effet de tortuosité (iii).

(b) L'effet de la rétrocirculation des porteurs due à la tortuosité des macroliens (iii) l'emporte largement sur celui de la redistribution des probabilités d'occupation (ii), lorsque le nombre de porteurs est fixe.

(c) L'effet de la rétrocirculation des porteurs due à la tortuosité des macroliens (iii) l'emporte légèrement sur celui de la redistribution des probabilités d'occupation (ii), lorsque le nombre de porteurs est variable.

#### b. - Evaluation de la non-linéarité des composites résine - GMP

Dans les gammes de champs électriques et concentrations en GMP testées, tous les échantillons montrent des non-linéarités dans leurs caractéristiques tension - courant. Le plus souvent, on a d'abord une relation linéaire entre  $j$  et  $E$  aux faibles champs, qui cesse d'être valable lorsque  $E$  augmente. Si les composites obéissaient toujours à la loi d'Ohm, on aurait l'égalité:

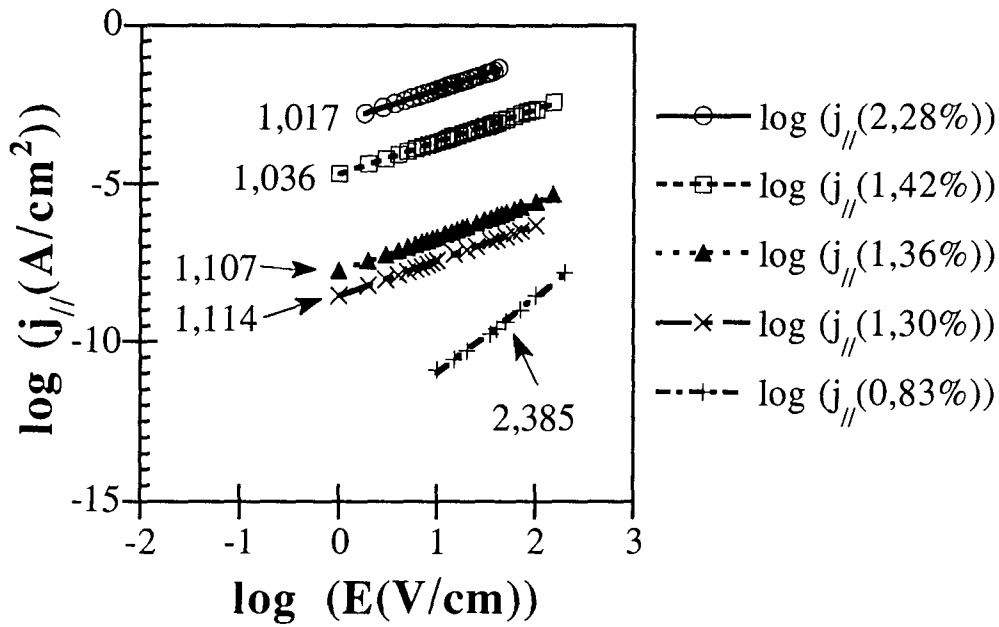
$$I = \frac{1}{R} V \quad (92)$$

où  $I$  est le courant,  $R$  la résistance, et  $V$  la tension aux bornes de l'échantillon. Lorsque les matériaux présentent des non-linéarités, la relation empirique suivante a été proposée [143], et décrit correctement un grand nombre de systèmes:

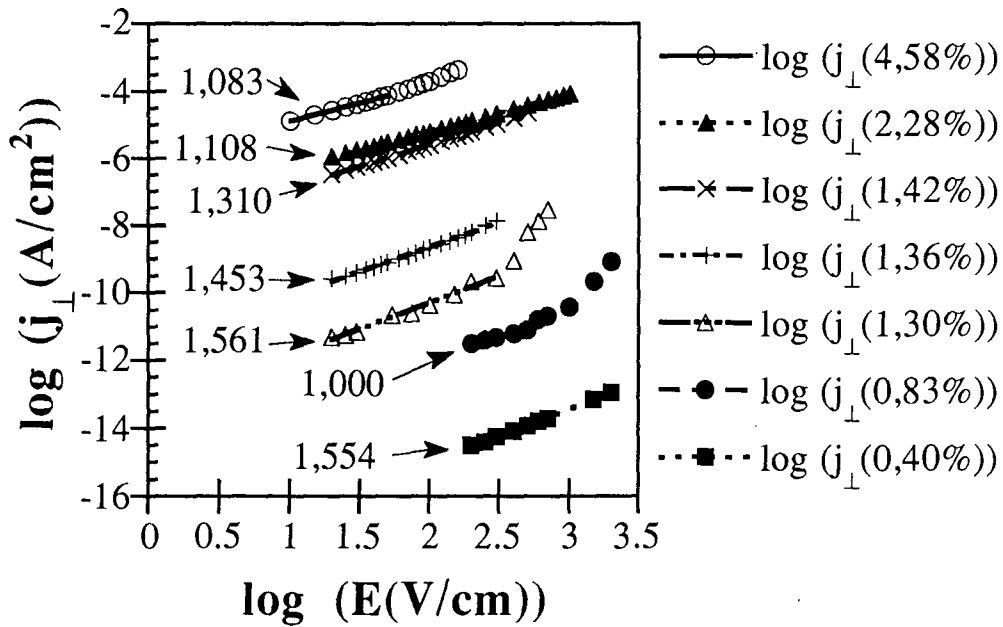
$$I = A \cdot V^\alpha \quad \alpha \neq 1 \quad (93)$$

Ici,  $A$  est une constante ayant la dimension d'une conductance, et  $\alpha$  un paramètre mesurant la non-linéarité de l'échantillon. Comme l'indiquent les Fig.63 et 64, représentant respectivement les échantillons à base d'époxy et de polyuréthane, la relation ci-dessus (eq. (93)) est relativement bien suivie (au moins pour les champs faibles) pour les composites résine - GMP. Pour pouvoir comparer les différents composites entre eux, on a tracé dans ces figures la densité de courant  $j$  en fonction de  $E$  en coordonnées logarithmiques, plutôt que le courant  $I$  en fonction de la tension  $V$ . On vérifie par conséquent la relation de proportionnalité équivalente:

$$j \propto E^\alpha \quad (94)$$



(a)

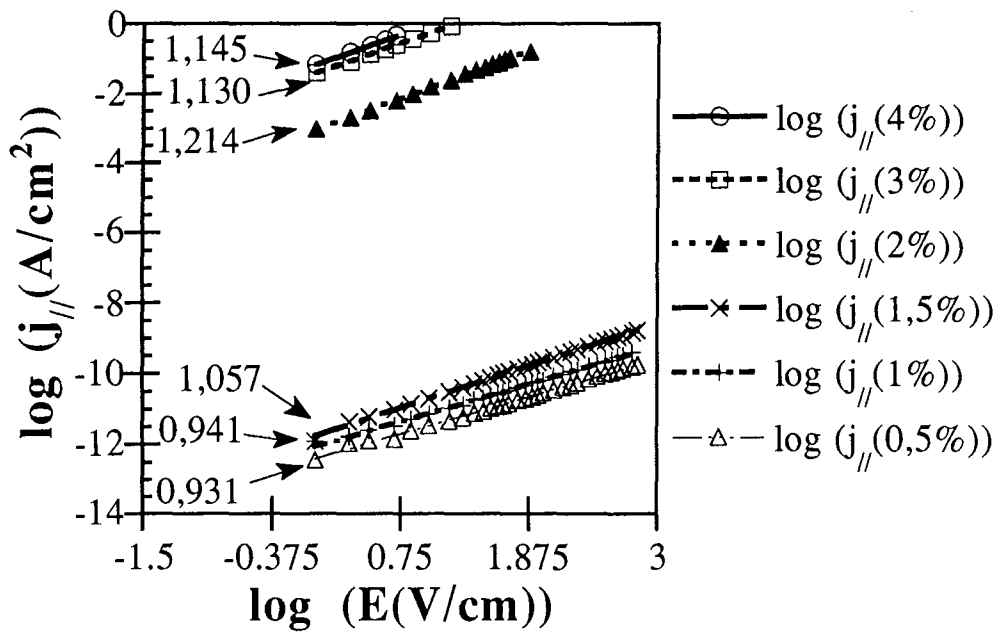


(b)

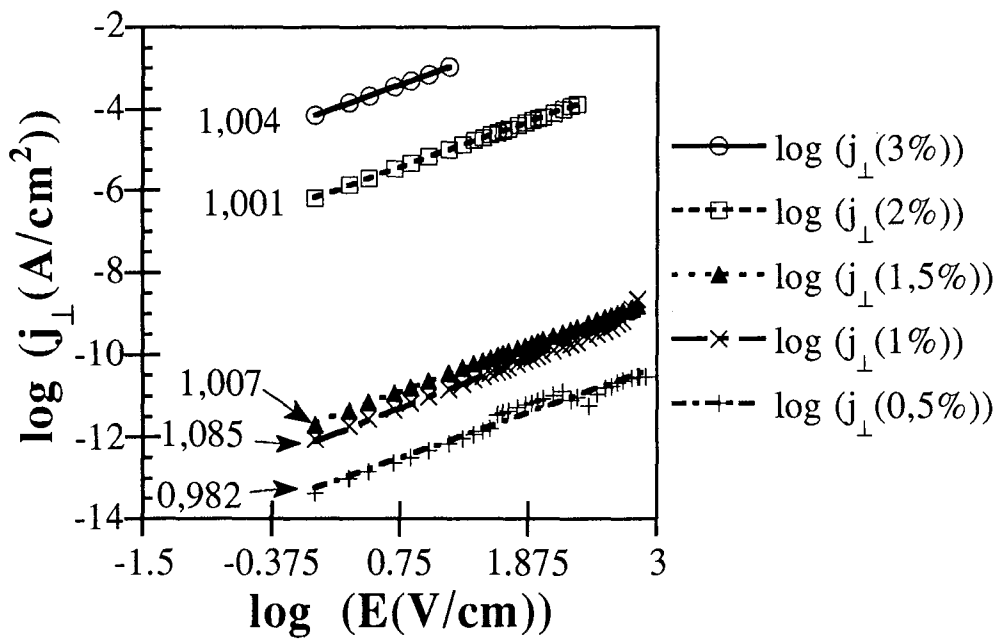
Fig.63: Application de la relation empirique  $j \propto E^{\alpha}$  pour les échantillons de composites époxy chargés à divers taux volumiques de GMP (indiqués dans la légende). Chaque valeur de  $\alpha$ , correspondant à la pente de chaque droite, est indiquée sur le graphique.

(a) Mesures effectuées dans le sens du plan.

(b) Mesures effectuées dans le sens transverse. Noter que la relation n'est valable pour certains échantillons qu'aux faibles valeurs de  $E$ .



(a)



(b)

**Fig.64:** Application de la relation empirique  $j \propto E^{\alpha}$  pour les échantillons de composites polyuréthane chargés à divers taux volumiques de GMP (indiqués dans la légende). Chaque valeur de  $\alpha$ , correspondant à la pente de chaque droite, est indiquée sur le graphique.  
 (a) Mesures effectuées dans le sens du plan.  
 (b) Mesures effectuées dans le sens transverse.

Avant d'analyser ces résultats, rappelons que la relation que nous avons testée n'est rattachée à aucun mécanisme de conduction bien défini. Cependant, on peut tirer un certain nombre d'informations des différentes valeurs de l'exposant  $\alpha$ . On constate ainsi qu'aux faibles champs et à quelques exceptions près,  $\alpha$  augmente lorsque la concentration en GMP tend vers le point critique par valeurs supérieures. Cet effet est particulièrement net dans les composites époxy, pour lesquels on dispose d'échantillons de taux très voisins de  $\phi_c \approx 1,3\%$  volumique en particules. Cela signifie que les matériaux du côté conducteur de la transition s'écartent de plus en plus de la linéarité lorsqu'on s'approche du seuil. Par contre, à des concentrations inférieures à  $\phi_c$  et toujours à champ électrique faible, soit les matériaux redeviennent ohmiques, soit ils dévient à nouveau de la linéarité (avec  $\alpha < 1$  dans le cas des composites polyuréthane).

Ces considérations simples nous amènent à penser que nos composites présentent les deux caractéristiques importantes suivantes. Tout d'abord, le fait que les non-linéarités entre courant et tension soient maximales pour des taux de charges égaux ou légèrement supérieurs à  $\phi_c$ , implique que le réseau percolant n'est pas encore géométriquement créé. Il y a cependant percolation des électrons entre les particules de GMP, comme l'avaient indiquées les courbes conductivité - taux de charge des chapitres II et III (Fig. 37 et 42). Par conséquent, le modèle de chaînes uniformes introduit plus haut est d'ores et déjà inadapté pour décrire les propriétés des échantillons dans cette gamme de concentrations. Ensuite, le changement dans l'évolution du paramètre  $\alpha$  lorsque le pourcentage de GMP franchit le point critique suppose, soit qu'un autre mécanisme de conduction apparaît et remplace l'ancien, soit que cet autre processus existait déjà mais devient alors déterminant.

### c. - Valeurs de l'exposant $\alpha$

Les valeurs de  $\alpha$  se situent, pour les concentrations étudiées et les champs faibles, dans l'intervalle  $0,93 < \alpha < 1,6$ . Elles sont comparables à celles trouvées par Sodolski *et al* [143] dans des composites polyester - noir de carbone, soit  $1 \leq \alpha \leq 1,85$ . Cependant, ces auteurs n'ont pas trouvé d'exposant inférieur à 1, ni de corrélation entre la valeur de celui-ci et la concentration en particules conductrices, sauf pour les taux de charges très supérieurs ou très inférieurs au point critique. En effet, leurs matériaux sont non ohmiques seulement près du seuil de percolation. Leur interprétation de ces phénomènes est alors la suivante. Aux faibles taux et champs peu élevés, le comportement du polymère est ohmique grâce à un processus de diffusion ionique. Lorsque la concentration est importante, on obtient un comportement I-V linéaire en raison d'un contact physique réel entre des particules individuellement ohmiques. Aux taux de charges intermédiaires, un effet tunnel des électrons conduirait alors à une conductivité fonction du champ électrique pour les concentrations voisines du seuil de percolation.

Un exposant  $\alpha > 1$ , observé à des concentrations en graphite supérieures au seuil de percolation à toute valeur de champ électrique, ou en-dessous du seuil à champ élevé, traduit une augmentation de conductivité avec  $E$ . Ce phénomène est réversible, et ne peut donc être comparé à un processus de claquage diélectrique, pour lequel un lien isolant devient conducteur à chaque fois que le champ électrique local excède une valeur critique  $e_c$ . Les liens les plus faibles (i.e. entre des particules conductrices très voisines et correspondant donc aux plus petites valeurs de  $e_c$ ) claquent les premiers, à la suite de quoi les autres champs locaux augmentent au sein du matériau, entraînant le claquage d'autres liens diélectriques. On a donc une cascade de processus, dits en avalanche, d'où des courbes I(V) extrêmement raides avec un exposant  $\alpha$  de l'ordre de 1000 et parfois davantage [144].

Il est utile de préciser que les valeurs locales de  $E$  entre les particules de graphite sont sans doute très différentes du champ électrique macroscopique appliqué à l'échantillon. En effet, vu la conductivité du graphite et la taille des paillettes de GMP, on peut considérer ces dernières comme des équipotentielles, entre lesquelles le champ est concentré. Par exemple, on peut modéliser un composite comme un cube d'arête  $L$  contenant des particules, elles aussi cubiques d'arête  $L_p$ , en

concentration volumique  $\phi$ . En supposant un arrangement des petits grains conducteurs dans un réseau cubique, le calcul montre que la distance (gap) entre leurs surfaces est:

$$\text{gap} = L_p \left( \frac{1 - \sqrt[3]{\phi}}{\sqrt[3]{\phi}} \right) \quad (95a)$$

Le champ électrique local est donc  $E_{\text{local}} = V/\text{gap}$ , et puisque le champ extérieur appliqué est  $E_{\text{ext}} = V/L$ , on a donc le rapport:

$$\frac{E_{\text{local}}}{E_{\text{ext}}} = \frac{L}{L_p} \left( \frac{\sqrt[3]{\phi}}{1 - \sqrt[3]{\phi}} \right) \quad (95b)$$

Ce calcul simple montre clairement que la valeur locale de  $E$  peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du champ extérieur. En ce qui concerne le GMP, étant donné la forme et l'orientation des paillettes, on s'attend à une distribution extrêmement inhomogène des champs locaux. Ceci pourrait avoir une influence considérable sur les propriétés de transport, et en particulier expliquer la grande différence entre les valeurs absolues des conductivités, selon qu'on les mesure dans le sens basal ou transverse. Toutefois, comme on le verra plus loin, ces champs locaux peuvent être écrantés par des charges d'espace, et entraîner un comportement ohmique même lorsque la distance interparticule est très faible (fortes concentrations en graphite).

On se propose maintenant d'étudier plus rigoureusement l'allure des courbes  $j(E)$  à la lumière des 4 catégories de modèles de conduction décrits dans l'introduction de ce chapitre.

## II.2. - Analyse des courbes $j(E)$ et relations avec différents modèles de conduction

### a. - Modèles uniformes

Un type de conduction dans cette catégorie serait un mécanisme de sauts électroniques entre états localisés. Un tel processus est connu pour être fortement influencé par le champ électrique appliqué, et a été étudié par de nombreux auteurs. Ainsi, il a été trouvé que la densité de courant  $j$  est toujours dépendante de manière exponentielle du champ  $E$ . Cependant, les diverses théories développées jusqu'à présent conduisent à des résultats différents, selon la façon dont elles tiennent compte (ou ne tiennent pas compte) d'un certain nombre de paramètres. Par exemple, si le matériau est considéré comme un réseau aléatoire de résistances, il y a des liens dont la conductivité dépend fortement ou non du champ, il existe différents types de corrélations entre les sites voisins, et la topologie des amas est susceptible de varier avec l'intensité de  $E$ . Les équations suivantes ont alors été proposées:

$$j \sim \exp \left( c \frac{|e|Er}{kT} \right) \quad (96)$$

où  $c$  est une constante ( $c=0,75$  selon Hill [145],  $c=0,17$  selon Pollak et Riess [146]),  $e$  est la charge électronique,  $r$  une distance de saut caractéristique,  $k$  la constante de Boltzmann, et  $T$  la température absolue. Shklovskii [147] a pour sa part prédit une dépendance du type:

$$j \sim \exp \left\{ c \left( \frac{|e|Er}{kT} \right)^{1/(1+\nu)} \right\} \quad (97)$$

où  $\nu$  est l'exposant critique de la longueur de corrélation. En modifiant légèrement la théorie de Shklovskii, Talamantes *et al* [148] sont parvenus au résultat:

$$j \sim \exp (AE + B\sqrt{E}) \quad (98)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes. Pour finir, on peut encore citer l'équation de Apsley et Hughes [149]:

$$j \sim \exp (CE^2) \quad (99)$$

où là encore  $C$  est une constante à déterminer.

Aucune de ces différentes expressions ne peut ajuster convenablement les données  $j(E)$  sur l'ensemble des valeurs de champ électrique exploré.

b. - Modèles de chaînes uniformes

La conduction se fait ici dans un matériau de composition uniforme, et dont les chaînes qui le constituent sont tortueuses et de diamètres extrêmement variables. Le graphite étant ohmique, cette représentation ne peut rendre compte de l'augmentation de la conductivité en fonction du champ électrique, pour des composites de concentration supérieures au seuil. De plus, des constriction de chaînes devraient constituer des points chauds dans lesquels la résistance est sensée augmenter, phénomène qui n'est pas observé ici. Comme on l'a déjà souligné plus haut, ce modèle ne semble pas convenir à nos matériaux.

c. - Modèles de barrières "non-tunnel"

Le constituant conducteur forme des chaînes de composition inhomogène, car interrompues par des régions semiconductrices ou semi-isolantes. Si le processus de conduction n'est pas un effet tunnel, les mécanismes les plus fréquemment rencontrés sont alors l'émission Schottky, l'effet Poole-Frenkel, et la conduction limitée par charges d'espace. Ces trois effets reposent sur la possibilité qu'a une électrode d'injecter des porteurs de charges dans un diélectrique, de façon très analogue à l'émission thermionique, pour laquelle une cathode métallique chauffée émet des électrons dans le vide. Les travaux de Mott et Gurney ont montré à ce sujet que l'énergie interfaciale (i.e. la barrière de potentiel) dans un contact métal-isolant peut être très largement inférieure à celle d'un contact métal-vide [150]. Par conséquent, il existe une émission électronique du conducteur vers l'isolant dès l'ambiante et même pour des températures plus basses.

\* Emission Schottky: Dans ce type de processus, le champ électrique réduit l'énergie interfaciale entre les matériaux conducteurs et isolants, de telle manière que les caractéristiques densité de courant - champ électrique sont données par:

$$j = j_0 \exp\left[\frac{e}{kT} (\beta\sqrt{E} - \Delta)\right] \quad \text{avec} \quad \beta = \sqrt{\frac{e}{a \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon}} \quad (\text{en unités CGS}) \quad (100)$$

$j_0$  est une constante,  $\Delta$  est la hauteur de la barrière de contact (fonction du métal constituant l'électrode),  $\epsilon_0 \cdot \epsilon$  est la valeur haute fréquence de la permittivité diélectrique, et le coefficient  $a$  dans le terme  $\beta$  est égal à 4. Comme on peut le constater, cette expression traduit une dépendance sous-linéaire de la conductivité par rapport au champ, si  $E$  est faible. Appliquée à des compositions de concentrations en GMP inférieures au seuil, cette relation ne peut à elle seule rendre compte du comportement observé, puisqu'elle impliquerait  $\alpha=1/2$ . On peut préciser que l'émission Schottky est estimée intervenir principalement dans des gammes de champ comprises entre 10 et 1000 kV/cm [151], valeurs pouvant facilement être atteintes à l'échelle microscopique.

\* Effet Poole-Frenkel: Le phénomène est le même que ci-dessus, mais se situe au niveau des impuretés présentes dans la couche isolante, qui sont ionisées thermiquement et/ou sous l'effet du champ. Les porteurs de charges ainsi créés peuvent alors passer d'un centre localisé à un autre, en franchissant une barrière de potentiel abaissée par l'application de  $E$ . Lorsque la densité des sites est suffisamment faible, les caractéristiques densité de courant - champ électrique sont formellement les mêmes que dans l'émission Schottky, avec toutefois le coefficient  $a$  égal à 1. On peut tirer les mêmes conclusions que ci-dessus, à savoir que si cet effet est présent dans nos composites, il n'intervient pas seul vu qu'on ne peut en aucun cas obtenir une droite en traçant le logarithme de  $j$  en fonction de  $\sqrt{E}$ .

\* Conduction limitée par charges d'espace: Ici, les porteurs émis par les particules conductrices constituent une charge volumique d'espace autour d'elles. Il y a ainsi réduction du champ électrique entre les sites, et par conséquent limitation de la conductivité par la génération et la recombinaison des porteurs. Les relations générales entre courant et tension sont souvent de la forme [152]:

$$j = j_0 \frac{E^{n+1}}{r^{2n+1}} \quad (101)$$

où  $n$  est un entier (couramment 1 ou 2) et  $r$  est la distance moyenne entre les particules. Ce type de loi entraîne des courbes densité de courant - champ électrique bien plus raides que ce qu'on a pu observer. Cependant, il a été fait mention [153] qu'une telle relation ne s'applique pas nécessairement à la conduction dans les matériaux amorphes. L'hypothèse d'un mécanisme impliquant des charges d'espace ne saurait donc, pour l'instant, être écartée.

#### d. - Modèles de barrières tunnel

L'équation de base de l'effet tunnel pour une jonction est donnée par:

$$j(\varepsilon) = j_0 \cdot \exp \left[ - \frac{\pi \chi w}{2} \left( \frac{|E_j|}{E_0} - 1 \right)^2 \right] \quad \text{pour } |E_j| < E_0 \quad (102a)$$

où  $E_j$  est le champ électrique à travers la jonction,  $j_0$  le facteur pré-exponentiel (constant à température et champ fixés), et  $w$  la largeur de la barrière.  $E_0$  et la constante tunnel  $\chi$  sont définis comme:

$$\chi = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \quad \text{avec} \begin{cases} \hbar = \frac{h}{2\pi}, \text{ h étant la constante de Planck} \\ V_0 \text{ étant le potentiel de la barrière} \\ m \text{ étant la masse de l'électron} \end{cases} \quad (102b)$$

$$E_0 = \frac{4V_0}{ew} \quad \text{où } e \text{ est la charge de l'électron} \quad (102c)$$

A partir de cette équation de base, Sheng *et al* [154 - 156] ont développé un type particulier d'effet tunnel, dans lequel des fluctuations thermiques induisent des fluctuations de voltage, qui ont pour conséquence d'accroître la conductivité lorsque la température augmente. Les auteurs montrent que le comportement d'un réseau composite de liens est bien décrit par celui d'une jonction seule, et donnent l'équation pour la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué  $E$ :

$$j \approx j_0 \cdot \exp \left[ - a(T) \left( \frac{E}{E_0} - 1 \right)^2 \right] \quad \text{avec} \quad a(T) = \frac{T_1}{T + T_0} \quad (103a)$$

$T$  est la température absolue, et  $T_0$  et  $T_1$  sont deux paramètres du modèle tels que:

$$\left. \begin{array}{l} T_0 = \frac{u\varepsilon_0^2}{k} \\ T_1 = \frac{2u\varepsilon_0^2}{\pi\chi wk} \end{array} \right\} \text{avec} \begin{cases} u = \frac{wA}{8\pi} \text{ étant le volume de la jonction, } A \text{ l'aire de sa section} \\ k \text{ étant la constante de Boltzmann} \end{cases} \quad (103b)$$

La signification physique de ces deux paramètres est la suivante:  $T_0$  apparaît comme la température au-dessus de laquelle l'effet des fluctuations devient significatif. Ainsi, à  $T < T_0$ , l'équation pour  $j(E)$  se réduit à celle de l'effet tunnel simple.  $T_1$  peut être vue comme l'énergie nécessaire à un électron pour franchir la barrière de potentiel, et correspond donc à la hauteur de celle-ci. Quand la température augmente,  $j$  devient une simple fonction exponentielle de  $T$ , si bien qu'à l'ambiante il n'est plus possible de distinguer ce processus tunnel particulier d'un autre mécanisme. Puisqu'on ne dispose que de mesures de  $j(E)$  effectuées à la température de la pièce, on n'a pas pu vérifier de cette manière l'aptitude du modèle de Sheng à décrire nos matériaux. On verra dans la partie B de ce chapitre ce qu'il en est lors de l'étude du comportement de  $\sigma(T)$ .

Dans les systèmes tels que les métaux granulaires, un grand nombre d'équations a pu être obtenu [157] selon l'intensité du champ électrique appliqué et le type de distribution des énergies de sites. Il serait fastidieux de les passer en revue, d'autant plus qu'aucune ne convient pour ajuster nos données expérimentales sur une gamme raisonnablement large de valeurs de  $E$ .

Ainsi, à ce stade de notre étude des mécanismes de conductivité, on ne peut que constater que les modèles cités individuellement jusqu'ici ne peuvent décrire nos résultats. Par conséquent, soit on a affaire à plusieurs effets se manifestant simultanément, soit il s'agit d'un mécanisme unique dont il

faudra modifier un certain nombre de paramètres, afin qu'il puisse tenir compte des spécificités de nos composites. En particulier, les processus tunnel et les processus de saut peuvent conduire à des comportements très différents (par exemple diverses lois de conductivité en fonction de la température) selon le type de matériau dans lequel ces mécanismes ont lieu. On va maintenant considérer une approche très différente pour analyser les données  $j(E)$ , afin de préciser davantage la nature des processus mis en jeu.

### III. - Comportements non linéaires et théorie de la percolation

#### III.1. - Modèles de base

On peut compter de très nombreuses études sur les phénomènes de claquage dans les réseaux constitués de liens isolants et conducteurs. Elles concernent les systèmes de concentration  $p < p_c$  dans lesquels survient un claquage diélectrique, qui a pour conséquence une augmentation brutale de la conductivité. Le cas opposé a aussi été largement commenté et traité de réseaux tels que  $p > p_c$ , où ce sont cette fois les liens conducteurs qui se cassent et se transforment en isolants. Cependant, ces phénomènes ne concernent pas nos matériaux, puisque nous avons observé une augmentation réversible de la conductivité, à des concentrations aussi bien supérieures qu'inférieures au seuil.

Les études en relation avec la théorie de la percolation et traitant des non-linéarités réversibles sont beaucoup plus rares. On s'intéresse ici à celle de Gefen *et al* [158, 159] pour des systèmes dont la concentration  $p$  en liens conducteurs est telle que  $p \rightarrow p_c^+$ . Ces auteurs ont considéré deux approches phénoménologiques différentes pour interpréter les déviations à la loi d'Ohm dans les composites.

La première consiste à examiner un réseau aléatoire de résistances non linéaires (appelé dans la littérature NLRRN: non linear random resistor network). La résistance de chaque lien contient donc une petite contribution non linéaire telle que les caractéristiques tension-courant vérifient:

$$V = rI + CI^a \quad (104)$$

où  $r$  est la résistance du lien,  $C$  une constante et  $a$  un paramètre supérieur à 1. Pour des courants suffisamment petits, le comportement de chaque résistance microscopique est ohmique, et les non-linéarités deviennent importantes à partir d'un courant seuil  $I_c$ . Ce dernier est tel que pour  $I < I_c$ , le terme  $CI^a$  est inférieur à  $rI$ , et inversement si  $I > I_c$ . Ainsi:

$$I_c \sim \left(\frac{r}{|C|}\right)^{1/(a-1)} \quad (105)$$

Le deuxième modèle suppose un réseau dont chaque lien a des caractéristiques ohmiques, mais, lorsque le champ électrique local excède une valeur critique, une chaîne initialement isolante peut devenir conductrice. Dans la littérature, cette approche est appelée DRNN (dynamic random resistor network).

Aux champs suffisamment faibles, le composite a le comportement suivant dans les deux cas NLRRN et DRNN:

$$I = \Sigma_0 \cdot V \quad (106)$$

où  $\Sigma_0$  est la conductance linéaire. Quand le courant (ou le champ) est augmenté, les déviations à la linéarité surviennent à partir d'un couple de valeurs critiques  $(I_c, V_c)$ , pour lequel le système vérifie alors:

$$I = \Sigma \cdot V \quad \text{avec } \Sigma = \Sigma_0(1+\epsilon) \quad \text{et } \epsilon \ll 1 \quad (107)$$

Gefen *et al* montrent alors que  $I_c$  suit une loi d'échelle telle que:

$$I_c \sim \Sigma_0^x \quad (108)$$

$x$  est donc un exposant critique, dont la valeur est directement liée à la dimension  $d$  de l'espace et au type de modèle utilisé pour décrire la non linéarité du milieu percolant. Ainsi:



dans le NLRRN:  $x \sim \frac{V}{t} (d-1)$  soit  $0,97 \leq x \leq 1,05$  en 3D, pour un exposant  $a$  vérifiant  $1 \leq a < +\infty$  [159] (109a)

dans le DRRN:  $x \leq 1 + \frac{V}{t}$  soit  $x \leq 1,52$  en 3D (109b)

### III.2. - Application aux composites résine - GMP

#### a. - Recherche du modèle pertinent

Nous allons voir laquelle de ces deux approches phénoménologiques est la plus à même de représenter nos matériaux. Plutôt que d'utiliser les grandeurs  $I$  et  $V$ , sensibles à la géométrie des échantillons, on va utiliser  $j$  et  $E$ ; le terme  $\Sigma$  sera donc remplacé par la conductivité  $\sigma$ . Comme la détermination du couple  $(j_c, E_c)$  est difficile sur une courbe  $j(E)$  qui dévie lentement de la linéarité, nous avons utilisé la méthode suivante. On a choisi arbitrairement différentes valeurs de  $\epsilon$ , soit 1, 5 et 10%, et repéré le courant critique correspondant à la valeur de conductivité  $\sigma$  qui vérifie:

$$\sigma = \sigma_0(1+\epsilon) \quad (110)$$

où  $\sigma_0$  est la conductivité du composite dans la région ohmique.  $\sigma$  étant ainsi calculé, on a alors repéré la valeur correspondante de la densité de courant, c'est-à-dire  $j_c$ . On a ensuite porté  $j_c$  en fonction de  $\sigma_0$  sur une échelle double-log, pour les mesures effectuées dans les sens basal et transverse, et pour chaque type de résine. Ces graphes sont représentés en Fig.65 et 66, et on peut y voir que les résultats sont très peu sensibles aux 3 valeurs de  $\epsilon$  choisies ci-dessus. L'exposant  $x$  est alors assimilé à la pente moyenne des 3 droites. Précisons enfin qu'on n'a pas pu obtenir de résultats équivalents pour les échantillons de polyuréthane dans le sens transverse, car ceux-ci ont montré de trop importantes fluctuations de conductivité dans la gamme des faibles champs électriques. Il a par conséquent été impossible de déterminer avec certitude les différentes valeurs de  $j_c$ .

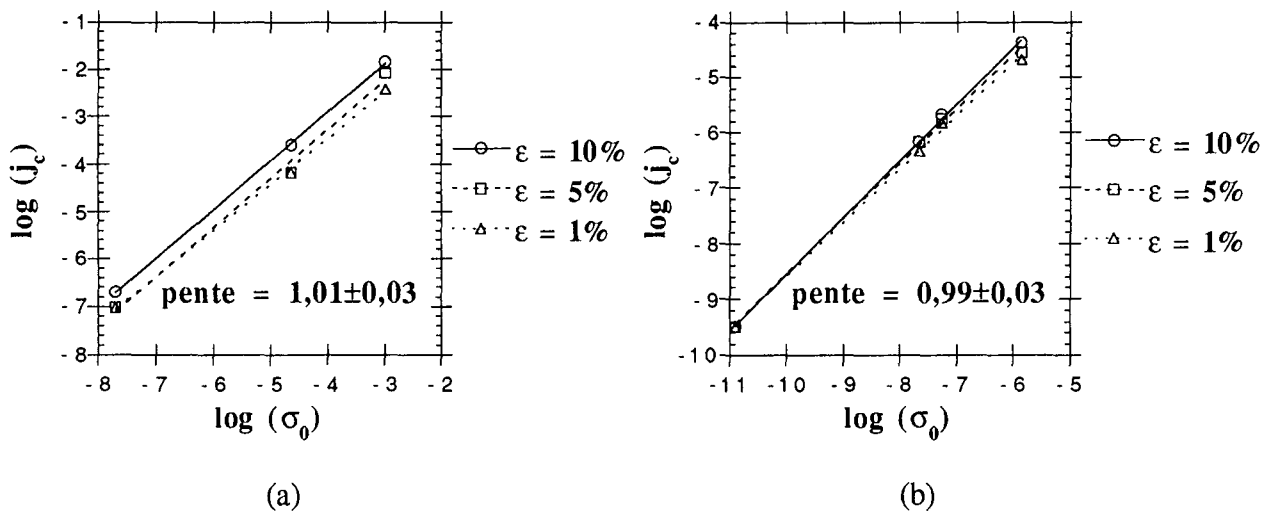


Fig.65: Application de la loi  $j_c \sim \sigma_0^x$ , valable pour des concentrations  $\phi > \phi_c$ , dans le cas des composites époxy - GMP. La valeur de  $x$  est la pente moyenne des 3 droites tracées.

(a) Données  $j_c(\sigma_0)$  dans le sens basal

(b) Données  $j_c(\sigma_0)$  dans le sens transverse

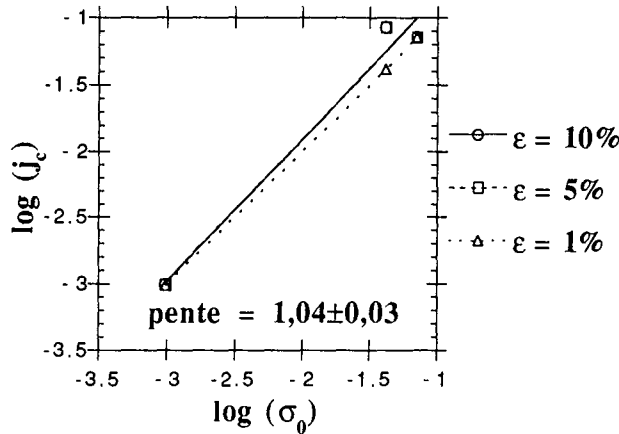


Fig.66: Application de la loi  $j_c \sim \sigma_0^x$ , valable pour des concentrations  $\phi > \phi_c$ , dans le cas des composites polyuréthane - GMP. La valeur de  $x$  est la pente moyenne des 3 droites tracées. Sont représentées les données  $j_c(\sigma_0)$  dans le sens basal.

Comme on peut le constater, les valeurs de  $x$  obtenues sont en excellent accord avec celles prévues à partir de l'approche NLRRN. A notre connaissance, c'est la première fois que l'exposant correspondant à ce modèle est trouvé dans un milieu composite réel en 3 dimensions. Tout porte donc à croire que les résistances microscopiques du système résine - GMP sont intrinsèquement non linéaires, et qu'il n'y a pas de création de chemins de percolation supplémentaires lorsque le champ électrique est augmenté. Puisque le graphite est réputé avoir des caractéristiques ohmiques, c'est donc que les résistances interparticules dominent le comportement de la conductivité macroscopique. Ce résultat va bien dans le sens de ce que l'on avait déjà pu supposer dans le chapitre précédent, en discutant de l'importance des phénomènes de contact.

Cependant, l'expression de  $x$  correspondant au modèle DRNN est donnée par une inégalité, si bien qu'on ne connaît que la limite supérieure des valeurs possibles de cet exposant. Ainsi, le fait qu'on ait trouvé  $x \approx 1$  ne prouve pas nécessairement que nous sommes dans le cas de figure exclusif de l'approche NLRRN. C'est la raison pour laquelle nous avons ajouté à notre analyse les arguments développés ci-dessous, qui viennent supporter le fait que le modèle DRNN est non pertinent pour nos matériaux.

#### b. - Confirmation du modèle choisi

Gefen *et al* [159] ont montré que leurs courbes  $I(V)$  pouvaient très bien être ajustées par une loi du type:

$$I = \Sigma V + \Sigma V^b \quad \text{où } b \text{ est tel que } x = \frac{b}{b-1} \text{ dans le DRNN} \quad (111)$$

Si cette relation entre  $I$  et  $V$  s'ajuste très bien à nos données, la correspondance entre  $x$  et  $b$  n'est quant à elle plus du tout vérifiée.

Chakrabarty *et al* [160] vont plus loin en supposant une loi d'échelle supplémentaire. Ces auteurs avancent que leurs courbes  $I(V)$  s'ajustent parfaitement selon l'expression:

$$I = \Sigma_1 V + \Sigma_2 V^2 \quad (112)$$

où  $\Sigma_1$  est la conductance linéaire (i.e. dans la région ohmique) et  $\Sigma_2$  la conductance du 2ème ordre. Alors cette dernière suivrait une loi telle que:

$$\Sigma_2 \sim \Sigma_1^y \quad (113)$$

Puisque les non linéarités deviennent importantes lorsque  $\Sigma_1 V$  est de l'ordre de  $\Sigma_2 V^2$ , alors

$$I_c \sim \frac{\Sigma_1^2}{\Sigma_2} \quad \text{et comme } I_c \sim \Sigma_1^x, \text{ on a donc } x + y = 2 \quad (114)$$

Nous avons vérifié qu'il existait bien une loi d'échelle faisant intervenir un exposant  $y$ . Pour cela, nous avons ajusté nos données avec un terme non linéaire variant en  $V^2$ , mais nous avons constaté qu'une expression en  $I = \Sigma_1 V + \Sigma_2 V^3$  aurait aussi pu être valable. Dans le cas très général:

$$I = \Sigma_1 V + \Sigma_2 V^c \quad (115)$$

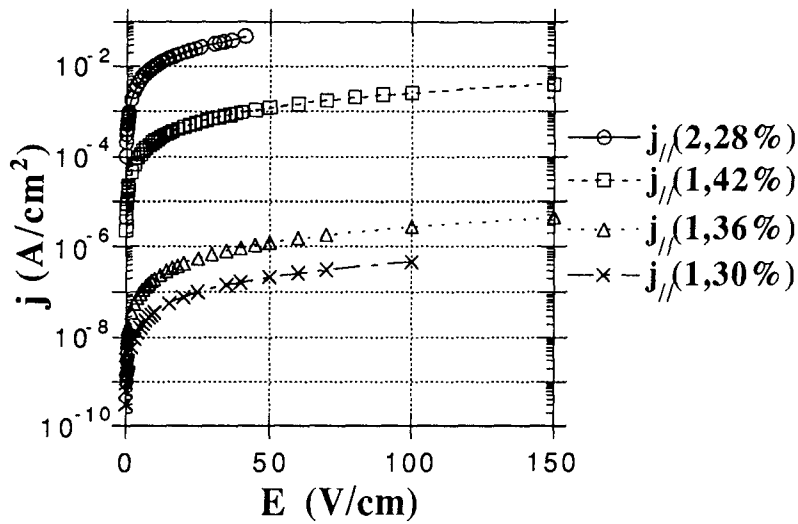
le courant critique varierait comme:

$$I_c \sim \Sigma_1^{c/(c-1)} \cdot \Sigma_2^{1/(1-c)} \quad \text{et par conséquent: } (c-1)x + y = c \quad (116)$$

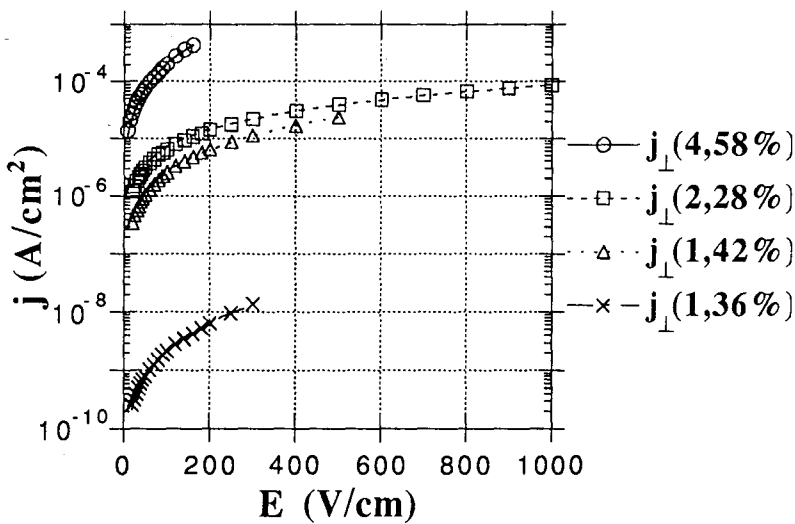
En Fig.67, on a représenté, en échelle semi-logarithmique, les données  $j(E)$  d'échantillons de composites époxy - GMP (de concentration supérieure ou égale au seuil) ajustées par la relation:

$$j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^2 \quad (117)$$

L'accord est excellent, et le coefficient de corrélation  $R$  toujours supérieur à 0,9995. Notons que si l'ajustement est réalisé avec un terme non linéaire proportionnel à  $E^3$ , la courbe obtenue est également très bonne, avec une valeur de  $R$  à peine plus faible. L'accord se dégrade peu à peu si l'on utilise des puissances supérieures de  $E$ . On peut aussi préciser que, comme prévu,  $\sigma_1$  est trouvée identique à la quantité  $\sigma_0$  de l'expression  $\sigma = \sigma_0(1+\epsilon)$  (eq. (110)) utilisée plus haut pour déterminer  $j_c$ .



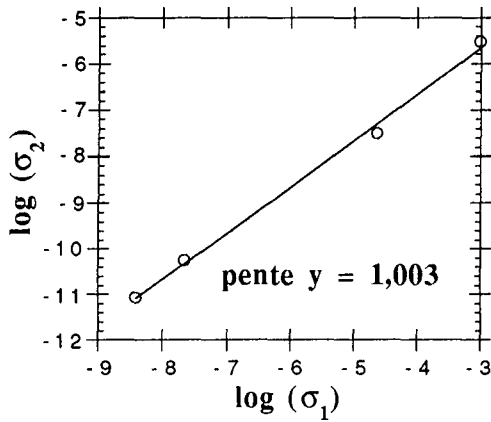
(a)



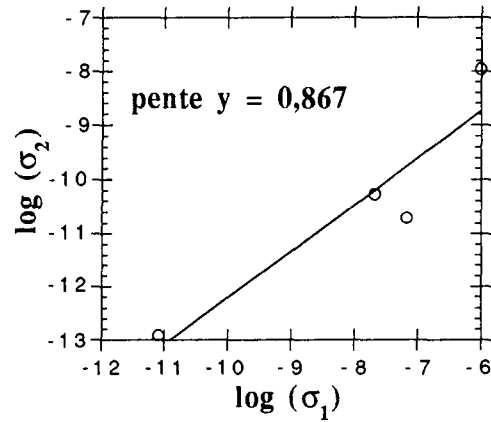
(b)

Fig.67: Composites époxy - GMP à des concentrations supérieures ou égales au seuil: ajustement des données de densité de courant  $j$  en fonction du champ électrique  $E$  par l'expression  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^2$ .  $\sigma_1$  est la conductivité linéaire et  $\sigma_2$  la conductivité du 2ème ordre. Un ajustement par une loi dans laquelle le terme non linéaire est proportionnel à  $E^3$  donne des courbes visuellement non discernables des précédentes.  
 (a) Mesures effectuées dans le sens basal (b) Mesures effectuées dans le sens transverse

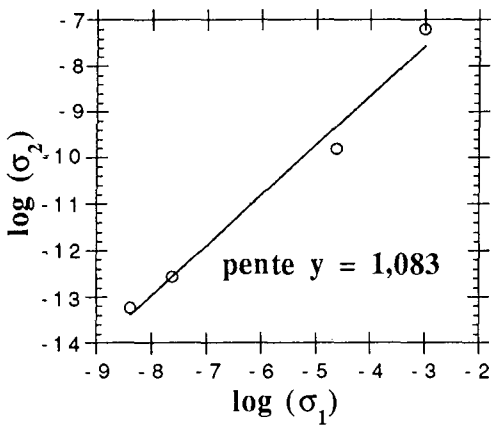
Des courbes rigoureusement équivalentes peuvent être obtenues à partir des composites à base de polyuréthane, et nous n'avons pas jugé utile de les illustrer. On a enregistré les valeurs de  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  pour chaque concentration en GMP et pour les deux types d'ajustement (en  $E^2$  et en  $E^3$ ), afin de déterminer l'exposant  $y$ . Les résultats sont présentés en Fig.68 ci-dessous.



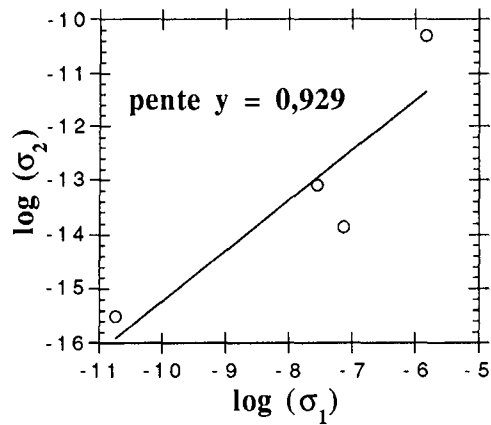
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig.68:** Application de la loi  $\sigma_2 \sim \sigma_1^y$ , valable pour des concentrations  $\phi > \phi_c$ , dans le cas des composites époxy - GMP. La valeur de  $y$  est la pente des droites tracées. Les valeurs de  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  ont été trouvées à partir d'ajustement des données  $j(E)$  de la Fig.67 avec une loi du type  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^2$  dans les cas (a) et (b), et du type  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^3$  dans les cas (c) et (d).

- (a) Données  $\sigma_2(\sigma_1)$  dans le sens basal, issues de la relation  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^2$
- (b) Données  $\sigma_2(\sigma_1)$  dans le sens transverse, issues de la relation  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^2$
- (c) Données  $\sigma_2(\sigma_1)$  dans le sens basal, issues de la relation  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^3$
- (d) Données  $\sigma_2(\sigma_1)$  dans le sens transverse, issues de la relation  $j = \sigma_1 E + \sigma_2 E^3$

On observe dans tous les cas une valeur de  $y$  très proche de 1. Ce résultat est en excellent accord avec les prévisions de Chakrabarty *et al* [160] qui, en s'appuyant sur l'image NLB de l'amas infini (chaînes, noeuds et boucles, cf Ch.I, § A.III.2.b), ont montré que:

$$y \sim 2 - \frac{v}{t} (d-1) \quad \text{soit } y \sim 0,95 \text{ en 3D} \quad \text{dans le NLRRN} \quad (118)$$

On peut aussi constater que l'expression  $(c-1)x + y = c$  donnée plus haut est vérifiée avec  $x \approx y \approx 1$ ; que  $c$  soit égal à 2 ou à 3. Un traitement semblable n'a pas été réalisé avec les composites polyuréthane - GMP, pour lesquels un nombre beaucoup plus faible de mesures  $j(E)$  a été effectué.

#### IV. - Synthèse des résultats

##### IV.1. - Remarques générales

En ce qui concerne le comportement de la densité de courant en fonction du champ électrique, nous avons pu jusqu'ici mettre en évidence les caractéristiques suivantes.

Puisque la conductivité est sous-linéaire (par rapport à la loi d'Ohm) seulement lorsque la concentration est très inférieure au seuil, ce phénomène ne peut être attribué à des effets de rétrocirculation des porteurs de charge dans les macroliens. On a aussi pu montrer qu'il n'y avait pas de création de nouveaux chemins conducteurs avec l'augmentation du champ électrique. Ces deux remarques semblent aller à l'encontre d'un processus de saut, pour lequel ces deux effets coexistent, l'un l'emportant sur l'autre selon la valeur de  $E$  [161].

En outre, nous avons constaté que les porteurs de charge devaient pouvoir se déplacer à travers des barrières isolantes, comme l'indiquent les fortes non-linéarités au voisinage du seuil. Il est alors difficile d'affirmer si on a affaire à des barrières de type tunnel ou non, car aucune loi ne convient pour décrire parfaitement les comportements observés. Par conséquent, on doit s'orienter vers un mécanisme comportant plusieurs processus, dont la contribution relative est fonction de la concentration en graphite et de l'intensité du champ. Cela irait dans le sens de notre précédente supposition lors de l'analyse des différentes valeurs de l'exposant  $\alpha$  (Ch.IV, § A.II.1.c), selon laquelle il y aurait changement du processus dominant lorsque la concentration franchit le point critique. Ainsi, aucune des expressions pour  $j(E)$  correspondant à un effet physique bien précis ne pourrait convenir, puisqu'un mécanisme quelqu'il soit n'interviendrait jamais seul.

##### IV.2. - Vers un modèle comportant plusieurs mécanismes

###### a. - Emission de champ interne - modifications de l'effet tunnel

Dans le passé, de nombreux auteurs se sont aperçus, en travaillant sur certains types de matériaux, qu'un traitement conventionnel de jonctions tunnel était inadéquat pour décrire correctement leurs systèmes, même de façon qualitative. La théorie a donc dû subir un certain nombre de modifications indispensables, dont les plus courantes reviennent à faire transiter un électron passant d'une particule à l'autre par plusieurs états intermédiaires localisés dans la barrière isolante. On parle alors d'émission de champ.

L'émission de champ interne est un terme général pour désigner un certain nombre de processus qui ont en commun le fait que des électrons peuvent franchir des zones interdites [162, 163]. En particulier, l'effet tunnel représente un cas possible d'émission de champ [164]. La relation entre courant et tension est souvent donnée par l'équation:

$$I = A.V^n.\exp\left(-\frac{B}{V}\right) \quad (119)$$

dans laquelle  $A$ ,  $B$  et  $n$  sont des constantes ( $1 \leq n \leq 3$ ); le cas particulier  $n = 2$  est dit "tunneling Fowler - Nordheim". Une telle expression permet d'ajuster remarquablement bien nos données  $j(E)$  pour la plupart des concentrations en GMP, avec des valeurs de  $n$  comprises entre 1 et 2. Néanmoins, les 3 paramètres méritent d'être considérés avec soin.  $A$  est une fonction de la fréquence tunnel et correspond au nombre de tentatives par seconde d'un électron pour traverser la barrière. Quant au facteur  $\exp(-B/V)$ , il représente la probabilité de transition d'un site à l'autre. Ainsi, ce coefficient de transmission augmente avec le champ, à condition d'avoir  $B > 0$ .

Appliquée aux courbes expérimentales  $j(E)$ , l'équation (119) conduit invariablement à une valeur négative du paramètre  $B$ , ce qui signifierait que la "transparence" de la barrière isolante diminue avec un champ de plus en plus intense. Ceci est contraire au processus tunnel, pour lequel il est prouvé depuis longtemps que le taux de transition est une fonction croissante de  $E$ . On doit alors conclure que, dans la gamme de champ utilisée, l'accord entre les données et l'expression décrite ci-dessus (eq. (119)) est fortuit, puisque n'ayant pas de sens physique.

Un modèle d'effet tunnel particulièrement intéressant est celui qu'ont développé Pike et Seager [138]: les barrières isolantes entre les particules conductrices comportent un certain nombre d'impuretés ou de défauts dispersés, avec un niveau d'énergie accessibles aux porteurs de charges. Ces états localisés sont des potentiels attractifs pour les électrons et améliorent la probabilité d'effet tunnel. De plus, ils ont la possibilité de se déplacer légèrement sous l'influence du champ, ce qui provoque une forte augmentation de la conductivité. Enfin, notons que puisqu'un plus grand nombre de porteurs peut être créé sous l'effet du champ [165, 166], ce type de modèle est parfaitement compatible avec l'approche NLRRN, dont on a éprouvé plus haut la validité dans nos composites. Si l'accord qualitatif avec nos données semble correct, on ne dispose cependant pas de relation entre  $j$  et  $E$ , l'expression très générale d'émission de champ ne semblant pas être applicable à ce modèle. On reviendra dans la partie B de ce chapitre sur ce cas particulier d'effet tunnel, qui est en mesure de rendre compte des variations de la conductivité avec la température.

#### b. - Conduction mixte électronique - ionique

Un déplacement d'ions sous champ électrique paraît être nécessaire pour rendre compte de la réponse sous-linéaire courant-tension à  $\phi < \phi_c$ , mais aussi pour expliquer les phénomènes dépendants du temps observés à  $\phi > \phi_c$ , et dont nous n'avons pas encore parlé. Nous allons tenter de préciser ce point.

Les échantillons les plus résistants, de concentration inférieure ou légèrement supérieure au seuil, ont tous montré des effets de polarisation diélectrique. Le champ appliqué peut induire une diffusion d'ions dont la conséquence est la création d'une densité volumique de charges d'espace à proximité (quelques millimètres) des électrodes. Ce phénomène a été clairement mis en évidence par Reboul et Moussali [167] dans des échantillons pourtant beaucoup plus concentrés en graphite (25% vol.) et plus longs que les nôtres (16 mm). Comme le signe de ces charges est opposé à celui des électrodes adjacentes, on parle alors d'hétérocharges. Celles-ci sont entraînés dans le matériau sous l'action du champ macroscopique et écrantent ses valeurs locales (autour des paillettes de graphite), car les ions tendent s'accumuler près des électrodes et des particules de GMP. Compte tenu des faibles dimensions de nos échantillons (environ 10 mm dans le sens basal et 100  $\mu\text{m}$  dans le sens transverse), on peut s'attendre à ce que ces effets soient très prononcés, et que par conséquent le courant d'équilibre (i.e. après le temps d'électrification du matériau) soit dominé par la neutralisation des ions par des électrons ou des trous provenant des électrodes [168].

Un mécanisme de conduction ionique [169], qui considère un processus de saut d'ions mobiles entre les puits de potentiel de contre-ions fixes, peut alors convenablement rendre compte des courbes tension - courant expérimentales, avec une loi du type:

$$I = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \sinh\left(\frac{Ved}{2\epsilon x kT}\right) \quad (120)$$

Dans cette expression,  $I$  est le courant,  $C$  une constante,  $d$  la distance entre les puits de potentiel,  $x$  la longueur de l'échantillon,  $\epsilon$  la constante diélectrique,  $V$  la tension appliquée,  $\Delta E$  l'énergie d'activation,  $e$  la charge électronique,  $T$  la température, et  $k$  la constante de Boltzmann.

La loi ci-dessus (eq. (120)) peut convenablement être ajustée à nos données expérimentales, ce qui ne nous paraît pas constituer une preuve de l'existence du processus concerné. En effet, si  $V$  est petit, le sinus hyperbolique se développe comme:

$$\sinh(aV) \approx aV + \frac{(aV)^3}{3!} + \frac{(aV)^5}{5!} + \dots \quad (121)$$

avec  $a = [ed]/(2\epsilon x kT)$ . Un développement en série tel que celui-ci peut toujours très bien s'ajuster au type de courbes  $I(V)$  dont on dispose. Cela reste vrai pour des échantillons dont la concentration est bien au-delà du seuil de percolation, là où un processus de conduction ionique n'est sûrement pas prédominant. De plus, les valeurs de l'énergie d'activation, qu'on devrait trouver être de l'ordre de l'électron-volt, n'ont ici aucun sens physique. Par conséquent, soit ce mécanisme particulier de conduction ionique n'est pas convenable, soit il ne se rencontre qu'en compagnie d'autres processus.

Comme suggéré par Cashell *et al* [168], une preuve indirecte de l'existence d'une densité de charges d'espace peut être fournie par l'observation suivante. Dès que l'échantillon est mis hors tension, il se manifeste pendant quelques secondes un petit courant transitoire, conduisant à des valeurs négatives de résistance. On a pu faire cette constatation pour les matériaux de toute concentration en GMP, à condition bien sûr de régler l'électromètre sur une gamme de sensibilité suffisamment élevée de manière à détecter ce courant, faible par rapport à celui qu'on génère lors de la mesure. Cela nous indique que le champ local (entre les paillettes de graphite) prend des valeurs probablement beaucoup plus petites que ce que l'on aurait pu imaginer. C'est peut-être pour cette raison qu'aucun phénomène de claquage diélectrique irréversible n'est survenu.

Cashell *et al* [168] ont proposé que dans le cas d'une conduction combinée électronique - ionique, courant et tension pouvaient être reliés par l'expression:

$$I = A' \cdot V \cdot \exp(B'V) \quad (122)$$

A' et B' étant des constantes. Selon ces auteurs, ce type de loi est apte à représenter une neutralisation des ions par injection d'électrons ou de trous, soit comme on l'a dit plus haut par les électrodes, soit encore par les particules de graphite. Dans cette deuxième hypothèse, la conduction est électronique dans les paillettes de graphite et ionique entre elles. La Fig.69 représente les ajustements à la relation:

$$j = A' \cdot E^n \cdot \exp(B'E) \quad (123)$$

pour divers matériaux de concentration supérieure au seuil. On peut constater que l'exposant n, indiqué sur chaque courbe (Fig.69), est dans la plupart des cas très proche de 1, ce qui tend à valider les interprétations de Cashell *et al*.



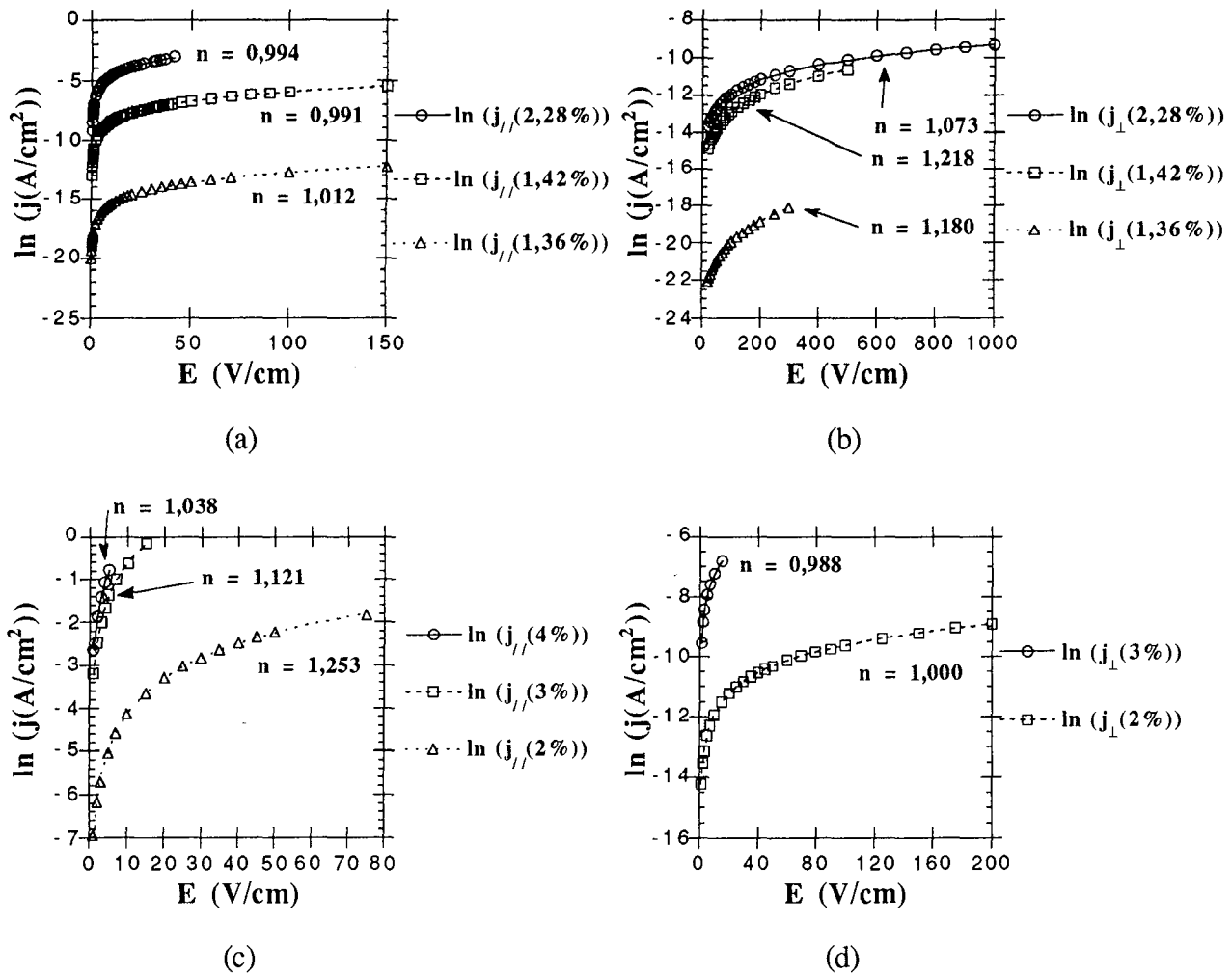


Fig.69: Ajustement de la relation  $j = A \cdot E^n \cdot \exp(B'E)$  pour des composites de concentration supérieure au seuil; l'exposant  $n$  est voisin de 1 dans la plupart des cas, ce qui suggère un mécanisme de conduction mixte électronique - ionique.

- (a) Composites époxy - GMP; sens basal      (b) Composites époxy - GMP; sens transverse  
 (c) Composites polyuréthane - GMP; sens basal      (d) Composites polyuréthane - GMP; sens transverse

L'hypothèse de l'existence d'un mécanisme ionique sera fortement supportée par les mesures de conductivité sous pression, abordées dans la dernière partie de ce chapitre. Enfin, on a jusqu'à présent insisté sur le fait que la densité de courant augmentait avec le champ de manière réversible, sans préciser que le système avait besoin d'un certain laps de temps pour revenir à sa conductivité d'origine. Cet effet se manifeste par l'apparition de boucles d'hystérèse, comme l'indique la Fig.70 (a), où l'on a représenté 3 cycles consécutifs; l'évolution de la tension appliquée en fonction du temps est tracée en Fig.70 (b).

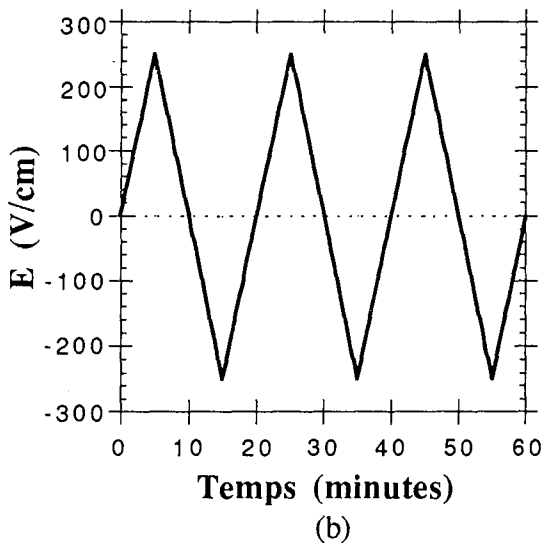
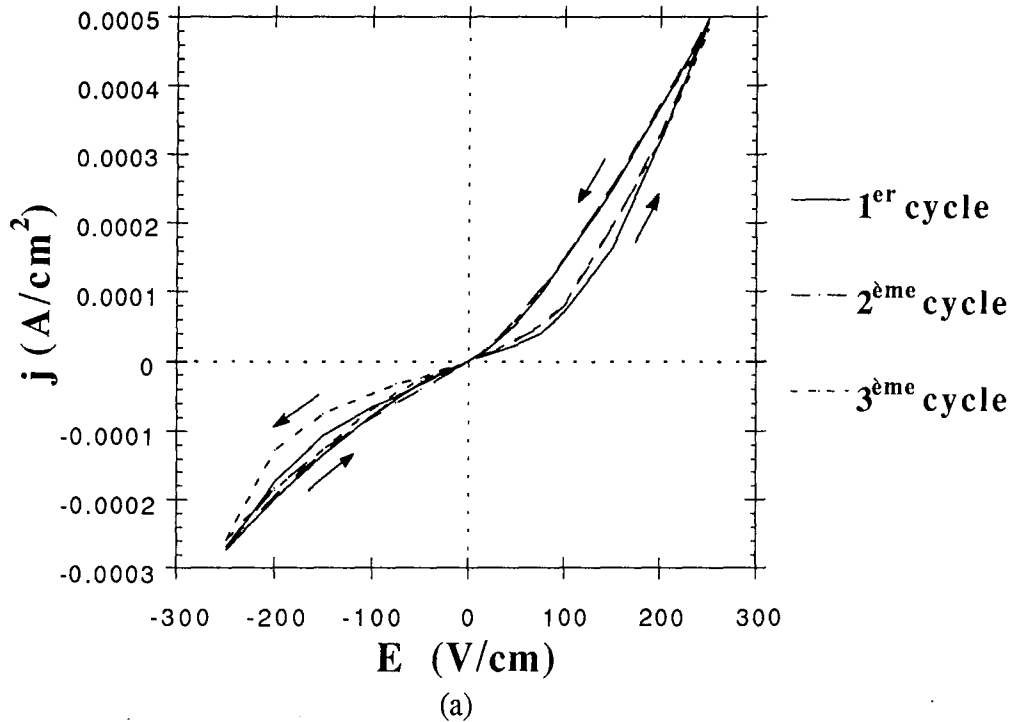
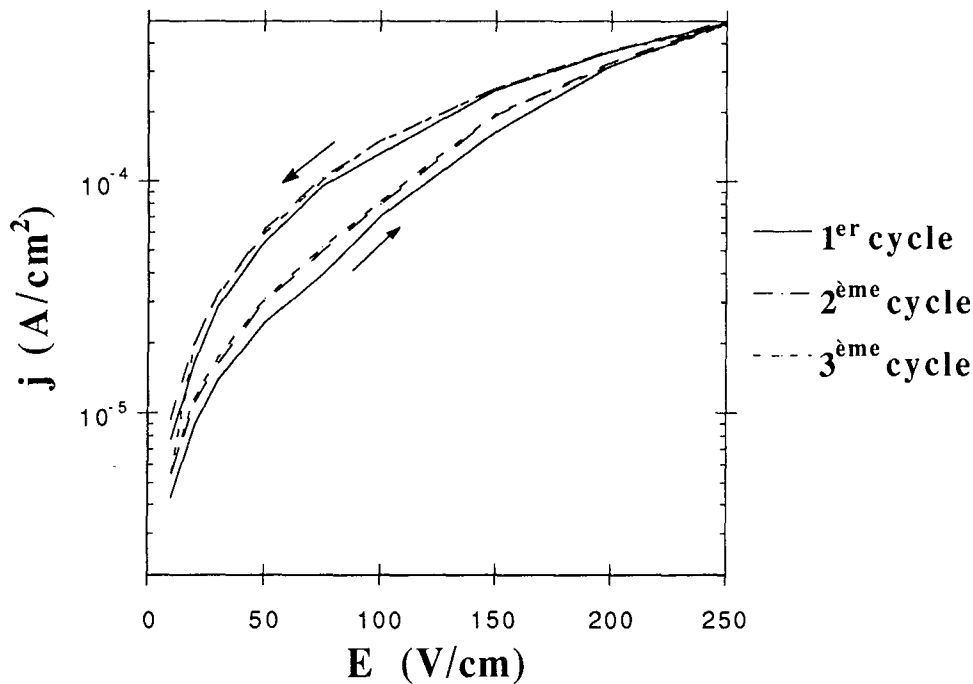


Fig.70: Courbes densité de courant - champ électrique d'un échantillon de composite époxy - GMP de concentration volumique 2,28%, mesuré dans le sens transverse. Trois cycles consécutifs sont tracés en (a), avec un champ dont les caractéristiques typiques en fonction du temps sont représentées en (b).

Le phénomène semble relativement bien reproductible. Le fait que les boucles correspondant aux couples  $(j,E)$  positifs d'une part, et négatifs d'autre part, ne soient pas symétriques, est parfois rencontré dans les diélectriques. Il s'interprète par l'existence d'un champ électrique interne généré au cours de la mise en oeuvre du polymère, et susceptible de disparaître par chauffage du matériau.

L'hystérèse est montrée plus clairement sur la Fig.71, pour laquelle les données de la Fig.70 sont reportées sur une échelle semi-logarithmique pour les valeurs positives du champ électrique. On peut alors constater que le courant augmente d'abord très rapidement avec  $E$  (un ordre de grandeur pour cet échantillon), puis tend vers une valeur de saturation. Lorsqu'on inverse le champ, le courant garde une valeur supérieure à celle d'origine. Cette observation suggère que le mécanisme de conduction est associé à un processus d'excitation - relaxation de porteurs de charges, qui pourrait

bien correspondre à la neutralisation d'ions en quantité limitée, d'où la saturation de  $j$ . Il a été supposé par ailleurs [170] que des charges d'espace, électrons et trous, étaient émises par les particules conductrices dans le diélectrique, et que la saturation de la conductivité avait lieu lorsque le taux de génération et de recombinaison des charges devenait égal; il s'agirait alors là aussi d'un processus de relaxation dépendant du temps. Cependant, nos échantillons ayant subi des champs électriques intenses n'ont retrouvé leurs conductivités de départ qu'après plusieurs jours (environ 5 à 15) passés à la température ambiante. Ce temps de relaxation nous paraît par conséquent beaucoup trop long pour que les charges d'espace générées par le champ soient d'origine purement électronique.



**Fig.71:** Données de la Fig.70 retracées sur une échelle semi-logarithmique, pour les valeurs positives de densité de courant et champ électrique. Il y a augmentation rapide de  $j$  aux faibles valeurs de  $E$ , puis saturation. Quand la tension est inversée, le courant conserve une valeur supérieure à celle d'origine.

Ainsi, au cours de cette première partie, on a montré que de nombreux mécanismes sont susceptibles d'intervenir dans les composites, selon leur concentration en particules conductrices et l'intensité du champ électrique auquel ils sont soumis. Il apparaît donc extrêmement difficile de tirer une conclusion bien arrêtée sur un seul processus en particulier. Une solution alternative serait bien sûr de considérer simultanément plusieurs effets, en attribuant à chacun une contribution déterminée par des ajustements aux données expérimentales [171]. Cette façon de procéder nous apparaît délicate, compte tenu du grand nombre de paramètres qui interviendraient.

On peut retenir dès à présent les points suivants. Nous avons montré que les composites résine - GMP présentent des non-linéarités dans leurs caractéristiques courant - tension, imputables à des non-linéarités intrinsèques aux résistances élémentaires du réseau percolant; en outre, il ne semble pas y avoir création de nouveaux chemins conducteurs lorsque le champ augmente. Aucun mécanisme de conduction ne peut à lui seul rendre compte des données expérimentales de  $j(E)$ . Seul le modèle de chaînes uniformes, exprimant une conduction filamentaire, semble réellement inadapté pour les échantillons étudiés ici. Les autres mécanismes discutés plus haut ne peuvent quant à eux être rejetés de manière définitive, vu qu'une superposition de plusieurs processus est toujours possible. En particulier, la présomption d'un effet tunnel combiné à une conduction ionique semble prometteuse et doit pour l'instant être retenue. On va maintenant préciser les hypothèses développées jusqu'à présent, en s'intéressant aux variations de la conductivité en fonction de la température.

## **B. - Conductivité en fonction de la température T**

### **I. - Montage expérimental et mesures envisagées**

On détermine comme précédemment la conductivité des composites par le biais d'un montage du type de celui de la Fig.33 (cf Ch.II, § B.II.1.b), c'est-à-dire par la mesure du courant aux bornes d'échantillons soumis à un champ électrique  $E$  fixé. Dans tout ce qui suit,  $E$  est maintenu constant et égal à 1 V/cm, quelque soient la température, la composition et la morphologie des matériaux. Le choix de cette valeur vient du fait que les caractéristiques courant-tension y sont toujours ohmiques à l'ambiante, et qu'on ne s'attend pas à provoquer à long terme un échauffement notable par effet Joule pour un champ aussi faible. Nous nous en tiendrons donc à cette même et unique valeur de 1 V/cm, en espérant que les échantillons subissant ce champ électrique suivent toujours la loi d'Ohm, quelque soit la température.

Les mesures n'ont été réalisées que sur des composites appartenant aux régions II (partie telle que  $\phi > \phi_c$ ) et III de la Fig.60. En effet, puisqu'on a fait varier  $T$  de manière continue, il était impératif que la réponse courant-tension soit instantanée et qu'elle ne soit pas sujette à fluctuations. Par conséquent, ce sont les matériaux suffisamment conducteurs qui ont été étudiés. Aux petites variations individuelles près, les dimensions des échantillons sont identiques à celles qu'on a utilisé lors de la détermination de la conductivité à l'ambiante. Deux plages de températures très différentes ont été explorées, d'où la nécessité de concevoir deux montages indépendants.

#### **I.1. - Mesures de conductance en-dessous de l'ambiante**

Le schéma de l'installation permettant de faire varier  $T$  depuis l'ambiante jusqu'à 4,2 K est présenté en Fig.72 (page suivante). Elle se compose principalement d'un cryostat à circulation alimenté par de l'hélium, contenu au départ sous forme liquide dans un bidon. Le gaz passe alors dans un serpentin enroulé autour d'un bloc de cuivre creux, qui accueille la tête de la canne porte-échantillon, et qui constitue le siège des échanges thermiques. En fin de parcours, l'hélium est pompé pour être récupéré. L'échangeur est pourvu d'une résistance chauffante et d'une diode As-Ga, toutes deux reliées à un régulateur de température. Le suivi de  $T$  se fait par l'intermédiaire d'une autre diode, placée au voisinage immédiat de l'échantillon de composite, dans la tête de la canne de mesure.

L'étude des variations de conductance des matériaux résine - GMP a été menée en faisant baisser la température de 293 à 4,2 K, en effectuant une mesure tous les 5 degrés. La vitesse de refroidissement typique était d'environ 100 degrés par heure. Les résultats sont regroupés sur les Fig.73 et 74, pour les composites à base de résine époxy et polyuréthane respectivement. Afin d'y observer clairement le comportement relatif des différents matériaux pour  $4,2 < T$  (K)  $< 293$ , c'est le rapport des conductances  $\Sigma(T) / \Sigma(293 \text{ K})$  qui a été représenté.

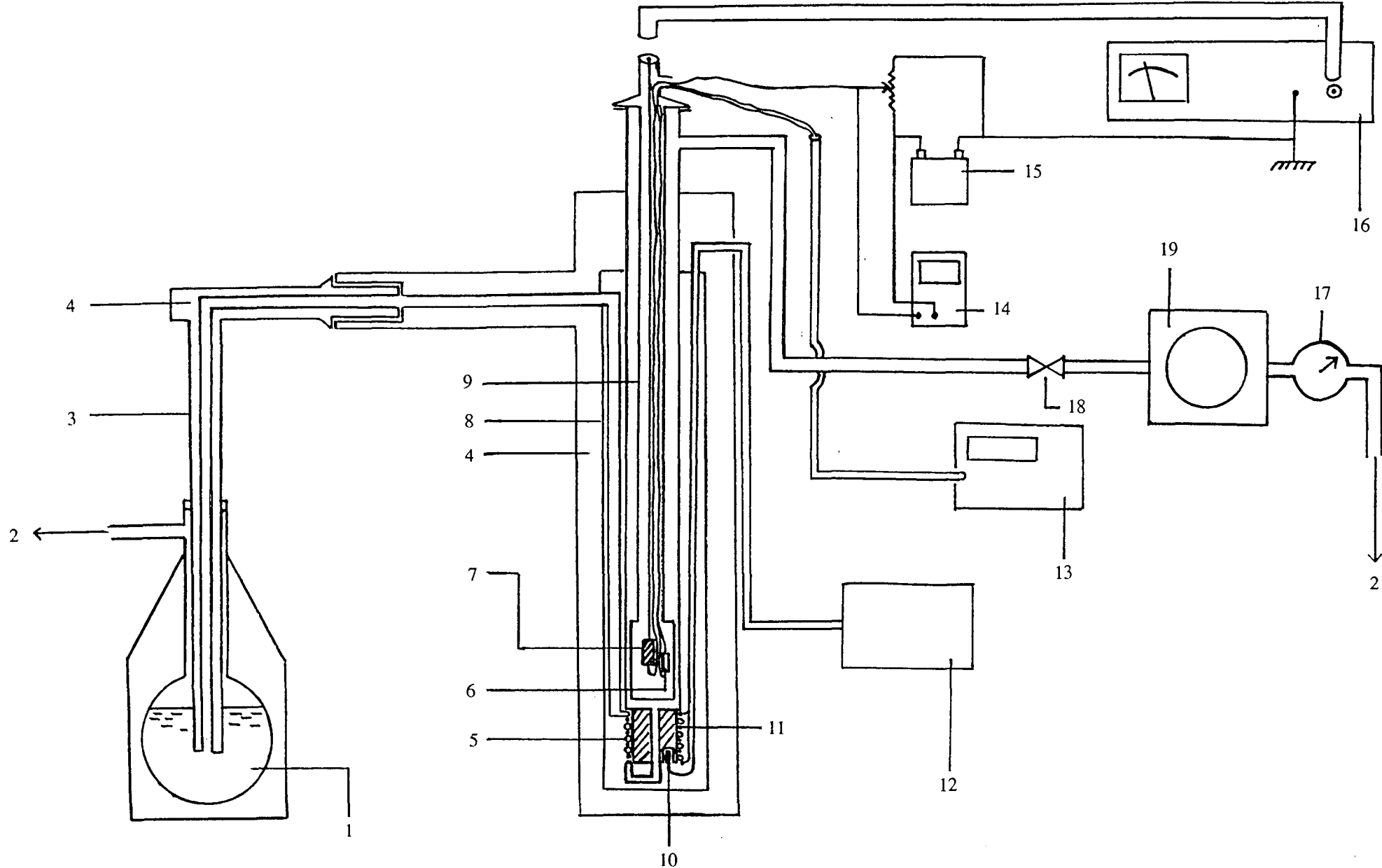
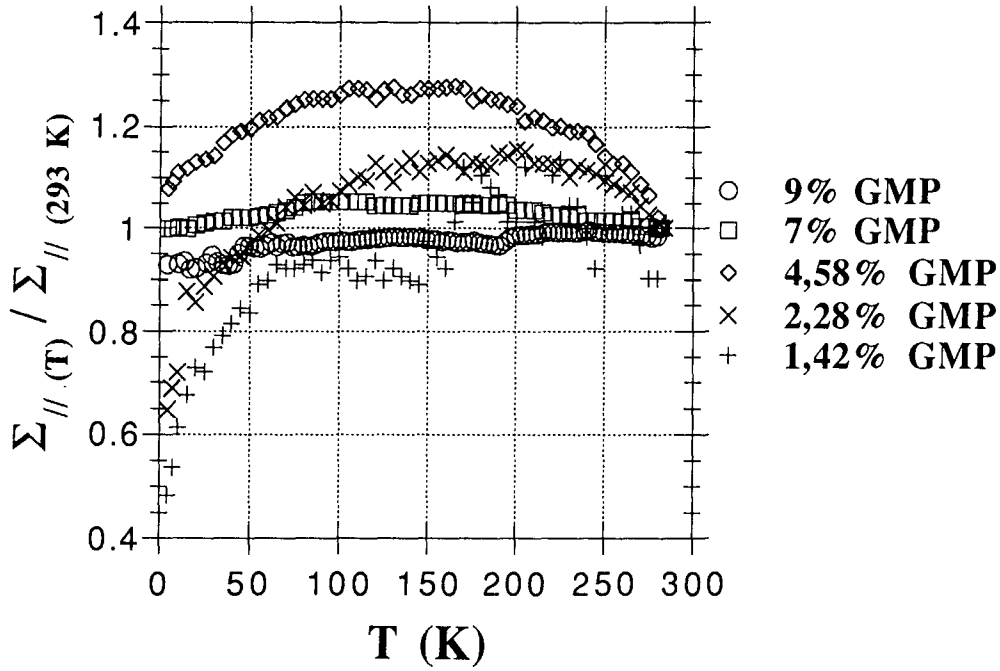
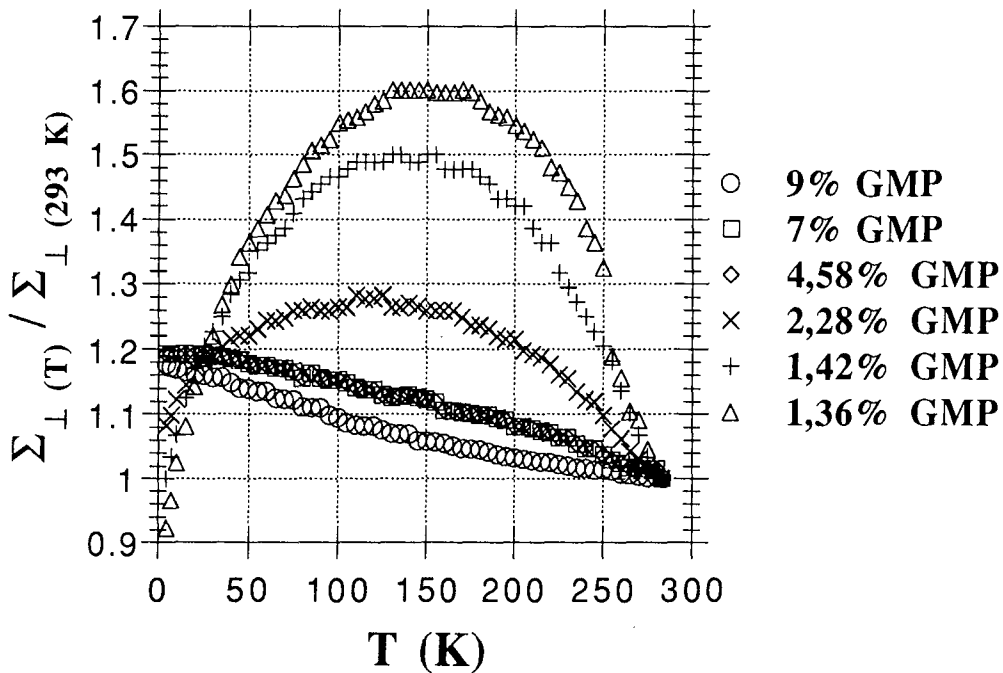


Fig.72: Schéma de l'installation utilisée pour les mesures de conductivité à basse température.

- |  |   |                                      |                                       |
|--|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| (1) Hélium liquide                         | (2) Récupération                        | (3) Canne de transfert               | (4) Vide                              |
| (5) Serpentin de l'échangeur               | (6) Diode 1 (suivi de la température)   | (7) Echantillon                      | (8) Ecran (cuivre)                    |
| (9) Canne de mesure                        | (10) Diode 2 (régulation)               | (11) Résistance chauffante           | (12) Régulateur                       |
| (13) Générateur de tension pour la diode 1 | (14) Voltmètre (mesure de la tension)   | (15) Générateur de tension (pile 6V) | (16) Electromètre (mesure du courant) |
| (17) Débitmètre                            | (18) Vanne de réglage du débit d'hélium | (19) Pompe                           |                                       |



(a)

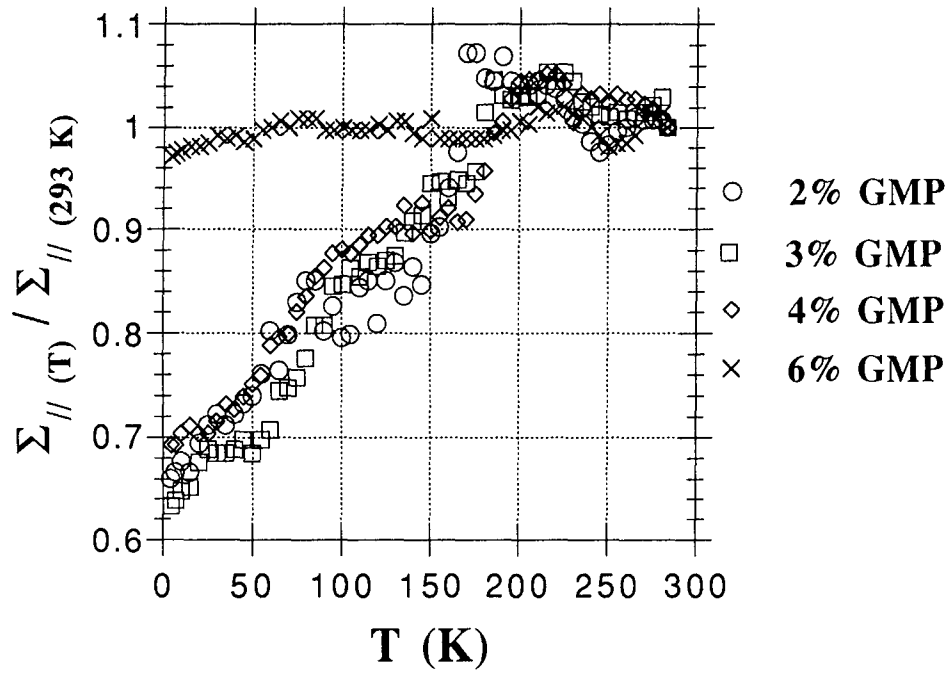


(b)

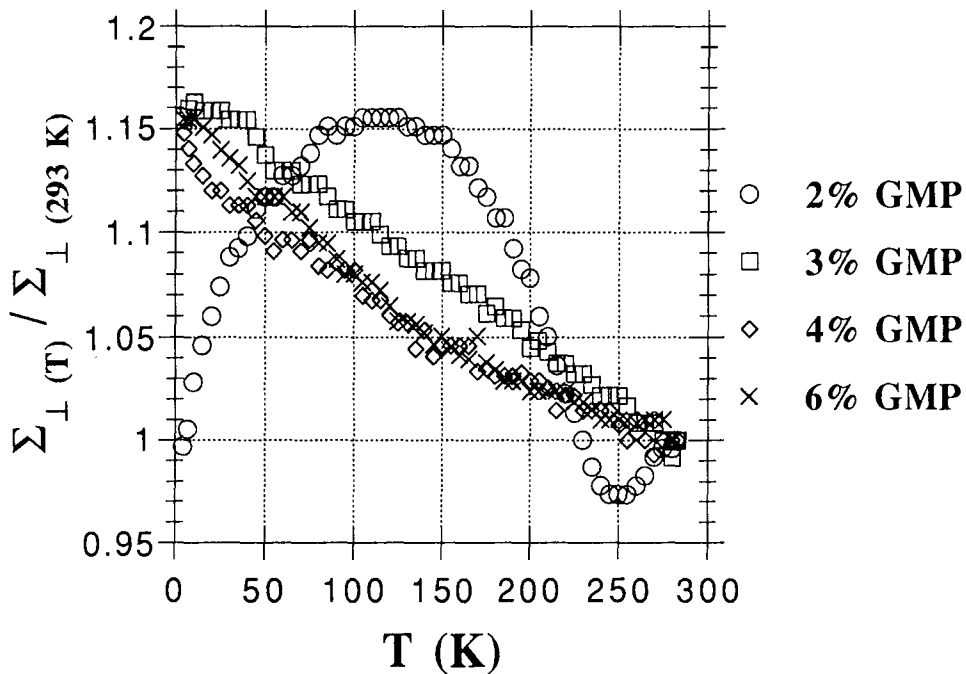
Fig.73: Rapport des conductances  $\Sigma(T) / \Sigma(293 \text{ K})$  aux températures inférieures à l'ambiante, pour les matériaux époxy - GMP.

(a) Mesures effectuées dans le sens basal

(b) Mesures effectuées dans le sens transverse



(a)



(b)

Fig.74: Rapport des conductances  $\Sigma(T) / \Sigma(293 \text{ K})$  aux températures inférieures à l'ambiante, pour les matériaux polyuréthane - GMP.

(a) Mesures effectuées dans le sens basal

(b) Mesures effectuées dans le sens transverse

Dans la cellule, les échantillons quelqu'ils soient sont maintenus par un dispositif unique, c'est-à-dire deux pinces en cuivre montées sur téflon. Les films découpés sous forme rectangulaire sont donc simplement pressés (Fig.75.a) pour être caractérisés dans le sens basal; les échantillons utilisés pour la détermination de la conductance transverse voient leurs faces enduites de laque à l'argent, auxquelles adhère un fil de cuivre tenu par chacune des pinces (Fig.75.b).

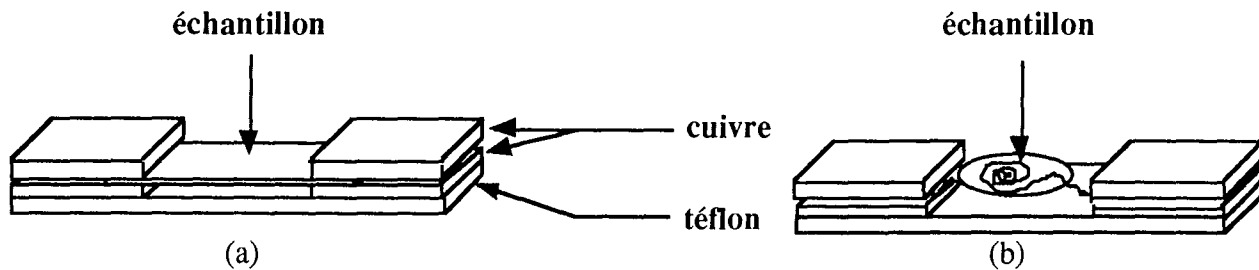


Fig.75: Mode de montage des échantillons de composite dans la tête de la canne de mesure adaptée aux basses températures.

(a) Pour la caractérisation dans le sens basal, le film (rectangulaire) est pressé en ses extrémités par deux pinces en cuivre.

(b) Pour la caractérisation dans le sens transverse, les faces de l'échantillon sont enduites de laque à l'argent et fixées à un fil de cuivre.

## I.2. - Mesures de conductance au-dessus de l'ambiante

On utilise ici les mêmes échantillons de composite que dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire ceux dont on a mesuré la conductance  $\Sigma$  à basse température. Le dispositif expérimental de détermination de  $\Sigma$  au-dessus de l'ambiante est schématisé sur la Fig.76. Il se compose d'un four cylindrique dans lequel se trouve une canne porte-échantillon spécialement adaptée aux températures imposées (jusque 350 °C). Le contrôle de T se fait par deux thermocouples chromel-alumel, le premier étant utilisé par le régulateur, le deuxième servant au suivi de T par l'intermédiaire d'un multimètre numérique. La canne de mesure est conçue de manière à y faire circuler en permanence un petit courant d'argon (débit d'environ 100 cm<sup>3</sup> par minute); celui-ci permet d'une part l'entraînement des matières volatiles éventuellement libérées par les échantillons, et d'autre part la prévention de l'oxydation à chaud des parties métalliques de la canne. Les films composites sont installés dans la cellule de mesure d'une façon très analogue à celle de la Fig.73.

Un régulateur à rampe programmable permet d'obtenir une vitesse de chauffe de 100 degrés par heure, et on prend une mesure tous les 5 degrés. Les jeux de résultats correspondants sont regroupés en Fig.77 et 78, là encore sous la forme de courbes de conductances normalisées à la température ambiante, soit  $\Sigma(T) / \Sigma(293 \text{ K})$ .



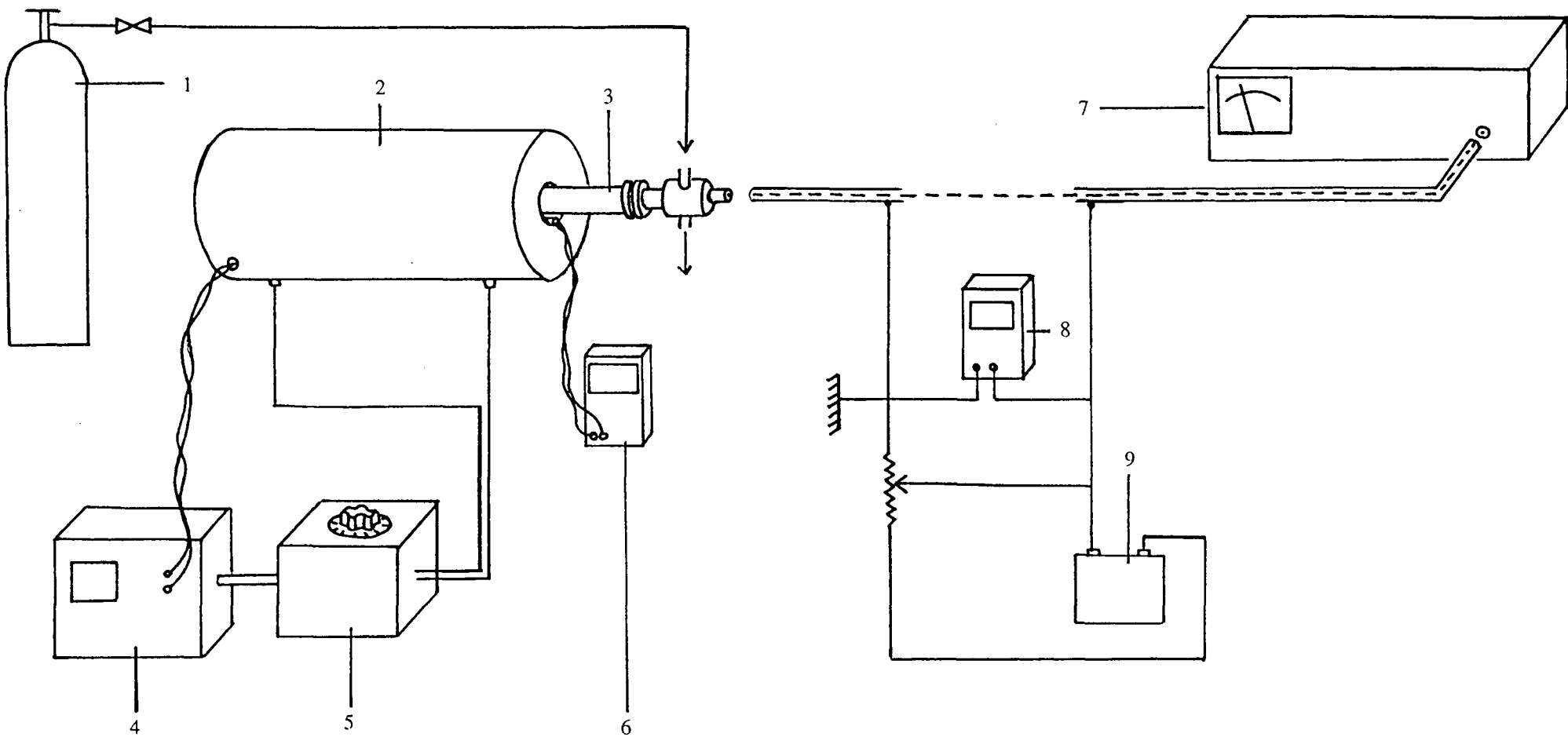
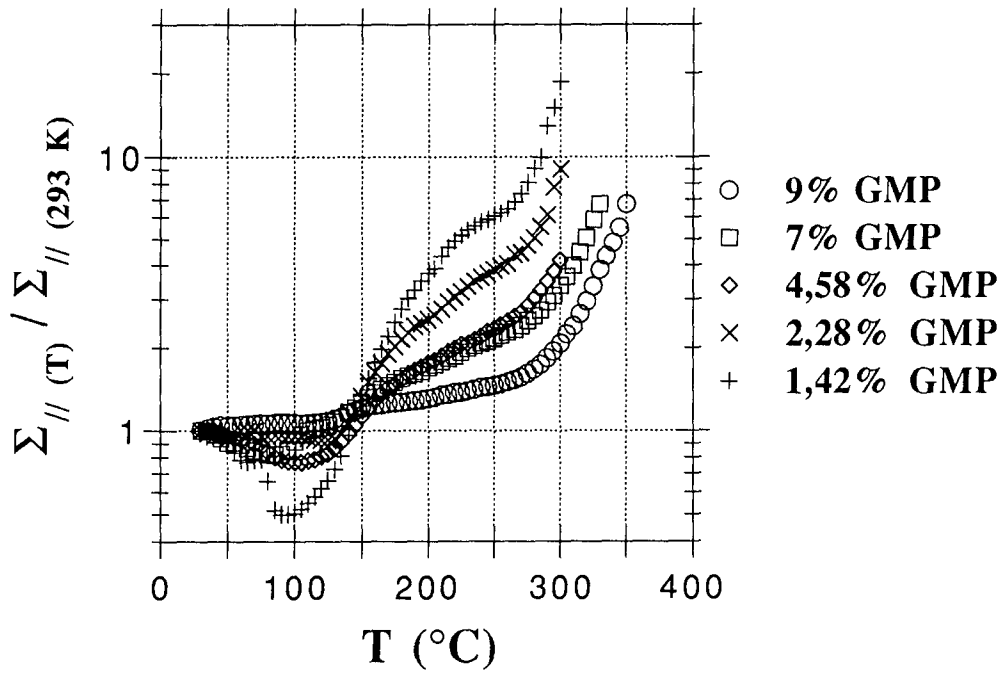
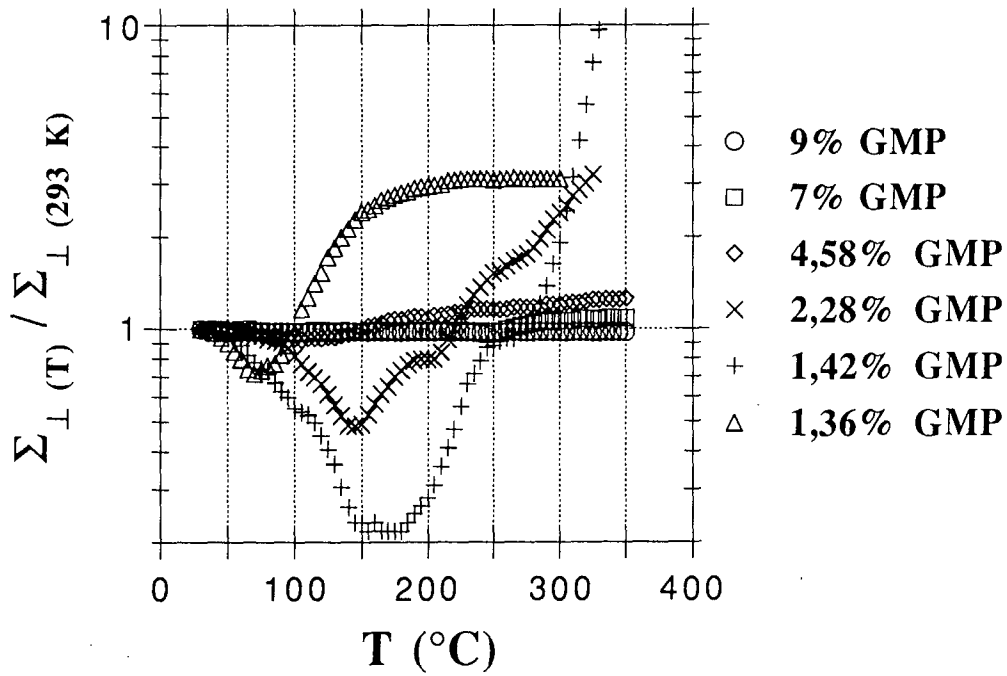


Fig.76: Schéma de l'installation utilisée pour les mesures de conductivité à haute température.

- |  |  |                     |                                       |
|--|--|---------------------|---------------------------------------|
| (1) Bouteille d'argon                                | (2) Four électrique                      | (3) Canne de mesure | (4) Régulateur                        |
| (5) Transformateur (réglage de la puissance du four) | (6) Multimètre (suivi de la température) | (7) Electromètre    | (8) Multimètre (mesure de la tension) |
| (9) Générateur de tension (pile 6V)                  |  |                     |                                       |



(a)

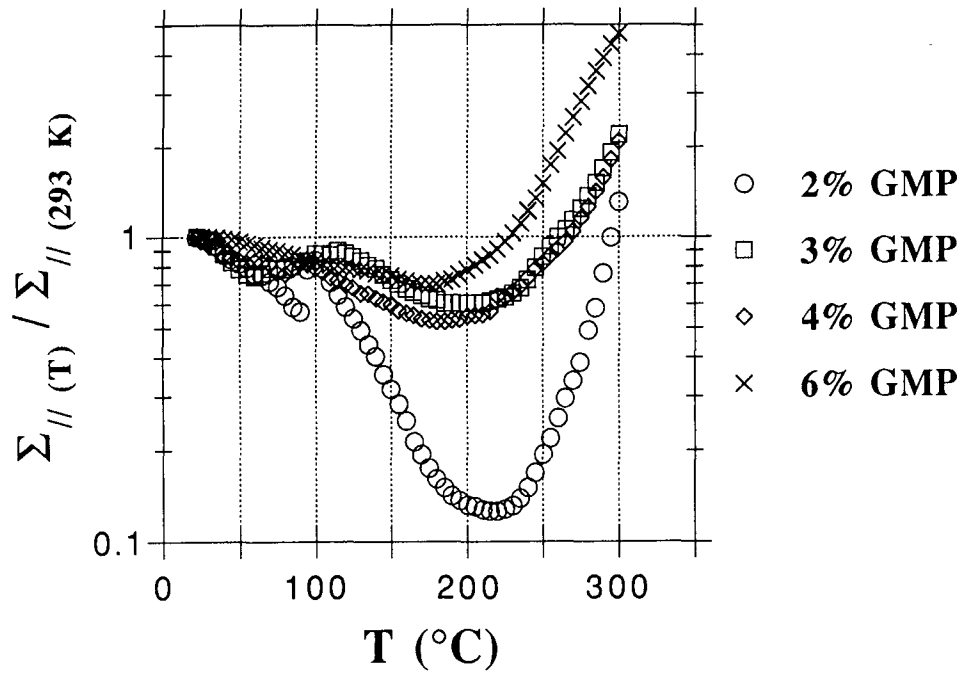


(b)

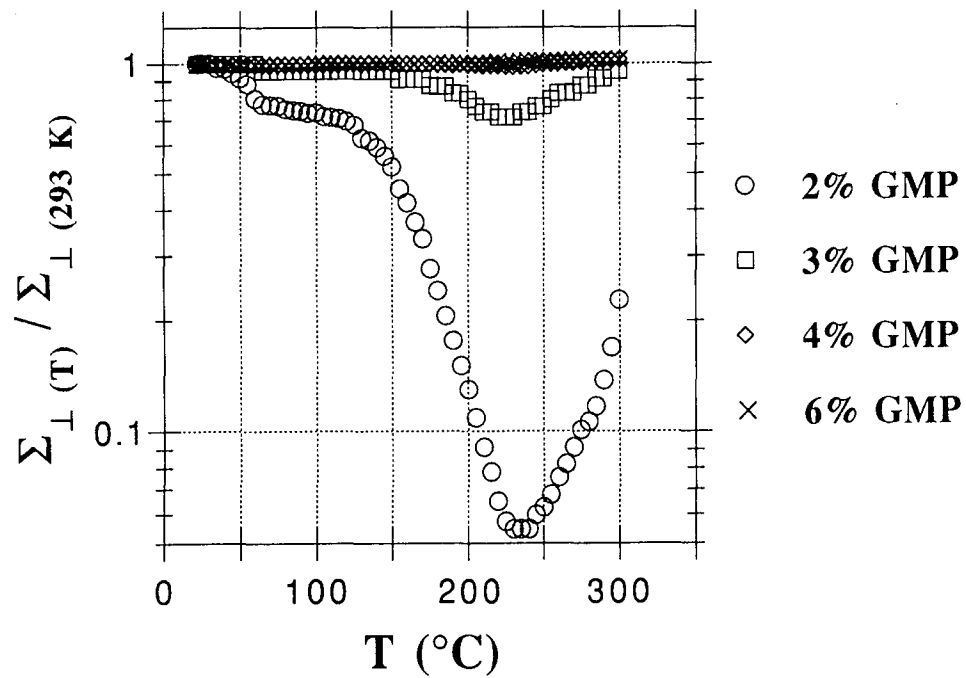
Fig.77: Rapport des conductances  $\Sigma(T) / \Sigma(293 \text{ K})$  aux températures supérieures à l'ambiante, pour les matériaux époxy - GMP.

(a) Mesures effectuées dans le sens basal

(b) Mesures effectuées dans le sens transverse



(a)



(b)

Fig.78: Rapport des conductances  $\Sigma(T) / \Sigma(293 \text{ K})$  aux températures supérieures à l'ambiante, pour les matériaux polyuréthane - GMP.

(a) Mesures effectuées dans le sens basal

(b) Mesures effectuées dans le sens transverse

## II. - Commentaires généraux sur les courbes conductance - température $\Sigma(T)$

### II.1. - Mesures aux températures inférieures à l'ambiante

#### a. - Conductance basale

Un même type de comportement est constaté, quelque soient la matrice polymérique et la concentration en GMP des matériaux. On observe des courbes présentant un maximum aux environs de 150 - 200 K, et dont l'amplitude est inversement proportionnelle au taux de graphite présent. La caractéristique frappante de ces résultats est la faible variabilité de la conductance avec la température, la plus grande variation obtenue étant de l'ordre de 50%.

On peut aussi noter que, dans le cas exclusif des matériaux époxy, la conductance à 4,2 K est trouvée supérieure, égale ou inférieure à sa valeur à l'ambiante, sans qu'aucune corrélation évidente puisse être faite avec le pourcentage de GMP. Enfin, les courbes correspondant aux composites époxy sont bien plus arrondies que celles des polyuréthane.

#### b. - Conductance transverse

Les variations relatives de conductance restent faibles puisque  $\Sigma(T)$  reste dans une fourchette d'au plus  $\pm 60\%$  par rapport à sa valeur à l'ambiante. Ce sont maintenant deux comportements distincts qui sont observés, selon la concentration en particules. Le premier semble avoir lieu, quelque soit la nature du polymère, à des taux volumiques de GMP inférieurs à 3%; la dépendance de  $\Sigma$  avec T est alors semblable à celle trouvée dans le sens basal, c'est-à-dire qu'elle présente un maximum vers 150 K. L'autre type de comportement, observé à  $\phi \geq 3\%$ , est tel que la conductance augmente de façon monotone au refroidissement.

### II.2. - Mesures aux températures supérieures à l'ambiante

#### a. - Principales caractéristiques

Une fois encore, les variations de la conductance avec T s'amplifient quand la concentration en particules chute; elles sont cependant plus importantes que dans le cas basse température précédent, puisque pouvant atteindre voire dépasser un ordre de grandeur.

On ne fera pas de distinction entre les comportements de  $\Sigma$  dans le plan et perpendiculairement au plan, car les caractéristiques qu'ils présentent sont sensiblement les mêmes. Ainsi, la conductance continue à baisser lorsque l'on chauffe le matériau puis, à partir d'une température  $T_1$ ,  $\Sigma$  remonte très rapidement, en particulier lorsque  $\phi$  est faible. La valeur de  $T_1$  est différente selon que la mesure est basale ou transverse ( $T_{1\perp} > T_{1//}$ ) et semble diminuer quand le pourcentage volumique de GMP augmente. Pour les plus faibles valeurs de  $\phi$  (i.e. pour lesquelles le minimum de  $\Sigma$  à la température  $T_1$  est le plus marqué),  $T_1$  est de l'ordre de 100 - 150 °C dans le cas de la résine époxy, et aux environs de 200 - 250 °C dans le cas de la polyuréthane. Pour cette dernière, on peut constater un "accident" dans la décroissance de  $\Sigma$  entre 293 K et  $T_1$ , aux alentours de 380 K, qui se manifeste par un pic léger sur la courbe. Ce phénomène, peu visible sur la Fig.78 mais présent dans tous les résultats de  $\Sigma_{//}(T)$ , est très probablement dû au franchissement de la température de transition vitreuse  $T_g$  de la résine polyuréthane.

$T_g$  est la température à partir de laquelle le degré de liberté des macromolécules varie notablement; le polymère a alors les caractéristiques suivantes. Pour  $T < T_g$ , le matériau est doté d'un module d'élasticité assez élevé et présente une rupture de type fragile, alors que pour  $T > T_g$ , son module est plus bas, sa rupture de type ductile, et il existe une plasticité et/ou une viscoélasticité. En outre, à partir de  $T_g$ , le coefficient de dilatation thermique est généralement multiplié par trois. C'est

bien ce que l'on observe vers 73 °C dans le cas de la résine époxy, et vers 60 °C pour la polyuréthane, dans les résultats de dilatométrie présentés en annexe II; nous y reviendrons dans le paragraphe III suivant.

#### b. - Comportement entre l'ambiante et 100 - 150 °C

La chute de la conductance entre l'ambiante et  $T_1$  est, dans la grande majorité des cas, telle que le rapport  $\Sigma(T_1) / \Sigma(293 \text{ K})$  est supérieur à 0,1. Par conséquent, on ne peut pas affirmer que nous sommes dans le cas d'un effet CTP proprement dit, dont il est utile de rappeler la définition.

La terminologie "CTP" (Coefficient de Température Positif) se réfère à la résistivité  $\rho$  d'un matériau plutôt qu'à sa conductivité; il s'agit d'une augmentation brutale (toujours de plusieurs ordres de grandeur) et réversible de  $\rho$  à partir d'une température  $T_C$ , dite de commutation, toujours supérieure à l'ambiante. Le phénomène, qui est d'apparence très semblable à une transition conducteur - isolant, est observable entre  $T_C$  et  $T_{max}$ , température au-delà de laquelle la résistivité décroît. En outre, cet effet est pourvu des propriétés suivantes:  $T_C$  dépend de la nature du polymère, l'augmentation de  $\rho$  a une amplitude d'autant plus grande que la concentration en particules conductrices est proche du seuil, et il apparaît toujours une anomalie de résistance au voisinage de  $T_g$  [172]. L'origine de l'effet CTP réside dans la différence entre les coefficients de dilatation de la matrice d'une part, et des charges d'autre part. La diminution de la concentration en particules conductrices lorsque le composite est chauffé ne peut cependant à elle seule rendre compte de la très grande variation de la résistivité. Pour modéliser le phénomène, il faut alors introduire un processus d'ouverture des contacts électriques entre les grains conducteurs [173]. Ainsi, l'effet CTP repose davantage sur un problème de connectivité au sein du matériau que de concentration en particules.

Le comportement qualitatif décrit ci-dessus est vérifié dans nos composites; de plus, la condition empirique selon laquelle le coefficient d'expansion thermique du polymère doit être supérieur ou égal à  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [172] est remplie pour  $T > T_g$  (voir plus loin le détail des différentes valeurs). Cependant, l'évolution de la conductivité avec la température nous semble bien trop lente et d'amplitude trop faible pour qu'il puisse s'agir d'un authentique effet CTP.

#### c. - Comportement à plus haute température

Pour des valeurs plus grandes de  $T$ , on observe une chute de la résistivité, qu'on qualifie d'effet CTN (Coefficient de Température Négatif) par analogie avec ce qui vient d'être dit. La remontée brutale de la conductance à haute température peut être attribuée à la dégradation du polymère, suggérée par les résultats d'analyse thermogravimétrique présentés en annexe II. Chacune des résines subit une perte de masse faible et comparable jusque 100 °C, après quoi l'époxy se dégrade beaucoup plus rapidement que la polyuréthane (3,5% de perte de masse contre 0,65 % à 200 °C, respectivement). Ce phénomène va bien dans le sens d'une valeur de  $T_1$  plus faible pour l'époxy que pour la polyuréthane. Une autre preuve de la détérioration de la matrice polymérique est fournie par l'observation d'un dépôt carboné sur les pièces métalliques de la canne de mesure, à proximité de l'échantillon. Par conséquent, l'augmentation de  $\Sigma$  peut être due à deux contributions simultanées. Tout d'abord, la perte de matière sous l'effet de la température peut compenser la dilatation thermique, et ainsi faire s'accroître le taux de GMP. Cette hypothèse est supportée par le fait que les matériaux de concentration voisine du seuil sont les plus sensibles aux variations de température. Ensuite, le polymère perd peu à peu de son pouvoir isolant, probablement en libérant des ions dont la mobilité est facilitée à ces températures, mais aussi en subissant une transformation chimique. Cette dernière, mal définie, est en mesure d'altérer sérieusement la structure électronique de l'isolant de départ pour en faire un semi-conducteur.

Notons pour finir qu'une autre interprétation de l'effet CTN a été proposée [174] sur la base d'une réorganisation des chemins de percolation. Si les particules conductrices sont bien distribuées, tout réarrangement structural du composite, induit par le mouvement des macromolécules à  $T > T_g$ , susceptible de détruire des chaînes percolantes doit en créer de nouvelles. En d'autres termes, tant que

la distribution est parfaitement aléatoire et qu'ainsi l'aire des interfaces particules - polymère reste constante, le nombre de chemins conducteurs doit statistiquement rester le même. En conséquence, la conductivité devrait être inchangée, et l'effet CTN serait alors dû aux propriétés semiconductrices des particules. Cette interprétation des phénomènes ne peut convenir à nos matériaux puisqu'en pareil cas, seul un effet CTN devrait exister. Or, nous avons constaté la présence d'un effet CTP pour des températures plus faibles. En outre, l'altération chimique des résines est réellement observée.

### III. - Détermination de la conductivité $\sigma$ en fonction de la température

#### III.1. - Variations thermiques du volume des constituants

Jusqu'à présent, nous avons obtenu les variations de conductance des différents composites à partir du rapport I/V de l'intensité et de la tension mesurées. Si l'on veut maintenant connaître l'évolution de leur conductivité avec la température, on doit prendre en compte un facteur géométrique représentant les dimensions des échantillons, lesquelles sont fonction de T.

##### a. - Particules conductrices

On fera ici l'approximation que le coefficient de dilatation thermique du GMP peut être identifié à celui du graphite monocristallin. Pour une température voisine de l'ambiante, les coefficients linéaires selon les axes a, b et c du réseau graphitique sont tels que [175]:

$$\begin{cases} \alpha_a = \alpha_b \approx -1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_c \approx 27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

Au vu de ces valeurs, on peut faire l'approximation que la dilatation selon les axes a et b est négligeable, et on considérera donc que le graphite ne se dilate que dans la direction c. Ainsi, on utilisera par la suite le coefficient d'expansion thermique du GMP défini comme:

$$\alpha_G = \alpha_c = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

##### b. - Matrice polymérique

Les coefficients de dilatation thermique de chacune des deux résines ont été déterminés par le CEA, Centre d'Etudes du Ripault. Les résultats, obtenus par mesure du rapport  $\Delta e/e$  d'un échantillon de polymère sous la forme d'un film d'épaisseur e entre -100 et +120 °C, sont présentés en annexe II.

Les variations de volume de la résine époxy peuvent être décrites correctement par une succession de segments de droite, chacun d'eux correspondant à une zone de température bien définie. Or, les mesures ont été réalisées sur des échantillons dont on sait qu'ils contiennent environ 8% volumiques de bulles (voir annexe I). Par conséquent, le coefficient d'expansion global peut s'écrire:

$$\alpha_{\text{Epoxy}} = \phi_P \cdot \alpha_P + \phi_B \cdot \alpha_B \quad (124)$$

où  $\phi_P$  est la fraction volumique de polymère,  $\phi_B$  celle des bulles, et  $\alpha_P$  et  $\alpha_B$  leurs coefficients de dilatation respectifs. On fait l'hypothèse que le polymère est trop rigide pour que les pores qu'il contient puissent le déformer; en d'autres termes, on pose  $\alpha_B = 0$ . Par conséquent:

$$\alpha_P = \frac{\alpha_{\text{Epoxy}}}{\phi_P} = \frac{\alpha_{\text{Epoxy}}}{1 - \phi_B} \approx \frac{\alpha_{\text{Epoxy}}}{0,92} \quad (125)$$

On peut maintenant calculer  $\alpha_P$  pour chaque plage de températures. Comme on dispose de mesures effectuées sur deux échantillons de ce matériau, on se propose de faire une moyenne des valeurs obtenues pour les coefficients d'expansion. Ainsi:

$$\text{Epoxy: } \begin{cases} \alpha_{P1} \approx 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 173 \text{ K} \lesssim T \lesssim 325 \text{ K} \\ \alpha_{P2} \approx -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 325 \text{ K} \lesssim T \lesssim 346 \text{ K} \\ \alpha_{P3} \approx 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 346 \text{ K} \lesssim T \lesssim 368 \text{ K} \\ \alpha_{P4} \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 368 \text{ K} \lesssim T \lesssim 393 \text{ K} \end{cases}$$

La résine polyuréthane (PU), non poreuse, présente des variations thermiques de volume qui ne peuvent être décrites par des relations linéaires avec T, comme on l'a fait ci-dessus avec l'époxy. Par contre, de part et d'autre d'une température de 38 °C, les résultats de dilatométrie sont très bien ajustés par un polynôme d'ordre 3. Or, puisque les coefficients d'expansion correspondent aux différentes valeurs prises par la pente de la courbe  $\Delta e/e$  en fonction de la température, ils sont donnés par la première dérivée du polynôme par rapport à T. On obtient par conséquent:

$$\text{PU: } \begin{cases} \alpha_{P1} \approx (2,94 \cdot 10^{-4} - 3,16 \cdot 10^{-6}T + 1,07 \cdot 10^{-8}T^2) \text{ K}^{-1} & \text{pour } 173 \text{ K} \lesssim T \lesssim 311 \text{ K} \\ \alpha_{P2} \approx (-1,09 \cdot 10^{-2} + 5,61 \cdot 10^{-5}T - 6,87 \cdot 10^{-8}T^2) \text{ K}^{-1} & \text{pour } 311 \text{ K} \lesssim T \lesssim 393 \text{ K} \end{cases}$$

### III.2. - Obtention des courbes $\sigma(T)$

#### a. - Basses températures

Puisque dans tous les cas on est en présence de composites, c'est-à-dire de résine chargée de particules, la dilatation thermique des échantillons fait intervenir les coefficients d'expansion des deux constituants.  $\phi$  étant le taux volumique de GMP, on peut écrire que:

$$\alpha = \phi \cdot \alpha_G + (1 - \phi) \cdot \alpha_P \quad (126)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique du composite. Si le matériau contient des bulles (composites époxy à certaines concentrations), on a alors:

$$\alpha = \phi_G \cdot \alpha_G + \phi_P \cdot \alpha_P + \phi_B \cdot \alpha_B \quad (127)$$

$\alpha_B$  étant le coefficient de dilatation des bulles,  $\phi_G$  la fraction volumique de graphite,  $\phi_P$  celle de polymère, et  $\phi_B$  celle des bulles. On suppose encore ici  $\alpha_B = 0$ , et par conséquent:

$$\alpha = \phi \cdot \alpha_G + (1 - \phi - \phi_B) \cdot \alpha_P \quad (128)$$

D'autre part, un coefficient d'expansion thermique est défini comme:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (129)$$

où V est le volume de l'échantillon. Par conséquent:

$$dT = \frac{1}{\alpha} \frac{dV}{V} \quad \text{soit } T = \frac{1}{\alpha} \int \frac{dV}{V} \quad \text{donc } \alpha T = \ln(V) + \text{constante}$$

A la température ambiante (indice "a"), on a  $T = T_a$  et  $V = V_a$ , et la constante d'intégration vaut alors:

$$\text{constante} = \alpha T_a - \ln(V_a)$$

$$\text{Ainsi: } \alpha(T - T_a) = \ln\left(\frac{V}{V_a}\right) \quad \text{d'où } V = V_a \cdot \exp[\alpha(T - T_a)] \quad (130)$$

La conductivité  $\sigma$  est liée à la conductance  $\Sigma$ , à la longueur L et la section S de l'échantillon par:

$$\sigma = \Sigma \frac{L}{S} \quad \text{soit } \sigma \propto \Sigma \cdot V^{-1/3}$$

donc, à un facteur multiplicatif f près, on a:

$$\sigma(T) = f \cdot \frac{\Sigma(T)}{\sqrt[3]{\exp[\alpha(T - T_a)]}} \quad (131)$$

En calculant  $\alpha$  pour chaque composition, on peut alors retrouver les courbes  $\sigma(T)$ , qu'on normalise là encore à la température ambiante. Le problème réside maintenant dans le choix de la température (basse) à partir de laquelle la dilatation a lieu. En outre, comme indiqué en annexe II, il faut convenir d'une valeur de  $\alpha$  correspondant à tel ou tel intervalle de  $T$ . Ainsi par exemple, le coefficient d'expansion thermique est multiplié environ par 3 au-delà de la température de transition vitreuse.

Cependant, au vu des valeurs possibles de  $\alpha$  et de  $(T-T_a)$ , il apparaît que la correction de dilatation thermique est négligeable et n'influe en rien sur l'apparence des courbes de conductance. En effet, faisons l'hypothèse extrême que le polymère continue à se contracter lorsqu'il est refroidi jusque 4,2 K; l'intervalle  $(T-T_a)$  est alors maximal. Considérons aussi les plus grandes valeurs de  $\alpha$ , obtenues avec les taux de GMP les plus faibles qu'on ait utilisés (1,36% et 2% pour les résines époxy et polyuréthane, respectivement). La correction maximale qu'on obtient alors atteint environ 0,5% pour l'époxy, et 0,2% pour la polyuréthane. Par conséquent, on assimilera les courbes de conductivité à celles représentant la conductance.

#### b. - Hautes températures

Les conclusions ci-dessus à propos de l'équivalence des quantités  $\sigma$  et  $\Sigma$  normalisées à 293 K restent valables au-dessus de la température ambiante. Puisqu'on ignore le comportement du coefficient d'expansion thermique au-delà de  $T_1 = 120$  °C et que, quoiqu'il en soit, les résines se dégradent à des températures supérieures ou égales, on n'étudiera pas plus en détail les variations de conductivité obtenues à  $T > T_1$ .

Conclure ainsi que  $\sigma(T)/\sigma(293 \text{ K}) \approx \Sigma(T)/\Sigma(293 \text{ K})$  suppose aussi, dans le cas basse température comme dans le cas haute température, qu'on a fait l'hypothèse suivante: la variation de volume induite par  $T$  est si faible que la valeur du champ électrique aux bornes des échantillons n'est pratiquement pas affectée. Cette suggestion semble très raisonnable au voisinage de l'ambiante, compte tenu des résultats développés dans la partie A de ce chapitre. Par contre, on ne dispose pas des variations de  $\sigma$  en fonction de  $E$  à très basse température, qui sont réputées être très importantes pour certains mécanismes, notamment pour l'effet tunnel. Cependant, c'est dans cette même gamme de valeurs de  $T$  que le volume n'évolue quasiment plus, la structure du matériau étant "gelée". Ainsi, l'hypothèse que le champ électrique n'influe pas sur la conductivité semble toujours acceptable.

### III.3. - Variations de la concentration volumique en GMP avec la température

Entre autres processus régissant les variations  $\sigma(T)$  d'un composite donné, il en est un qui vient compliquer la recherche des mécanismes et dont on peut s'affranchir, en l'occurrence la modification du taux volumique de GMP. Celle-ci, induite par la dilatation différentielle de la matrice d'une part et des charges d'autre part, doit être déconvoluée des courbes brutes  $\sigma(T)$  afin d'obtenir les variations de conductivité du matériau à concentration  $\phi$  constante. La mise en oeuvre de ces corrections implique un certain nombre d'hypothèses de départ que nous allons développer.

#### a. - Dilatation thermique du GMP

L'approximation qui est faite ici concerne les différentes valeurs du coefficient  $\alpha_G$  que l'on doit considérer selon la température. Une étude aux RX effectuée au laboratoire [176], portant sur l'évolution de la distance interplanaire d'un pyrographite en fonction de  $T$ , a conduit aux résultats suivants:

$$\begin{cases} \alpha_{c1} \approx 27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 110 \text{ K} \lesssim T \lesssim 300 \text{ K} \\ \alpha_{c2} \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 4,2 \text{ K} \lesssim T \lesssim 110 \text{ K} \end{cases}$$



D'autre part, il a été montré [175] que même à très basse température,  $\alpha_a$  restait négligeable devant  $\alpha_c$ , puisque variant d'environ  $-0,25 \cdot 10^{-6}$  à  $0 \text{ K}^{-1}$  pour  $T$  baissant de 110 à 4,2 K. En outre, la valeur donnée ci-dessus pour  $\alpha_{c1}$  est encore acceptable jusque  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . En conclusion, on assimilera la valeur du coefficient du graphite à celle de  $\alpha_{c1}$  ( $= \alpha_{G1}$ ) ou de  $\alpha_{c2}$  ( $= \alpha_{G2}$ ), selon la température considérée.

#### b. - Dilatation thermique de la matrice polymérique

Deux types d'approximations sont nécessaires dans l'utilisation des différentes valeurs des coefficients  $\alpha_p$ . La première tient compte du fait que le polymère ne se contracte pas indéfiniment lorsque la température baisse. En effet, on suppose qu'en-dessous d'une certaine valeur de  $T$ , le matériau est figé et son volume n'évolue plus.

En annexe II, on montre que pour la résine époxy,  $\alpha_p$  est constant jusque  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Faisons l'hypothèse qu'il en est ainsi jusque la température de l'azote liquide ( $\approx 77 \text{ K}$ ), en dessous de laquelle  $\alpha_p$  devient nul. Cette approximation on ne peut plus arbitraire est toutefois sans grande conséquence sur la variation de la concentration volumique en GMP. En effet, rappelons que le coefficient d'expansion du graphite devient très faible sous  $110 \text{ K}$ , et que celui du polymère ne peut que diminuer lui aussi; une application numérique montre alors que  $\phi(T)$  est très peu affecté par la température ( $< -100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sous laquelle  $\alpha_p = 0$ .

En ce qui concerne la résine polyuréthane, l'annexe II montre que le coefficient d'expansion tend asymptotiquement vers zéro lorsque  $T$  est inférieure à  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ . On dira donc que  $\alpha_p = 0$  si  $T < 173 \text{ K}$ .

La deuxième hypothèse, plus discutable mais néanmoins nécessaire, suppose que les coefficients  $\alpha_p$ , mesurés sur des échantillons de résine pure, sont les mêmes que ceux de la résine constituant les matériaux de compositions diverses. Cette affirmation est délicate car on avait déjà pu s'apercevoir (chapitre II) que les propriétés mécaniques évoluaient avec  $\phi$ . Or, les valeurs prises par des grandeurs telles que  $\alpha_p$ ,  $T_g$ , ou encore le module d'élasticité, sont liées à la plus ou moins grande mobilité des macromolécules, laquelle est fonction de la présence de particules étrangères, pouvant gêner la réticulation du polymère. Il est donc utile de s'intéresser aux variations de la température de transition vitreuse des composites en fonction de leur concentration en charges. En effet, les autres grandeurs énumérées ci-dessus évoluent dans le même sens que  $T_g$  [177], dont le comportement avec  $\phi$  est bien documenté.

La littérature donne différents résultats sur la question; dans de nombreux cas, on observe une augmentation de  $T_g$  en fonction de  $\phi$ . L'interprétation proposée le plus souvent pour ce phénomène repose sur l'adsorption des macromolécules à la surface des charges, de telle manière que leur mobilité s'en trouve réduite [177]. Les molécules adsorbées restreindraient alors le mouvement de celles qui leur sont adjacentes, et cette influence pourrait se manifester jusqu'à  $150 \text{ nm}$  de la surface des charges [178]. Cependant, des variations différentes de la température de transition vitreuse avec  $\phi$  ont déjà été observées, notamment un maximum de  $T_g$  à une concentration donnée. La raison invoquée [179] est une réticulation inhomogène du polymère autour des particules, due à l'adsorption sélective de l'un des composants organiques. D'autres travaux [180] montrent que la relation entre  $T_g$  et  $\phi$  peut être plus complexe encore, car fonction du programme de cuisson auquel ont été soumises les résines. Il est alors possible d'obtenir une chute monotone de  $T_g$  quand  $\phi$  augmente. Enfin, certains auteurs [181] mentionnent que si  $T_g$  est peu affectée par la présence de charges, il n'en est pas de même du coefficient d'expansion thermique.

Ainsi, à moins de mesurer systématiquement la dilatation de tous nos échantillons sur une large plage de températures, il nous est impossible de prévoir le sens de l'évolution de  $\alpha_P$ ; d'où la nécessité de considérer par la suite les valeurs de ce coefficient obtenues pour le polymère vierge.

c. - Expressions de la variation de  $\phi$  avec la température

→ *Matrice polyuréthane*

On considère le cas pour lequel le composite n'est constitué que de polymère et de graphite (absence de bulles). Par conséquent:

$$\phi = \frac{V_G}{V_G + V_P} \quad (58)$$

Puisque les coefficients d'expansion thermique sont tels que:  $\alpha_i = \frac{1}{V_i} \frac{dV_i}{dT}$  ( $i = G, P$ ) (129)

on peut montrer que  $\frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dT} = (1 - \phi) \cdot (\alpha_G - \alpha_P)$  d'où  $\int_{T_a}^T dT = \frac{1}{\alpha_G - \alpha_P} \int_{\phi_a}^{\phi(T)} \frac{d\phi}{\phi \cdot (1 - \phi)}$  (132)

Le taux volumique  $\phi(T)$  de GMP à la température  $T$  par rapport à sa valeur  $\phi_a$  à l'ambiante est donc tel que:

$$(\alpha_G - \alpha_P) \cdot (T - T_a) = \ln \left( \frac{\phi(T)}{1 - \phi(T)} \cdot \frac{1 - \phi_a}{\phi_a} \right)$$

Après un peu d'algèbre, on obtient:

$$\phi(T) = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi_a}{\phi_a} \exp [(\alpha_P - \alpha_G) \cdot (T - T_a)]} \quad (133)$$

→ *Matrice époxy*

Si maintenant le matériau (époxy) contient des bulles en proportion volumique  $\phi_B$ , on a:

$$\phi = \frac{V_G}{V_G + V_P + V_B} \quad (66)$$

et on peut montrer que si  $\alpha_B = 0$ , alors:  $\frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dT} = (1 - \phi) \cdot (\alpha_G - \alpha_P) + \alpha_P \cdot \phi_B$  (134)

Ainsi, le problème revient à extraire  $\phi(T)$  en calculant l'intégrale:

$$\int_{T_a}^T dT = \int_{\phi_a}^{\phi(T)} \frac{d\phi}{\phi \cdot [(1 - \phi) \cdot (\alpha_G - \alpha_P) + \alpha_P \cdot \phi_B]}$$

Le détail d'un tel calcul est développé dans l'annexe III. Sa solution est donnée par:

$$\phi(T) = \frac{\alpha_G - \alpha_P \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_G - \alpha_P) + \frac{(\alpha_G - \alpha_P) \cdot (1 - \phi_a) + \alpha_P \cdot \phi_B}{\phi_a} \exp[-(T - T_a) \cdot (\alpha_G - \alpha_P \cdot (1 - \phi_B))]} \quad (135)$$

Il nous reste maintenant à utiliser les différentes valeurs de  $\alpha_p$  correspondant aux plages de températures appropriées. Le résumé des différentes expressions prises par la quantité  $\phi(T)$  en fonction de la température et du type de polymère est présenté dans l'annexe III.

#### IV. - Relations entre les variations $\sigma(T)$ et les mécanismes de conduction

##### IV.1. - Corrections apportées aux courbes $\sigma(T)$

###### a. - Stratégie proposée pour accéder aux mécanismes de conduction

La variation expérimentale de la conductivité en fonction de la température est la résultante de plusieurs contributions qui coexistent et qui sont les suivantes. Tout d'abord, la résistivité intrinsèque des paillettes de GMP intervient; ensuite, à cause des valeurs différentes prises par les coefficients de dilatation des constituants, il existe une évolution du taux volumique de particules conductrices. Conformément à la théorie de la percolation, cet effet peut avoir des conséquences importantes sur  $\sigma$ , en particulier si  $\phi$  est proche de la concentration critique. Enfin, il doit exister un ou plusieurs mécanismes de conduction, propres à nos matériaux, qui se superposent aux changements de conductivité du graphite et à celles induites par les variations de  $\phi$ .

Ainsi, pour mettre à jour le(s) mécanisme(s) de conduction, on se propose de corriger les courbes expérimentales  $\sigma(T)$  des variations thermiques de  $\phi$ ; nous allons procéder comme suit.

La théorie de la percolation prévoit que la résistivité  $\rho$  d'un composite est décrite par la loi:

$$\rho = \rho_1 (\phi - \phi_c)^{-t} \quad (136)$$

où  $\rho_1$  représente la résistivité du composant conducteur. Dans le cas du graphite (résistivité  $\rho_G$ ), on devrait donc théoriquement écrire:

$$\rho(T) = \rho_{G(T)} (\phi(T) - \phi_c)^{-t} \quad (137)$$

Cependant, cette relation ne peut convenir dans des milieux tels que les nôtres, puisqu'elle supposerait que l'amas infini est parfaitement continu, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de processus physique particulier régissant le passage de porteurs de charges d'une paillette de graphite à l'autre. Il faut alors tenir compte de la contribution du GMP d'une part (résistance  $R_G$ ), et de celle de l'interface particule-particule d'autre part (résistance  $R_{pp}$ ). On pose donc que la résistivité d'un composite est le produit d'un facteur  $F_{\phi(T)}$  dépendant de la concentration, et de la résistivité  $\rho_m$  des mécanismes que l'on veut déterminer. Soit:

$$\rho(T) = \rho_{m(T)} F_{\phi(T)} \quad (138a)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \rho_{m(T)} = A.R_G(T) + B.R_{pp}(T) \\ F_{\phi(T)} = (\phi(T) - \phi_c)^{-t} \end{cases} \quad (138b)$$

Dans ces expressions, A et B sont des constantes ayant la dimension d'une longueur, et dont les valeurs sont fonctions de la concentration en GMP à l'ambiante et de la direction (basale ou transverse) de la mesure.

b. - Effet des variations de  $\phi$  avec la température

$F_{\phi(T)}$  a été défini ci-dessus (eq. (138)) comme étant le facteur dû aux variations de taux volumique en GMP induites par la température. Rappelons que les expressions de  $\phi(T)$  sont données en annexe III pour chaque type de matériau, et selon les différentes gammes de températures considérées.

La question qui se pose maintenant est de savoir si l'on a le droit de déconvoluer la résistivité expérimentale de l'effet des variations de  $\phi$  avec une équation telle que nous l'avons écrite pour  $F_{\phi(T)}$ . Selon les travaux de Mouney [11], il semblerait que la réponse soit non pour les raisons suivantes. Une modification  $\Delta\phi$  de la concentration volumique en GMP lors de la préparation du composite implique un changement du nombre de particules, et donc du nombre de coordination moyen du système. Par contre, une variation de T conduit à une valeur  $\Delta\phi$  pour laquelle chaque particule garde le même nombre de voisins est inchangée. La conséquence de cet état de fait est qu'on ne peut pas utiliser l'exposant critique  $t$  issu de la théorie de la percolation.

Ainsi Mouney [11] a effectué, sur des matériaux présentant des variations thermiques de  $\phi$  (composites époxy - fibres de carbone), des ajustements à une loi en  $\rho = \rho_f \cdot \rho_\phi$ , ou  $\rho_f$  correspond à la résistivité intrinsèque des fibres. La meilleure valeur de  $t$  a été trouvée égale à 1, chiffre compatible avec les prévisions de la théorie du milieu effectif. Cette dernière, historiquement plus ancienne que la théorie de la percolation, tente de prédire le comportement de la conductivité effective (moyennée sur un grand volume) des milieux hétérogènes macroscopiques, sur un grand domaine de composition. Son principe repose sur la représentation des effets moyens du réseau aléatoire de résistances que constitue le mélange hétérogène, par un milieu dit effectif, qui est alors homogène. Cette théorie, qui ne tient pas compte de la coordinance du système, prévoit alors un exposant critique égal à 1. On postulera donc que dans nos composites, on a:

$$F_{\phi(T)} = (\phi(T) - \phi_c)^{-1} \quad (139)$$

Puisqu'un doute subsiste à propos de la meilleure valeur de  $t$  que l'on doit utiliser, nous avons aussi essayé de poser  $t = 2$  dans les corrections du paragraphe IV.2 ci-dessous. Nous constatons qu'une telle modification ne change pratiquement que la valeur absolue des résultats, et influe très peu sur les variations relatives de résistance à partir desquelles s'effectuera notre raisonnement.

c. - Résistivité du graphite:  $\rho_G$

Soient  $\rho_c$  et  $\rho_a$  les résistivités du graphite respectivement selon ses axes cristallographiques  $c$  et  $a$ ; leurs variations typiques en fonction de T pour un pyrographite hautement orienté (HOPG: Highly Oriented PyroGraphite) et pour un monocristal sont respectivement représentées sur les Fig.79 et 80.

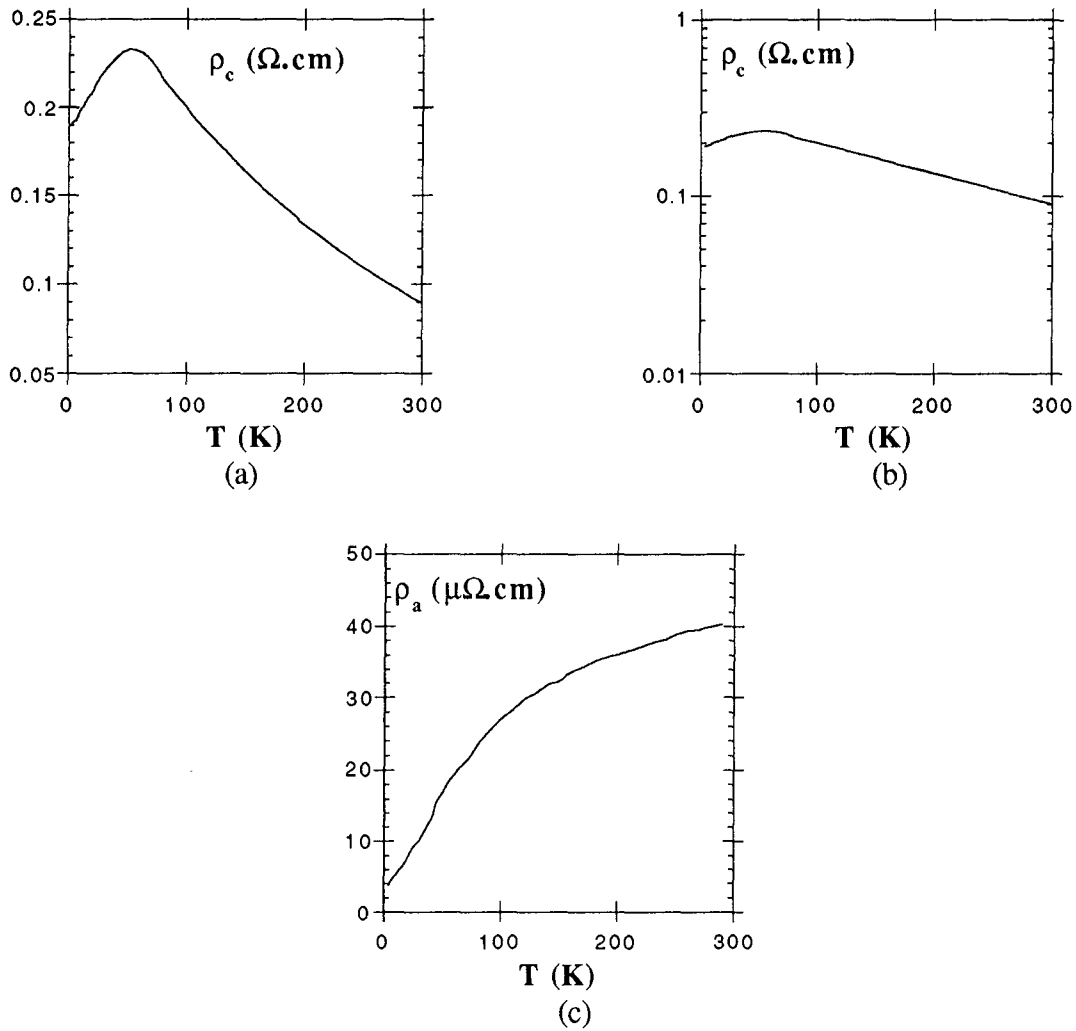


Fig.79: Résistivité en fonction de la température d'un échantillon de pyrographite hautement orienté (HOPG)  
 (a) Représentation de  $\rho_c$  en échelle linéaire [182]    (b) Représentation de  $\rho_c$  en échelle semi-logarithmique  
 (c) Représentation de  $\rho_a$  en échelle linéaire [183]

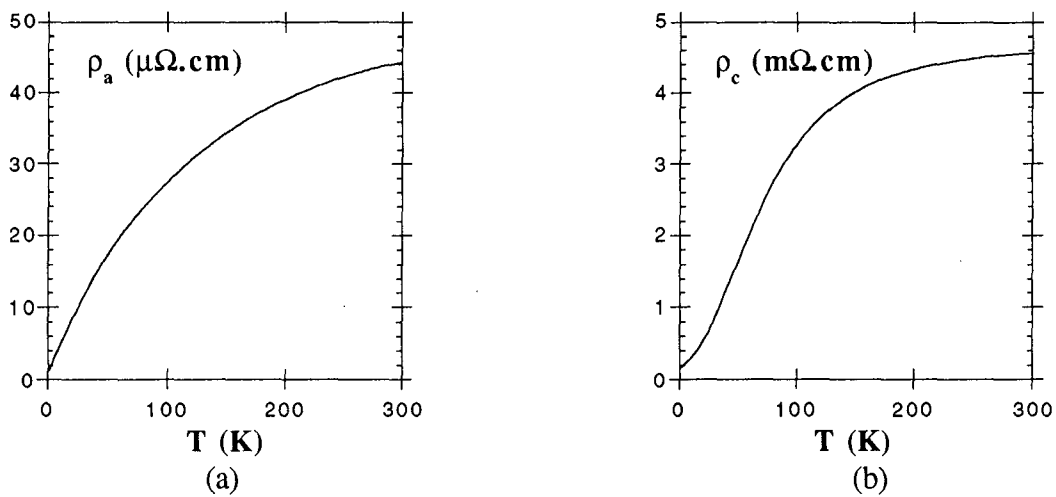


Fig.80: Résistivité en fonction de la température du graphite monocristallin  
 (a) Résistivité selon l'axe a [184]    (b) Résistivité selon l'axe c [185]

Qu'il s'agisse d'un mono- ou d'un polycristal, on peut constater que  $\rho_a$  est toujours beaucoup plus faible que  $\rho_c$ . Conformément à ce qui a été dit au § A.II du chapitre III à propos de la contribution des liens conducteurs verticaux et horizontaux, la résistivité d'un système de paillettes de GMP peut être dominée soit par le terme  $\rho_c$ , soit par le terme  $\rho_a$ , selon la concentration en particules et la direction de la mesure. Dans la littérature, c'est  $\rho_c$  qui a été le plus étudié, et par conséquent on dispose de formes fonctionnelles pour décrire cette grandeur. Ainsi dans le cas d'un HOPG, la Fig.79 (b) montre que  $\rho_c$  est convenablement représenté, sur une échelle logarithmique, par une droite dont la pente change pour une température  $T \approx 50$  K. On peut alors écrire  $\rho_c$  sous la forme  $\rho_c = A \cdot \exp(BT)$ , soit:

$$\begin{cases} \rho_{c1} \approx 0,19 \cdot \exp(5 \cdot 10^{-3} \cdot T) & \text{pour } 4,2 \text{ K} \lesssim T \lesssim 50 \text{ K} \\ \rho_{c2} \approx 0,3 \cdot \exp(-4 \cdot 10^{-3} \cdot T) & \text{pour } 50 \text{ K} \lesssim T \lesssim 300 \text{ K} \end{cases}$$

Dans le cas d'un monocristal (Fig.80 (b)), une loi empirique a été proposée [185] pour décrire la résistivité en fonction de T selon l'axe c, soit:

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{b}{T^2} + \frac{a}{T} + \gamma} + \delta$$

L'ajustement de cette relation aux données de la Fig.80 (b) conduit, pour les différents paramètres, aux valeurs suivantes:

$$\begin{cases} b \approx 1417 \\ a \approx -4 \\ \gamma \approx 0,23 \\ \delta \approx 0,25 \end{cases}$$

Par diffraction des électrons sur des paillettes de GMP, on avait pu mettre en évidence au chapitre II le caractère monocristallin de notre charge conductrice. On peut alors supposer que le comportement de la résistivité du GMP est très comparable à celle d'un monocristal de graphite, pour lequel les variations de  $\rho$  selon les axes a et c sont qualitativement les mêmes. On verra en effet plus loin qu'une telle hypothèse est nécessaire à l'interprétation des mesures de conductivité des composites en fonction de la température.

#### IV.2. - Synthèse des corrections apportées et résultats de la méthode

##### a. - Courbes résistivité - température déconvoluées de l'effet des variations de $\phi$

Le calcul de  $\rho_m(T) = \rho_{\text{expérimental}}(T) / F_\phi(T)$  conduit aux courbes des Fig.81 et 82, qui correspondent respectivement aux composites à base de résines époxy et polyuréthane. On y a représenté  $\rho_m(T) / \rho_{ma}$  (c'est-à-dire les valeurs de  $\rho_m$  normalisées à l'ambiante) entre 0 et 400 K, et les graphiques regroupent, pour chaque concentration, les résultats des mesures basales et transverses.

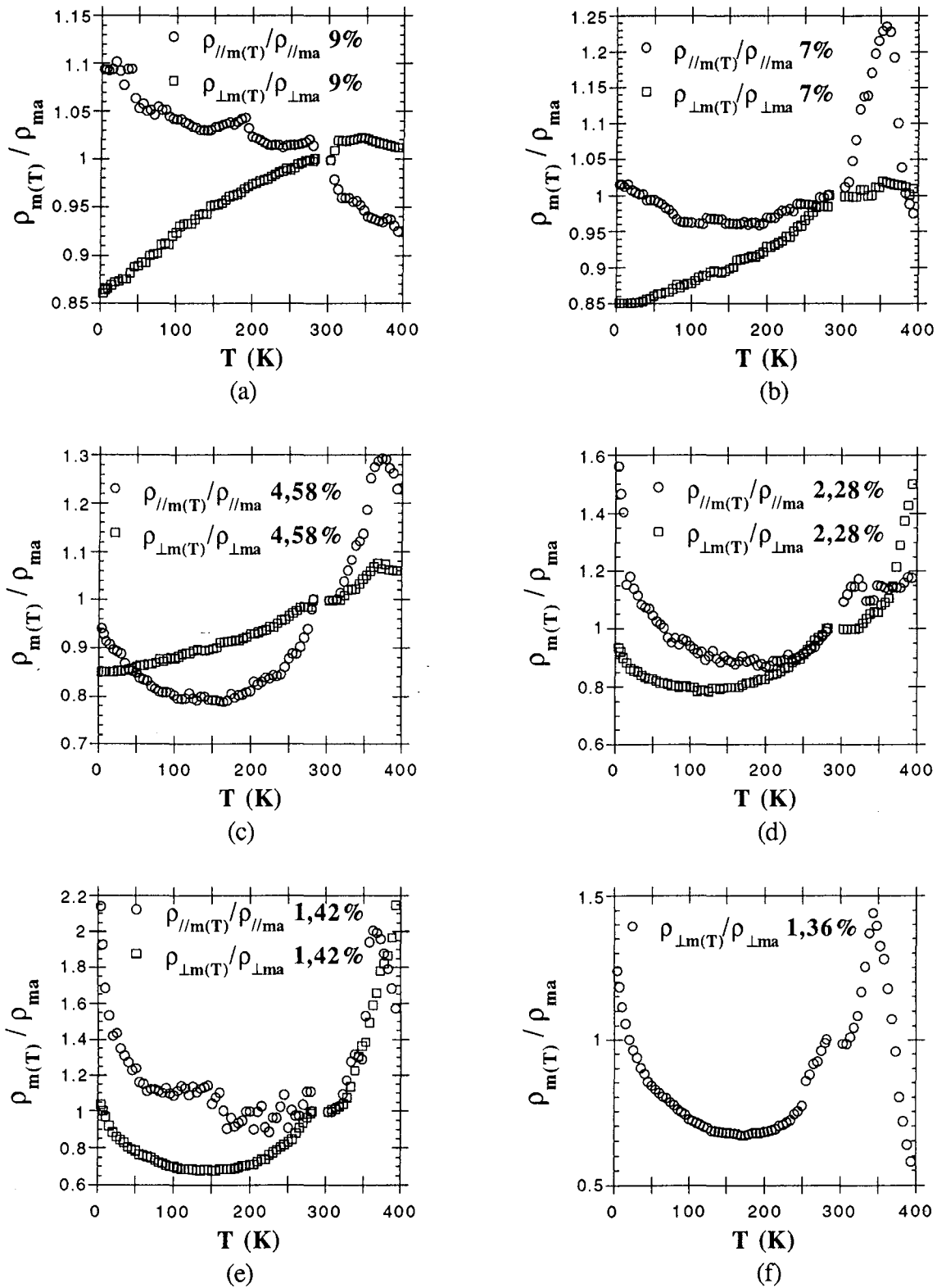


Fig.81: Résistivité normalisée à l'ambiante des composites époxy - GMP, après déconvolution de l'effet des variations thermiques de la concentration volumique en particules conductrices.

(a) Composites à 9% vol. de GMP

(b) Composites à 7% vol. de GMP

(c) Composites à 4,58% vol. de GMP

(d) Composites à 2,28% vol. de GMP

(e) Composites à 1,42% vol. de GMP

(f) Composites à 1,36% vol. de GMP

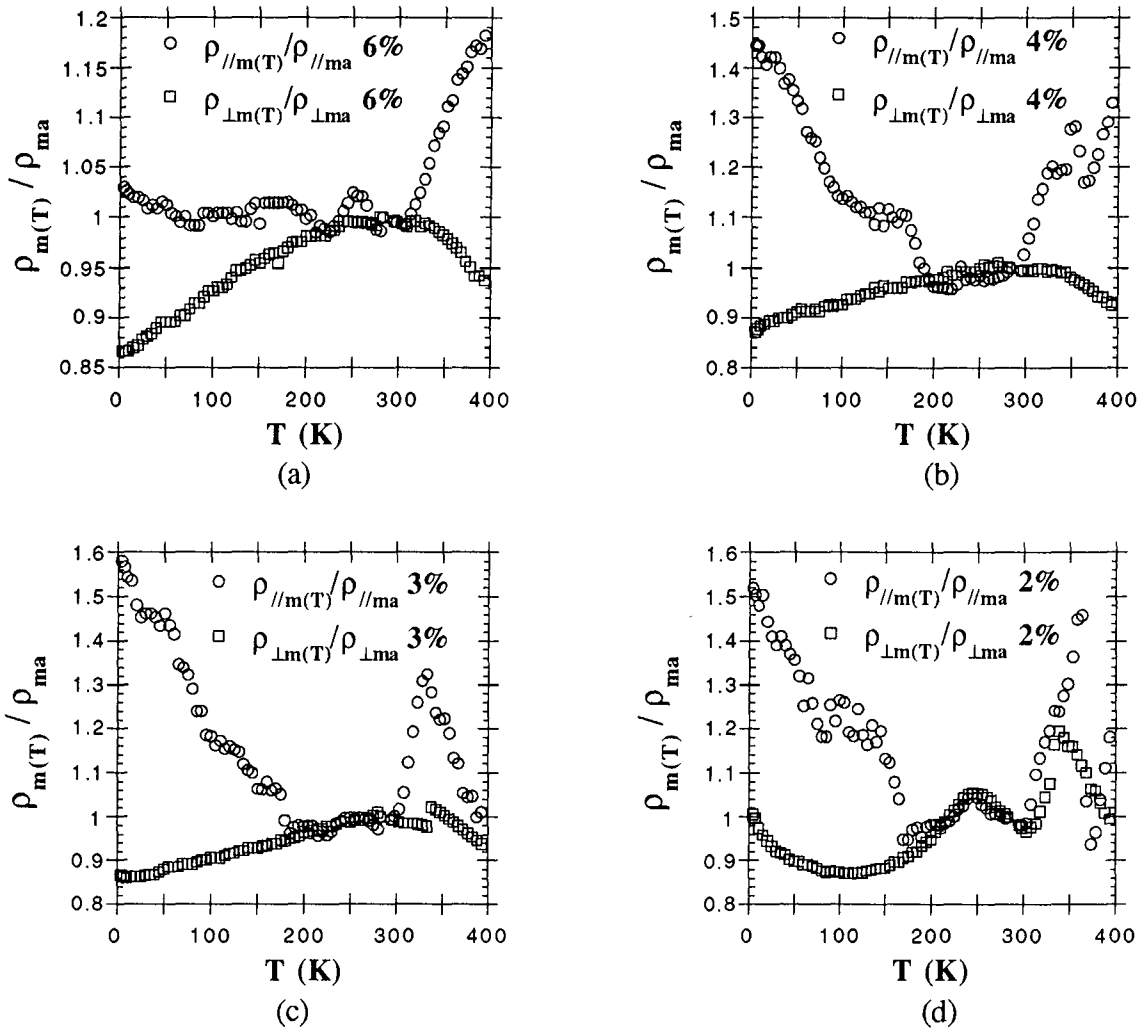


Fig.82: Résistivité normalisée à l'ambiante des composites polyuréthane - GMP, après déconvolution de l'effet des variations thermiques de la concentration volumique en particules conductrices.

(a) Composites à 6% vol. de GMP  
(c) Composites à 3% vol. de GMP

(b) Composites à 4% vol. de GMP  
(d) Composites à 2% vol. de GMP

### b. - Caractéristiques des mécanismes influant sur la résistivité

Les Fig.81 et 82 sont semblables de telle façon qu'on peut d'ores et déjà conclure que le matériau polymérique a peu d'influence sur l'allure des variations de  $\rho$  avec  $T$ . On peut seulement noter à ce sujet que les minima observés dans les courbes  $\rho_{//m}(T)/\rho_{//ma}$  sont plus profonds pour la résine polyuréthane que pour l'époxy. Mise à part cette remarque, il semble donc bien que l'on ait affaire aux mêmes mécanismes de conduction dans les deux types de matériau.

L'autre caractéristique frappante des Fig.81 et 82 est la suivante; les résistivités mesurées dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan des films évoluent en sens inverse lorsque le taux volumique de GMP est élevé. Par contre, les variations deviennent semblables au fur et à mesure que la concentration en graphite décroît, et il est probable qu'elles soient confondues pour  $\phi \leq \phi_c$ . Ainsi, la forme des courbes  $\rho_{//m}(T)/\rho_{//ma}$  reste toujours similaire (sauf à fort taux de charges) avec un minimum entre 150 et 200 K pour la résine époxy, et entre 200 et 250 K pour la polyuréthane. Quant aux valeurs prises par le rapport  $\rho_{\perp m}(T)/\rho_{\perp ma}$ , elles augmentent de façon monotone jusqu'à une température supérieure à l'ambiante en présentant une courbe convexe (si l'on se place en-dessous) aux concentrations les plus grandes, puis cette courbe montre une concavité de plus en plus marquée quand  $\phi$  diminue.



En conclusion, ces évolutions de la résistivité avec la température évoquent, quelque soit la direction de la mesure, la présence de deux mécanismes qui varient en sens opposé, la contribution de chacun étant liée à la concentration en GMP. Le premier processus, essentiellement visible dans les mesures transverses, est tel que  $\rho$  augmente avec  $T$ . Le second, typique des mesures dans le plan, est de forme grossièrement parabolique; il conduit invariablement à un minimum de résistivité et semble toujours présent, en s'imposant devant le premier mécanisme quand  $\phi \rightarrow \phi_c$ . L'idée que la résistivité du composite soit ainsi en relation avec une somme de résistances dotées d'un certain facteur de pondération est bien compatible avec notre écriture de  $\rho_{m(T)}$  (cf. § B.IV.1.a, eq. (138)). En outre, l'hypothèse de plusieurs mécanismes intervenant simultanément va dans le sens des conclusions que nous avons tirées à propos des variations de conductivité en fonction du champ électrique.

#### IV.3. - Contributions à la résistivité des composites aux basses températures

##### a. - Expression détaillée de $\rho_{m(T)}$

Dans le paragraphe IV.1.a ci-dessus, on avait écrit  $\rho_{m(T)}$  sous la forme:

$$\rho_{m(T)} = A.R_G(T) + B.R_{pp}(T) \quad (138)$$

où  $R_G$  représente la résistance d'une paillette de GMP,  $R_{pp}$  la résistance interfaciale particule-particule, et où  $A$  et  $B$  sont des facteurs de pondération. Cette relation peut être simplifiée pour les raisons suivantes.

On avait déjà discuté dans le chapitre III (§ B.IV.2) de l'importance des phénomènes de contact; on avait alors proposé la relation  $R_{pp} \approx 10^4 R_G$ . On écrit par conséquent:

$$\rho_{m(T)} \approx B.R_{pp}(T) = B (a.R_c + b.R_t) = B \left( a \frac{\rho_G}{d} + b \frac{\rho_t}{s} \right) \quad (140)$$

expression dans laquelle on a développé  $R_{pp}$ , comme nous l'avons fait dans le chapitre III, sous la forme d'une combinaison linéaire avec d'une part une résistance de contact  $R_c$ , et d'autre part une résistance  $R_t$ , dite tunnel par défaut.  $\rho_G$  est la résistivité intrinsèque du GMP,  $\rho_t$  la résistivité "tunnel" (dépendant ou non de la température),  $d$  est le diamètre du point de contact,  $s$  sa surface, et  $a$  et  $b$  sont là encore des facteurs de pondération.

On retrouve donc dans la formulation de  $\rho_{m(T)}$  les deux mécanismes dont on avait supposé l'existence en discutant de l'allure des courbes des Fig.81 et 82. Ainsi, en supposant dans nos composites une inversion des contributions de  $R_c$  et  $R_t$  selon la température, il est qualitativement nécessaire de représenter la variation de  $\rho$  du GMP par celle du graphite monocristallin (i.e. la résistivité augmente continûment avec  $T$ ). En effet, pour ce qui est du mécanisme intervenant au niveau des barrières isolantes, on a toujours affaire à une conductivité qui est une fonction croissante de  $T$ ; la "compensation" des variations des deux termes en  $R_c$  et  $R_t$  est alors possible.

b. - Interprétation des courbes  $\rho_{m(T)}$  selon  $\phi$  et selon la direction de la mesure

On veut montrer comment l'expression donnée ci-dessus (eq. (140)) pour  $\rho_{m(T)}$  peut expliquer l'évolution en fonction de  $\phi$  des variations observées en Fig.81 et 82. Pour ce faire, il s'agit d'étudier sommairement l'aspect des contacts particule-particule.

Pour interpréter le fait que les résistances de contact contribuent d'une façon majoritaire dans le sens transverse, on propose l'explication suivante. Dans le sens basal, lorsque la concentration en GMP est suffisamment élevée, le courant traverse l'échantillon essentiellement en circulant dans les plans de graphène. Le passage des porteurs d'une particule à l'autre s'effectue probablement par des liens verticaux entre les paillettes, mais le nombre de ces chemins transverses est relativement faible compte tenu de l'anisométrie des paillettes. Par contre, lorsque le champ est appliquée dans la direction perpendiculaire au plan des films, le courant doit comparativement emprunter un très grand nombre de liens verticaux constitués en partie, aux forts taux de charges, par des contacts surface-à-surface entre particules. Ce phénomène est alors favorable à la prédominance des résistances de contact.

Ainsi, à faible concentration de GMP, le courant circule de la même manière quelque soit la direction d'application du champ électrique, c'est-à-dire par "émission de champ" aux bords des particules. Ce mécanisme reste prépondérant dans le sens basal quand la concentration en GMP augmente, car les porteurs traversent de moins en moins de barrières, constituées essentiellement par des contacts bord-à-surface. Dans le sens transverse au contraire, le nombre de barrières à franchir augmente avec le taux de GMP et les contacts surface-à-surface, qui sont de plus en plus probables, sont de plus en plus utilisés. La contribution des résistances de contact croît donc plus rapidement que dans le sens basal, puisque davantage de chemins particule - particule sont empruntés par les porteurs.

On peut alors, en utilisant les mêmes arguments, expliquer la grande anisotropie des composites résine - GMP fortement chargés. Dans le sens basal, la contribution de  $\rho_a$  des paillettes est maximale, car le courant n'a pas besoin, pour traverser l'échantillon, d'emprunter beaucoup de chemins verticaux. En outre, même si  $\rho_a \ll \rho_c$ , l'épaisseur des particules est très faible, et ainsi les valeurs des résistances correspondantes ne vérifient plus cette inégalité. Par contre, dans le sens transverse, le courant circule beaucoup moins dans les plans de graphite aux forts taux de charges, et c'est maintenant la contribution de  $\rho_c$  qui est la plus grande.

On s'intéresse maintenant à la signification physique du terme  $R_t$ .

c. - Mécanismes de la conduction entre les particules

Comme nous l'avons fait dans la première partie de ce chapitre à propos des variations de conductivité avec le champ électrique, on va passer en revue les 4 grandes classes de processus physiques pouvant intervenir dans les composites. On tentera de rendre compte de la chute de la résistivité observée à basse température dans les matériaux les plus faiblement concentrés en graphite, c'est-à-dire ceux pour lesquels la contribution de  $R_t$  est supposée prédominer.

→ *Modèles uniformes*

Un indice expérimental très répandu de la conduction par saut (hopping) dans les systèmes désordonnés est fourni lorsque la conductivité vérifie la loi:

$$\ln \sigma \propto T^{-\gamma} \quad (141)$$

où  $\gamma$  est un exposant, inférieur ou égal à 1, dont la valeur donne des informations sur le type particulier de processus de saut mis en jeu. Ainsi,  $\gamma = 1/4$  correspond en 3D à la loi de Mott [186], signature d'un hopping entre états localisés; ce phénomène suppose un désordre à l'échelle atomique mais est encore possible avec des particules de quelques dizaines d'angströms de diamètre. Lorsque les grains conducteurs sont caractérisés par une distribution de tailles, d'autres valeurs de  $\gamma$  peuvent

être rencontrées, et d'une manière générale,  $\gamma$  augmente avec le diamètre moyen des grains; cela a été vérifié tant dans les systèmes granulaires ( $\gamma = 1/4, 1/3, 1/2$ ) [187 - 189] que dans les composites polymère - particules de carbone ( $1/2 \lesssim \gamma \lesssim 3/4$ ) [190]. La prise en compte d'un certain nombre d'autres paramètres (tels que la forme de la densité d'états des sites, l'existence d'effets électrostatiques entre les grains, les fluctuations thermiques, etc) peut expliquer d'une autre manière les valeurs usuelles de  $\gamma$  [191], ou en entraîner de nouvelles [192]. D'autre part,  $\gamma$  est sensible à la dimensionnalité  $d$  du système ( $\gamma = 1/(d+1)$  dans la théorie de Mott) et à la géométrie du milieu. En particulier, si l'amas infini est fractal (dimension  $D < d$ ), d'autres valeurs ont été obtenues pour cet exposant ( $\gamma = 3/7$  [193],  $\gamma \approx 0,66$  [191, 194, 195]).

Cependant, il est bien connu [145] et aisément vérifiable que la détermination de l'exposant  $\gamma$  est très délicate; en effet, à partir d'un graphique représentant  $\ln \sigma$  en fonction de  $T^{-\gamma}$ , on obtient souvent une droite quelque soient les valeurs de  $\gamma$ , parmi celles qui ont été proposées ci-dessus. Ainsi, un exposant  $1/4$  peut très bien s'appliquer à certains de nos composites. Il n'est néanmoins pas question de tirer des conclusions hâtives à ce propos, car il nous faut prendre en compte le fait que les variations de  $\sigma$  avec  $T$  sont sans commune mesure avec celles qui sont rencontrées dans les processus de sauts. En effet, la dépendance en température d'un authentique mécanisme de hopping est considérablement plus grande (toujours de plusieurs ordres de grandeur) que ce que nous pouvons observer ici. Il semble donc bien qu'un modèle uniforme ne convienne définitivement pas pour décrire nos matériaux.

→ *Modèles de chaînes uniformes*

On avait vu dans la partie A que cette catégorie de mécanismes était incompatible avec les résultats de la conductivité en fonction du champ électrique. Or, ces mesures avaient été faites sur des échantillons de taux volumique en GMP inférieur ou égal à 4%. Il n'est cependant pas exclu que ce type de modèle puisse convenir dans les matériaux très chargés (conductivité graphitique par recouvrement des fonctions d'onde des particules en contact).

Pour les concentrations étudiées ici, les variations de résistivité avec la température sont encore bien inférieures à celles du graphite, bien que parfois d'allure semblable dans la direction transverse. Comme en outre la conductivité des composites les plus chargés reste faible, la contribution des barrières isolantes doit encore être importante même à 9% volumique en GMP. Ainsi, un modèle de chaînes uniformes est lui aussi difficile à réconcilier avec les résultats expérimentaux.

→ *Modèles de barrières "non-tunnel"*

L'émission Schottky, l'effet Poole-Frenkel et la conduction limitée par charges d'espace [196, 197] donnent des lois de conductivité comportant un terme d'activation, c'est-à-dire telles que:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (142)$$

où  $\Delta E$  est l'énergie d'activation et  $k$  la constante de Boltzmann. Or, le tracé de  $\ln \sigma$  en fonction de  $1/T$  ne donne jamais de droite comme ce serait le cas si on avait effectivement affaire à une loi de type Arrhenius, et ce quelque soit le matériau. On pourrait alors imaginer que, pour des raisons indéterminées, l'énergie d'activation évolue continûment avec la température. Cependant, même si ce devait être le cas, les valeurs prises par  $\Delta E$  ne dépassent pas quelques centaines de  $\mu\text{eV}$  tout au plus entre 20 et 70 K environ, et quelques  $\mu\text{eV}$  pour des températures plus basses.

Par conséquent, une loi d'activation semble très mal convenir, les  $\Delta E$  correspondants pouvant à la limite coïncider avec l'énergie de charge électrostatique rencontrée dans les métaux granulaires. Celle-ci, représentant l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un îlot conducteur neutre à

son voisin, est réputée jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes de conduction de ce type de matériau, et est liée à la très petite taille des particules conductrices. Etant données les dimensions des poudres de graphite en général ou même des noirs de carbone les plus fins, il apparaît toujours que cette énergie électrostatique est complètement négligeable [154 - 156]. Cela nous conforte dans l'idée que nous n'observons pas de loi d'activation à basse température dans nos matériaux, et que les modèles de barrières "non-tunnel" ne peuvent expliquer à eux seuls les comportements de la conductivité.

On peut enfin ajouter à cette discussion le fait que, même si  $\sigma$  est réellement activée et que la loi correspondante est masquée par la contribution du graphite (résistivité croissante avec T), cette dernière ne pourrait que réduire légèrement la valeur calculée de  $\Delta E$ . Or, les énergies typiques sont de l'ordre du centième au dixième d'électron-volt pour l'effet Poole-Frenkel et la conduction limitée par charges d'espace, et d'environ 0,1 à 1 eV pour l'émission Schottky. Puisque dans tous les cas on n'atteint jamais le millième d'eV, on suppose qu'aucun de ces trois mécanismes ne peut convenir à nos matériaux dans la gamme des basses températures.

→ *Modèles de barrières tunnel*

Les relations qui expriment la conductivité en fonction de la température sont aussi nombreuses que celles qui la relient au champ électrique, dans le cas d'un effet tunnel. Dans les métaux granulaires, la loi suivante a souvent été proposée [198, 199]:

$$\sigma \propto \frac{\pi ckT}{\sin(\pi ckT)} \quad (143)$$

où  $c$  est une fonction du champ appliqué et où  $k$  est la constante de Boltzmann. La dépendance obtenue avec cette expression représente très mal nos résultats; elle a pourtant été utilisée par Pike et Seager [138] pour interpréter des variations thermiques de conductivité très semblables aux nôtres. Dans ce but, ces auteurs ont développé un modèle d'effet tunnel dans lequel les porteurs de charges circulent au travers de barrières isolantes comportant des états localisés intermédiaires. Ils montrent alors que le minimum de résistivité présent vers 200 K est dû à un changement des contributions relatives entre d'une part cet effet tunnel particulier ( $\sigma$  augmente avec T), et d'autre part la chute intrinsèque de la conductivité des particules avec la température. La résistance du matériau composite s'écrirait alors selon eux comme:

$$R = \frac{1}{2} R_b \frac{\sin(\pi ckT)}{\pi ckT} \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_c}{2kT}\right) \right] + R_p(T) \quad (144a)$$

où  $R_b$  est la résistance de la barrière,  $R_p$  celle des particules, et où  $E_c$  est l'énergie de charge électrostatique d'un grain conducteur. Un développement limité de cette expression montre que  $R$  peut être décrit plus simplement par:

$$R \approx r_0 + r_1 T + r_2 T^2 \quad (144b)$$

Si une loi de ce type est à même d'ajuster nos données expérimentales, les valeurs obtenues pour chacun des trois paramètres n'ont guère de sens physique. Enfin, puisque les autres relations rencontrées dans des systèmes composites semblables (fines particules métalliques dispersées dans un isolant) [157] sont non pertinentes ici, il est intéressant de se pencher à nouveau sur la théorie du tunneling induit par fluctuations thermiques développé par Sheng [154].

Dans ce modèle, le comportement thermique de la conductivité est donné par:

$$\sigma \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (145)$$

où  $\sigma_0$  est une constante dépendant des caractéristiques d'une jonction tunnel, et où  $T_0$  et  $T_1$  sont deux paramètres dont la signification a été donnée dans le § A.II.2.d (eq. (103)). Cette loi représente une conductivité qui décroît d'une façon monotone quand la température augmente et ne peut donc pas rendre compte du minimum de résistivité présent vers 150 - 200 K. Pour expliquer celui-ci, déjà rencontré par Sheng *et al* [155], ces auteurs ont supposé un élargissement de la couche isolante séparant les grains conducteurs grâce à une dilatation du polymère plus rapide que celle des particules de carbone. Ainsi, dans notre cas, la dilatation du polymère commencerait à se faire sentir de manière

sensible vers 150K; rappelons en effet que la résistivité tunnel varie fortement dès que l'épaisseur de la couche isolante augmente de quelques angströms. Cela va dans le sens d'une augmentation moins abrupte de  $\rho$  dans les composites les plus concentrés, pour lesquels la distance interparticule est plus faible et l'effet tunnel par conséquent moins perturbé.

De tous les modèles que nous avons testé jusqu'à présent, celui de Sheng semble qualitativement le plus apte à décrire le comportement basse température de la résistivité de nos matériaux. En effet, non seulement les variations thermiques de  $\rho$  sont du même ordre de grandeur, mais les minima sont présents pour des valeurs de  $T = T_{\min}$  presque identiques; enfin, la courbure de  $\rho(T)$  à  $T_{\min}$  est très semblable. En raison de l'expansion du polymère, des corrections d'une nature autre que celles que nous avons faites jusqu'à présent, seront nécessaires et développées dans la partie C de ce chapitre.

#### IV.4. - Contributions à la résistivité des composites aux plus hautes températures

Pour la grande majorité des échantillons étudiés et particulièrement dans le sens basal (sauf pour les compositions loin du seuil de percolation), on constate un pic de résistivité centré sur une température d'environ 350 K. Une variation semblable, bien que d'amplitude légèrement supérieure a déjà été observée par Cashell *et al* [168] dans un caoutchouc chargé de noir de carbone pour des températures pratiquement identiques. L'interprétation qu'en font ces auteurs est que cette dépendance de  $T$  résulte d'un processus non ohmique.

Ce dernier pourrait, comme proposé auparavant, être la conséquence d'une conduction mixte c'est-à-dire électronique dans les paillettes de graphite et ionique entre elles. Cette hypothèse peut alors raisonnablement expliquer la remontée de la résistivité à partir de 150 - 200 K, puis sa chute au-delà de 350 K de la manière suivante.

Comme on l'a vu ci-dessus, la remontée de la résistivité vers 150 - 200 K est probablement due à une augmentation des distances interparticules. A partir de 350 K, la conduction ionique devient majoritaire et entraîne la chute de résistivité observée sur la quasi-totalité des échantillons. Une loi d'Arrhenius est souvent utilisée pour décrire un tel mécanisme de conduction, et s'applique très bien à nos données pour des températures d'environ 350 à 400 K; on obtient une énergie d'activation de l'ordre du dixième d'eV pour les matériaux époxy et du centième d'eV pour les polyuréthane. Ces énergies sont trop faibles pour représenter une conductivité ionique pure, pour laquelle on trouverait environ 1 eV. Cependant, il faut noter que les valeurs trouvées sont pratiquement indépendantes du taux volumique de GMP, et doivent ainsi être reliées à une propriété intrinsèque du polymère. Le fait que, pour un tel mécanisme ionique, la valeur absolue de la conductivité augmente avec le taux de graphite, peut être dû à un accroissement du nombre d'ions. Ceci est compatible avec une chute de la masse moléculaire du polymère, dont on a déjà discuté auparavant. Ainsi, dans la loi d'Arrhenius, le terme préexponentiel serait une fonction croissante du pourcentage de GMP alors que l'énergie d'activation resterait inchangée.

A la fin de cette partie concernant les variations de conductivité en fonction de la température, nous avons pu conclure qu'un mécanisme de conduction par saut était non pertinent pour décrire nos composites. Nous avons aussi dû abandonner les modèles de type barrière "non-tunnel" au profit d'un processus tunnel qui n'est pas encore très bien défini. Par conséquent, le classement des divers mécanismes établi dans le tableau 7 (introduction au chapitre IV) n'est aucunement démenti par le comportement de nos matériaux. En outre, l'hypothèse d'une conduction ionique semble toujours plausible. Enfin, nous avons interprété le rôle des phénomènes de contact entre les particules de GMP dans les variations de conductivité observées en fonction de la température. Les mesures sous pression de la résistance électrique d'un certain nombre d'échantillons, dont les résultats sont développés dans la partie suivante, vont permettre de préciser davantage nos conclusions quant aux processus de conduction.

## C. - Conductivité en fonction de la pression P

### I. - Montage expérimental et mesures envisagées

Toute la partie expérimentale de cette étude a été réalisée au Département de Physique Expérimentale de l'Université d'Umeå (Suède), en collaboration avec le Pr. B. Sundqvist. Ce laboratoire travaille en effet depuis longtemps sur la physique des hautes pressions et est doté de plusieurs presses hydrauliques, en particulier celle avec laquelle a été obtenu le premier diamant synthétique en 1953.

Le but de ce travail est l'étude du comportement de la conductivité électrique de nos composites lorsqu'ils sont soumis à une pression hydrostatique  $P$ , à température ambiante. En supposant une différence entre les coefficients de compressibilité du polymère d'une part et du graphite d'autre part, l'application de  $P$  doit permettre une variation continue du taux volumique de particules conductrices du matériau. Ainsi, puisque la résine est le constituant le plus compressible, on doit s'attendre à une augmentation de la conductivité, au moins pour des concentrations en GMP supérieures au seuil. Le phénomène est alors susceptible d'être relié à la théorie de la percolation telle qu'elle a été introduite au chapitre I.

#### I.1. - Presse hydraulique

La presse est très schématiquement constituée de deux blocs en acier traité montés verticalement et mis en opposition, auxquels sont adaptés deux pistons, eux aussi à base d'aciers spéciaux; seule la partie supérieure est mobile. L'installation est pourvue d'une coque amovible qui, une fois mise en place, protège le manipulateur des dangers d'une éventuelle rupture de pièces métalliques lors de l'application de la pression.

Le piston supérieur coulisse dans un cylindre d'acier très épais, et vient comprimer la cellule de mesure en téflon qui repose sur le piston inférieur, comme l'indique la Fig.83. Ce piston comporte un certain nombre de rainures qui permettent le passage de fils liés aux échantillons, à un thermocouple, et à une jauge de pression. Comme la cellule renferme un liquide qui transmet  $P$  de manière uniforme aux échantillons qu'elle contient, une étanchéité absolue est nécessaire; celle-ci est obtenue par la forme particulière du piston inférieur (cône tronqué), de telle façon que la pression est maximale au niveau de l'arrivée des fils dans la cellule. Cela est rendu possible par la présence d'un anneau de section triangulaire, et par le fait que l'espace libre entre le téflon et l'acier soit garni d'une poudre de pyrophyllite (silicate hydraté naturel d'aluminium), matériau qui sert alors de joint.

Le piston supérieur est lui aussi non cylindrique, pour les mêmes motifs d'étanchéité. Cette fois, sa morphologie est calculée pour que la pression soit maximale juste aux bords de la cellule, là où s'adapte son couvercle. Pour cela, un anneau fin de section triangulaire est encore inséré entre le téflon et l'acier, ce qui évite toute fuite du milieu de pression au niveau de la fermeture de la cellule.

Une fois que les différents éléments sont en place et que la coque de protection est descendue sur l'installation, le pilotage de la presse s'effectue très simplement grâce au régulateur de pression, dont il suffit de manipuler la molette correspondante.

#### I.2. - Cellule de mesure

La coupe d'une cellule de mesure typique est présentée en Fig.84; il s'agit d'un cylindre de téflon fermé d'un seul côté. Huit fils traversent le fond, dont deux pour la jauge de pression en manganin (la résistance varie linéairement avec  $P$ ), deux autres pour le thermocouple (chromel-alumel), et les quatre derniers pour deux échantillons de composite. La présence quasi-automatique d'un thermocouple dans les cellules haute pression vient du fait que dans de nombreux montages, le cylindre dans lequel s'opposent les deux pistons comporte soit un système de chauffage, soit autorise au contraire des études cryogéniques. En ce qui nous concerne, nous avons toujours travaillé à température fixée ( $\approx 20$  °C), en utilisant le thermocouple de la manière suivante.

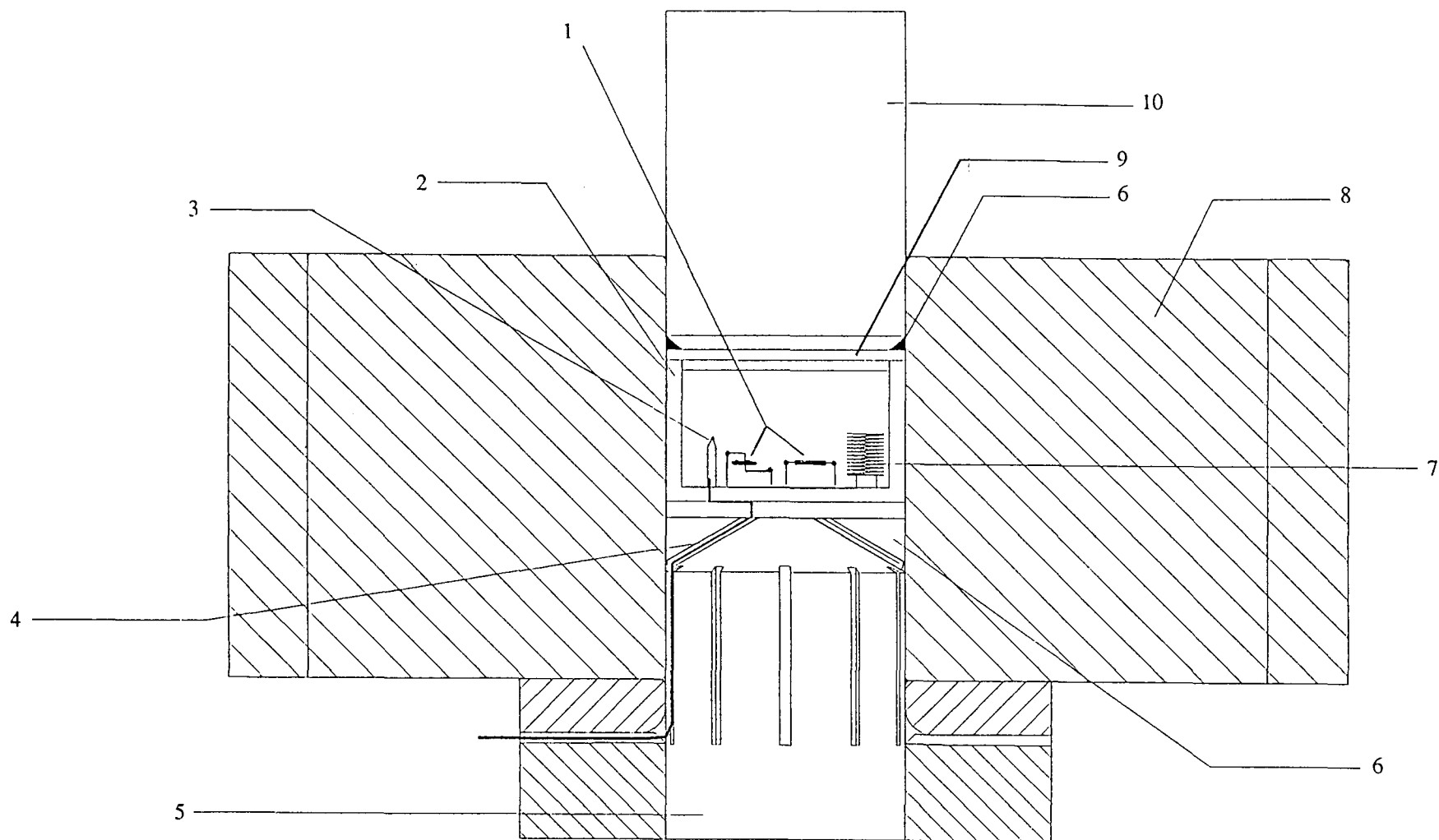


Fig.83: Détails de la presse hydraulique: vue en coupe des pistons et de la cellule de mesure.

- |                             |                       |                                  |                           |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------|
| (1) Echantillons            | (2) Cellule en téflon | (3) Thermocouple                 | (4) Joint en pyrophyllite |
| (5) Piston inférieur (fixe) | (6) Anneau en acier   | (7) Jauge de pression (manganin) | (8) Cylindre en acier     |
| (9) Couvercle de la cellule | (10) Piston supérieur |                                  |                           |

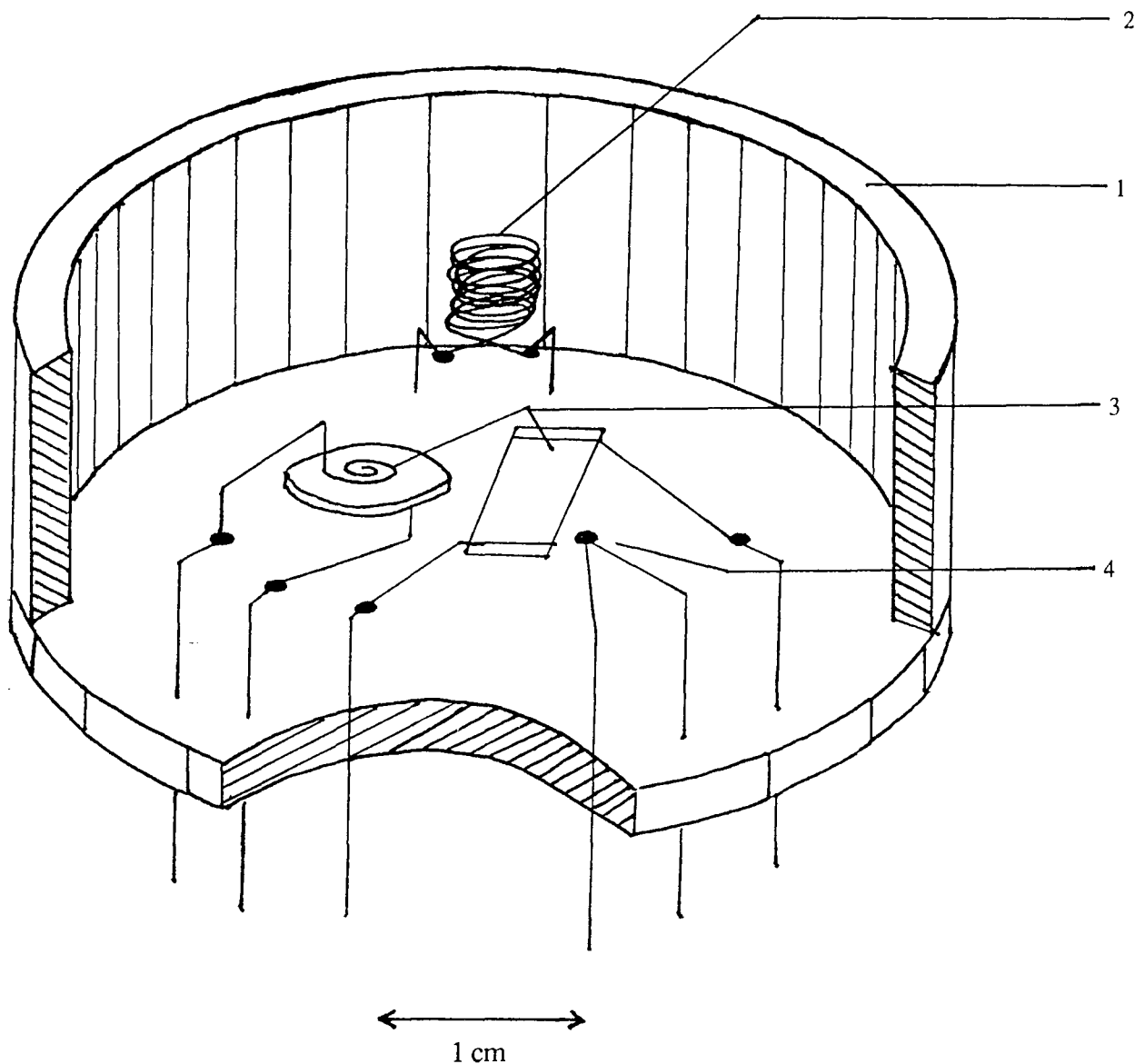


Fig.84: Coupe de la cellule de mesure

(1) Corps en téflon

(2) Jauge de pression (manganin)

(3) Echantillons (sens basal et transverse)

(4) Thermocouple (chromel-alumel)

Chaque augmentation de  $P$  à l'intérieur de la cellule se traduit par un accroissement de la température du milieu de pression, et donc des échantillons. De même,  $T$  varie dans le sens opposé si on fait diminuer  $P$ . Bien que la conductivité des composites soit relativement peu sensible à la température au voisinage de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (cf. partie B de ce chapitre), on a tenu à faire les mesures seulement après le retour de  $T$  à sa valeur initiale. Cette façon de procéder est relativement longue, puisque  $T$  peut varier brutalement de  $10$  à  $15\text{ K}$  pour un incrément de pression de l'ordre de  $0,1\text{ GPa}$ , mais elle a l'avantage d'être fiable. En outre, l'expérience a montré que la durée de vie de la cellule s'en trouve considérablement allongée, le téflon disposant alors du temps nécessaire pour relaxer dans de bonnes conditions.

Les échantillons sont en partie recouverts d'une laque à l'argent qui assure un excellent contact électrique avec les fils de cuivre qui les supportent. Ces fils sont ensuite soudés à ceux qui émergent du fond de la cellule. Une feuille mince de téflon est alors introduite entre les deux échantillons pour éviter tout contact entre eux au cours de l'application de  $P$ .



### I.3. - Choix d'un milieu de pression

#### a. - Composites polyuréthane - GMP

Le liquide transmettant la pression aux échantillons doit être chimiquement inerte, avoir des propriétés hydrostatiques (ne pas cristalliser) pour des valeurs de P suffisamment grandes, et se comporter comme un bon isolant électrique. Un milieu couramment utilisé et qui répond bien à ces exigences est un mélange d'iso- et de n-pentane, avec lequel on peut faire augmenter la pression jusqu'à plusieurs dizaines de kbar. En effet, la coexistence d'une molécule de symétrie sphérique (isopentane) et d'une molécule linéaire (n-pentane) fait que le liquide résultant cristallise difficilement, et tolère donc des pressions considérables. Cependant, les composites polyuréthane-GMP placés dans cette solution voient leur résistance s'accroître rapidement. Ce phénomène, réversible, est dû à un gonflement du matériau par absorption des molécules de liquide dans le réseau de polymère, et a déjà été observé dans des conditions semblables [101].

Un autre milieu a donc été testé, en l'occurrence de l'huile silicone Dow Corning® 200 (polydiméthyl siloxane). Aucune évolution de la résistance n'a été détectée lorsque les échantillons y ont été plongés; on utilisera ainsi ce milieu pour en remplir la cellule de mesure, malgré le fait que la pression maximale qu'on puisse imposer soit plus limitée que dans le cas du pentane. A température ambiante, ce liquide subit en effet deux transitions de phase aux environ de 0,5 et 1 GPa respectivement, la première étant une transformation liquide - liquide métastable, et la deuxième liquide métastable - solide [200]. Il est cependant possible de rester en phase métastable jusque 1,5 GPa à condition d'augmenter très progressivement la pression, après avoir laissé l'huile silicone comprimée à 1 GPa dans la cellule, de préférence pendant plusieurs heures (une nuit par exemple). Du fait du temps requis, cette façon d'opérer ne sera mise en pratique que quelques fois, et la plupart du temps on s'en tiendra à des mesures de conductivité pour des valeurs de P d'au plus 1 GPa.

#### b. - Composites époxy - GMP

Ces matériaux ne montrent aucun phénomène d'absorption de liquide puisque la résistance des échantillons immergés est parfaitement stable dans le temps, qu'il s'agisse de pentane (mélange 80% / 20% de n- et iso-pentane) ou d'huile silicone. Par conséquent, on emploiera indifféremment l'un ou l'autre de ces milieux, selon la pression maximale que l'on désire atteindre. Notons au passage que la laque à l'argent s'est révélée insoluble dans les liquides utilisés, et qu'elle a très bien supporté les contraintes mécaniques imposées lors de ces manipulations.

Le seul problème éventuellement rencontré a été le décollement (partiel ou total) des contacts laque - composites époxy aux pressions supérieures à 1 GPa, provenant sans doute d'une trop grande différence des coefficients de compressibilité entre les deux matériaux. En outre, en raison du mouvement des échantillons induit par "l'écrasement" de la cellule entre les pistons, on a parfois pu constater la rupture et/ou le rétablissement de certains contacts, soit au niveau de l'interface argent - composite, soit au niveau des soudures entre les fils de cuivre. On remarquera ainsi, dans ce qui suit, qu'un certain nombre de courbes de résistance en fonction de P sont incomplètes.

### I.4. - Dispositif de mesure de résistance

Le pilotage de l'installation est semi-automatique; la pression dans la cellule se règle manuellement alors que tous les autres paramètres sont mesurés simultanément et lus sur l'écran d'un micro-ordinateur. Ainsi, on obtient directement les valeurs de la résistance de chaque échantillon (mesurée par la chute de voltage aux bornes d'une référence de 100  $\Omega$  connectée en série à une source de courant), de la pression (établie en fonction de la résistance de la jauge à pression ambiante ("zéro"), là encore par rapport à une référence de 100  $\Omega$ ), et de la température. Selon la valeur de T ainsi obtenue, on décide ou non de l'enregistrement des données.

Pour les échantillons fortement résistants, la méthode de mesure directe de  $R(\Omega)$  a dû être abandonnée; on a alors réalisé le montage de la Fig.33 (chapitre II) en utilisant une pile de 1,5 V, un potentiomètre de réglage de la tension et un voltmètre pour sa lecture. Le courant circulant dans les

composites a été déterminé grâce à un électromètre Keithley (modèle 610 B), et le circuit reliant les différents appareils a été réalisé à partir de câbles blindés.

## II. - Variations des propriétés conductrices des composites sous l'effet de la pression

### II.1. - Résultats expérimentaux

#### a. - Composites époxy - GMP

L'évolution de la résistance  $R(\Omega)$  de chaque échantillon (mesurée dans les directions basale et transverse) est représentée en échelle semi-logarithmique sur la Fig.85. Il ressort de ces différents graphes les caractéristiques suivantes. Quelque soit la concentration en GMP étudiée ici,  $R$  diminue quand  $P$  augmente; cet effet est d'autant plus marqué que le taux de graphite est faible, et son amplitude peut dépasser trois ordres de grandeur. Lorsque le sens de variation de  $P$  est inversé pour que le système retourne à la pression ambiante ("pression zéro"), on observe en général que la résistance reste temporairement plus faible, après quoi la tendance s'inverse, si bien que  $R_{\text{finale}} (P=0) > R_{\text{initiale}} (P=0)$ . Il existe cependant plusieurs cas pour lesquels soit  $R$  retourne à sa valeur d'origine, soit  $R$  reste plus faible qu'en début d'expérience. On aura l'occasion dans ce qui suit de revenir plus en détail sur ces phénomènes.

#### b. - Composites polyuréthane - GMP

Les variations de  $R(P)$  sont illustrées sur les Fig.86 et 87, correspondant respectivement aux échantillons dont la concentration est inférieure et supérieure au seuil de percolation ( $\phi_c = 1,7\%$ ). Pour ces matériaux, les remarques faites ci-dessus à propos de la chute de  $R$  en fonction de  $P$  aux fortes concentrations de graphite restent valables. Mais nous avons aussi étudié les comportements se rapportant aux très faibles taux de charge, et nous avons ainsi pu mettre en évidence un autre type de dépendance en pression de la résistance. On peut alors constater cette fois une augmentation de  $R$  avec  $P$ , de deux ordres de grandeur pour les matériaux chargés à 0,5%, et de moindre amplitude pour les composites de concentration supérieure.

L'autre caractéristique de ces données propres aux faibles taux de charge, est que la résistance augmente d'une façon monotone uniquement pour l'échantillon à 0,5% (Fig.86 (a)). Quand  $\phi$  est un peu plus grand (1% et 1,5% dans certains cas),  $R$  diminue à partir d'une certaine valeur de  $P$  (Fig.86 (b), (d), (e)). Enfin, lorsque  $\phi$  tend vers  $\phi_c$ ,  $R$  se comporte de la même façon que dans les matériaux de concentration supérieure au seuil (Fig.86 (c)).

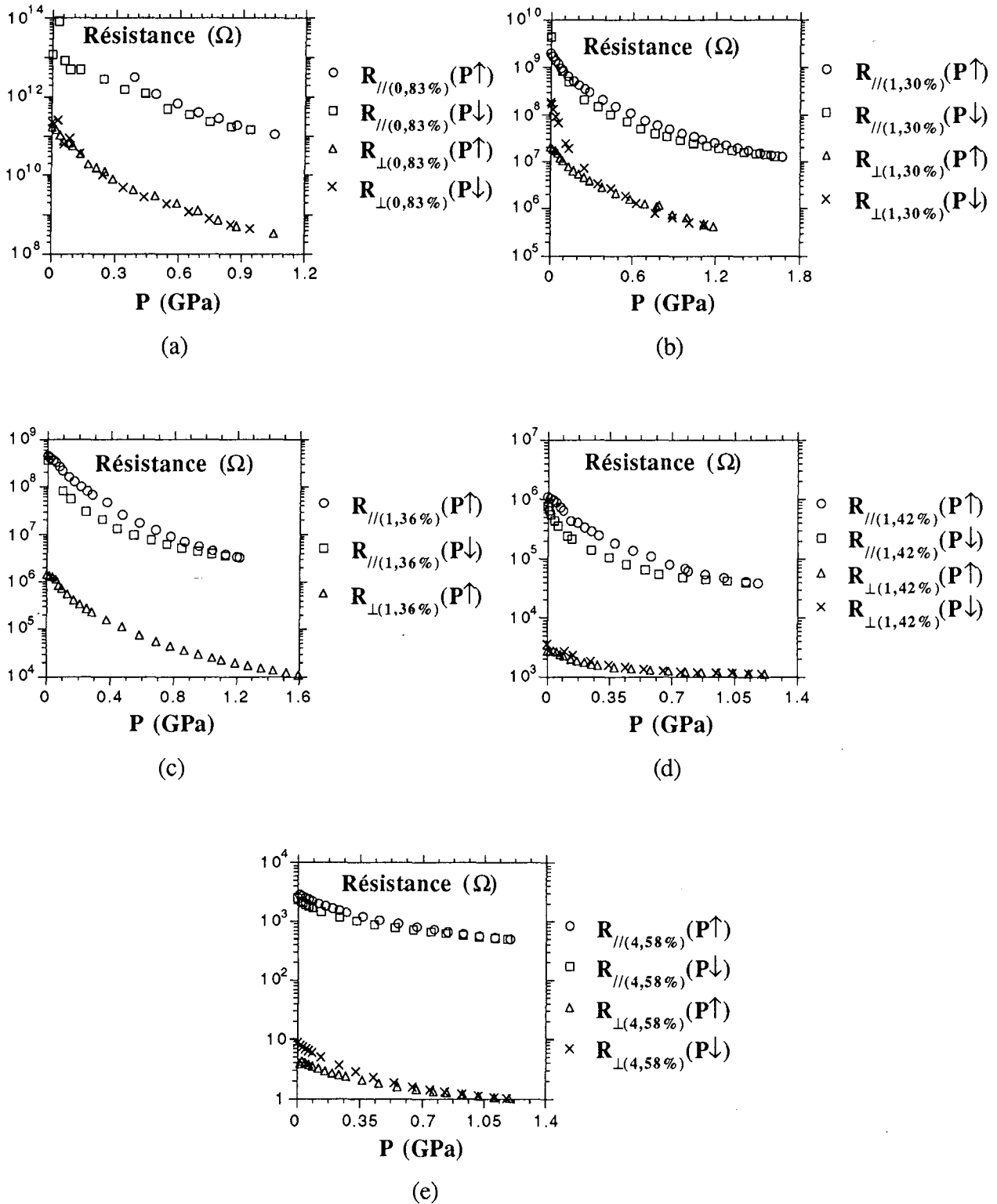


Fig.85: Résistance électrique d'échantillons de matériaux époxy - GMP en fonction de la pression hydrostatique appliquée.  $P\uparrow \Leftrightarrow$  pression croissante,  $P\downarrow \Leftrightarrow$  pression décroissante.

(a) Composites à 0,83 % vol. de GMP

(b) Composites à 1,30 % vol. de GMP

(c) Composites à 1,36 % vol. de GMP

(d) Composites à 1,42 % vol. de GMP

(e) Composites à 4,58 % vol. de GMP

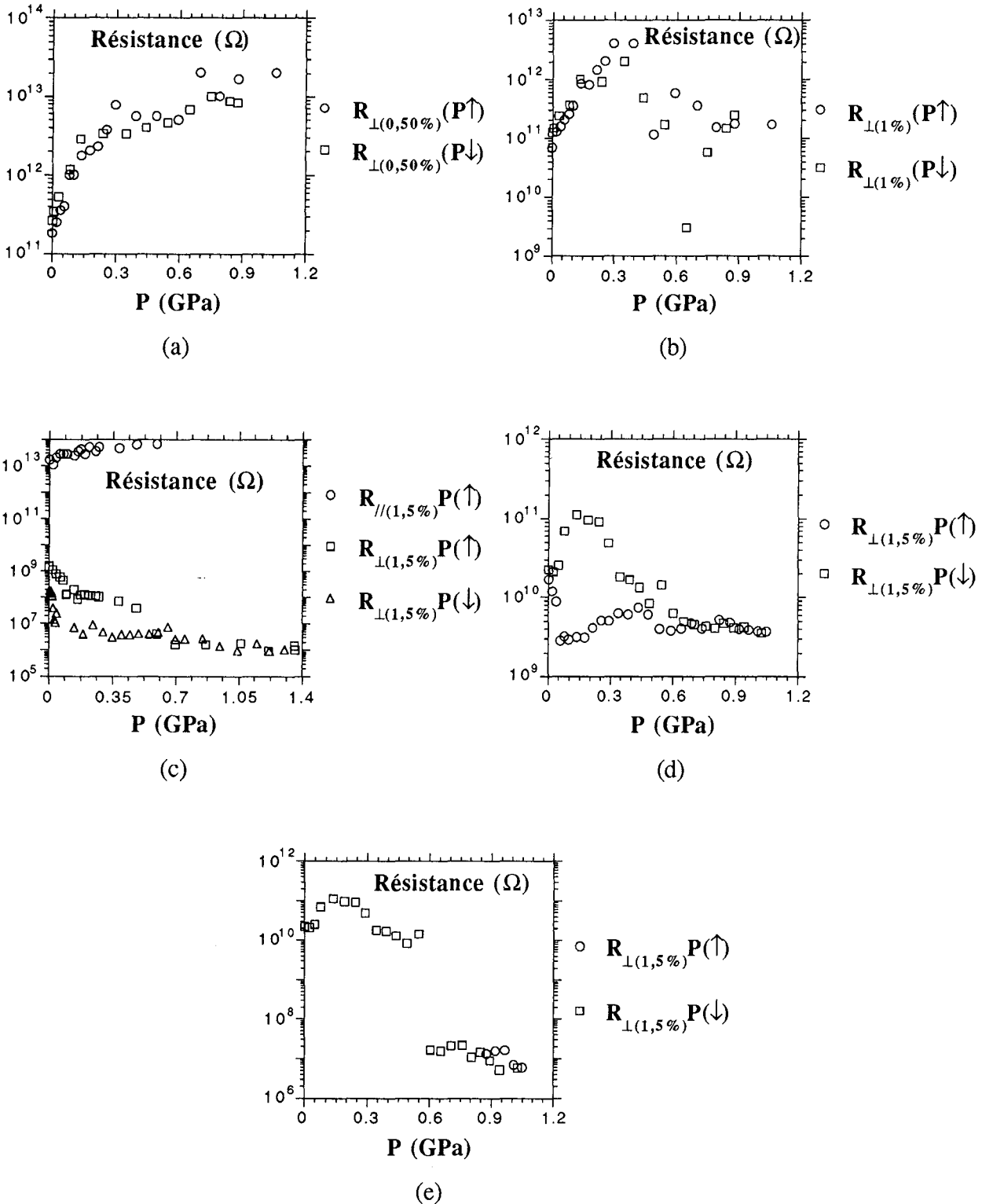


Fig.86: Résistance électrique d'échantillons de matériaux polyuréthane - GMP, de concentration inférieure au seuil, en fonction de la pression hydrostatique appliquée.  $P\uparrow \Leftrightarrow$  pression croissante,  $P\downarrow \Leftrightarrow$  pression décroissante.

(a) Composites à 0,5 % vol. de GMP

(b) Composites à 1 % vol. de GMP

(c), (d) et (e) Divers échantillons de composites à 1,5 % vol. de GMP

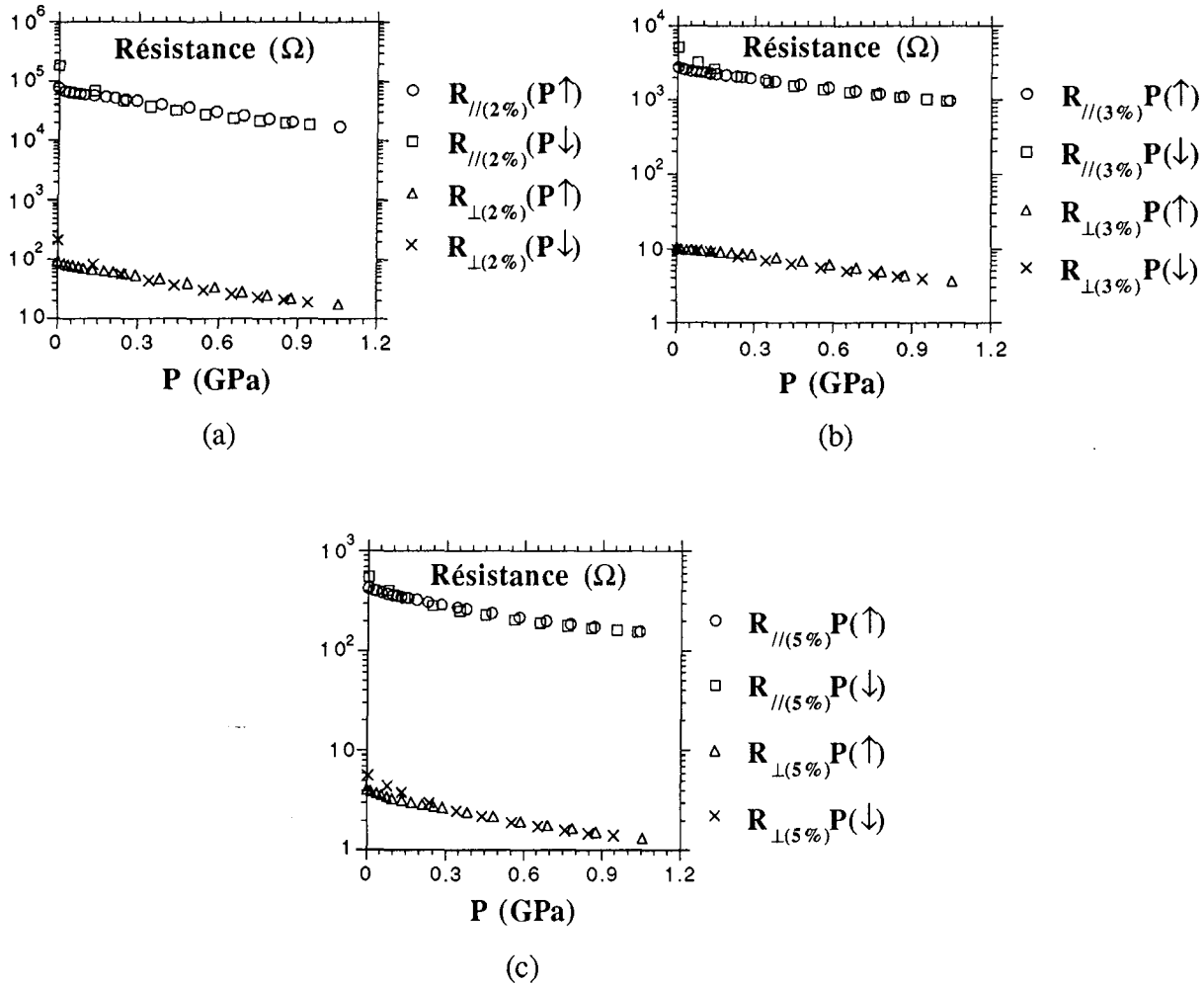


Fig.87: Résistance électrique d'échantillons de matériaux polyuréthane - GMP, de concentration supérieure au seuil, en fonction de la pression hydrostatique appliquée.  $P \uparrow \Leftrightarrow$  pression croissante,  $P \downarrow \Leftrightarrow$  pression décroissante.

(a) Composites à 2 % vol. de GMP

(b) Composites à 3 % vol. de GMP

(c) Composites à 5 % vol. de GMP

## II.2. - Résistivité des composites en fonction de P

Dans ce paragraphe, il est question d'effectuer les corrections de volume nécessaires pour passer de la résistance  $R$ , sensible à la géométrie des échantillons, à la résistivité  $\rho$ . Dans ce but, il est utile de faire quelques rappels de propriétés mécaniques et de se pencher sur le comportement individuel de chaque constituant subissant une pression hydrostatique.

### a. - Rappels de propriétés mécaniques des matériaux et définitions

Soit  $Y$  le module d'Young d'un matériau.  $Y$ , également appelé module d'élasticité, est défini comme la quantité:

$$Y = \frac{F / A}{\Delta L / L_0} \quad (146)$$

Dans cette relation,  $F$  est la force appliquée sur une éprouvette de section droite  $A$  et de longueur initiale  $L_0$ , et  $\Delta L$  représente la déformation de cette éprouvette.  $Y$  peut être obtenu par traction ( $\Delta L > 0$ ) ou par pression uniaxiale ( $\Delta L < 0$ ) de l'échantillon, qui est généralement de forme cylindrique; le module d'Young est simplement la pente de la courbe contrainte (de tension ou de compression) -

déformation. Dans tous les cas il y a, dans ce type d'expérience, variation du diamètre et de la longueur de l'éprouvette avant que n'intervienne une modification de son volume.  $Y$  s'exprime en unités de pression.

Le module de rigidité (bulk modulus) est habituellement noté  $B_V$ ; celui-ci se détermine souvent par compression d'un échantillon cylindrique qui doit remplir parfaitement l'enceinte dans laquelle on le place. Ainsi, lorsque les deux pistons fermant cette dernière viendront comprimer l'éprouvette, son diamètre restera identique, et il y aura seulement variation de volume. Ainsi, la température  $T$  étant fixée,  $B_V$  s'écrit en fonction du volume  $V$ :

$$B_V = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{\Delta P}{\Delta V / V} = - \frac{P - P_0}{\Delta V / V} = - \frac{P}{\Delta V / V} \quad (147)$$

Le coefficient de Poisson, noté  $\mu$  ( $> 0$ ), permet de relier la diminution du diamètre  $\Delta d$  d'une éprouvette à son allongement  $\Delta L$ , au cours d'un essai de traction. On a:

$$\frac{\Delta d}{d} = - \mu \frac{\Delta L}{L} \quad (148)$$

Les quantités  $Y$  et  $B_V$  peuvent alors être reliées entre elles par l'intermédiaire de  $\mu$ , selon:

$$Y = 3B_V \cdot (1 - 2\mu) \quad (149)$$

Enfin, il est utile de définir la compressibilité isotherme  $\chi$ , telle que:

$$\chi = \frac{1}{B_V} = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (150)$$

#### b. - Compressibilité du graphite

Une étude par diffraction des rayons X de l'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  du graphite [201] a conclu aux résultats suivants. La compressibilité dans la direction des feuillets est toujours plus faible que celle qu'on mesure selon l'axe  $c$ , et ce dans une gamme de pressions allant de 0 à 20 GPa. Ainsi, à  $P = 0$ , on a:

$$\begin{cases} \chi_a \approx 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \\ \chi_c \approx 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1} \end{cases}$$

Le module de rigidité volumique  $B_G$  du graphite ( $P \rightarrow 0$ ) a été déduit [201] de ces deux quantités:

$$B_G = 35,8 \pm 1,6 \text{ GPa} \text{ soit une compressibilité } \chi_G \approx (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$$

Ces valeurs de  $B_G$  et  $\chi_G$  sont utilisables dans la gamme des pressions de notre étude, avec  $P_{\max} = 1,6 \text{ GPa}$ .

#### c. - Compressibilité de la matrice polymérique

Les mesures de compressibilité de chacune des deux résines ont été réalisées par le CEA, Centre d'Etudes du Ripault, et les résultats correspondants sont développés dans l'annexe IV. La méthode utilisée est dite porosimétrie à mercure et fournit, pour chaque pression appliquée, les valeurs du module de rigidité (et donc de la compressibilité).

→ *Résine époxy*

Afin de faciliter son utilisation, nous avons mis  $B_V$  sous la forme d'une fonction polynômiale:

$$B_V = A_0 + A_1 \cdot P + A_2 \cdot P^2 + A_3 \cdot P^3 \quad (151)$$

Un tel polynôme d'ordre 3 ajuste en effet très bien les points expérimentaux, et se rencontre couramment dans les mesures de compressibilité [202]. Les différents paramètres correspondant à la résine époxy sont tels que:

$$\text{Epoxy: } \begin{cases} A_0 \approx 4,8 \cdot 10^{-3} \\ A_1 \approx 19,4 \\ A_2 \approx -63,2 \\ A_3 \approx 123,8 \end{cases} \quad \text{si } B_V \text{ et } P \text{ sont exprimés en GPa}$$

Ainsi, quand  $P$  tend vers zéro, on trouve une compressibilité  $\chi_P \approx 1 / 4,8 \cdot 10^{-3} \approx 200 \text{ GPa}^{-1}$ . Cette valeur est plusieurs centaines de fois plus grande que celles que l'on peut rencontrer dans les résines époxy commerciales [203]; ce phénomène sera interprété un peu plus loin.

On voudrait maintenant connaître l'évolution de  $B_V$  à des pressions supérieures à 2 MPa. Le polynôme proposé ci-dessus (eq. (151)) ne peut convenir pour extrapoler les valeurs de  $B_V$  aux plus grandes valeurs de  $P$ ; en effet, la variation usuelle de  $B_V(P)$  dans les polymères est linéaire aux hautes pressions [204], dépendance qu'un polynôme d'ordre 3 n'est pas en mesure de fournir. On se propose donc simplement de décrire  $B_V(P > 2 \text{ MPa})$  par une droite, qui se confond avec les résultats (très proches de la linéarité aux plus grandes valeurs de  $P$  pouvant être atteintes en porosimétrie) obtenus en annexe IV (Fig. A.IV.2 (a)). Cette façon de procéder est illustrée sur la Fig.88 entre 0 et 2 GPa, dans le cas de la résine époxy.

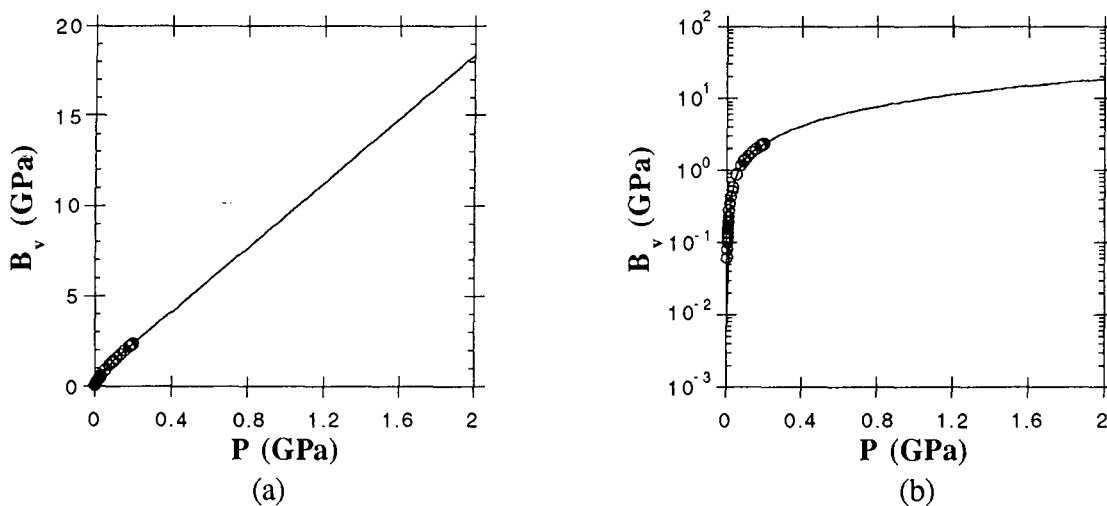


Fig.88: Extrapolation des valeurs prises par le module de rigidité  $B_V$  de la résine époxy, à des pressions supérieures à 200 MPa. Les cercles représentent les points expérimentaux, et le trait plein leur "prolongement" par une droite.

(a) Tracé en coordonnées linéaires

(b) Tracé en coordonnées semi-logarithmiques

Ainsi, les valeurs de  $B_V$  pour des pressions supérieures à 200 MPa seront dorénavant déterminées par le type de courbe de la Fig.88. On obtient  $1 \lesssim B_V \lesssim 10 \text{ GPa}$  pour  $0,1 \lesssim P \lesssim 1 \text{ GPa}$ , ce qui est maintenant compatible avec ce que l'on observe habituellement dans les résines époxy ( $B_V \approx 5 \text{ GPa}$  [203]). Comme indiqué dans l'annexe IV, on peut supposer que les valeurs trouvées aux plus faibles pressions sont erronées (car  $B_V \ll 1 \text{ GPa}$ ), et le phénomène prédominant pour ces valeurs de  $P$  ne serait pas la compression réelle de la résine mais le remplissage progressif par le mercure des pores qu'elle renferme.

On ne pense pas que les erreurs induites par l'extrapolation linéaire soient très importantes; en effet, on a vu en annexe II que la température de transition vitreuse est supérieure à l'ambiante pour chacune des résines considérées. De ce fait, on ne s'attend pas à induire une telle transition par l'application de  $P$ , considérant que l'effet d'une augmentation de pression sur la structure du polymère est équivalente à un refroidissement [204]. Par conséquent, les courbes isothermes  $\Delta V/V(P)$  et donc  $B_V(P)$  doivent être lisses car les échantillons restent dans le même état structural sur toute la gamme des pressions. La forme des variations extrapolées de  $B_V(P)$  correspond ainsi au comportement typique des polymères amorphes.

## → Résine polyuréthane

Comme indiqué dans l'annexe IV, les valeurs du module de rigidité ne peuvent être décrites par un polynôme d'ordre 3. En outre, le rapport  $\Delta V/V$  mesuré, exprimant les variations relatives du volume de l'échantillon de polymère, est constant pour les pressions supérieures à 150 MPa, ce qui signifie en toute rigueur que la résine devient incompressible. Cette conclusion ne représente sans doute pas la réalité, et la méthode de porosimétrie doit alors être mise en cause pour la gamme de valeurs de  $P > 150$  MPa. Par conséquent, il ne sera pas question de faire une extrapolation de  $B_V$  pour les hautes pressions; on peut seulement retenir que  $B_V$  est trouvé égal à 5 GPa environ pour  $P \approx 150$  MPa.

d. - Obtention de la résistivité  $\rho$  des matériaux

La résistance  $R$  d'un échantillon de longueur  $L$  et de section droite  $S$  est liée à sa résistivité  $\rho$  par la relation:

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \cdot G \quad \text{si } G = \frac{L}{S} \quad (152)$$

La forme différentielle de cette expression est donc:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dP} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} + \frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial P} \quad (153a)$$

ou plus simplement:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta G}{G} \quad (153b)$$

Il nous faut alors déterminer  $\Delta G / G$ . Si la déformation est petite et le matériau isotrope, on peut poser:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{3} \frac{P}{B_V} = -P \frac{1 - 2\mu}{Y}$$

$$\text{Or, } \frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{1}{L/S} \left( \frac{\partial(L/S)}{\partial P} \right) \sim L \left( -\frac{1}{L^2} \frac{dL}{dP} \right) = -\frac{1}{L} \frac{dL}{dP}$$

$$\text{soit } \frac{\Delta G}{G} = -\frac{\Delta L}{L} \quad (154)$$

En conclusion:

$$\frac{\Delta G}{G} = P \frac{1 - 2\mu}{Y} = \frac{P}{3B_V} = \frac{P \chi}{3} \quad (155)$$

$$\text{et ainsi: } \frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} - \frac{P \chi}{3} \quad (156)$$

Nous allons appliquer cette dernière relation afin d'obtenir, pour chaque matériau, les variations relatives de résistivité induites par la pression. Effectuer ce calcul suppose la connaissance de la compressibilité des composites diversement chargés en GMP. Puisque cette valeur n'est pas disponible, il nous faut faire dans un premier temps l'approximation que le comportement mécanique du composite est gouverné par celui du polymère. Cette hypothèse repose sur le fait que le graphite est beaucoup moins compressible que la résine, et que sa contribution peut alors être négligée. Cependant, une telle simplification du problème est contestable, car il est bien connu que les propriétés des composites sont souvent très différentes de leurs constituants individuels. Par conséquent, si notre approximation s'avère inadaptée, il nous sera toujours possible par la suite de considérer  $\chi$  comme un paramètre ajustable, plutôt que comme une quantité prédéterminée.

Ainsi, dans le cas de la résine époxy par exemple, nous avons vu que la résistance  $R$  diminue avec la pression. Si  $R = R(P \neq 0)$  et  $R_0 = R(P = 0)$ , alors:



$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (157)$$

Puisque  $R < R_0$ ,  $-\Delta R / R$  doit donc rester inférieur à 1 et il en est de même de  $-\Delta\rho / \rho$ . Or, l'utilisation des valeurs extrapolées de  $B_V$  conduit, aux plus fortes pressions, à une quantité  $-\Delta\rho / \rho > 1$ . On est donc amené à conclure que l'extrapolation est mauvaise, et l'application numérique montre que tel est le cas pour  $P \gtrsim 0,6$  GPa. Dans le paragraphe suivant, les compressibilités seront par conséquent des paramètres libres dans les ajustements que nous allons effectuer.

Le fait qu'on ne connaisse pas précisément les variations de volume des échantillons soumis à  $P$  nous empêche de calculer l'évolution correspondante du champ électrique appliqué. On doit donc faire l'hypothèse que la conductivité est très peu affectée par les modifications de  $E$  comme nous l'avons fait lors des mesures en fonction de la température. On espère alors que l'erreur introduite par cette approximation ne sera que de quelques pourcents.

### III. - Interprétation des résultats

#### III.1. - Expression de la résistivité des composites en fonction de $P$ ( $\phi > \phi_c$ )

##### a. - Relations générales

En s'inspirant des travaux de Carmona *et al* [205], on peut exprimer les variations de résistivité sous pression de la même façon que nous l'avons fait en fonction de la température. Ainsi, on écrit que la résistivité d'un composite de concentration voisine du seuil est telle que:

$$\rho(P) = \rho_m(P) (\phi(P) - \phi_c)^{-t} = \rho_m(P) \cdot F_{\phi(P)} \quad (158a)$$

expression pour laquelle la variable est  $P$ , et où  $\rho_m$  et  $F_{\phi(P)}$  sont:

$$\begin{cases} \rho_m(P) = A \cdot R_G(P) + B \cdot R_{pp}(P) \\ F_{\phi(P)} = (\phi(P) - \phi_c)^{-t} \end{cases} \quad (158b)$$

On rappelle que  $A$  et  $B$  sont des coefficients ayant la dimension d'une longueur, que  $R_G$  représente la résistance du graphite, et  $R_{pp}$  celle des interfaces particule-particule.

La compressibilité du constituant  $i$  ( $i = G$  pour le graphite, et  $i = P$  pour le polymère) étant définie comme:

$$\chi_i = - \frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T \quad (150)$$

on peut montrer que  $\frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dT} = (1 - \phi) \cdot (\chi_P - \chi_G)$ . Pour extraire le terme  $\phi$ , l'intégration de cette relation se fait exactement comme dans le § B.III.3.c (eq. (132), (133)), et conduit à

$$\phi(P) = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi_0}{\phi_0} \exp[-(\chi_P - \chi_G) \cdot (P - P_0)]} \quad (159)$$

où  $\phi_0$  est la concentration volumique de GMP à la pression ambiante, notée  $P_0$ .

D'autre part, on peut aussi montrer que:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dP} dP = \frac{1}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial P} dP - t \frac{\phi \cdot (1 - \phi)}{\phi - \phi_c} (\chi_P - \chi_G) = \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (160)$$

Le premier terme contient les contributions des variations de la résistivité du graphite d'une part, et de celles des résistances d'interfaces particule-particule d'autre part (contacts et effet tunnel), alors que le deuxième n'est lié qu'à la nature hétérogène du composite. Ainsi ce second terme aura d'autant plus

de poids que le taux de charge sera proche de la concentration critique, et que les propriétés mécaniques des constituants seront différentes.

$$\text{Posons } \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} + \frac{\Delta F_\phi}{F_\phi} \quad \text{avec } \begin{cases} \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = \frac{1}{\rho_m} \frac{\partial\rho_m}{\partial P} dP \\ \frac{\Delta F_\phi}{F_\phi} = -t \frac{\phi \cdot (1 - \phi)}{\phi - \phi_c} (\chi_P - \chi_G) \end{cases} \quad (161)$$

$$\text{On a } \frac{\Delta F_\phi}{F_\phi} = \frac{F_{\phi(P)} - F_{\phi(P=0)}}{F_{\phi(P=0)}} = \frac{F_{\phi(P)}}{F_{\phi(P=0)}} - 1$$

$$\text{Comme } \begin{cases} F_{\phi(P)} = (\phi(P) - \phi_c)^{-t} \\ F_{\phi(P=0)} = (\phi_0 - \phi_c)^{-t} \end{cases} \quad \text{alors } \frac{\Delta F_\phi}{F_\phi} = (\phi(P) - \phi_c)^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^{t-1} \quad (162)$$

et en remplaçant  $\phi(P)$  par son expression (eq. (159)), on écrit que la résistivité du composite sous pression vérifie:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} + \left( \frac{\phi_0}{\phi_0 + (1 - \phi_0) \cdot \exp[-(\chi_P - \chi_G) \cdot (P - P_0)]} - \phi_c \right)^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^{t-1} \quad (163)$$

$$\text{On s'intéresse maintenant au terme } \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} = A \frac{\Delta R_G}{A \cdot R_G + B \cdot R_{pp}} + B \frac{\Delta R_{pp}}{A \cdot R_G + B \cdot R_{pp}} \quad (164)$$

#### b. - Conductivité du graphite sous pression

La quantité  $-\Delta R_G/R_G = (R_{G0} - R_{G(P)}) / R_{G0}$  est représentée sur les Fig.89 (a) et (b) dans le cas d'un HOPG (selon l'axe c seulement) et d'un monocristal de graphite, respectivement.

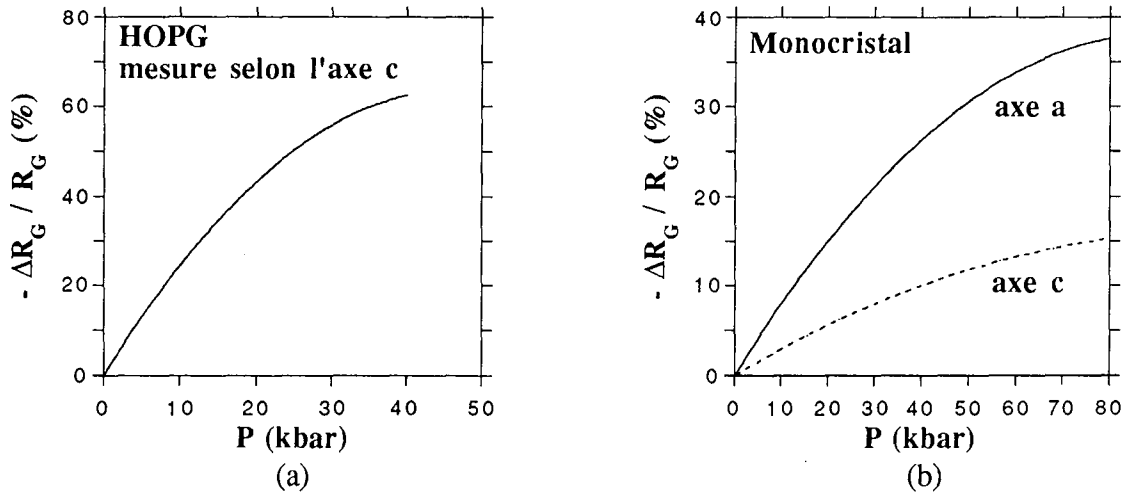


Fig.89: Variation relative de la résistance de deux types de graphite.

(a) Pyrographite hautement orienté (HOPG) mesuré selon l'axe cristallographique c (d'après [185]).

(b) Monocristal de graphite mesuré selon les axes cristallographiques a et c (d'après [206]).

En ce qui concerne le pyrographite, la dépendance en pression de la quantité  $-\Delta R_G/R_G$  est bien décrite, selon l'axe c, par la relation empirique suivante [185]:

$$-\Delta R_G/R_G \text{ (HOPG, axe c)} = 0,0276.P - 0,0003.P^2$$

où P est exprimé en kbar. Pour ce qui est du monocristal, les données de la Fig.89 (b) peuvent être ajustées par le même type de loi, soit:

$$\begin{cases} -\Delta R_G/R_G \text{ (Monocristal, axe a)} = 0,845.P - 0,0047.P^2 \\ -\Delta R_G/R_G \text{ (Monocristal, axe c)} = 0,310.P - 0,0015.P^2 \end{cases}$$

Comme on peut le constater, ces variations ne sont pas négligeables aux plus fortes valeurs de P que nous avons utilisées (1,6 GPa). Cependant nous n'avons parlé ici que de variations relatives, alors que c'est le terme  $\Delta R_G$  qui nous intéresse dans l'équation (164). Puisqu'on a déjà écrit que  $R_{pp} \gg R_G$  (cf Ch. III § B.IV.2 et Ch. IV § B.IV.3.a), l'expression (164) se réduit à:

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} \approx \frac{A}{B} \frac{\Delta R_G}{R_{pp}} + \frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} \approx \frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} \quad (165)$$

### c. - Comportement des interfaces interparticules sous l'effet de la pression

Rappelons que nous avons précédemment (§ B.IV.3.a, eq. (140)) écrit la résistance interfaciale particule - particule  $R_{pp}$  sous la forme:

$$R_{pp} = a.R_c + b.R_t = a \frac{\rho_G}{d} + b \frac{\rho_t}{s} \quad (140)$$

avec

$$\begin{cases} R_c = \text{résistance de contact} \\ R_t = \text{résistance "tunnel"} \\ \rho_G = \text{résistivité intrinsèque du GMP} \\ \rho_t = \text{résistivité "tunnel"} \\ d = \text{diamètre du point de contact} \\ s = \text{surface du point de contact} \\ a \text{ et } b = \text{facteurs de pondération} \end{cases}$$

Ainsi

$$\Delta R_{pp} = a \Delta R_c + b \Delta R_t = a \left( \frac{\Delta \rho_G}{d} - \frac{\rho_G}{d^2} \Delta d \right) + b \left( \frac{\Delta \rho_t}{s} - \frac{\rho_t}{s^2} \Delta s \right) \quad (166)$$

et puisque

$$d = 2 \cdot \sqrt{\frac{s}{\pi}} \quad \text{si l'on suppose des contacts circulaires} \quad (167)$$

alors

$$\Delta R_{pp} = a \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{s}} \Delta \rho_G - \frac{1}{4s} \sqrt{\frac{\pi}{s}} \rho_G \Delta s \right) + b \left( \frac{\Delta \rho_t}{s} - \frac{\rho_t}{s^2} \Delta s \right) \quad (168)$$

→ Contribution du GMP

Si l'on écrit l'expression de la variation relative de résistance interparticule, soit

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} &= \frac{a}{2} \sqrt{\frac{\pi}{s}} \frac{\Delta \rho_G}{a \frac{\rho_G}{d} + b \frac{\rho_t}{s}} - \frac{a}{4s} \sqrt{\frac{\pi}{s}} \rho_G \frac{\Delta s}{a \frac{\rho_G}{d} + b \frac{\rho_t}{s}} \\ &+ \frac{b}{s} \frac{\Delta \rho_t}{a \frac{\rho_G}{d} + b \frac{\rho_t}{s}} - \frac{b}{s^2} \rho_t \frac{\Delta s}{a \frac{\rho_G}{d} + b \frac{\rho_t}{s}} \end{aligned} \quad (169)$$

on constate que toute simplification est impossible si l'on ne fait pas quelques approximations supplémentaires. On supposera donc que les termes  $(a/d)\rho_G$  et  $(a/d)\Delta\rho_G$  sont petits devant  $(b/s)\rho_t$ , et que  $\rho_G \ll \rho_t$ , hypothèses qui ne sont en toute rigueur valables que pour les faibles taux volumiques de GMP. L'équation (169) devient alors:

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} \approx \frac{a}{2b} \sqrt{\pi \cdot s} \frac{\Delta \rho_G}{\rho_t} - \frac{a}{4b} \sqrt{\frac{\pi}{s}} \frac{\rho_G}{\rho_t} \Delta s + \frac{\Delta \rho_t}{\rho_t} - \frac{\Delta s}{s}$$

soit

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} \approx \frac{\Delta \rho_t}{\rho_t} - \frac{\Delta s}{s} \quad (170)$$

→ *Contribution des surfaces de contact*

La variation relative des surfaces de contact est beaucoup plus difficile à appréhender. Des modélisations semi-quantitatives existent [134, 207] mais dans des systèmes plus simples (particules sphériques en empilements compacts). De plus, la dépendance de  $s$  de la force appliquée est fonction du type de déformation que subit le contact, et il s'agit en général d'une combinaison de déformations plastiques (considérables dans les résines époxy comprimées [208]) et élastiques, dont on ignore les contributions respectives. Dans le cas de sphères, l'écriture très générale suivante décrit relativement bien la surface de contact:

$$s = \frac{F}{\xi H} \quad (171)$$

$F$  est la force appliquée entre les particules,  $\xi$  est un paramètre empirique dit "facteur d'élasticité", et  $H$  est ce qu'on appelle la "dureté du contact".  $\xi$  est égal à environ 0,2 si la déformation est purement élastique, à 1 si elle est purement plastique, et une valeur de 0,7 est couramment utilisée dans le cas général d'une déformation mixte. Quant à  $H$ , il se mesure par l'observation des surfaces d'indentation laissées sur le matériau après application d'une charge connue.

Ainsi, même dans le cas le plus simple (particules sphériques en contact intime), il y a encore beaucoup d'inconnues dans la détermination de  $s$ . Hormis cela, les contacts ont une géométrie mal définie dans nos composites, et les paillettes de GMP sont sans doute enrobées d'une couche de polymère (et éventuellement de surfactant) adsorbé, plus ou moins bien réticulé comparativement à son homologue en volume. Il semble donc extrêmement difficile de modéliser la quantité  $\Delta s/s$ . On pourra seulement supposer que ce terme a une contribution importante, si la conductance du composite augmente de façon beaucoup plus grande que ce que l'on aurait pu prévoir à partir du seul accroissement du nombre des contacts.

→ *Contribution de la résistivité tunnel*

En utilisant les notations du § A.II.2.d de ce chapitre (eq. (102)), on écrit que la résistivité tunnel est telle que:

$$\rho_t \propto \exp \left[ \frac{\pi w}{2} \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \right] \quad (172)$$

On rappelle que  $m$  est la masse de l'électron au repos,  $V_0$  est la hauteur de la barrière, et  $w$  sa largeur, c'est-à-dire la distance interparticule. Si  $V_0$  est exprimé en eV et  $w$  en Å, cela donne:

$$\rho_t \propto \exp (0,80 w \sqrt{V_0}) \quad (173)$$

et donc

$$\frac{\Delta \rho_t / \rho_t}{\Delta w / w} = 0,80 w \sqrt{V_0} \quad (174)$$

On veut estimer cette quantité, dite "strain gauge coefficient" ou "gauge factor", qui représente la pente à l'origine de la courbe expérimentale  $\Delta R/R$  en fonction de  $\Delta L/L$ , où  $R(\Omega)$  est la résistance du matériau et  $L$  sa longueur. Si l'on se place dans le modèle de Sheng pour lequel les valeurs typiques des paramètres  $V_0$  et  $w$  sont respectivement 0,2 eV et 75 Å [156], on obtient alors:

$$\frac{\Delta\rho_t/\rho_t}{\Delta w/w} \approx 27 \quad (175)$$

Une valeur de 8 est trouvée dans les métaux granulaires, avec des paramètres différents ( $V_0 \approx 1$  eV,  $w \approx 10$  Å) [209]. Ainsi, un résultat compris entre 10 et 30 environ pour cette quantité  $(\Delta\rho_t/\rho_t)/(\Delta w/w)$  a déjà été interprété comme typique d'un effet tunnel [209]. On calcule maintenant la variation relative de résistivité tunnel correspondante, en utilisant l'équation (155):

$$\frac{\Delta w}{w} = -\frac{P\chi}{3} \quad (176)$$

où  $\chi$  est la compressibilité du polymère. Ainsi, on utilise par exemple les valeurs de  $\chi$  déterminées expérimentalement en annexe IV à  $P = 100$  MPa, pression pour laquelle la variation de  $\Delta R/R$  en fonction de  $\Delta L/L$  (et donc de  $P$ , selon l'annexe IV) est quasiment linéaire (voir les Fig.90 et 91 suivantes). Pour  $10 \lesssim (\Delta\rho_t/\rho_t)/(\Delta w/w) \lesssim 30$ , on trouve:

$$\begin{cases} 23 \% \lesssim -\frac{\Delta\rho_t}{\rho_t} \lesssim 70 \% & \text{pour les composites époxy - GMP} \\ 8 \% \lesssim -\frac{\Delta\rho_t}{\rho_t} \lesssim 24 \% & \text{pour les composites polyuréthane - GMP} \end{cases} \quad (177)$$

Comme on peut le constater, ces variations relatives sont susceptibles d'avoir une importante contribution. Par conséquent, si un effet tunnel existe dans nos matériaux, il pourrait en partie rendre compte de l'évolution de la résistivité des composites soumis à une pression. Nous allons maintenant voir ci-dessous qu'il est très difficile d'apprécier les contributions relatives de ce mécanisme de conduction, du changement sous pression de la résistivité du graphite, et de l'effet des variations de concentration induites par les différences de propriétés mécaniques des constituants.

### III.2. - Ajustement des résultats expérimentaux ( $\phi > \phi_c$ )

#### a. - Simplification du problème

On a pu se rendre compte dans le paragraphe précédent qu'il nous est impossible, dans l'état de nos connaissances sur les composites résine - GMP, d'écrire  $\Delta\rho_m/\rho_m$  sous une forme analytique parfaitement définie. Dans un premier temps, nous allons donc faire l'hypothèse que ce terme est négligeable devant celui qui représente la variation de  $\phi$ , et ajuster les résultats expérimentaux par l'expression:

$$\frac{\Delta R}{R} = \left( \frac{\phi_0}{\phi_0 + (1 - \phi_0) \cdot \exp[-(\chi_P - \chi_G) \cdot (P - P_0)]} - \phi_c \right)^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^t - 1 + \frac{P\chi}{3} \quad (178)$$

Dans cette relation,  $t$  sera pris égal à 2 alors que  $(\chi_P - \chi_G)$  et  $\chi$  seront des paramètres ajustables; on ne s'intéresse qu'aux variations de résistance sous l'effet d'une pression croissante.

Si l'application de l'équation précédente donne des ajustements très corrects (non représentés), il n'en reste pas moins que la valeur de  $\chi$  est trouvée le plus souvent négative. Cela nous indique que le terme  $\Delta\rho_m/\rho_m$  ( $< 0$ ) n'est pas négligeable, et qu'il est dans la plupart des cas supérieur, en valeur absolue, à  $P\chi/3$ . Il nous faut donc tenir compte de  $\Delta\rho_m/\rho_m$ , que nous allons décrire de manière approximative. Rappelons qu'à la suite de nos développements, nous avons conclu que les variations relatives de résistance des composites pouvaient s'écrire comme:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} + \left( \frac{\phi_0}{\phi_0 + (1 - \phi_0) \cdot \exp[-(\chi_P - \chi_G) \cdot (P - P_0)]} - \phi_c \right)^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^t - 1 + \frac{P\chi}{3} \quad (179a)$$

$$\text{avec } \frac{\Delta\rho_m}{\rho_m} \approx \frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} \approx \frac{\Delta\rho_t}{\rho_t} - \frac{\Delta s}{s} \quad (179b)$$

Or,  $\Delta s/s$  peut être considéré comme une constante (si  $\Delta s/s$  varie comme  $\Delta P/P$ , voir eq. (171)), et  $\Delta \rho_t/\rho_t$  est proportionnel à  $P$  (voir eq. (175) et (176)). On se propose donc d'écrire que:

$$\frac{\Delta \rho_m}{\rho_m} \approx \alpha_0 + \alpha_1.P \quad (180)$$

où les  $\alpha_i$  ( $i = 0, 1$ ) sont des paramètres ajustables. Compte tenu des approximations faites, la connaissance des valeurs numériques de  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  ne permettra cependant pas de tirer de conclusions sur les contributions relatives des termes  $\Delta s/s$  et  $\Delta \rho_t/\rho_t$ .

La forme finale de la relation avec laquelle les ajustements des courbes expérimentales  $\Delta R/R$  en fonction de  $P$  seront effectués utilise des paramètres  $a_i$  au lieu de  $\alpha_i$ , ceci pour tenir compte du terme  $-1 + P\chi/3$  de l'eq. (179a). On a alors:

$$\frac{\Delta R}{R} = a_0 + a_1.P + \left( \frac{\phi_0}{\phi_0 + (1 - \phi_0). \exp[-(\chi_P - \chi_G).(P - P_0)]} - \phi_c \right)^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^t \quad (181)$$

#### b. - Application aux composites époxy et polyuréthane

La Fig.90 regroupe les résultats des mesures basales et transverses de  $\Delta R/R$  en fonction de  $P$ , pour les matériaux époxy de concentration volumique en GMP supérieure au seuil de percolation (1,30 %). Les courbes sont calculées pour chaque valeur de  $\phi$  à partir de l'équation (181) précédente. Les composites polyuréthane - GMP sont pour leur part représentés d'une façon identique par la Fig.91.

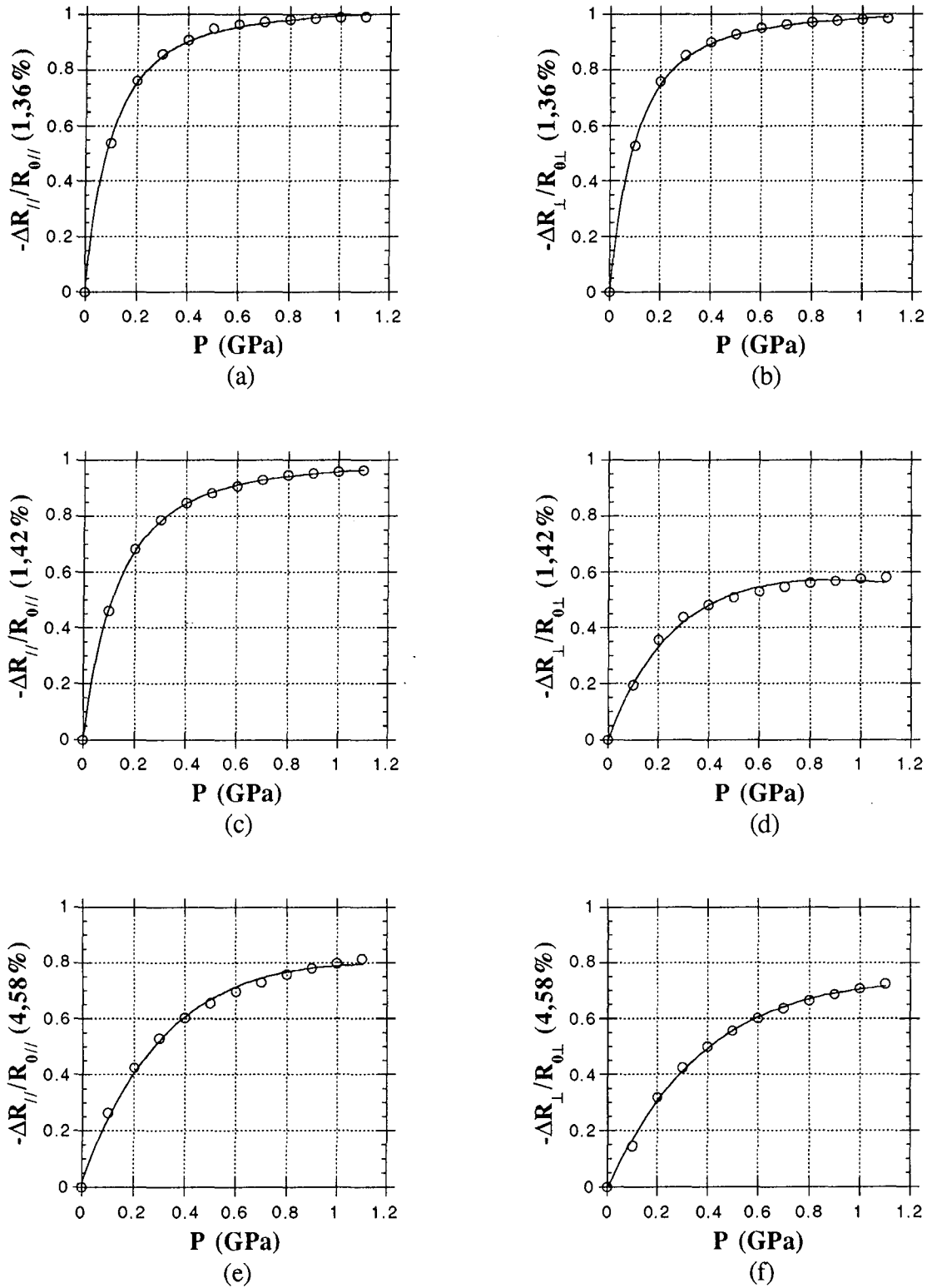


Fig.90: Variations relatives de la résistance électrique d'échantillons de composites époxy - GMP. Les courbes représentent l'ajustement des données à la relation:

$$\Delta R/R = a_0 + a_1.P + \left[ \frac{\phi_0}{\phi_0 + (1 - \phi_0) \cdot \exp[-(\chi P - \chi_G) \cdot (P - P_0)]} - \phi_c \right]^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^t$$

(a) Composite à 1,36% en GMP - sens parallèle

(b) Composite à 1,36% en GMP - sens transverse

(c) Composite à 1,42% en GMP - sens parallèle

(d) Composite à 1,42% en GMP - sens transverse

(e) Composite à 4,58% en GMP - sens parallèle

(f) Composite à 4,58% en GMP - sens transverse

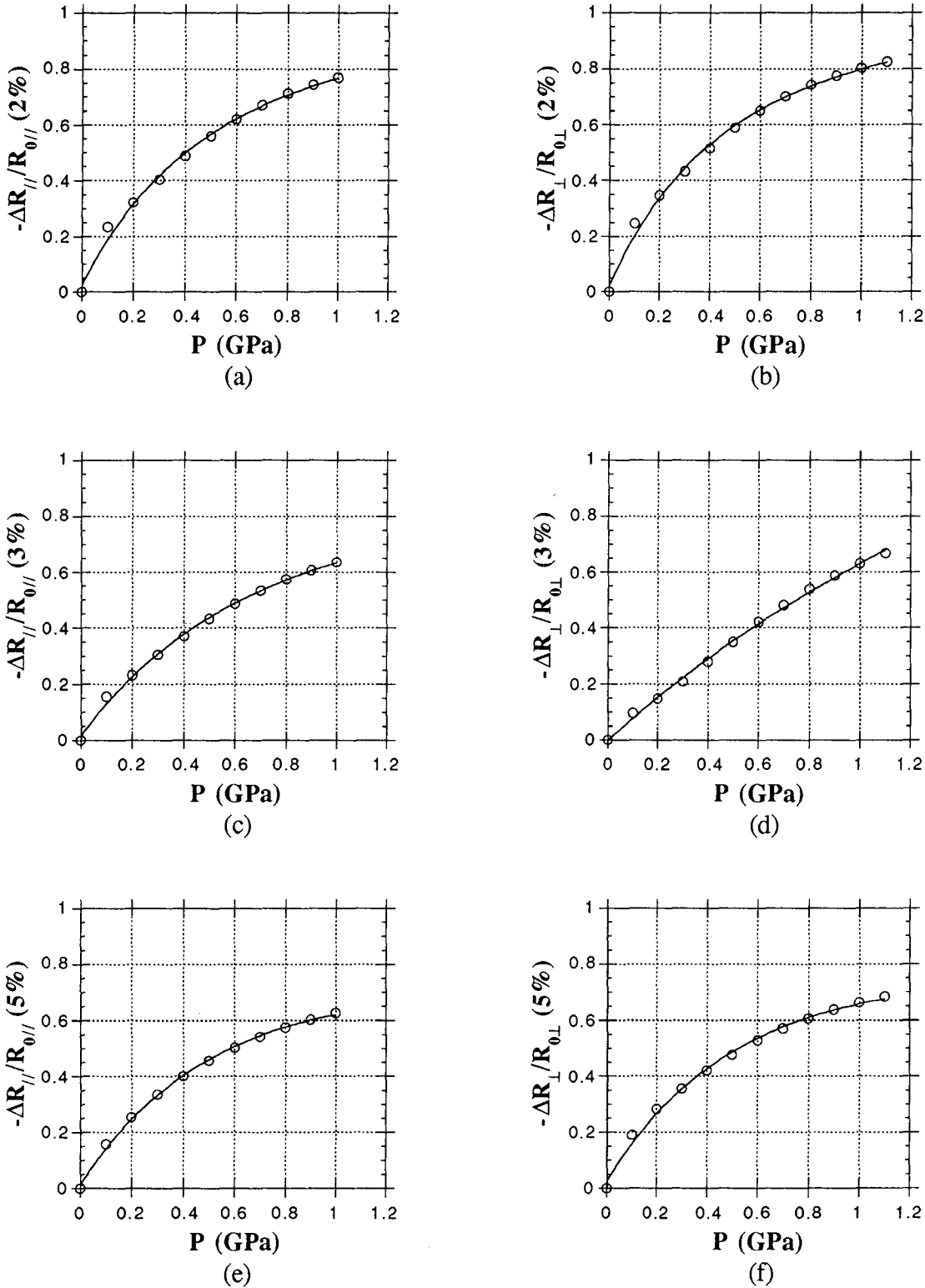


Fig.91: Variations relatives de la résistance électrique d'échantillons de composites polyuréthane - GMP. Les courbes représentent l'ajustement des données à la relation:

$$\Delta R/R = a_0 + a_1.P + \left[ \phi_0 / \left( \phi_0 + (1 - \phi_0) \cdot \exp \left[ -(\chi_P - \chi_G) \cdot (P - P_0) \right] \right) - \phi_c \right]^{-t} (\phi_0 - \phi_c)^t$$

- (a) Composite à 2% en GMP - sens parallèle  
 (c) Composite à 3% en GMP - sens parallèle  
 (e) Composite à 5% en GMP - sens parallèle

- (b) Composite à 2% en GMP - sens transverse  
 (d) Composite à 3% en GMP - sens transverse  
 (f) Composite à 5% en GMP - sens transverse



Les ajustements sont excellents, et on peut regarder l'évolution du paramètre ( $\chi_P - \chi_G$ ) en fonction du taux volumique de GMP. Les valeurs de la différence de compressibilité entre le polymère et le graphite sont ainsi tracées par rapport à  $\phi$  sur la Fig.92.

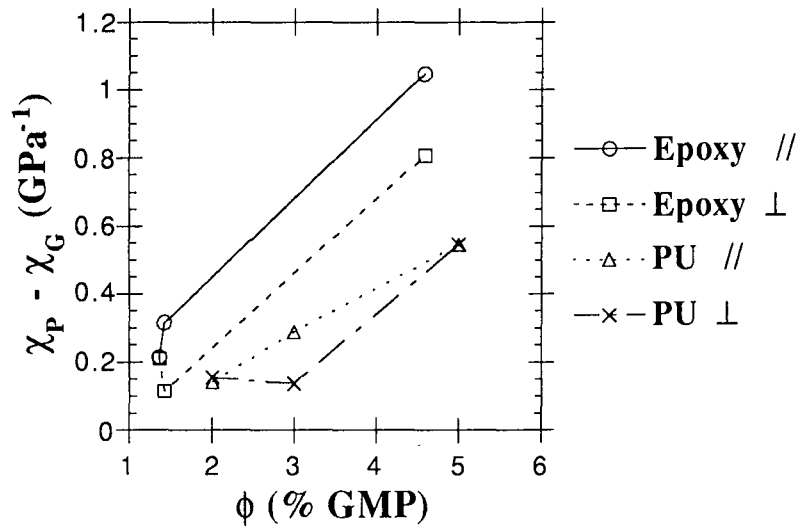


Fig.92: Evolution du paramètre  $\chi_P - \chi_G$  (compressibilité du polymère - compressibilité du graphite) en fonction du taux de GMP, obtenu à partir des ajustements des Fig.90 et 91. Les différentes valeurs sont représentées pour les matériaux époxy et polyuréthane (PU), mesurés dans les sens basal (//) et transverse ( $\perp$ ); les lignes tracées ne sont qu'un guide pour l'oeil.

D'une manière générale, la compressibilité augmente avec le taux de GMP; ce phénomène était prévisible dans la mesure où l'on avait précédemment supposé que l'inclusion de particules de graphite dans le polymère en gênait la réticulation. La conséquence est une réduction de la masse moléculaire moyenne [204], et ainsi une chute de la température de transition vitreuse, laquelle, comme on l'a dit au § B.II.2.a, varie dans le même sens que le module d'Young, et donc dans le même sens que  $B_V$ . Une réduction de  $B_V$  correspond alors bien à une augmentation de  $\chi$ .

Enfin, il est intéressant de noter dans la Fig.92 que les valeurs de  $\chi$  trouvées pour les composites les moins chargés (i.e. dont le comportement mécanique doit être voisin de celui du polymère vierge), sont très voisines de celles qui ont déjà été mesurées par ailleurs. Ainsi:

$$\text{Epoxy} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Composite à 1,36\% vol. de GMP:} & \chi_P \approx 0,21 \text{ GPa}^{-1} \\ \text{Résine pure (référence [203]):} & \chi_P \approx 0,20 \text{ GPa}^{-1} \end{array} \right.$$

Pour la résine polyuréthane, les valeurs de compressibilité données par la littérature sont extrêmement variables, selon la composition chimique et le mode de mise en oeuvre de ces polymères (possibilité d'obtenir des mousses par exemple). Il est par conséquent difficile de juger notre résultat, au vu de l'étendue des valeurs possibles de  $\chi_P$ , qui est donnée ci-dessous.

$$\text{PU} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Composite à 2\% vol. de GMP:} & \chi_P \approx 0,15 \text{ GPa}^{-1} \\ \text{Résine pure (références [210, 211]):} & 0,025 \lesssim \chi_P \lesssim 0,97 \text{ GPa}^{-1} \\ \text{(si le matériau n'est pas une mousse)} & \end{array} \right.$$

Notons aussi que les Fig.90 et 91 montrent que les composites époxy - GMP sont plus sensibles à l'effet de la pression que leurs homologues polyuréthane, dans des proportions qui sont en très bon accord avec les chiffres donnés par l'équation (177). Cette constatation conduit à suggérer une fois encore l'existence d'un effet tunnel dans ces matériaux.

### III.3. - Résistivité des composites en fonction de P ( $\phi < \phi_c$ )

Lorsque la concentration volumique de GMP est inférieure au seuil de percolation, deux comportements extrêmes sont observés. Soit la résistance baisse continûment (composites époxy et certains polyuréthane), soit elle augmente (composites polyuréthane très faiblement chargés). Ces deux variations possibles existent simultanément selon la gamme de pression, pour les concentrations intermédiaires (Fig.86 (b), (d) et (e)).

L'accroissement de la résistance avec la pression peut être relié à un processus de conduction ionique, dont nous avons déjà soupçonné l'existence dans les deux premières parties de chapitre. En effet, l'ordre de grandeur de la conductivité ( $10^{-12}$  S/cm) est compatible avec un tel mécanisme, qui s'effectue plus difficilement si le volume nécessaire à la diffusion est réduit par l'application d'une pression. Par contre, si les particules de graphite sont suffisamment proches les unes des autres, la conduction électronique est améliorée sous l'effet de P; ce phénomène a déjà été constaté dans les polymères intrinsèquement conducteurs dopés [212]. Ainsi, selon la valeur de la pression hydrostatique, un des deux mécanismes l'emporte sur l'autre, le changement de comportement ayant lieu à des valeurs de P d'autant plus faibles que le taux de charge est élevé.

### III.4. - Réversibilité des courbes de conductance en fonction de la pression

Après chaque expérience de compression, on a fait diminuer P jusqu'à sa valeur "zéro" de départ à la même vitesse qu'on l'avait augmentée, et avec les mêmes incréments de variation. A une seule exception près, tous les composites (quelque soit la résine) de concentration en GMP supérieure au seuil ont présenté l'un ou l'autre des comportements typiques de la Fig.93. Sur ce graphe, on montre en exemple l'évolution de la conductance, à pressions croissante et décroissante, d'échantillons de matériau polyuréthane et époxy chargés à 2 et 1,36 % de GMP, respectivement.

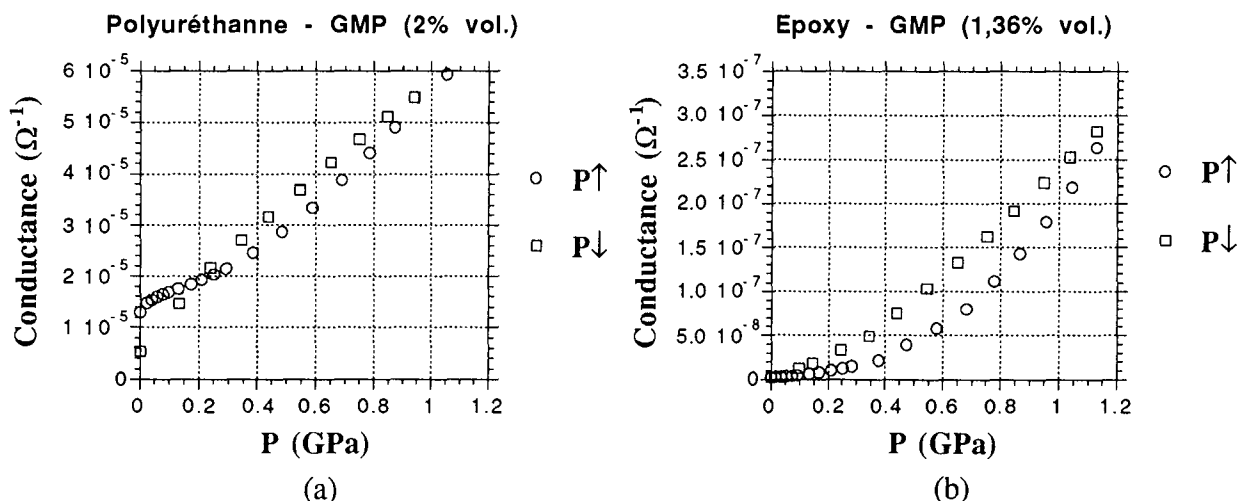


Fig.93: Illustration des deux types de comportement de la conductance des composites de concentration supérieure au seuil, en fonction de la pression d'abord croissante ( $P \uparrow$ ), puis décroissante ( $P \downarrow$ ).

- (a) Exemple d'un échantillon de film polyuréthane - GMP chargé à 2% volumique, mesuré dans le sens basal.  
 (b) Exemple d'un échantillon de film époxy - GMP chargé à 2% volumique, mesuré dans le sens basal.

Le fait que la valeur de la conductance soit plus élevée au retour (P diminue) qu'à l'aller (P augmente) est une manifestation claire de la plasticité du polymère. Dans la moitié des cas cependant, en-dessous d'une certaine pression, la conductance continue à baisser et devient inférieure à sa valeur d'origine (Fig.93(a)). Cela semble indiquer qu'un certain nombre de contacts a été "endommagé" par l'écrasement des particules de graphite les unes contre les autres. Cette hypothèse semble plausible compte tenu de la finesse de paillettes de GMP, et de leur façon probable de se toucher par les bords.

On a mesuré les variations de la conductance en fonction du temps de deux échantillons ayant subi un cycle de pression - décompression, au cours duquel ces composites présentaient tous deux le comportement de la Fig.93 (a). Les résultats sont représentés sur la Fig.94 ci-dessous.

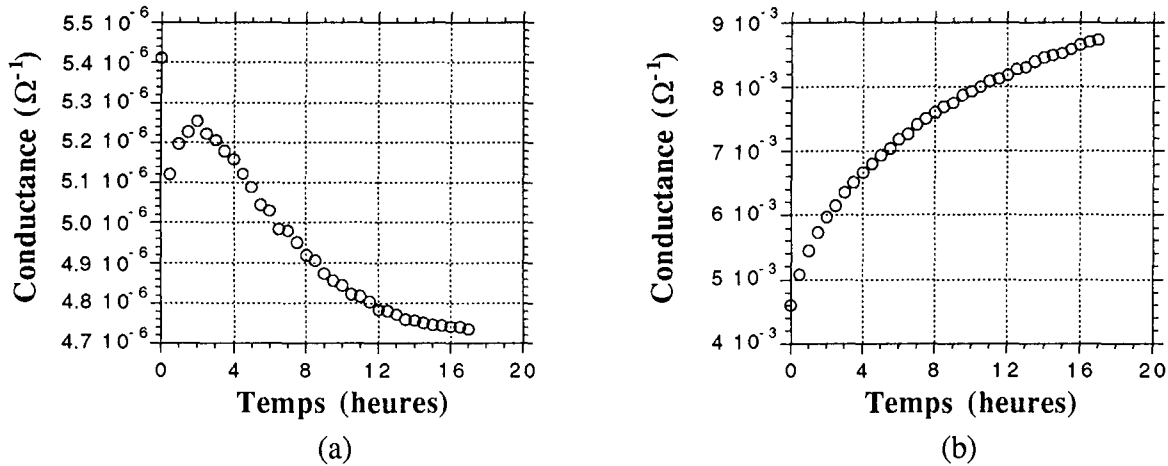


Fig.94: Evolution en fonction du temps de la conductance à  $P=0$  de deux échantillons de composite à base de résine polyuréthane chargés à 2% de GMP, après une expérience de pression - décompression.

(a) Mesure dans le sens basal

(b) Mesure dans le sens transverse

On peut donc voir que l'évolution dans le temps de la conductance est très différente selon le sens de la mesure, alors que son comportement au cours du cycle de pression - décompression était rigoureusement identique. Dans le sens transverse, la conductance ( $\Sigma$ ) augmente et rattrape sa valeur d'origine au bout d'une vingtaine d'heures; la boucle d'hystérèse de la Fig.93 (a) est alors fermée. Par contre, dans la direction du plan,  $\Sigma$  continue à baisser au cours du temps, et ce changement semble donc irréversible. Compte tenu de la durée d'une manipulation conduisant à ces résultats, il n'a pas été possible de vérifier si de tels comportements sont généraux, ou si le graphe de la Fig.94 (a) représente un cas aberrant.

En ce qui concerne les échantillons de concentration inférieure au seuil, tous les types de comportement ont été observés (résistance finale identique, supérieure ou inférieure à la résistance initiale), sans qu'aucune corrélation ne puisse être faite avec le taux de GMP. Aux très faibles concentrations, on remarque néanmoins que le plus souvent, la conductance à une pression donnée conserve une même valeur, que  $P$  augmente ou que  $P$  diminue. Cela est compatible avec l'idée d'un mécanisme de conduction prédominant de type ionique, c'est-à-dire indépendant des contacts entre les particules de graphite.

#### IV. - Corrélations entre $\rho(T)$ et $\rho(P)$

##### IV.1. - Objectif de cette étude

Pour clore ce chapitre, on se propose d'établir des corrélations entre les valeurs de résistivité mesurées en fonction de la température, et celles que l'on a déterminées en fonction de la pression. En particulier, on va montrer que l'hypothèse que nous avons faite en partie B, selon laquelle le mécanisme de conduction interparticule présente une résistivité qui décroît de façon monotone avec  $T$ , était fondée.

Notre raisonnement et les approximations qui en découlent sont les suivants: lorsqu'un composite est chauffé depuis la température de l'hélium liquide jusqu'à l'ambiante, la résistance mesurée est une combinaison de la résistivité des barrières de potentiel (à largeur fixée), et de celle qui est induite par l'élargissement de ces barrières avec la température. Lorsque ce composite est

maintenant compressé à l'ambiante, seule intervient la variation de résistivité due à la réduction de la distance entre les particules. En d'autres termes, l'effet de la pression est purement géométrique, contrairement à l'effet de la température. On va donc tenter de déconvoluer l'effet de l'augmentation de largeur des barrières tunnel dans les variations de  $\rho(T)$ , en mettant en oeuvre ces hypothèses à partir d'un exemple concret.

#### IV.2. - Application au matériau époxy - GMP (1,36%) mesuré dans le sens transverse

Le choix de ce composite vient du fait que c'est celui dont la concentration en GMP est la plus proche du seuil de percolation, et dont les variations de résistivité ont été mesurées à la fois en fonction de la température et de la pression. On s'attend donc à ce que la contribution du mécanisme tunnel soit plus grande que dans tous les autres matériaux dont on dispose.

##### a. - Procédure suivie

On commence par normaliser les différentes valeurs de résistance  $R(T)$  à la température ambiante pour obtenir le rapport  $R(T) / R(293K) = R(T) / R_a$ . Quand  $T$  diminue, le volume  $V$  de l'échantillon diminue aussi, et on calcule  $V(T) / V(293K) = V(T) / V_a$  à partir du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  du composite, qui vérifie:

$$\alpha = \phi \cdot \alpha_G + (1 - \phi - \phi_B) \cdot \alpha_P \quad (128)$$

où  $\phi$  est le taux volumique de GMP,  $\phi_B$  celui des pores,  $\alpha_G$  le coefficient du graphite et  $\alpha_P$  celui du polymère. Selon la température, on a:

$$\begin{cases} \frac{V(T)}{V(293K)} = \exp [5,5 \cdot 10^{-5} (T - 293)] & \text{pour } 110 \text{ K} \lesssim T \lesssim 293 \text{ K} \\ \frac{V(T)}{V(110K)} = \exp [5,4 \cdot 10^{-5} (T - 110)] & \text{pour } 77 \text{ K} \lesssim T \lesssim 110 \text{ K} \\ \frac{V(T)}{V(77K)} = \exp [8,2 \cdot 10^{-8} (T - 77)] & \text{pour } 4,2 \text{ K} \lesssim T \lesssim 77 \text{ K} \end{cases} \quad (182)$$

A partir de ces données, le rapport  $V(T) / V_a$  est alors déterminé.

On normalise maintenant les différentes valeurs de résistance  $R(P)$  à la pression ambiante pour obtenir le rapport  $R(P) / R(P=0)$ . A chaque valeur de  $P$  correspond une variation de volume, que l'on calcule en supposant que la compressibilité est la même que celle du composite. On utilise la valeur issue des ajustements effectués au § C.III.2.b, soit  $\chi_P \approx 0,21 \text{ GPa}^{-1}$ , et on a:

$$\frac{V(P)}{V(P=0)} = \frac{1}{\exp [0,21 P]} \quad (183)$$

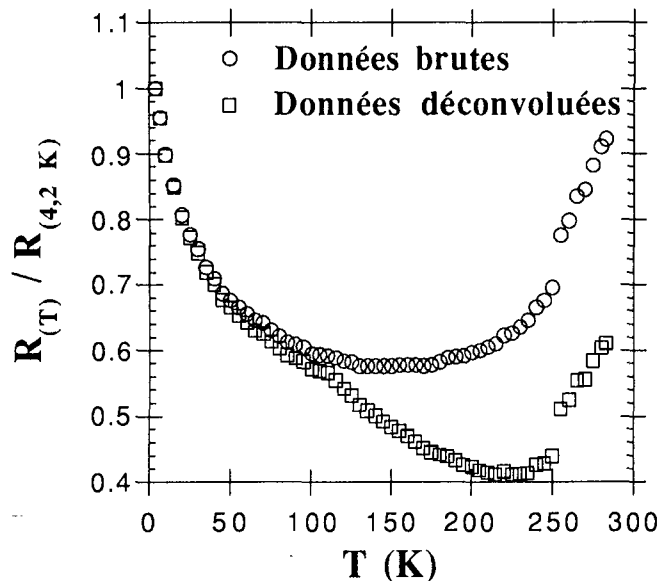
Par conséquent, on dispose de deux types de données, le premier en fonction de  $T$  et le deuxième en fonction de  $P$ ; il s'agit alors ensuite de calculer les variations relatives de résistance  $\Delta R/R$  correspondant aux mêmes variations de volume (celles induites par l'effet de  $T$ ). On écrit alors que les valeurs de  $\Delta R/R$  obtenues par les mesures en température contiennent les contributions du mécanisme de conduction et du changement de la distance interparticule, soit:

$$\left( \frac{\Delta R}{R_{\text{tot}}} \right)_{(T)} = \left( \frac{\Delta R}{R_{\text{tot}}} \right)_{(\text{mécanisme})} + \left( \frac{\Delta R}{R_{\text{tot}}} \right)_{(P)} \quad (184)$$

où  $R_{\text{tot}}$  représente la résistance totale (i.e. expérimentale) normalisée. L'écriture de cette équation suppose qu'il n'y pas de changement de la concentration volumique  $\phi$  en GMP; c'est une hypothèse raisonnable dans la mesure où il avait été constaté en partie B que les corrections impliquant  $\phi$  avaient une influence minimale sur les résultats pour des variations de volume aussi petites ( $V(T) / V_a$  varie en effet entre 1 et 0,99 lorsque  $T$  baisse de 293 à 4,2 K).

b. - Résultats

Ainsi, à partir de la relation ci-dessus (eq. (184)), les variations relatives de résistance attribuables au mécanisme sont obtenues, et on a représenté le résultat de ces calculs sur la Fig.95, sous la forme du rapport  $R_{(T)} / R_{(4,2K)}$  en fonction de la température. Les données brutes (avant déconvolution de l'effet de l'élargissement des barrières) ont également été tracées pour comparaison.



**Fig.95:** Variations thermiques de la résistance, normalisée à 4,2K, d'un échantillon de composite époxy chargé à 1,36% étudié dans le sens transverse. Les données brutes représentent les résultats des mesures, alors que les données déconvoluées expriment la contribution du mécanisme de conduction à largeur de barrières fixe.

Pour parvenir à la représentation de la Fig.95, nous avons procédé comme si les coefficients de dilatation thermique étaient indépendants de la pression, et comme si la compressibilité était indépendante de la température, ce qui ne correspond pas à la réalité. Ces approximations semblent toutefois raisonnables, puisqu'il est clair désormais que le minimum de résistance observé systématiquement vers 150 K est bien dû à une augmentation de la largeur des barrières entre les particules.

On voit aussi qu'il existe des irrégularités dans la pente de la courbe corrigée, probablement dues aux limites trop strictes de température que nous avons fixé pour appliquer telle ou telle valeur de coefficient de dilatation. Vers 250 K, la déconvolution effectuée n'est sans doute plus correcte puisque la tendance à la baisse de  $R$  est renversée, mais il est possible qu'un tel problème intervienne déjà à des températures plus basses. Ceci expliquerait peut-être le fait qu'il soit difficile d'ajuster la courbe corrigée avec une loi de type tunneling thermiquement activé (modèle de Sheng), avec des paramètres  $T_0$  et  $T_1$  voisins de leurs valeurs typiques.

A la fin de cette partie concernant les variations de conductivité sous pression, nous sommes en mesure d'affirmer qu'il existe dans nos matériaux un effet tunnel, dont il n'a cependant pas été possible de préciser exactement la nature. Nous avons aussi pu établir qu'un processus de conduction ionique intervenait très probablement d'une façon majoritaire pour les concentrations en graphite très inférieures au seuil de percolation. Il a été possible d'aboutir à ces diverses conclusions en élaborant un raisonnement pouvant être inclu dans le cadre de la théorie de la percolation, et tout en tenant compte des phénomènes de contact.

### Conclusion du Chapitre IV

L'étude de la conductivité des composites résine - GMP en fonction des paramètres champ électrique, température et pression hydrostatique, a permis de faire la lumière sur un certain nombre de caractéristiques propres à ces matériaux. Les conclusions partielles données à la fin de chacune des parties A, B et C de ce chapitre peuvent être résumées comme suit:

L'effet du champ électrique sur la conductivité a mis en évidence d'importantes déviations à la loi d'Ohm, qui ont été interprétées comme un ensemble de contributions de plusieurs mécanismes de conduction. Si beaucoup de modèles n'ont pu être écartés pour expliquer les phénomènes observés, il a néanmoins été possible d'affirmer que les paillettes de GMP pouvaient ne pas être réellement en contact physique les unes avec les autres. Par conséquent, tout processus permettant le passage de porteurs de charges d'une particule à l'autre s'est avéré comme un candidat potentiel à l'ensemble de mécanismes intervenant simultanément, ensemble dont nous avons très tôt soupçonné l'existence dans nos matériaux. (Rappelons ici que la contribution de chaque processus est fonction de la concentration en graphite, de la valeur du champ et de la gamme de température). Finalement, l'hypothèse d'une conduction mixte électronique - ionique nous avait semblé la plus à même de rendre compte des différents résultats (non-linéarité intrinsèque des résistances élémentaires du réseau percolant, effets de polarisation, existence d'hystérèse, ajustement des courbes conductivité - champ électrique).

Ensuite, l'étude de l'effet de la température sur la conductivité nous a permis de préciser davantage nos précédentes discussions, développées au cas par cas pour chaque modèle. Les mécanismes de type hopping et ceux faisant intervenir des barrières "non-tunnel" se sont révélés non pertinents pour décrire les comportements observés. En insistant toujours sur le rôle des contacts particule - particule, nous avons proposé une explication de l'allure des courbes conductivité - température, nommément un changement continu des contributions relatives de la résistance tunnel et de la résistance de contact, toutes deux fonctions de T et de la concentration en GMP. Ces interprétations ont alors pu, qualitativement, montrer que la conductivité pouvait être soit croissante, soit décroissante avec la température, selon le taux de charge et le sens (basal ou perpendiculaire) des mesures. Nous avons aussi supposé que le minimum de résistance observé vers 150 - 200K était dû à un élargissement progressif des barrières tunnel, à cause d'une dilatation de la matrice plus rapide que celle du graphite. Enfin, une conductivité du polymère, particulièrement prononcée à partir de 350K environ, a été mise en évidence dans les deux types de résines.

Les mesures de conductivité des composites subissant une pression hydrostatique ont montré la coexistence d'une conduction électronique (la résistance diminue avec P) et d'une conduction ionique (la résistance augmente avec P). Par conséquent, ces derniers résultats, qui entrent dans le cadre de la théorie de la percolation, correspondent tout à fait à nos conclusions des précédentes parties de ce chapitre. En particulier, on a pu relier les variations relatives de résistance mesurées en fonction de T d'une part et de P d'autre part, pour montrer que le minimum de R présent entre 150 et 200K était bien causé par un changement de l'épaisseur des barrières tunnel. Ainsi, une résistivité décroissante avec la température a pu être obtenue pour ce mécanisme de conduction entre les particules. Nous n'avons cependant pas clairement reconnu dans cette variation de  $\rho(T)$  la signature d'un effet tunnel bien défini, tel que celui du modèle de Sheng.



## *Conclusion*





L'objectif de ce mémoire était donc l'étude générale des propriétés des composites résine - GMP synthétisés au laboratoire. L'élaboration et la mesure systématique de la conductivité d'un certain nombre d'échantillons diversement chargés en graphite nous ont permis de montrer que ces matériaux hétérogènes manifestaient un phénomène de percolation. Ainsi, afin d'utiliser la théorie correspondante tout au long de ce travail, nous en avons rappelé les bases dans le premier chapitre, et présenté les principales définitions, grandeurs et propriétés rencontrées dans les milieux percolants. Nous avons alors constaté par la suite que cette théorie pouvait être correctement appliquée à nos composites, tant du point de vue géométrique (idée de la connectivité d'un ensemble d'objets aléatoirement dispersés) que du point de vue de leurs propriétés de transport (variation de la conductivité avec le pourcentage volumique de particules).

La compréhension des systèmes résine - GMP est d'abord passée par une caractérisation aussi complète que possible des composites et de leurs constituants, par les voies de la microscopie électronique à balayage et de la diffraction des rayons X; cette étude a été développée dans le chapitre II. Le GMP tout d'abord s'est révélé être une variété de graphite pulvérulent, dont les particules sont des paillettes monocristallines, bien représentées par des disques de diamètre moyen 10  $\mu\text{m}$  et d'épaisseur 0,1  $\mu\text{m}$ . Les résines, étant des polymères amorphes, ont suscité beaucoup moins d'intérêt. Les composites quant à eux, élaborés sous forme de films épais, se sont révélés très particuliers du point de vue de leur structure, puisque présentant une orientation préférentielle de leurs charges; à notre connaissance, c'est la première fois que des matériaux semblables (i.e. avec des disques orientés) sont élaborés.

La conductivité de composites chargés à divers taux volumiques de GMP a ensuite été mesurée, et une grande anisotropie (environ 50000 aux fortes concentrations de graphite) a été mise en évidence. Ainsi, on a pu définir pour chaque échantillon des conductivités basale  $\sigma_{//}$  et transverse  $\sigma_{\perp}$  (respectivement parallèlement et perpendiculairement au plan des films), lesquelles ont alors toujours été obtenues séparément grâce à deux types de montage. A ce sujet, notons qu'il nous a fallu concevoir un protocole particulier de mesure de la conductivité, en raison des caractéristiques courant - tension non linéaires présentées par la plupart des matériaux. Un système permettant une mesure du courant aux bornes d'échantillons soumis à un champ électrique dc variable a alors été conçu, et les conductivités ont été définies par extrapolation à champ nul.

Etant donnée la grande différence de conductivité entre les particules de graphite d'une part et le polymère d'autre part, il nous a été possible d'identifier le seuil de percolation au seuil de conduction (chapitre III). Pour établir précisément la position de ce dernier, nous l'avons défini comme étant le point d'inflexion des courbes conductivité - taux de charges que nous avons construites. Ces courbes ont d'ailleurs dû être corrigées dans le cas des composites époxy - GMP, car ceux-ci ont manifesté une porosité modifiant le taux volumique de particules, et dont il a fallu impérativement tenir compte. Nous avons d'ailleurs supposé à ce sujet que des exposants critiques de conductivité anormalement élevés pouvaient être obtenus si de tels effets étaient rencontrés. La détermination précise de la concentration critique a ensuite autorisé l'étude des propriétés structurales et électriques de nos matériaux dans le cadre de la théorie de la percolation.

Nous avons alors déterminé les valeurs de plusieurs exposants critiques, et montré qu'elles étaient en bon accord avec ce que prévoit la théorie. Le seuil de percolation a aussi été calculé, et trouvé dans un intervalle de valeurs parfaitement compatible avec les résultats obtenus dans les deux types de composites (résines époxy et polyuréthane). Enfin, nous avons étudié la variation de l'anisotropie en fonction du taux volumique de GMP; on a révélé qu'il était possible d'obtenir des exposants critiques  $t$  de conductivité apparents. Cependant, il a été montré que la prise en compte d'un exposant d'anisotropie permettait de retrouver les valeurs habituelles de  $t$ , et ainsi de ne pas contredire l'hypothèse d'universalité chère à la théorie de la percolation.

Le chapitre IV a été consacré à l'étude des mécanismes physiques de la conduction dans les composites résine - GMP. Ce travail a nécessité des mesures de conductivité en fonction du champ électrique, de la température et de la pression. Sous l'effet du champ tout d'abord, nous avons mis en évidence le fait que les composites n'obéissent pas à la loi d'Ohm en raison de non-linéarités propres à chaque résistance microscopique constituant le système. Ceci ayant été constaté aux faibles taux de

charges (mais au-dessus du seuil de percolation), nous en avons déduit que les particules n'étaient pas en contact physique, mais qu'un ou plusieurs mécanismes régissaient le passage des porteurs d'une paillette de GMP à l'autre. Si un certain nombre de processus de conduction n'ont pu véritablement être écartés, nous avons présumé l'intervention simultanée d'un effet tunnel et d'un mécanisme ionique, en plus de phénomènes de contact particule - particule.

Ensuite, l'étude des variations de la conductivité en fonction de la température nous a permis d'affiner notre choix parmi les processus possibles. Nous avons alors établi qu'un effet tunnel était le plus apte à décrire le comportement observé, à condition de tenir compte des variations thermiques des résistances de contact. En outre, une conductivité intrinsèque du polymère a été constatée, avec une contribution importante à des températures voisines de l'ambiante. Il nous restait alors à montrer que l'élargissement des barrières de potentiel entre les particules, dû à une dilatation du polymère plus rapide que celle du graphite, pouvait expliquer les variations non monotones de la résistivité aux faibles taux de charges.

Ceci a été réalisé en faisant des corrélations entre le comportement de la résistance des échantillons, mesurée à basse température d'une part, et à haute pression d'autre part. Nous avons aussi expliqué les variations de conductivité sous pression, à la fois en tenant compte des prédictions de la théorie de la percolation et de l'évolution des résistances de contact. Enfin, la coexistence d'une conduction électronique et d'une conduction ionique a été révélée dans les composites les moins chargés en graphite.

En définitive, un certain nombre de questions au sujet des composites résine -GMP a trouvé réponse au fil des pages de ce mémoire. Il n'en reste pas moins que plusieurs aspects de la conduction dans ces matériaux n'ont pu être traités que de manière qualitative ou semi-quantitative. En effet, il est apparu qu'une interprétation rigoureuse de tous les phénomènes pouvant y être observés nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres physiques et physico-chimiques, auxquels nous n'avons pu avoir excès. C'est la raison pour laquelle l'étude de tels composites est sans doute loin d'être terminée; notons ainsi que, entre autres problèmes qui restent posés, nous n'avons fait que partiellement la lumière sur la complexité des mécanismes de conduction. En outre, la structure exacte de l'amas infini de particules, existant dans les matériaux de concentration supérieure au seuil, n'a pu être analysée sur la base de nos seules mesures. Une étude des propriétés optiques à haute fréquence et de la conductivité en courant alternatif pourrait alors se révéler très prometteuse.

## *Annexe I*

**Calcul du taux volumique de pores dans les composites  
époxy - GMP**

**Essai d'interprétation de la présence de pores**



## → Calcul du taux volumique de pores

Nous avons examiné chaque type d'échantillon, à la fois dans le sens de la tranche et dans le sens du plan. Ainsi, nous avons effectué un comptage des bulles et trouvé une estimation de leurs diamètres. A partir de ces données, nous avons été en mesure de calculer le pourcentage volumique qu'elles occupent, en faisant l'approximation suivante. Puisque le nombre de bulles observé sur une section de tranche est plus grand que dans le plan, on traite le problème comme si elles formaient un réseau dont la maille, contenant une bulle unique, est un parallélépipède rectangle. On représente en Fig.A.I.1 ce réseau sous la forme d'un cube (côté a), ainsi que sa maille (côté b, hauteur h).

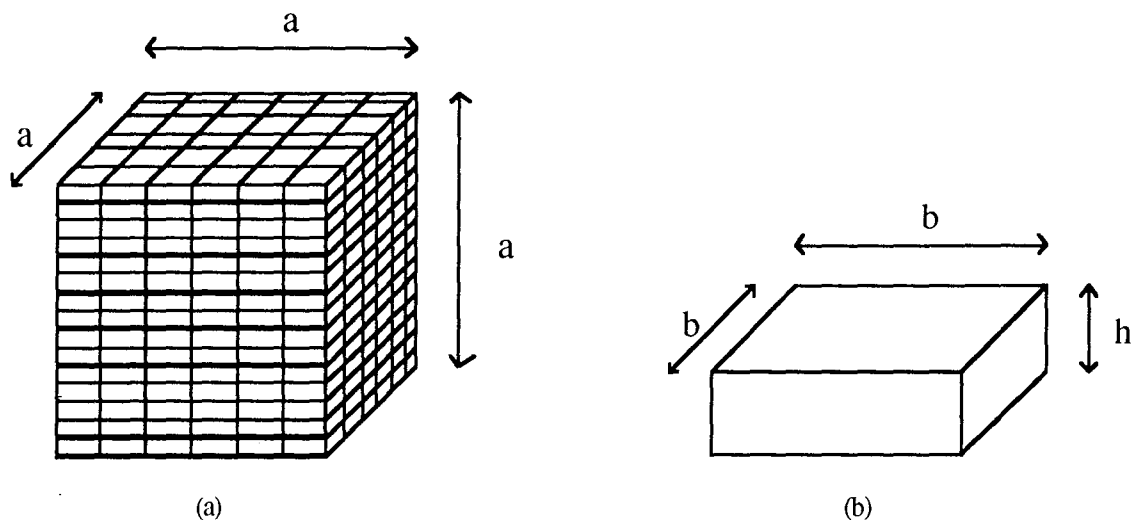


Fig.A.I.1: (a) Représentation du réseau rectangulaire sur lequel on raisonne (côté a, une bulle par maille)  
(b) Maille élémentaire de ce réseau (côté b, hauteur h)

\* La surface du plan de la maille est  $b^2$ . Puisqu'à une bulle correspond une maille, alors:

$$\text{nombre de bulles dans le plan} = \frac{a^2}{b^2} \quad \text{soit } b = \frac{a}{\sqrt{\text{nombre de bulles dans le plan}}}$$

\* La surface de la tranche de la maille est  $hb$ , et de la même façon:

$$\text{nombre de bulles dans la tranche} = \frac{a^2}{hb}$$

$$\text{soit } h = \frac{a^2}{b \times \text{nombre de bulles dans la tranche}}$$

$$\text{soit } h = \frac{a^2}{\text{nombre de bulles dans la tranche} \times \frac{a}{\sqrt{\text{nombre de bulles dans le plan}}}}$$

\* Le volume de la maille est  $hb^2$ , soit:

$$hb^2 = \frac{a^3}{\text{nombre de bulles dans la tranche} \times \sqrt{\text{nombre de bulles dans le plan}}}$$

\* Volume du réseau = Nombre de mailles  $\times$  volume de la maille

= Nombre de bulles  $\times$  volume de la maille

\* D'où:

$$\text{Nombre de bulles} = \frac{a^3}{hb^2}$$

$$= \sqrt{\text{nombre de bulles dans le plan} \times \text{nombre de bulles dans la tranche}}$$

\* Dans le réseau, la concentration volumique en bulles est:

$$\phi_{\text{bulles}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times \text{nombre de bulles}}{a^3}$$

On peut alors calculer le pourcentage volumique réel en GMP contenu dans les composites à base d'époxy. On a la relation:

$$\phi_{\text{GMP réel}} = \phi_{\text{GMP supposé}} \times (1 - \phi_{\text{bulles}})$$

D'où le tableau suivant:

$\phi_{\text{GMP supposé}} (\%)$	0	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6
$\phi_{\text{bulles}} (\%)$	8.05	18.97	17.33	13.24	32.21	52.75	42.90	8.42	0
$\phi_{\text{GMP réel}} (\%)$	0	0.40	0.83	1.30	1.36	1.42	2.28	4.58	6

On a exprimé graphiquement ces données sur la Fig.A.I.2.

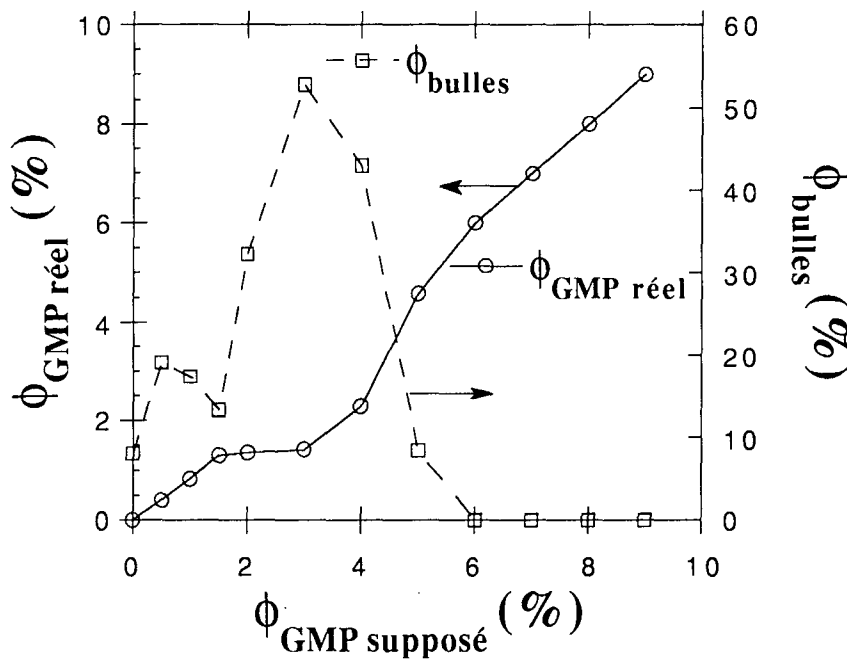
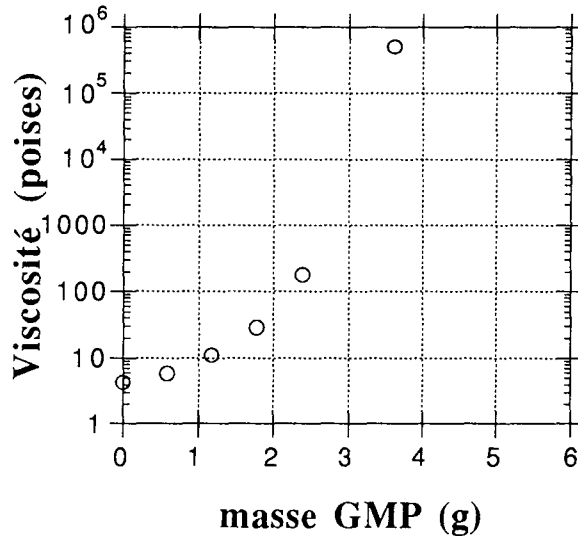


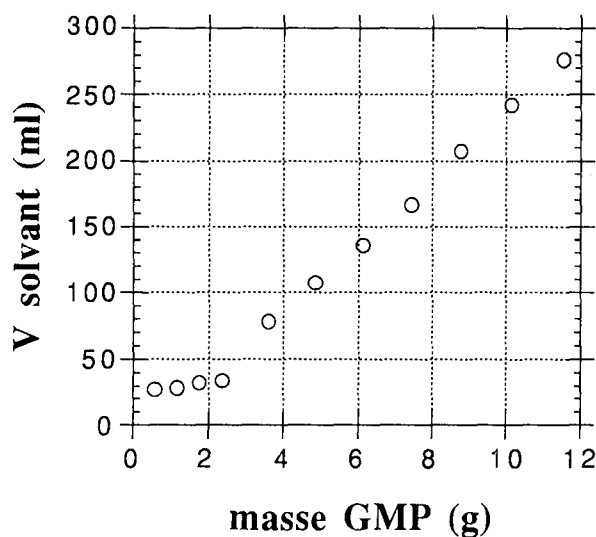
Fig.A.I.2: Variations du pourcentage volumique de bulles (ligne pointillée) et du pourcentage volumique réel en GMP (ligne pleine) en fonction du pourcentage supposé en GMP.

→ *Provenance des pores - Hypothèses*

Rappelons tout d'abord que la mise en oeuvre des composites époxy-GMP s'est toujours effectuée à viscosité constante. Puisque la viscosité d'un mélange résine-solvant-GMP croît très rapidement lorsque l'on rajoute des charges (voir Fig.A.I.3), il est nécessaire de préparer des solutions plus riches en solvant pour compenser cette augmentation abrupte de la viscosité (Fig.A.I.4).



**Fig.A.I.3:** Variation de la viscosité d'un mélange résine + durcisseur + solvant préalablement ajustée à 6 poises, en fonction de la masse de GMP introduite. Cette masse est calculée de manière à obtenir des taux volumiques de charge dans le matériau final de 0, 0.5, 1, 1.5, 2 et 3%.



**Fig.A.I.4:** Volume de solvant qu'il est nécessaire d'ajouter au même mélange qu'en Fig.A.I.3 pour qu'il conserve une viscosité de 6 poises, pour les mêmes quantités de GMP incorporées.

On peut ainsi distinguer en Fig.A.I.3 une augmentation brutale (de plus de trois ordres de grandeur) de la viscosité du mélange résine + GMP, de même qu'une nette cassure dans la pente de la Fig.A.I.4. Ces deux phénomènes ont lieu à partir de la même masse  $m_1$  de GMP (environ 3g pour 50g de résine), quantité pour laquelle le volume de bulles dans le matériau fini est maximal. Il faut en effet, pour que la viscosité de la solution résine-solvant-charge garde une valeur de 6 poises, ajouter beaucoup plus de solvant pour compenser le fort accroissement observé en Fig.A.I.3. Ce volume de



solvant devient tel que le GMP, en quantité supérieure ou égale à  $m_1$ , contribue principalement à la viscosité de la solution, comme illustré en Fig.A.I.5.

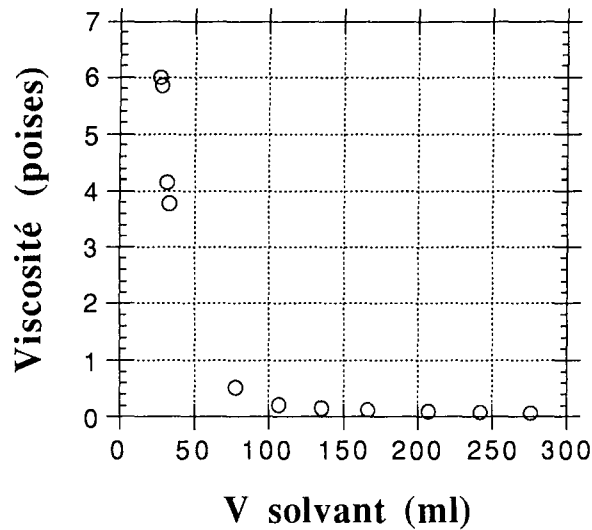


Fig.A.I.5: Viscosité d'une solution de résine vierge de GMP, à laquelle on a incorporé les volumes de solvant utilisés en Fig.A.I.4 (i.e. pour que la solution résine + GMP + solvant conserve une viscosité de 6 poises, quelque soit le taux de charge).

La Fig.A.I.5, qui représente la "viscosité du polymère" lorsque le taux de charge (et donc le volume de solvant) augmente, montre que la résine ne participe quasiment plus à la viscosité de la solution au-delà de la quantité  $m_1$  de GMP incorporée au mélange. On tend effectivement vers une valeur de 9 centipoises à 9% volumiques de particules dans le matériau fini, alors que la viscosité du solvant pur est de 4 centipoises.

On peut interpréter ces données de la manière suivante. Le volume de solvant dans la solution de départ augmente avec la quantité de GMP incorporée; par conséquent, le nombre de bulles possibles dans le composite, générées par évaporation, augmente aussi. Par contre, puisque la viscosité du polymère chute fortement à partir de la quantité de charges  $m_1$ , les bulles produites en grand nombre seront piégées de plus en plus difficilement. Il y aurait donc, pour une masse  $m_1$  de GMP dans la solution, un équilibre entre le volume de solvant évaporé et son aptitude à s'évacuer du matériau pendant la cuisson. Aux faibles taux de charges, on observerait alors peu de bulles, qui seraient presque toutes retenues, et aux forts taux, un grand nombre mais dont quelques-unes seulement resteraient piégées, voire aucune. La prépondérance de ces deux effets antagonistes serait renversée à partir de  $m_1$ , et un volume maximal de pores dans le composite y serait ainsi obtenu.

## *Annexe II*

**Mesure des coefficients de dilatation thermique des  
résines époxy et polyuréthane**

**Évaluation de la tenue thermique de ces résines**



## → Analyse thermomécanique des résines époxy et polyuréthane

Les résultats suivants nous ont été fournis par le CEA, Centre d'Etudes du Ripault. On mesure en fonction de la température l'évolution de l'épaisseur  $e$  (environ 1 mm) d'un échantillon de résine pure. La pente de la courbe  $\Delta e/e$  (T) correspond alors au coefficient de dilatation linéaire. Puisque le polymère est isotrope, on peut écrire que:

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta V}{V} \quad \text{et donc} \quad \frac{1}{e} \frac{\Delta e}{\Delta T} = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \alpha$$

Par conséquent, le coefficient de dilatation volumique est directement assimilable à la pente des courbes des Fig.A.II.1 (a) et (b), tracées respectivement pour les résines époxy et polyuréthane.

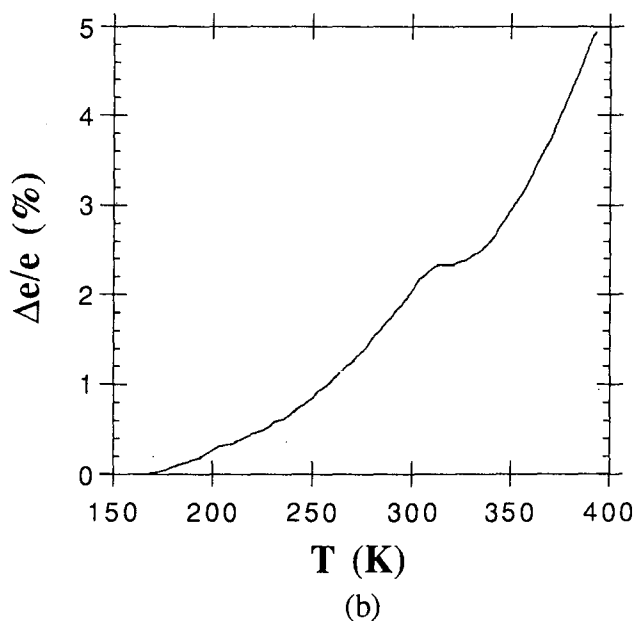
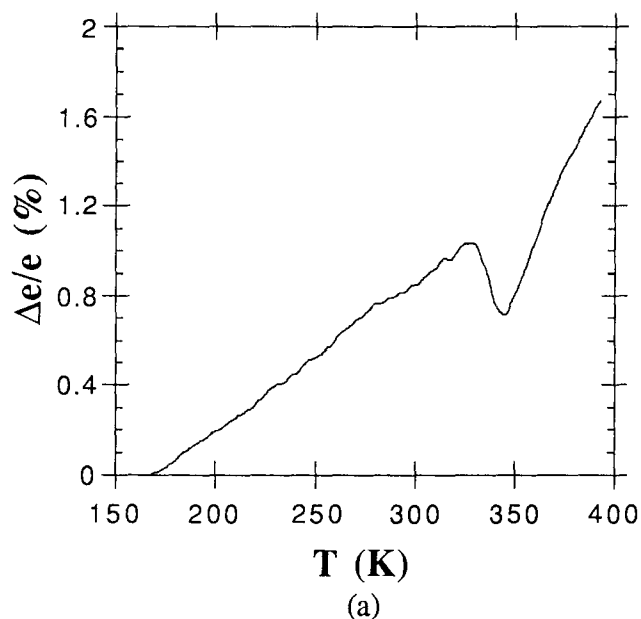


Fig.A.II.1: Variations en fonction de la température du rapport  $\Delta e/e$ , où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon de polymère.

(a) Résine époxy

(b) Résine polyuréthane

Ces mesures ont été effectuées à l'air, avec une vitesse de chauffe de 5 °C par minute. Le premier point, effectué vers -100 °C (précisément -105,3 °C pour l'époxy et -105,9 °C pour la polyuréthane) correspond donc à la valeur zéro du rapport  $\Delta e/e$ . En ce qui concerne l'époxy, deux échantillons ont été testés et conduisent à des résultats semblables; on n'en a donc représenté qu'un seul (Fig.A.II.1.a), mais une moyenne a été faite pour en obtenir les coefficients  $\alpha_p$  de dilatation volumique.

On peut décrire la Fig.A.II.1.a (époxy) par une succession de segments de droite, et les différentes valeurs de  $\alpha_p$  sont alors données par:

$$\text{Epoxy: } \begin{cases} \alpha_{p1} \approx 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 173 \text{ K} \lesssim T \lesssim 325 \text{ K} \\ \alpha_{p2} \approx -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 325 \text{ K} \lesssim T \lesssim 346 \text{ K} \\ \alpha_{p3} \approx 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 346 \text{ K} \lesssim T \lesssim 368 \text{ K} \\ \alpha_{p4} \approx 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} & \text{pour } 368 \text{ K} \lesssim T \lesssim 393 \text{ K} \end{cases}$$

La Fig.A.II.1.b (polyuréthane = PU) peut quant à elle être représentée par deux polynômes d'ordre 3 de part et d'autre d'une température de 38 °C. Puisque la pente de ces courbes est fournie par la première dérivée par rapport à T de ces fonctions, obtenues par ajustements des données, les coefficients de dilatation vérifient ainsi:

$$\text{PU: } \begin{cases} \alpha_{p1} \approx (2,94 \cdot 10^{-4} - 3,16 \cdot 10^{-6}T + 1,07 \cdot 10^{-8}T^2) \text{ K}^{-1} & \text{pour } 173 \text{ K} \lesssim T \lesssim 311 \text{ K} \\ \alpha_{p2} \approx (-1,09 \cdot 10^{-2} + 5,61 \cdot 10^{-5}T - 6,87 \cdot 10^{-8}T^2) \text{ K}^{-1} & \text{pour } 311 \text{ K} \lesssim T \lesssim 393 \text{ K} \end{cases}$$

Une transition vitreuse est observable sur chacun des graphiques, mais la température correspondante  $T_g$  est difficile à déterminer. En faisant l'hypothèse que  $T_g$  coïncide avec le début de la dilatation prononcée du polymère au-dessus de l'ambiante, on a:

$$\begin{cases} T_g (\text{époxy}) & \approx 73 \text{ °C} \\ T_g (\text{PU}) & \approx 60 \text{ °C} \end{cases}$$

#### → Analyse thermogravimétrique des résines époxy et polyuréthane

Ces résultats nous ont aussi été fournis par le CEA, Centre d'Etudes du Ripault, à partir d'échantillons identiques à ceux qui ont été utilisés lors de l'analyse thermomécanique. Le but de cette méthode est de tester le comportement des matériaux polymériques lorsqu'ils sont soumis à des températures relativement élevées; on mesure alors, en fonction de T, la perte de masse d'échantillons des deux types de résine. Soient les Fig.A.II.2.(a) et (b) correspondant respectivement à l'époxy et à la polyuréthane. On y a tracé l'évolution du rapport  $\Delta m/m$ , c'est-à-dire la perte de masse relative de chaque matériau par rapport à l'ambiante.

On peut retenir de ces courbes que la perte de masse est négligeable jusque 100 °C, température au-delà de laquelle survient une décomposition progressive de chacun des polymères; celle de l'époxy est plus rapide, mais d'amplitude moindre que dans le cas de la résine polyuréthane.

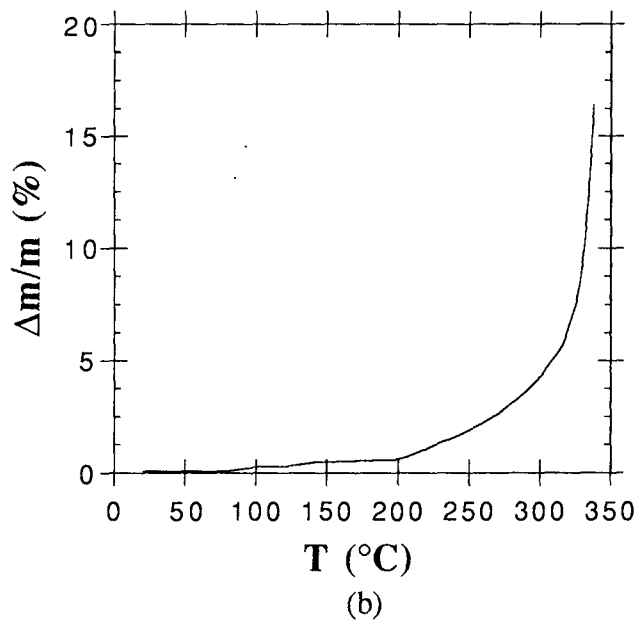
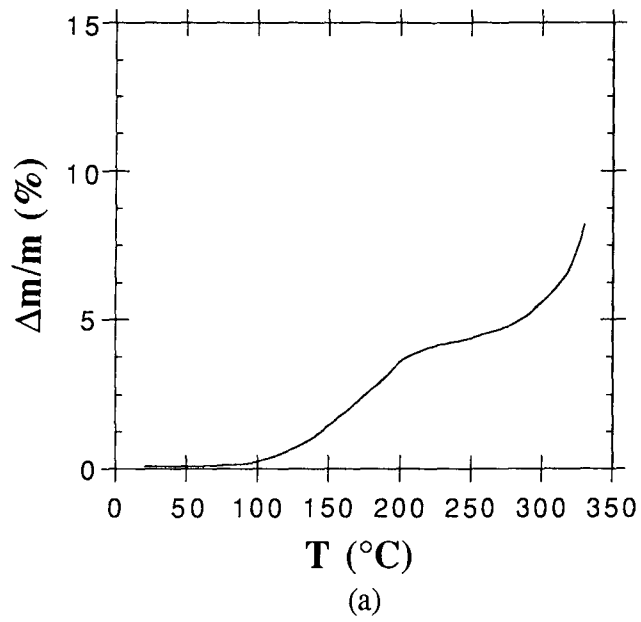


Fig.A.II.2: Variations en fonction de la température du rapport  $\Delta m/m$ , où  $m$  est la masse de l'échantillon de polymère.

(a) Résine époxy

(b) Résine polyuréthane



### *Annexe III*

**Calcul de la variation thermique du taux volumique de GMP dans les composites à base de résine époxy**

**Expressions du taux volumique de GMP en fonction de la température dans les composites époxy et polyuréthane**





→ Calcul de la variation de concentration volumique en GMP en fonction de la température, dans les composites à base de résine époxy

Le matériau époxy contenant des bulles en proportion volumique  $\phi_B$ , on écrit que le taux  $\phi$  de GMP est tel que:

$$\phi = \frac{V_G}{V_G + V_P + V_B}$$

où  $V_G$  est le volume de graphite,  $V_P$  celui du polymère, et  $V_B$  celui des bulles. On peut alors montrer que si le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_B$  des bulles est nul  $\alpha_B$ , on a:

$$\frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dT} = (1 - \phi) \cdot (\alpha_G - \alpha_P) + \alpha_P \cdot \phi_B$$

où  $\alpha_G$  est le coefficient d'expansion du graphite et  $\alpha_P$  celui du polymère. Ainsi, le problème revient à extraire  $\phi(T)$  en calculant l'intégrale:

$$\int_{T_a}^T dT = \int_{\phi_a}^{\phi(T)} \frac{d\phi}{\phi \cdot [(1 - \phi) \cdot (\alpha_G - \alpha_P) + \alpha_P \cdot \phi_B]} \quad (1)$$

Pour simplifier l'écriture, on pose:

$$\begin{cases} a = \alpha_G - \alpha_P \\ b = \alpha_P \cdot \phi_B \end{cases}$$

On cherche donc à intégrer la fraction:  $F = \frac{1}{\phi \cdot [a \cdot (1 - \phi) + b]}$

Pour décomposer  $F$  en éléments simples, on écrit son dénominateur sous la forme:

$$\phi \cdot [a \cdot (1 - \phi) + b] = -a \cdot \phi \cdot \left[ \phi - \frac{a + b}{a} \right]$$

En partant de cette expression, on va écrire la fraction  $F$  comme:

$$F = \frac{1}{-a \cdot \phi \cdot \left[ \phi - \frac{a + b}{a} \right]} = \frac{A}{-a \cdot \phi} + \frac{B}{\phi - \frac{a + b}{a}} \quad (2)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes à déterminer. Pour obtenir  $A$ , on multiplie l'équation (2) par  $(-a \cdot \phi)$  de part et d'autre du signe égal, soit:

$$\frac{1}{\phi - \frac{a + b}{a}} = A - \frac{a \cdot \phi \cdot B}{\phi - \frac{a + b}{a}}$$

d'où 
$$A = \frac{1 + a \cdot \phi \cdot B}{\phi - \frac{a + b}{a}}$$

En posant  $\phi = 0$ , on obtient  $A = -\frac{a}{a + b}$

De la même façon, on détermine  $B$  en multipliant chaque membre de (2) par  $\left( \phi - \frac{a + b}{a} \right)$ .

Ainsi:

$$\frac{1}{-a \cdot \phi} = -\frac{A \cdot \left( \phi - \frac{a + b}{a} \right)}{a \cdot \phi} + B$$

$$\text{d'où } B = \frac{-1 + A \cdot \left( \phi - \frac{a+b}{a} \right)}{a \cdot \phi}$$

En remplaçant A par sa valeur et en posant  $\phi = 1$ , on obtient  $B = -\frac{1}{a+b}$

Par conséquent, on peut réécrire F comme la somme suivante:

$$F = \frac{1}{\phi \cdot [a \cdot (1 - \phi) + b]} = \frac{1}{\phi \cdot (a+b)} + \left( \frac{a}{a+b} \right) \frac{1}{a \cdot (1 - \phi) + b}$$

L'intégrale de départ (1) devient donc:

$$\frac{1}{a+b} \int \frac{d\phi}{\phi} + \frac{a}{a+b} \int \frac{d\phi}{a \cdot (1 - \phi) + b} \quad (3)$$

Dans l'expression (3), l'intégration de la première fraction est immédiate, alors que la seconde demande les changements de variable suivants. Posons d'abord  $c = a + b$ , et ainsi la deuxième fraction s'écrit plus simplement:

$$\frac{d\phi}{a \cdot (1 - \phi) + b} = \frac{d\phi}{-a \cdot \phi + c}$$

Soit maintenant  $x = -a \cdot \phi + c$ . Donc  $dx = -a \cdot d\phi$  et alors:  $d\phi = -\frac{1}{a} dx$

La seconde intégrale de (3) est par conséquent:

$$\int_{\phi_a}^{\phi(T)} \frac{d\phi}{a \cdot (1 - \phi) + b} = -\frac{1}{a} \times \int_{x_a = -a \cdot \phi_a + c}^{x(T) = -a \cdot \phi(T) + c} \frac{dx}{x}$$

L'équation (1) est maintenant calculable et conduit à:

$$\int_{T_a}^T dT = \frac{1}{a+b} \int_{\phi_a}^{\phi(T)} \frac{d\phi}{\phi} - \frac{1}{a+b} \int_{x_a}^{x(T)} \frac{dx}{x}$$

$$\text{soit } (T - T_a) = \frac{1}{a+b} \ln \left( \frac{\phi(T) \cdot (-a \cdot \phi_a + c)}{\phi_a \cdot (-a \cdot \phi(T) + c)} \right)$$

$$\text{ou encore } \frac{\phi(T) \cdot (-a \cdot \phi_a + c)}{\phi_a \cdot (-a \cdot \phi(T) + c)} = \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]$$

$$\Leftrightarrow \phi(T) \cdot (-a \cdot \phi_a + c) = \phi_a \cdot (-a \cdot \phi(T) + c) \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]$$

$$\Leftrightarrow -a \cdot \phi_a \cdot \phi(T) + c \cdot \phi(T) = (-a \cdot \phi_a \cdot \phi(T) + c \cdot \phi_a) \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]$$

$$\Leftrightarrow -a \cdot \phi_a \cdot \phi(T) (1 - \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]) + c \cdot \phi(T) = c \cdot \phi_a \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]$$

$$\Leftrightarrow \phi(T) = \frac{c \cdot \phi_a \cdot \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]}{-a \cdot \phi_a \cdot (1 - \exp [(T - T_a) \cdot (a+b)]) + c} \quad (4)$$

On réécrit (4) sous la forme:

$$\phi(T) = \frac{c \cdot \phi_a}{a \cdot \phi_a + (-a \cdot \phi_a + c) \exp[-(T - T_a) \cdot (a + b)]}$$

$$\Leftrightarrow \phi(T) = \frac{a + b}{a + \frac{a \cdot (1 - \phi_a) + b}{\phi_a} \exp[-(T - T_a) \cdot (a + b)]}$$

et en remplaçant a et b par leurs valeurs respectives, on obtient finalement:

$$\phi(T) = \frac{\alpha_G - \alpha_P \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_G - \alpha_P) + \frac{(\alpha_G - \alpha_P) \cdot (1 - \phi_a) + \alpha_P \cdot \phi_B}{\phi_a} \exp[-(T - T_a) \cdot (\alpha_G - \alpha_P \cdot (1 - \phi_B))]}$$

→ Expressions analytiques de la quantité  $\phi(T)$  pour les deux types de composites, en fonction de la température

En posant  $\phi_a = \phi(293 \text{ K})$  et  $T_a = 293 \text{ K}$ , on a, pour chaque résine, les résultats suivants:

Matériaux époxy - GMP

$$4.2 \text{ K} \leq T \leq 77 \text{ K}: \quad \alpha_{G2} \approx 6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\phi(T) = \frac{\alpha_{G2}}{\alpha_{G2} + \frac{\alpha_{G2} \cdot (1 - \phi(77 \text{ K}))}{\phi(77 \text{ K})} \exp[-\alpha_{G2} \cdot (T - 77)]}$$

$$77 \text{ K} \leq T \leq 110 \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G2} \approx 6.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P1} \approx 8.2.10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{\alpha_{G2} - \alpha_{P1} \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_{G2} - \alpha_{P1}) + \frac{(\alpha_{G2} - \alpha_{P1}) \cdot (1 - \phi(110 \text{ K})) + \alpha_{P1} \cdot \phi_B}{\phi(110 \text{ K})} \exp[-(T - 110) \cdot (\alpha_{G2} - \alpha_{P1} \cdot (1 - \phi_B))]}$$

$$110 \text{ K} \leq T \leq 325 \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P1} \approx 8.2.10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{\alpha_{G1} - \alpha_{P1} \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_{G1} - \alpha_{P1}) + \frac{(\alpha_{G1} - \alpha_{P1}) \cdot (1 - \phi_a) + \alpha_{P1} \cdot \phi_B}{\phi_a} \exp[-(T - T_a) \cdot (\alpha_{G1} - \alpha_{P1} \cdot (1 - \phi_B))]}$$

$$325 \text{ K} \leq T \leq 346 \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P2} \approx -1.6.10^{-4} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{\alpha_{G1} - \alpha_{P2} \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_{G1} - \alpha_{P2}) + \frac{(\alpha_{G1} - \alpha_{P2}) \cdot (1 - \phi(325 \text{ K})) + \alpha_{P2} \cdot \phi_B}{\phi(325 \text{ K})} \exp[-(T - 325) \cdot (\alpha_{G1} - \alpha_{P2} \cdot (1 - \phi_B))]}$$

$$346 \text{ K} \leq T \leq 368 \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P3} \approx 2.8.10^{-4} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{\alpha_{G1} - \alpha_{P3} \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_{G1} - \alpha_{P3}) + \frac{(\alpha_{G1} - \alpha_{P3}) \cdot (1 - \phi(346 \text{ K})) + \alpha_{P3} \cdot \phi_B}{\phi(346 \text{ K})} \exp[-(T - 346) \cdot (\alpha_{G1} - \alpha_{P3} \cdot (1 - \phi_B))]}$$

$$368 \text{ K} \leq T \leq 393 \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P4} \approx 2.1.10^{-4} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{\alpha_{G1} - \alpha_{P4} \cdot (1 - \phi_B)}{(\alpha_{G1} - \alpha_{P4}) + \frac{(\alpha_{G1} - \alpha_{P4}) \cdot (1 - \phi(368 \text{ K})) + \alpha_{P4} \cdot \phi_B}{\phi(368 \text{ K})} \exp[-(T - 368) \cdot (\alpha_{G1} - \alpha_{P4} \cdot (1 - \phi_B))]}$$

Matériaux polyuréthane - GMP

$$4.2. \text{ K} \leq T \leq 110. \text{ K}: \quad \alpha_{G2} \approx 6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\phi(T) = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi(110 \text{ K})}{\phi(110 \text{ K})} \exp[-\alpha_{G2} \cdot (T - 110)]}$$

$$110. \text{ K} \leq T \leq 173. \text{ K}: \quad \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\phi(T) = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi(173 \text{ K})}{\phi(173 \text{ K})} \exp[-\alpha_{G1} \cdot (T - 173)]}$$

$$173. \text{ K} \leq T \leq 311. \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P1} \approx (2,94.10^{-4} - 3,16.10^{-6} \cdot T + 1,07.10^{-8} \cdot T^2) \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi_a}{\phi_a} \exp[(\alpha_{P1} - \alpha_{G1}) \cdot (T - T_a)]}$$

$$311. \text{ K} \leq T \leq 393. \text{ K}: \quad \begin{cases} \alpha_{G1} \approx 27.10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ \alpha_{P2} \approx (-1,09.10^{-2} + 5,61.10^{-5} \cdot T - 6,87.10^{-8} \cdot T^2) \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

$$\phi(T) = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi(311 \text{ K})}{\phi(311 \text{ K})} \exp[(\alpha_{P2} - \alpha_{G1}) \cdot (T - 311)]}$$



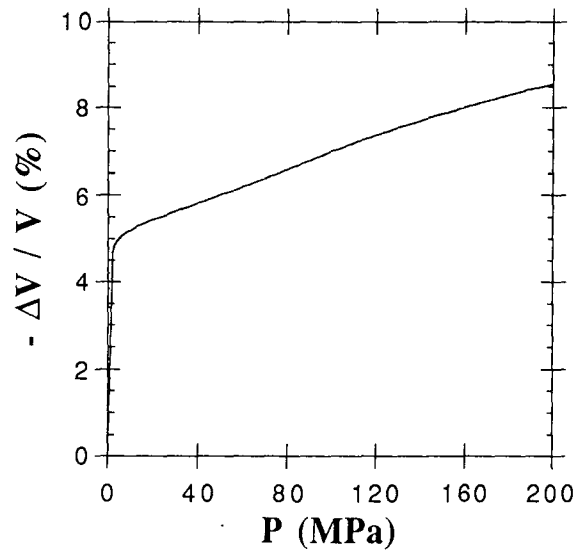
## *Annexe IV*

### **Mesure de la compressibilité des résines époxy et polyuréthane**

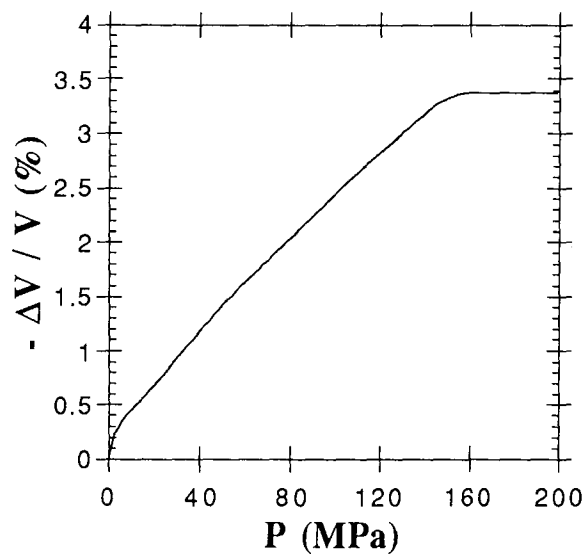




La méthode de porosimétrie consiste à placer des échantillons de polymère dans une chambre à parois épaisses, dans laquelle on refoule du mercure à pression croissante. Pour chaque valeur de  $P$  (de 0 à 200 MPa), la variation de volume est enregistrée et les Fig.A.IV.1 (a) et (b) sont alors obtenues pour les résines époxy et polyuréthane, respectivement. L'époxy étant poreuse, plusieurs manipulations successives ont été nécessaires pour saturer ce matériau de mercure. On suppose donc que les résultats de la Fig.A.IV.1 peuvent réellement être reliés à la compressibilité de la résine pure (sans bulles), puisque la porosité trouvée par cette méthode est de 8,56 %, valeur en bon accord avec celle que l'on a déterminée dans l'annexe I (8,05 %).



(a)



(b)

Fig.A.IV.1: Variations relatives  $-\Delta V/V$  du volume d'échantillons de polymère, par la méthode de porosimétrie à mercure.

(a) Résine époxy saturée de mercure

(b) Résine polyuréthane

Cependant, les variations relatives de volume entre 0 et 2 MPa sont très abruptes et semblent malgré tout provenir de l'occupation d'un certain nombre de pores par le mercure. Quoiqu'il en soit, nous nous sommes servi d'incrément de pression d'au moins 2 MPa pour faire augmenter  $P$  dans nos mesures de résistance électrique; en conséquence, il sera beaucoup plus simple pour nous de ne pas tenir compte de cette gamme de faibles pressions, puisque nous n'avons pas à l'utiliser.

A partir des valeurs (négatives) de  $\Delta V/V$  obtenues pour chaque polymère, on peut calculer le module de rigidité  $B_v$  comme étant:

$$B_v = - \frac{P}{\Delta V / V}$$

En faisant abstraction des valeurs de  $P$  vérifiant  $0 \leq P \leq 2$  MPa, on peut constater que dans le cas de l'époxy, un polynôme d'ordre 3 décrit très bien les points expérimentaux; c'est ce que nous avons représenté en Fig.A.IV.2 (a) dans une gamme de pression allant de 0 à 200 MPa. Pour la résine polyuréthane, un ajustement polynômial n'est pas convenable; nous avons donc simplement tracé en Fig.A.IV.2 (b) une courbe d'interpolation.

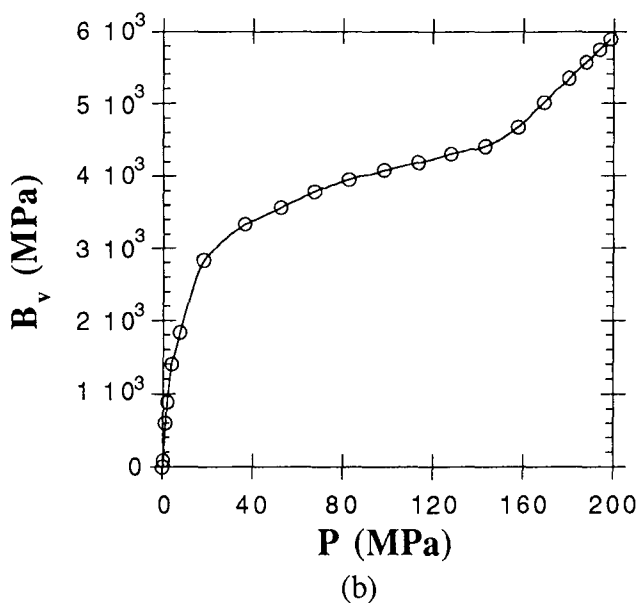
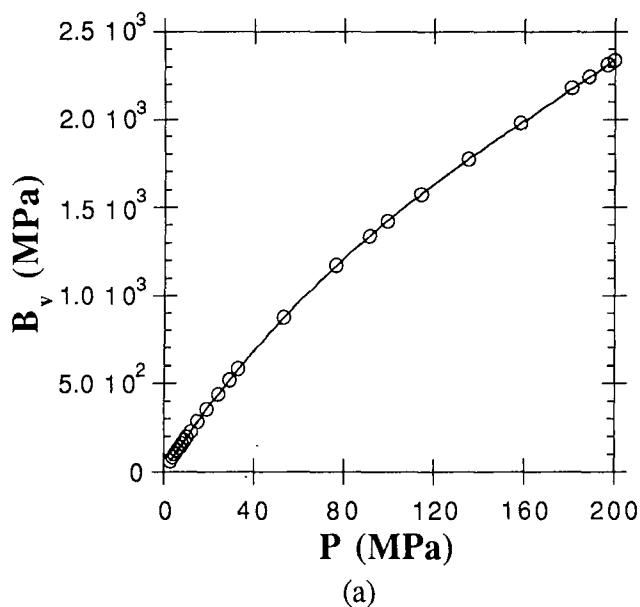
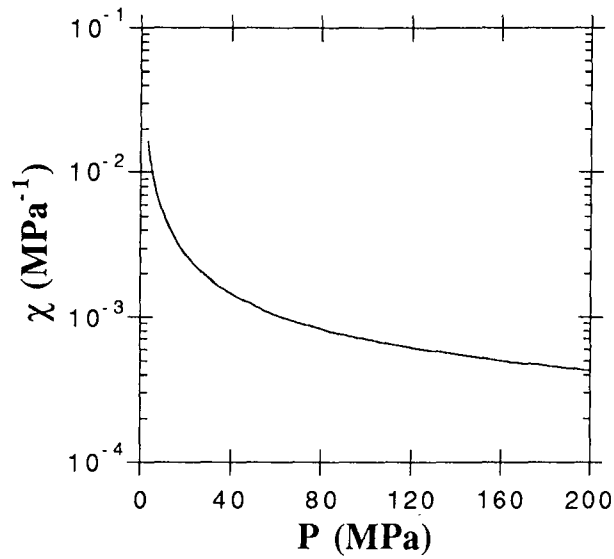
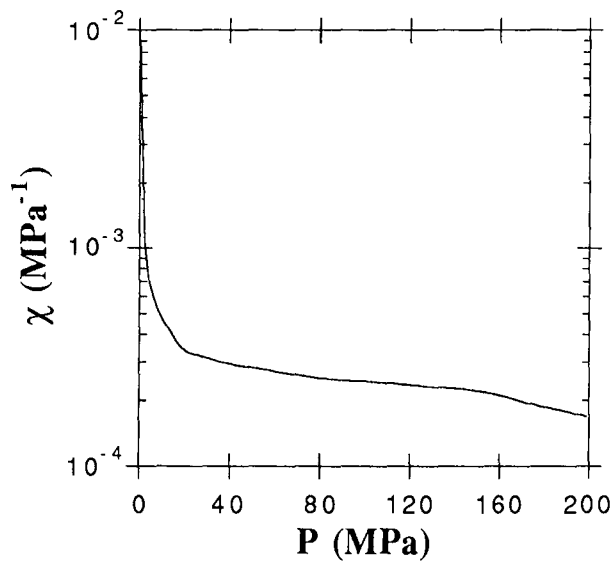


Fig.A.IV.2: Module de rigidité des échantillons de polymère en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Les cercles représentent les données expérimentales, et la ligne pleine est l'ajustement à ces points par un polynôme d'ordre 3 (résine époxy) ou par une courbe d'interpolation (résine polyuréthane).  
 (a) Résine époxy saturée de mercure (b) Résine polyuréthane

Les variations correspondantes de la compressibilité  $\chi = 1/B_V$  sont tracées, pour les deux résines, sur les Fig.A.IV.3 (a) et (b).



(a)



(b)

Fig.A.IV.3: Compressibilité des échantillons de polymère en fonction de la pression hydrostatique appliquée.  
(a) Résine époxy saturée de mercure (b) Résine polyuréthane



## *Bibliographie*



- 1 - S.R. Broadbent, J.M. Hammersley: Proceedings of the Cambridge Philosophical Society., **53**, 629-645 (1957): *Percolation processes*
- 2 - P.G. de Gennes: La Recherche, **7**, 919-927 (1976): *La percolation: un concept unificateur*
- 3 - V.K.S. Shante, S. Kirkpatrick: Adv. Phys., **20**, 325-357 (1971): *An introduction to percolation theory*
- 4 - S. Kirkpatrick: Reviews of Modern Physics, **45**, 574-588 (1973): *Percolation and conduction*
- 5 - H. Scher, R. Zallen: J. Chem. Phys., **53**, 3759-3761 (1970): *Critical density in percolation processes*
- 6 - G.E. Pike, C.H. Seager: Phys. Rev. B, **10**, 1421-1434 (1974): *Percolation and conductivity: a computer study. I\**
- 7 - D. Stauffer: Introduction to percolation theory, Taylor & Francis, London and Philadelphia (1985)
- 8 - J.P. Clerc, G. Giraud, J. Roussenoq, R. Blanc, J.P. Carton, E. Guyon, H. Ottavi, D. Stauffer: Annales de Physique, **8**, 1-104 (1983): *LA PERCOLATION: Modèles, simulations analogiques et numériques*
- 9 - D. Stauffer: Physics Reports, **54**, 1-74 (1979): *Scaling theory of percolation clusters*
- 10 - G. Toulouse: Il Nuovo Cimento, **23B**, 234-240 (1974): *Perspectives from the theory of phase transitions*
- 11 - C. Mouney: Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux I (1987): *Contribution à l'étude de la structure des matériaux composites polymère - fibres courtes de carbone et des mécanismes de conduction*
- 12 - A.S. Skal, B.I. Shklovskii : Soviet Phys. Semicond., **8**, 1586-1592 (1975): *Topology of an infinite cluster in the theory of percolation and its relationship to the theory of hopping conduction*
- 13 - P.G. de Gennes: Le Journal de Physique - Lettres, **37**, L1-L2 (1976): *On a relation between percolation theory and the elasticity of gels*
- 14 - B.I. Shklovskii: Phys. Stat. Sol. (b), **85**, K111-K114 (1978): *Anisotropy of percolation conduction*
- 15 - B.I. Shklovskii, A.L. Efros: Sov. Phys. Usp., **18**, 845-862 (1976): *Percolation theory and conductivity of strongly inhomogeneous media*
- 16 - J.P. Straley: J. Phys. C: Solid St. Phys., **13**, 4335-4345 (1980): *Conductivity anisotropy and the Hall effect in inhomogeneous conductors near the percolation threshold*
- 17 - A. Kapitulnik, G. Deutscher: Phys. Rev. Lett., **49**, 1444-1448 (1982): *Percolation characteristics in discontinuous thin films of Pb*
- 18 - R.F. Voss, R.B. Laibowitz, E.I. Alessandrini: Phys. Rev. Lett., **49**, 1441-1444 (1982): *Fractal (scaling) clusters in thin gold films near the percolation threshold*
- 19 - H.E. Stanley: J. Phys. A, **10**, L211-L220 (1977): *Cluster shapes at the percolation threshold: an effective cluster dimensionality and its connection with critical-point exponents*
- 20 - A. Coniglio: Phys. Rev. Lett., **46**, 250-253 (1981): *Thermal phase transition of the dilute s-state Potts and n-vectors models at the percolation threshold*



- 21 - P. Smilauer: Contemporary Physics, **32**, 89-102 (1991): *Thin metal films and percolation theory*
- 22 - R. Pike, H.E. Stanley: J. Phys. A, **14**, L169-L177 (1981): *Order propagation near the percolation threshold*
- 23 - B.B. Mandelbrot: The fractal geometry of nature, Freeman, San Francisco (1982)
- 24 - S. Kirkpatrick: La matière mal condensée, Ecole d'été des Houches, Session XXXI, Edited by R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse, North-Holland (1978): *Models of disordered materials*
- 25 - Y. Gefen, A. Aharony, B.B. Mandelbrot, S. Kirkpatrick: Phys. Rev. Lett., **47**, 1771-1774 (1981): *Solvable fractal family, and its possible relation to the backbone at percolation*
- 26 - E. Guyon, S. Roux: La Recherche, **18**, N°191, 1050-1058 (1987): *Les matériaux hétérogènes*
- 27 - S. Redner, H.E. Stanley: J. Phys. A: Math. Gen., **12**, 1267-1283 (1979): *Anisotropic bond percolation*
- 28 - S. Redner, A. Coniglio: Physics Letters, **79A**, 111-112 (1980): *On the crossover exponent for anisotropic bond percolation*
- 29 - S. Alexander: J. Phys. A, **11**, 1803-1806 (1978): *Hamiltonian formulation of bond percolation: an alternative derivation*
- 30 - L. Turban: J. Phys. C: Solid St. Phys., **12**, 1479-1490 (1979): *Anisotropic percolation on the Bethe lattice*
- 31 - H. Ikeda: Progress of Theoretical Physics, **61**, 842-849 (1979): *Percolation in anisotropic systems*
- 32 - I. Balberg, N. Binenbaum: Physical Review B, **35**, 8749-8752 (1987): *Scher and Zallen criterion: applicability to composite systems*
- 33 - I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner: Phys. Rev. B, **30**, 3933-3943 (1984): *Excluded volume and its relation to the onset of percolation*
- 34 - A.L.R. Bug, S.A. Safran, I. Webman: Phys. Rev. Lett., **54**, 1412-1415 (1985): *Continuum percolation of rods*
- 35 - I. Balberg: Physical Review B, **31**, 4053-4055 (1985): *"Universal" percolation-threshold limits in the continuum*
- 36 - I. Balberg: Phys. Rev. B, **33**, 3618-3620 (1986): *Excluded-volume explanation of Archie's law*
- 37 - I. Balberg, N. Binenbaum, S. Bozowski: Solid State Comm., **47**, 989-992 (1983): *Anisotropic percolation in carbon black-polyvinylchloride composites*
- 38 - I. Balberg, N. Binenbaum: Physical Review B, **28**, 3799-3812 (1983): *Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks*
- 39 - I. Balberg, S. Bozowski: Solid State Comm., **44**, 551-554 (1982): *Percolation in a composite of random stick-like conducting particles*
- 40 - S.F. Wang, A.A. Ogale: Compos. Sci. Technol., **46**, 93-103 (1993): *Continuum space simulation and experimental characterization of electrical percolation behavior of particulate composites*

- 41 - M.I. Ozhovan, K.N. Semenov: Sov. Phys. JETP, **75**, 696-698 (1992): *Percolation in a system of polydispersed particles*
- 42 - A.A. Ogale, S.F. Wang: Compos. Sci. Technol., **46**, 379-388 (1993): *Simulation of the percolation behavior of quasi- and transversely isotropic short-fiber composites with a continuum model*
- 43 - S.F. Wang, A.A. Ogale: Compos. Sci. Technol., **46**, 389-398 (1993): *Simulation of percolation behavior of anisotropic short-fiber composites with a continuum model and non-cubic control geometry*
- 44 - I. Balberg, N. Binenbaum: Phys. Rev. A, **35**, 5174-5177 (1987): *Invariant properties of the percolation thresholds in the soft-core - hard-core transition*
- 45 - I. Webman, J. Jortner, M.H. Cohen: Phys. Rev. B, **11**, 2885-2892 (1993): *Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials*
- 46 - I. Balberg, N. Binenbaum: Phys. Rev. A, **31**, 1222-1225 (1985): *Cluster structure and conductivity of three-dimensional continuum systems*
- 47 - I. Balberg, N. Binenbaum, C.H. Anderson: Phys. Rev. Lett., **51**, 1605-1608 (1983): *Critical behavior of the two-dimensional sticks system*
- 48 - W.T. Elam, A.R. Kerstein, J.J. Rehr: Phys. Rev. Lett., **52**, 1516-1519 (1984): *Critical properties of the void percolation problem for spheres*
- 49 - F. Lux: J. Mater. Science, **28**, 285-301 (1993): *Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials*
- 50 - B.J. Last, D.J. Thouless: Phys. Rev. Lett., **2**, 1719-1721 (1971): *Percolation theory and electrical conductivity*
- 51 - S. Alexander, R. Orbach: J. Physique-Lettres, **43**, L625-L631 (1982): *Density of states on fractals: «fractons»*
- 52 - A.L. Efros, B.I. Shklovskii: Physica Status Solidi (b), **76**, 475-485 (1976): *Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non metal transition threshold*
- 53 - J.P. Straley: J. Phys. C, **9**, 783-795 (1976): *Critical phenomena in resistor networks*
- 54 - J.P. Straley: J. Phys. C: Solid St. Phys., **12**, 3711-3716 (1979): *Position-space renormalisation method and the exponent theory of random conductors*
- 55 - G. Deutscher, A. Kapitulnik, M. Rappaport: Annals of the Israël Physical Society, **5**: Percolation structures and processes (1983), 207-228: *Percolation in metal-insulator systems*
- 56 - S. Kirkpatrick: Solid State Comm., **12**, 1279-1283 (1973): *The nature of percolation "channels"*
- 57 - H.E. Stanley, A. Coniglio: Phys. Rev. B, **29**, 522-524 (1984): *Flow in porous media: the "backbone" fractal at the percolation threshold*
- 58 - Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander: Phys. Rev. Lett., **50**, 77-80 (1983): *Anomalous diffusion on percolating clusters*
- 59 - J.P. Straley: J. Phys. C, **13**, L773-L776 (1980): *Exponent theory of the Hall effect and conductivity anisotropy near the percolation threshold*

- 60 - A.K. Sarychev, A.P. Vinogradoff: J. Phys. C, **12**, L681-L683 (1979): *Percolation in anisotropic systems and structure of the infinite cluster*
- 61 - A.K. Sarychev, A.P. Vinogradoff: J. Phys. C, **16**, L1073-L1077 (1983): *Percolation conductivity in anisotropic system*
- 62 - F. Carmona, A. El Amarti: Phys. Rev. B, **35**, 3284-3290 (1987): *Anisotropic conductivity in heterogeneous solids with cylindrical conducting inclusions*
- 63 - L.N. Smith, C.J. Lobb: Phys. Rev. B, **20**, 3653-3658 (1979): *Percolation in two-dimensional conductor-insulator networks with controllable anisotropy*
- 64 - J.P. Troadec, D. Bideau, G. Giraud, E. Guyon: L'Onde Electrique, **65**, 13-33 (1985): *Percolation, propriétés électriques et géométrie des mélanges désordonnés*
- 65 - B.I. Shklovskii: Sov. Phys.- Semicond., **11**, 1253-1257 (1977): *Anisotropy of hopping conduction*
- 66 - J.P. Troadec, D. Bideau, E. Guyon: J. Phys. C: Solid St. Phys., **14**, 4807-4819 (1981): *Transport properties of conducting and semiconducting anisotropic mixtures*
- 67 - R. Blanc, C.D. Mitescu, G. Thévenot: J. Physique, **41**, 387-391 (1980): *Percolation anisotrope: conductivité d'un réseau carré de liens aléatoires*
- 68 - C.J. Lobb, D.J. Franck, M. Tinkham: Phys. Rev. B, **23**, 2262-2268 (1981): *Percolative conduction in anisotropic media: a renormalization group approach*
- 69 - F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaes, R. Canet: J. Physique-Lettres, **41**, L531-L534 (1980): *An experimental model for studying the effect of anisotropy on percolative conduction*
- 70 - G. Furdin, J.F. Marêché, B. Masse: Compte-rendu d'activité: Contrat DAM-CEA-1532 (non publié), 1991-1992
- 71 - P.M. Kogut, J.P. Straley: J. Phys. C: Solid St. Phys., **12**, 2151-2159 (1979): *Distribution-induced non-universality of the percolation conductivity exponents*
- 72 - J.P. Straley: J. Phys. C: Solid St. Phys., **15**, 2343-2346 (1982): *Non-universal threshold behaviour of random resistor networks with anomalous distributions of conductances*
- 73 - T.C. Lubensky, A.M.S. Tremblay: Phys. Rev. B, **34**, 3408-3417 (1986):  *$\epsilon$  expansion for transport exponents of continuum percolating systems*
- 74 - J. Machta: Phys. Rev. B, **37**, 7892-7893 (1988): *Comment on the conductivity exponent in continuum percolation*
- 75 - T.C. Lubensky, A.M.S. Tremblay: Phys. Rev. B, **37**, 7894-7895 (1988): *Reply to "Comment on the conductivity exponent in continuum percolation"*
- 76 - B.I. Halperin, S. Feng, P.N. Sen: Physical Review Letters, **54**, 2391-2394 (1985): *Differences between lattice and continuum transport exponents*
- 77 - P.N. Sen, J.N. Roberts, B.I. Halperin: Phys. Rev. B, **32**, 3306-3308 (1985): *Nonuniversal critical exponents for transport in percolating systems with a distribution of bond strengths*
- 78 - M.A. Dubson, J.C. Garland: Phys. Rev. B, **32**, 7621-7623 (1985): *Measurement of the conductivity exponent in two-dimensional percolating networks: Square lattice versus random-void continuum*

- 79 - S.I. Lee, Y. Song, T.W. Noh, X.D. Chen, J.R. Gaines: Phys. Rev. B, **34**, 6719-6724 (1986): *Experimental observation of nonuniversal behavior of the conductivity exponent for three-dimensional continuum percolation systems*
- 80 - S. Feng, B.I. Halperin, P.N. Sen: Phys. Rev. B, **35**, 197-214 (1987): *Transport properties of continuum systems near the percolation threshold*
- 81 - S. Miyazima: Journal of the Physical Society of Japan, **56**, 1268-1270 (1987): *Percolation transport exponents in a Generalized Swiss-Cheese Model and a Generalized Inverted Swiss-Cheese Model for a conductive substance*
- 82 - A. Weinrib: Phys. Rev. B, **26**, 1352-1361 (1982): *Percolation threshold of a two-dimensional continuum system*
- 83 - I. Balberg: 6th International SAMPE Electronics Conference, Baltimore, MD, USA, June 1992, ES Corina, C, USA: Soc. Adv. Mater. Process Eng. 1992, 748-758: *Electrical transport in composite materials*
- 84 - I. Balberg: Phys. Rev. Lett., **59**, 1305-1308 (1987): *Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials*
- 85 - I. Balberg: Philos. Mag. B, **56**, 991-1003 (1987): *Recent developments in continuum percolation*
- 86 - W.F. Verhelst, K.G. Wolthuis, A. Voet, P. Ehrburger, J.B. Donnet: Rubber Chem. Technol., **50**, 735-746 (1977): *The role of morphology and structure of carbon blacks in the electrical conductance of vulcanizates*
- 87 - C.C. Chen, Y.C. Chou: Phys. Rev. Lett., **54**, 2529-2532 (1985): *Electrical-conductivity fluctuations near the percolation threshold*
- 88 - Brevet CNRS N° PCT/EP 92 / 02317
- 89 - J. Régnier, A. Thomy, X. Duval: J. Chim. Phys., **74**, 926-931 (1977): *Adsorption des gaz rares sur le graphite. Structure et densité de la première couche d'adsorption après sa solidification*
- 90 - A. Mabchour: Thèse de 3ème cycle, Université de Nancy I (1990): *Propriétés d'une nouvelle variété de graphite pulvérulent - Etude de la réduction de ses composés d'insertion avec FeCl<sub>3</sub> et / ou CoCl<sub>2</sub>*
- 91 - K.H. Norian: Thin Solid Films, **168**, 169-174 (1989): *Electrical properties of carbon black-polyimide thick films*
- 92 - A. Celzard: Rapport de stage de DEA, Université de Nancy I, 1993
- 93 - M. Dufort, C. Deleuze: Résultats non publiés
- 94 - J.P. Straley: Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media, AIP, Conf. Rec. N°40, J.C. Garland and D.B. Tanner Eds AIP, p.118 (1978)
- 95 - G. Deutscher: NATO ASI Ser. B, Eds A.M. Goldman and S.A. Wolf, **109**, 95-113 (1984): *Percolation, localization, and superconductivity*
- 96 - M.L. Rappaport, O. Entin-Wohlman: Phys. Rev. B, **27**, 6152-6157 (1983): *Dimensional crossover in the conductivity of coevaporated Pb-Ge films*
- 97 - J.P. Clerc, G. Giraud, S. Alexander, E. Guyon: Phys. Rev. B, **22**, 2489-2494 (1980): *Conductivity of a mixture of conducting and insulating grains: Dimensionality effects*

- 98 - W. Dieterich: *Philos. Mag. B*, **59**, 97-104 (1989): *Transport in random composite materials*
- 99 - R.H. Norman: Conductive Rubbers and Plastics, Elsevier, New-York (1970)
- 100 - D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2187-2203 (1990): *Electrical resistivity of composites*
- 101 - B. Lundberg, B. Sundqvist: *J. Appl. Phys.*, **60**, 1074-1079 (1986): *Resistivity of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure and environment: Applications as a pressure and gas concentration transducer*
- 102 - P.F. Carcia, A. Suna, W.D. Childers: *J. Appl. Phys.* **54**, 6002-6008 (1983): *Electrical conduction and strain sensitivity in RuO<sub>2</sub> thick film resistors*
- 103 - T.A. Ezquerro, M. Kulesza, C. Santa Cruz, F.J. Balta-Calleja: *Advanced Mater.*, **2**, 597-600 (1990): *Charge transport in polyethylene-graphite composite materials*
- 104 - K.V. Rao, O. Rapp, C. Johannesson, D.J.W. Geldart, T.G. Richards: *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **8**, 2135-2147 (1975): *Electrical resistance at the antiferro-paramagnetic transition in dysprosium*
- 105 - I. Balberg, A. Maman: *Physica*, **96B**, 54-70 (1979): *The critical resistivity of an antiferromagnetic metal*
- 106 - J. Helsing, A. Helte: *J. Appl. Phys.*, **69**, 3583-3588 (1991): *Effective conductivity of aggregates of anisotropic grains*
- 107 - G.R. Ruschau, R.E. Newnham: *Journal of Composite Materials*, **26**, 2727-2735 (1992): *Critical volume fractions in conductive composites*
- 108 - E. Charlaix, E. Guyon, N. Rivier: *Solid State Comm.*, **50**, 999-1002 (1984): *A criterion for percolation threshold in a random array of plates*
- 109 - E. Charlaix: *J. Phys. A: Math. Gen.*, **19**, L533-L536 (1986): *Percolation threshold of a random array of discs: a numerical simulation*
- 110 - K. Miyasaka, K. Wanatabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa: *J. of Materials Science*, **17**, 1610-1616 (1982): *Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content*
- 111 - M. Sumita, H. Abe, H. Kayaki, K. Miyasaka: *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B25**, 171-184 (1986): *Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites*
- 112 - B. Wessling: *Synthetic Metals*, **27**, A83-A88 (1988): *Electrical conductivity in heterogeneous polymer systems (IV). A new interfacial percolation model*
- 113 - B. Wessling, H. Volk, W.R. Mathew, V.G. Kulkarni: *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **160**, 205-220 (1988): *Models for understanding processing properties of intrinsically conductive polymers*
- 114 - S.A. Safran, I. Webman, G.S. Grest: *Phys. Rev. A*, **32**, 506-511 (1985): *Percolation in interacting colloids*
- 115 - A.L.R. Bug, S.A. Safran, G.S. Grest, I. Webman: *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1896-1899 (1985): *Do interactions raise or lower a percolation threshold?*

- 116 - J.G. Saven, J.L. Skinner, J.R. Wright: *J. Chem. Phys.*, **94**, 6153-6159 (1991): *Classical and quantum continuum percolation with hard core interactions*
- 117 - U. Alon, I. Balberg, A. Drory: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2879-2882 (1991): *New, heuristic, percolation criterion for continuum systems*
- 118 - L. Li, D.D.L. Chung: 5th International SAMPE Electronics Conference, Vol.5, Los Angeles, CA, USA, June 1991: *Effect of viscosity on the electrical properties of conducting thermoplastic composites*
- 119 - A.I. Medalia: *Journal of Colloid and Interface Science*, **32**, 115-131 (1970): *Morphology of aggregates. VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber*
- 120 - T.A. Ezquerra, J. Martinez-Salazar, F.J. Balta Calleja: *J. of Materials Science*, **5**, 1065-1066 (1986): *Percolation threshold of conductive polycarbonate / carbon composites as revealed by electron microscopy*
- 121 - W.Y. Hsu, W.G. Holtje, J.R. Barkley: *J. of Materials Science Letters*, **7**, 459-462 (1988): *Percolation phenomena in polymer / carbon composites*
- 122 - D.M. Bigg: *J. of Rheology*, **28**, 501-516 (1984): *An investigation of the effect of carbon black structure, polymer morphology, and processing history on the electrical conductivity of carbon-black-filled thermoplastics*
- 123 - J.R. Harbour, M.J. Walzak: *Journal of Colloid and Interface Science*, **119**, 150-154 (1987): *A conduction electron spin resonance study of interactions in carbon black-polymer composites*
- 124 - J.R. Harbour, M.J. Walzak, R.P. Veregin: *Journal of Colloid and Interface Science*, **138**, 380-387 (1990): *Determination of the origin of the narrow ESR signal in carbon black filled polymers*
- 125 - F.J. Balta Calleja, T.A. Ezquerra, D.R. Rueda: *J. of Materials Science Letters*, **3**, 165-168 (1984): *Conductive polycarbonate-carbon composites*
- 126 - J.R. Jurado, C. Moure, P. Duran, M. Rodriguez, A. Linares, J.L. Acosta: *J. of Materials Science*, **26**, 4022-4025 (1991): *Electrical and morphological studies of polymeric composites based on carbon black*
- 127 - D.S. McLachlan: *Journal of Applied Physics*, **70**, 3681-3682 (1991): *A grain consolidation model for the critical or percolation volume fraction in conductor-insulator mixtures*
- 128 - M.Y. Boluk, H.P. Schreiber: *Polymer Composites*, **10**, 215-221 (1989): *Interfacial interactions and properties of filled polymers. II: Dispersion of filler particles*
- 129 - L.P. Kadanoff, W.Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift: *Reviews of Modern Physics*, **39**, 395-431 (1967): *Static phenomena near critical points: Theory and experiment*
- 130 - R.B. Stinchcombe: *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **7**, 179-203 (1974): *Conductivity and spin-wave stiffness in disordered systems - an exact soluble model*
- 131 - D. Stauffer, A. Coniglio: *Z. Physik B-Condensed Matter*, **38**, 267-270 (1980): *Speculations on crossover from mean-field to critical behavior for long-range site percolation*
- 132 - D.S. McLachlan: *Solid State Communications*, **60**, 821-825 (1986): *A new interpretation of percolation conductivity results with large critical regimes*

- 133 - T.J. Coutts: *Thin Solid Films*, **38**, 313-321 (1976): *Percolation conduction in mixed insulator-conductor systems*
- 134 - G.R. Ruschau, S. Yoshikawa, R.E. Newnham: *J. Appl. Phys.* **72**, 953-959 (1992): *Resistivities of conductive composites*
- 135 - G.R. Ruschau, S. Yoshikawa, R.E. Newnham: *The International Journal for Hybrid Microelectronics*, **13**, 100-104 (1990): *Effects of filler particle size on the resistivity of conductive composites*
- 136 - F. Carmona: *Ann. Chim. Fr.*, **13**, 395-443 (1988): *La conductivité électrique des polymères chargés avec des particules de graphite*
- 137 - A. Quivy, R. Deltour, A.G.M. Jansen, P. Wyder: *Phys. Rev. B*, **39**, 1026-1030 (1989): *Transport phenomena in polymer-graphite composite materials*
- 138 - G.E. Pike, C.H. Seager: *J. Appl. Phys.*, **48**, 5152-5169 (1977): *Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors*
- 139 - B. Jachym, I. Witort, G. Wisniewski: *Synthetic Metals*, **29**, F259-F264 (1989): *The influence of electric field on the polymerisation of polymer-carbon black composites*
- 140 - A.I. Medalia: *Rubber Chemistry and Technology*, **59**, 432-454 (1985): *Electrical conduction in carbon black composites*
- 141 - J. Talamantes, J. Floratos: *Philos. Mag. B*, **65**, 627-630 (1992): *R- $\epsilon$  percolation in moderate-field hopping transport*
- 142 - J. Talamantes, M. Pollak: *Philos. Mag. B*, **68**, 639-651 (1993): *Onset of nonlinear hopping conduction in R-percolation*
- 143 - H. Sodolski, R. Zielinski, T. Slupkowski, B. Jachym: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **32**, 603-609 (1975): *The current-voltage characteristics of polyester polymer-carbon black compositions*
- 144 - G.D. Mahan, L.M. Levinson, H.R. Philipp: *J. Appl. Phys.*, **50**, 2799-2812 (1979): *Theory of conduction in ZnO varistors*
- 145 - R.M. Hill: *Philosophical Magazine*, **24**, 1307-1325 (1971): *Hopping conduction in amorphous solids*
- 146 - M. Pollak, I. Riess: *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **9**, 2339-2352 (1976): *A percolation treatment of high-field hopping transport*
- 147 - B.I. Shklovskii: *Sov. Phys.- Semicond.*, **10**, 855-860 (1976): *Nonohmic hopping conduction*
- 148 - J. Talamantes, M. Pollak, R. Baron: *J. of Non-Crystalline Solids*, **97 & 98**, 558-558 (1987): *Moderate-field variable-range hopping transport*
- 149 - N. Apsley, H.P. Hughes: *Philosophical Magazine*, **31**, 1327-1339 (1975): *Temperature- and field-dependence of hopping conduction in disordered systems, II*
- 150 - M.A. Lampert, P. Mark: Current Injection in Solids, Academic Press, New York and London, 1970
- 151 - M.J. Morant: *Journal of the Electrochemical Society*, **107**, 671-677 (1960): *Equilibrium space charge at the contact of a metal and a pure highly insulating liquid and its influence on high-field conductivity*

- 152 - S. Radhakrishnan, S. Chakne, P.N. Shelke: *Materials Letters*, **18**, 358-362 (1994): *High piezoresistivity in conducting polymer composites*
- 153 - A.K. Jonscher: *Journal of the Electrochemical Society*, **116**, 217C-226C (1969): *Electronic conduction in dielectric films*
- 154 - P. Sheng: *Phys. Rev. B*, **21**, 2180-2195 (1980): *Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials*
- 155 - E.K. Sichel, J.I. Gittleman, P. Sheng: *Phys. Rev. B*, **18**, 5712-5716 (1978): *Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride)*
- 156 - P. Sheng, E.K. Sichel, J.I. Gittleman: *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1197-1200 (1978): *Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites*
- 157 - D. Bourbie, G. Olivier, M. Mostefa: *Physica A*, **157**, 198-203 (1989): *Non-ohmic effects in granular materials*
- 158 - Y. Gefen, W.H. Shih, R.B. Laibowitz, J.M. Viggiano: *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 3097-3100 (1986): *Nonlinear behavior near the percolation metal-insulator transition*
- 159 - A. Aharony: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2726-2727 (1987): *Crossover from linear to nonlinear resistance near percolation*
- 160 - R.K. Chakrabarty, K.K. Bardhan, A. Basu: *Phys. Rev. B*, **44**, 6773-6779 (1991): *Nonlinear I-V characteristics near the percolation threshold*
- 161 - H. Böttger, V.V. Bryksin: *Philos. Mag. B*, **42**, 297-310 (1980): *Investigation of non-Ohmic conduction by methods of percolation theory*
- 162 - L.K.H. van Beek, B.I.C.F. van Pul: *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, 651-655 (1962): *Internal field emission in carbon black-loaded natural rubber vulcanizates*
- 163 - L.K.H. van Beek, B.I.C.F. van Pul: *Carbon*, **2**, 121-126 (1964): *Non-ohmic behavior of carbon black-loaded rubbers*
- 164 - A.G. Chynoweth: *Progress in Semiconductors*, **4**, 95-123 (1960): *Internal field emission*
- 165 - C.A. Neugebauer, M.B. Webb: *J. of Appl. Physics*, **33**, 74-82 (1962): *Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films*
- 166 - B. Abeles: *RCA Review*, **36**, 594-620 (1975): *Tunneling conductivity in granular metal films*
- 167 - J.P. Reboul, G. Moussali: *Intern. J. Polymeric Mater.*, **5**, 133-146 (1976): *About some D-C conduction processes in carbon black filled polymers*
- 168 - E.M. Cashell, J.M.D. Cohey, G.E. Wardell, V.J. McBrierty, D.C. Douglass: *J. Appl. Phys.*, **52**, 1542-1547 (1981): *dc electrical conduction in carbon black filled cis-polybutadiene*
- 169 - B.W. Cherry, Z.H. Stachurski, P.H. Wright: *J. Macromol. Sci. - Chem.*, **A, 6**, 797-809 (1972): *Ionic conduction in polymers*
- 170 - I.G. Chen, W.B. Johnson: *J. of Materials Science*, **27**, 5497-5503 (1992): *Non-ohmic I-V behaviour of random metal-insulator composites near their percolation threshold*
- 171 - S. Radhakrishnan: *Polymer Communications*, **26**, 153-157 (1985): *Effect of filler on the electrical conduction in polymers: theory of internal conduction mechanism*



- 172 - E. Valot: Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux I (1990): *Contribution à l'étude des milieux aléatoires macroscopiques: composites conducteurs de l'électricité à coefficient de température positif*
- 173 - F. Carmona, E. Valot, L. Servant, M. Ricci: J. Phys. I France, **2**, 503-510 (1992): *Random media with temperature controlled connectivity*
- 174 - R. F. Reidy, G. Simkowitch: J. of Materials Science, **28**, 799-804 (1993): *Anomalous electrical behaviour of polymer-carbon composites as a function of temperature*
- 175 - J. Rappeneau, A.M. Barrachin: Les Carbones, Tome **1**, Masson et Cie, Editeurs, 1965: *Dilatation thermique du graphite et des carbones*, p. 641-676
- 176 - M. Lelaurain, J.F. Marêché, A. Herold, F. Rousseaux: Journal de Chimie Physique, **81**, 4133-4137 (1984): *Technique d'étude et mesure des variations de distance interplanaire de quelques composés d'insertion du graphite de 300 à 4,2 K*
- 177 - G.J. Howard, R.A. Shanks: J. Macromol. Sci. - Chem., **A17**, 287-295 (1982): *The influence of filler particles on the mobility of polymer molecules*
- 178 - G.J. Howard, R.A. Shanks: J. Macromol. Sci. - Phys., **B19**, 167-176 (1981): *Influence of filler particles on the mobility of polymer molecules. II. Effect of filler type*
- 179 - P. Bartlet, Y.G. Lin, J.P. Pascault, H. Sautereau: Compte-rendu 13ème Colloque National GPF; "Systèmes Polymères Tridimensionnels (Matériaux Réticulés)", p.95-98: *Structure et propriétés des réticulats époxydes - Influence du traitement de surface des billes de verre*
- 180 - G. Fourche, L. Lafeychine, F. Carmona: Makromol. Chem., Macromol. Symp., **9**, 179-183 (1987): *Etude d'une résine époxy chargée avec un noir de carbone*
- 181 - G. Kraus, J.T. Gruver: J. Polymer Science: Part A-2, **3**, 571-581 (1970): *Thermal expansion, free volume, and molecular mobility in a carbon black-filled elastomer*
- 182 - R. Clarke, C. Uher: Advances in Physics, **33**, 469-566 (1984): *High pressure properties of graphite and its intercalation compounds*
- 183 - D. Marchand, C. Fretigny, M. Lagues, A.P. Legrand, E. McRae, J.F. Marêché, M. Lelaurain: Carbon, **22**, 497-506 (1984): *Surface structure and electrical conductivity of natural and artificial graphites*
- 184 - I.L. Spain: Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., New-York (1973), Vol.8, p.1-150: *The electronic properties of graphite*
- 185 - C. Uher, R.L. Hockey, E. Ben-Jacob: Phys. Rev. B, **35**, 4483-4488 (1987): *Pressure dependence of the c-axis resistivity of graphite*
- 186 - N.F. Mott, E.A. Davis: Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, 1971
- 187 - P. Sheng, J. Klafter: Phys. Rev. B, **27**, 2583-2586 (1983): *Hopping conductivity in granular disordered systems*
- 188 - M. Mostefa, G. Olivier: Solid State Comm., **59**, 49-51 (1986): *Transport phenomena in granular metals*
- 189 - M. Mostefa, G. Olivier: Physica, **142B**, 80-88 (1986): *Hopping processes of conduction in granular disordered systems*

- 190 - M. Mehbod, P. Wyder, R. Deltour, C. Pierre, G. Geuskens: *Phys. Rev. B*, **36**, 7627-7630 (1987): *Temperature dependence of the resistivity in polymer-conducting-carbon-black composites*
- 191 - D. van der Putten, J.T. Moonen, H.B. Brom, J.C.M. Brokken-Zijp, M.A.J. Michels: *Synthetic Metals*, **55-57**, 5057-5062 (1993): *Effect of fractality on the hopping conduction in carbon-black / polymer composites*
- 192 - V. Ambegaokar, B.I. Halperin, J.S. Langer: *Phys. Rev. B*, **4**, 2612-2620 (1971): *Hopping conductivity in disordered systems*
- 193 - G. Deutscher, Y. Lévy, B. Souillard: *Europhys. Lett.*, **4**, 577-582 (1987):  *$T^{3/7}$  hopping conductivity in disordered systems*
- 194 - D. van der Putten, J.T. Moonen, H.B. Brom, J.C.M. Brokken-Zijp, M.A.J. Michels: *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 494-497 (1992): *Evidence for superlocalization on a fractal network in conductive carbon-black-polymer composites*
- 195 - A. Aharony, A.B. Harris, O. Entin-Wohlman: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 4060 (1993): *Was superlocalization observed in carbon-black-polymer composites?*  
+ Reply: M.A.J. Michels, J.C.M. Brokken-Zijp, D. van der Putten, J.T. Moonen, H.B. Brom
- 196 - A.K. Jonscher: *Thin Solid Films*, **1**, 213-234 (1967): *Electronic properties of amorphous dielectric films*
- 197 - J.P. Reboul, A. Tourelle: *C.R. Acad. Sc. Paris*, **272**, Série B, 1074-1077 (1971): *Conduction électrique dans les hauts-polymères chargés de noir de carbone*
- 198 - R. Stratton: *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1177-1190 (1962): *Volt-current characteristics for tunneling through insulating films*
- 199 - T.E. Hartman, J.S. Chivian: *Physical Review*, **134**, A1094-A1101 (1964): *Electron tunneling through thin aluminium oxyde films*
- 200 - O. Sandberg, B. Sundqvist: *J. Appl. Phys.*, **53**, 8751-8755 (1982): *Thermal properties of two low viscosity silicone oils as functions of temperature and pressure*
- 201 - Y.X. Zhao, I.L. Spain: *Phys. Rev. B*, **40**, 993-997 (1989): *X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa*
- 202 - T. Ito: *Polymer*, **23**, 1412-1434 (1982): *Compressibility of the polymer crystal*
- 203 - A. Smith, S.J. Wilkinson, W.N. Reynolds: *Journal of Materials Science*, **9**, 547-550 (1974): *The elastic constants of some epoxy resins*
- 204 - Methods of Experimental Physics, Marton & Marton Eds, Academic Press, 1980, Vol.16: *Polymers*
- 205 - F. Carmona, R. Canet, P. Delhaes: *J. Appl. Phys.*, **61**, 2550-2557 (1986): *Piezoresistivity of heterogeneous solids*
- 206 - R.B. Aust, H.G. Drickamer: *Science N.Y.*, **140**, 817-819 (1963): *Carbon: a new crystalline phase*
- 207 - J.P. Reboul, P. Malacan, A. Tourelle, S. Hadjri-Mebarki, P. Merle: *Revue Phys. Appl.*, **25**, 347-352 (1990): *Phénomènes de piézoconductivité dans les composites polymère - noir de carbone. Applications aux capteurs*

- 208 - V.V. Kozey, S. Kumar: *J. Mater. Res.*, **9**, 2717-2726 (1994): *Compression behavior of materials: Part I. Glassy polymers*
- 209 - C. Canali, D. Malavasi, B. Morten, M. Prudenziati, A. Taroni: *J. Appl. Phys.*, **51**, 3282-3288 (1980): *Piezoresistive effects in thick-film resistors*
- 210 - M. Cervera, M. Dolz, J.V. Herraes, R. Belda: *Phys. Med. Biol.*, **34**, 177-183 (1989): *Evaluation of the elastic behaviour of central venous PVC, polyurethane and silicone catheters*
- 211 - M.V. Pandya, D.D. Deshpande, D.G. Hundiwale: *British Polymer Journal*, **19**, 1-8 (1987): *Dynamic mechanical, thermal and electrical properties of cast polyurethanes prepared using diol curatives*
- 212 - M. Kawano, S. Shichijyo, T. Horiuchi, K. Matsushige, T. Takemura: *Japanese Journal of Applied Physics*, **23**, 979-983 (1984): *Effect of pressure on electrical conductivity of doped poly (p-phenylene sulfide)*

Nom: CELZARD

Prénom: Alain

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I  
en SCIENCES & GÉNIE DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 28 JUIN 1995 - n° 266

Le Président de l'Université .



## Résumé

La théorie de la percolation caractérise les propriétés structurales et le comportement de la conductivité d'un ensemble de particules conductrices incomplètement connectées. Cette théorie est appliquée à des matériaux composites anisotropes, constitués de paillettes de graphite monocristallin dispersées dans des résines isolantes amorphes. La position du seuil de percolation, les propriétés et exposants critiques déterminés expérimentalement sont alors discutés en relation avec les prévisions théoriques. La recherche des mécanismes de conduction dans ces systèmes composites est aussi entreprise. Dans ce but, des mesures de conductivité sont effectuées en fonction du champ électrique, de la température et de la pression. Des corrélations sont ainsi établies entre ces différents résultats pour parvenir à un modèle de conduction cohérent et étroitement lié à la théorie de la percolation.

Mots clés : Percolation, Composites conducteurs, Milieux hétérogènes, Anisotropie, Graphite pulvérulent, Conductivité électrique, Propriétés critiques, Effet tunnel, Mécanismes de conduction