

N° d'ordre : 3086

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **Ngoc Nhan HOANG**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Electronique**

**REALISATION ET CARACTERISATION DE STRUCTURE COMPOSITE
POLYANILINE-POLYURETHANE DANS LE DOMAINE MICRO-ONDES
MODELISATION ET OPTIMISATION DE BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE
MULTICOUCHE EN UTILISANT UN ALGORITHME GENETIQUE**

Soutenu le : 05 décembre 2005

Après avis de :

MM. B. DEMOULIN	<i>Professeur – Université Lille I</i>	Rapporteur
G-P. PIAU	<i>Ingénieur de recherche – EADS CCR</i>	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J-P. PARNEIX	<i>Professeur – ENSCPB I</i>	Président
J-L. MIANE	<i>Professeur – ENSCPB I</i>	Examineur
J-L. WOJKIEWICZ	<i>Maître de Conférence-Ecole des Mines de Douai</i>	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Polymères Conducteurs et Compatibilité ElectroMagnétique (LPCCEM) de l'Ecole des Mines de Douai en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Interactions Onde-Matières (PIOM) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux I (ENSCP B I). Je remercie la Direction de l'Ecole des Mines de Douai qui m'a accueilli et qui m'a fourni les moyens matériels pour mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Paul PARNEIX, Directeur du laboratoire de PIOM, d'avoir donné son accord pour cette collaboration, pour l'accueil qui m'a été fait au PIOM et pour l'honneur qu'il me fait en présidant la commission d'examen de cette thèse.

M. Bernard DEMOULIN, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, groupe TELICE DHS IEMN, et M. Gérard Pascal PIAU, Ingénieur de recherche de l'EADS - CCR (European Aeronautic Defence and Space) ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire, je les en remercie vivement.

J'exprime ma profonde gratitude à M. Jean-Louis MIANE, Professeur de l'ENSCP de Bordeaux I, en tant que directeur de thèse, pour avoir orienté mes recherches, pour son aide constante et ses encouragements malgré l'éloignement géographique.

M. Jean-Luc WOJKIEWICZ, Maître assistant de l'Ecole des Mines de Douai et responsable du laboratoire PCCM a encadré d'une façon soutenue mes travaux. Je profite de l'occasion qui m'est donné pour le remercier de la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier M. Patrick SIARRY, Professeur de l'Université Paris 12, pour ses conseils dans les problèmes d'optimisation et Mme Florence SAGNARD, Maître de conférence (HDR) de l'Université de Rennes pour les discussions que nous avons eues dans le domaine électromagnétique.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à M. Rogério BISCARO, Collègue doctorant de l'Instituto Tecnológico de Aeronautica du Brésil, qui m'a fourni de l'Émeraude Base et qui m'a aidé dans l'observation au MEB.

J'adresse également mes remerciements à Mme C. LABARRE, N. REDON, et MM. L.MOuset, L.KHOUCHEF de l'Ecole des Mines de Douai pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble et à M. C. MORTELETTE pour son aide technique dans la réalisation du moule pour réaliser des films tricouches.

J'adresse aussi mes remerciements à M. F. LEPOUTRE, Professeur - Titulaire de la chaire de Physique des Capteurs au CNAM-Paris pour sa gentillesse et ses encouragements au cours de mon DEA.

Je remercie tous les membres du PIOM qui m'ont accueilli chaleureusement lors de mon passage à Bordeaux pour caractériser des échantillons ou pour faire un bilan avec M. J-L. MIANE.

J'adresse également mes remerciements tous les personnels de l'Institut Polytechnique de Hanoi (IPH) – Vietnam qui m'ont encouragés de continuer à faire mes études supérieures en France. En particulier, je tiens à remercier MM. TRAN Quoc Thang, HOANG Ba Chu, HOANG Xuan Lan et ainsi que M. PHAM Thuong Han et Mme PHAM THI Ngoc Yen.

Je ne peux oublier toutes les personnes du département Métrologie-Qualité de l'Ecole des Mines de Douai qui m'ont apporté leur soutien et leur sympathie. En particulier, je tiens à remercier M. J-P. SENERAER, Chef du département et ma collègue doctorante E. BERAU.

A mes parents : HOANG Ngoc Quang, LAM Thi Binh
A mes frères : Son, Hung, Thinh et mes sœurs : Mai, Hoa
A ma chère : LUU Thi Thuy
A tous ceux qui me sont chers

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: GENERALITE ET CHIMIE DE LA POLYANILINE ET DES COMPOSITES.....	5
I. POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES	6
I.1. SYSTEMES CONJUGUES.....	6
I.2. LA STRUCTURE DE BANDE ET LE DOPAGE.....	8
I.2.1- La structure des bandes.....	8
I.2.2- Le dopage	11
I. 3. TRANSPORT ELECTRONIQUE DE CHARGES DANS LE PCI.....	18
II. POLYMERES CONDUCTEURS COMPOSITES-THEORIE DE LA PERCOLATION	19
III. REALISATION DES FILMS MONO ET MULTICOUCHE DE COMPOSITES CONDUCTEURS AU LABORATOIRE	22
III.1. SYNTHESE DE LA POLYANILINE EMERALDINE BASE.....	23
III.2. DOPAGE PANI PAR CSA DANS DCAA AU LABORATOIRE.....	23
III.3. COMPOSITE PANI-(CSA)0.5/PU.....	26
III.4. COMPOSITES TRICOUCHES PANI-(CSA)0.5/PU ET KAPTON	28
III. 5. OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	30
CONCLUSION.....	34
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	35
CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATIONS.....	37
INTRODUCTION.....	38
I. CARACTERISATION STATIQUE DES MATERIAUX.....	39
I.1. MÉTHODE DE VAN DER PAUW	39
I. 2. METHODE DES QUATRE POINTES EN LIGNE	43
II. CARACTERISATION MICRO-ONDES DES MATERIAUX	48
II.1 PERMITTIVITÉ ET CONDUCTIVITÉ.....	48

II.1.1. Méthode de la cellule à effet de bout.....	49
II.1.2. Méthode de réflexion/transmission en guide rectangulaire.....	56
II.2. EFFICACITE DE BLINDAGE.....	63
II.2.1. Définition de l'efficacité de blindage.....	64
II.2.1. Méthodes de mesure de l'efficacité de blindage en champ lointain.....	66
CONCLUSION.....	69
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....	70
CHAPITRE III : EFFICACITE DE BLINDAGE D'UN MATERIAU MULTICOUCHE - MODELISATION ET OPTIMISATION PAR UN ALGORITHME GENETIQUE	73
INTRODUCTION.....	74
I. MODELISATION DU BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE D'UN MATERIAU MULTICOUCHE	75
I.1. PROPAGATION D'ONDE DANS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE (FORMULATION RECURRENTE).....	75
I.2. REPRESENTATION MATRICIELLE DES COEFFICIENTS DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION.....	78
II. CONCEPTION D'UN BLINDAGE TRICOUCHE OPTIMAL.....	80
II.1. MODELE TRICOUCHE.....	81
II.2. DOMAINE DE VARIATIONS DE GRANDEURS PHYSIQUES.....	82
II.3. FONCTIONS OBJECTIFS	83
II.4. METHODE D'OPTIMISATION.....	85
II.4.1. Les méthodes déterministes.....	85
II.4.1.1. Méthode du gradient.....	86
II.4.1.2. Méthode de Nelder-Mead.....	87
II.4.1.3. Conclusions	88
II.4.2. Les méthodes stochastiques.....	89
II.4.2.1. La méthode du recuit simulé.....	90
II.4.2.2. Algorithme génétique.....	91
CONCLUSION.....	98
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	99

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	101
INTRODUCTION.....	102
I. CONDUCTIVITE STATIQUE.....	103
II. PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE DYNAMIQUE.....	107
II.1. PERMITTIVITE DANS LA BANDE DE 100 MHZ A 5 GHZ	107
II.2. CONDUCTIVITES DYNAMIQUES DANS LES BANDES X ET KU.....	109
III. EFFICACITE DE BLINDAGE.....	112
III.1. EFFICACITE DE BLINDAGE POUR LES FILMS MONOCOUCHEs	112
III.1.1. Efficacité de blindage dans les bandes de X et Ku	112
III.1.2. Efficacité de blindage en fonction de la conductivité du film à 10 GHz	114
III.1.3. Efficacité de blindage en fonction de l'épaisseur à 10 GHz	115
III.2. EFFICACITE DE BLINDAGE DES FILMS TRICOUCHEs	117
III.3. MATERIAUX TRICOUCHEs OPTIMAUX.....	121
III.3.1. Pour les applications industrielles de blindage à 50MHz	121
III.3.2. Pour les applications militaires de blindage à 8 GHz.....	123
III.3.3. Comparaison avec d'autres solutions de blindages électromagnétiques.....	126
III.3.1. Solution pour les matériaux multicouches absorbants micro-ondes	128
CONCLUSION.....	130
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	131
CONCLUSION GENERALE	133

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'apparition des matériaux plastiques (polymères) a constitué l'une des révolutions industrielles marquantes du siècle. Ils offrent des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles. Ils sont légers, simples à employer et d'un prix de revient nettement moindre que les métaux. D'après des statistiques du Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, l'Europe est la deuxième zone de production mondiale de plasturgie, derrière les Etats-Unis. Elle compte 39000 entreprises, et emploie plus d'un million de salariés. La France se classe au deuxième rang en Union européenne de la plasturgie (elle prend 17 % du chiffre d'affaires en UE : 26,6 Milliards d'euros), derrière l'Allemagne. Les composites sont partout dans notre vie quotidienne, par secteur d'application, on a 36 % pour l'automobile, 21 % pour la construction civile, 15 % pour l'électricité et l'électronique, 8 % pour la construction industrielle, 8 % pour les sports et loisirs...

Tous ces polymères sont des isolants électriques. La synthèse avec succès du polyacétylène conducteur (métal synthétique) en 1977 par H. Shirakawa avec une conductivité de 10^5 S/m a ouvert une nouvelle voie de recherche. C'est pour cette découverte et le développement des polymères conducteurs que de trois scientifiques : A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa ont reçu le Prix Nobel de Chimie en 2000. Cette découverte a suscité un vif intérêt au regard des nombreuses applications potentielles des PCI dans l'industrie telles que : batteries légères, composants électroniques, écrans souples et minces, capteurs électrochimiques, protection contre corrosion, matériaux antidécharges électrostatiques, blindages électromagnétiques, ou matériaux absorbants radars (RAM).

De nos jours, la prolifération des équipements électriques, électroniques ou des équipements qui contiennent des composants électriques et/ou électroniques (exemples : récepteurs de radio et de télévision, machines industrielles, etc.) accroît les problèmes d'interférences électromagnétiques (EMI). Pour éviter les dysfonctionnements des appareils et assurer un environnement électromagnétique satisfaisant aux radiocommunications ceux-ci sont protégés par des écrans protecteurs répondants aux normes internationales de la compatibilité électromagnétique (CEM). Pour les solutions de blindage électromagnétique ou les RAM, il faut concevoir et réaliser des matériaux légers, résistants, stables avec le temps et peu coûteux. Dans ce cadre, le travail de recherche des chimistes sur de nouvelles classes de dopants visant à augmenter la conductivité et la plasticité des nouveaux polymères conducteurs est particulièrement important. En outre, la possibilité de réaliser des mélanges

avec des thermoplastiques avec des seuils de percolation très bas rend crédible le développement industriel de ces matériaux.

L'objectif de mon travail de thèse est donc de réaliser et de caractériser une structure composite à base de polyaniline-polyuréthane dans le domaine micro-ondes. Ensuite à partir de base de donnée des paramètres physiques de ce composite, la modélisation et l'optimisation de blindage électromagnétique multicouche sont effectuées en utilisant un algorithme génétique. Ces résultats montrent la faisabilité d'écran ultra léger répondant aux différentes normes.

Nous présentons ces travaux en quatre chapitres de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous abordons des généralités et la chimie de la polyaniline et des composites dont la structure de bande et le dopage, le transport électronique de charges et la théorie de percolation dans les composites conducteurs. Ensuite nous présentons notre méthode de réalisation des composites conducteurs monocouches et multicouches à partir de l'Émeraldine Base (la polyaniline à l'état isolant). Notre savoir-faire dans le domaine de transformation des polymères dont le dopage (protonation par CSA dans DCAA), les mélanges avec d'autres thermoplastiques (polyuréthane) en codissolution dans DCAA nous permet de concevoir des composites monocouches et tricouches comme le montrent les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Le deuxième chapitre, présente les méthodes de caractérisation des composites conducteurs dans le domaine du continu jusqu'aux fréquences micro-ondes. Les conductivités statiques des composites sont mesurées par la méthode de Van der Pauw ou des quatre points en ligne. Dans le domaine micro-ondes, les propriétés électromagnétiques des composites sont déterminées par la méthode de la cellule à effet de bout (100 MHz à 5 GHz) et la méthode de réflexion/transmission en guide rectangulaire (8 GHz -18 GHz). Enfin, nous présentons la méthode de mesure en guides rectangulaires qui permet de mesurer les SE dans les bandes de X et Ku.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude sur la propagation d'une onde électromagnétique dans une structure multicouche. Ces études permettent de modéliser les atténuations d'onde incidente sur la structure en réflexion et en transmission (SE). Ces fonctions deviennent les fonctions objectifs pour la méthode de conception (Algorithme Génétique) d'un blindage multicouche léger. Celui ci est réalisé en tenant compte du domaine de variation des grandeurs physiques (mesurées) avec pour objectif, le respect des normes en

vigueur. Les modélisations et l'optimisation sont programmés dans l'environnement de Matlab 6.5.

Enfin, le dernier chapitre traite des résultats expérimentaux de nos matériaux. Les conductivités statiques et dynamiques sont présentées, nous trouvons un seuil de percolation très bas avec des conductivités compatibles avec des applications CEM. Ces résultats permettent de confirmer l'efficacité de notre méthode de dopage et d'élaboration des composites conducteurs en les comparant avec les résultats publiés dans la littérature. Nous présentons les résultats sur l'efficacité de blindage dans les bandes X et Ku pour les films monocouches et tricouches et les avantages des films tricouches sont montrés par rapport aux films monocouches. Les modélisations de SE nous permettent de vérifier les mesures et de prévoir l'évaluation de SE en fonction de la fréquence, de l'épaisseur et aussi de la conductivité. En utilisant l'AG, nous obtenons une optimisation des composites tricouches pour les applications industrielles ($SE > 40$ dB) et militaires ($SE > 80$ dB) de blindage. Nous élaborons ensuite les composites tricouches avec les paramètres optimaux, les mesures de SE sont en accord avec les modélisations qui nous permettent de confirmer l'efficacité de la méthode d'optimisation. Cette méthode peut être généralisée pour concevoir des matériaux multicouches absorbant micro-ondes.

CHAPITRE I

GENERALITE ET CHIMIE DE LA POLYANILINE ET DES COMPOSITES

I. POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES

Depuis longtemps, les polymères ont été utilisés comme isolants ou diélectriques dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A partir des années cinquante, les besoins en nouveaux matériaux ont conduit à élaborer des matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères isolants et les propriétés électriques des métaux.

Au début, les polymères conducteurs ont été fabriqués en introduisant dans une matrice polymérique « hôte » des poudres, charges conductrices ou fibres métalliques ou encore du noir de carbone. La conductivité de ces matériaux dépend de la nature et des propriétés des inclusions. Pour souligner la propriété « extérieure » des charges de conduction, on les a qualifiés des conducteurs extrinsèques. Evidement, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit être élevé (30 - 40 % de la masse), la conductivité peut aller jusqu'à 10 S.cm^{-1} , mais les propriétés mécaniques sont dégradées et les matériaux sont lourds.

Dans les années 70, des chimistes dont K. Beechgard synthétisent des complexes à transfert de charges conducteurs comme HMTSF-TCNQ [1], les conductivités pouvant atteindre 5.10^3 S/m . Ces complexes étaient très anisotropes et pour cela ils étaient qualifiés d'unidimensionnels. Ils étaient obtenus sous forme de fines aiguilles fragiles et ne pouvaient pas être utilisés dans des applications industrielles. Les recherches sur ces matériaux très actives à cette époque ont néanmoins abouti à deux découvertes importantes : les supra-conducteurs haute température (G. Berdnoz, K.A. Müller Prix Nobel 1987) et les polymères conducteurs intrinsèques – P.C.I. (A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, H. Shirakawa prix Nobel 2000 [9]).

I.1. SYSTEMES CONJUGUES

Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Dans les polymères isolants, qui sont dits saturés, par exemple dans le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, chaque atome de carbone est hybridé sp^3 donc ne peut former que des liaisons σ avec les atomes voisins. Il n'y a donc pas de charges libres susceptibles de se déplacer le long de la chaîne. Les polymères saturés sont alors des isolants électriques.

Les polymères conjugués sont issus de la répétition régulière de monomère contenant des électrons π . La structure organique de PCI est différente de celle des précédents polymères : chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents et il reste un

électron libre par atome de carbone. Ces électrons forment des liaisons π placées dans les orbitales p_z . Dans les polymères conjugués existent les deux types de liaison (figure I.1) : des liaisons simples, de type σ , assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés et des liaisons doubles, de type π , sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité.

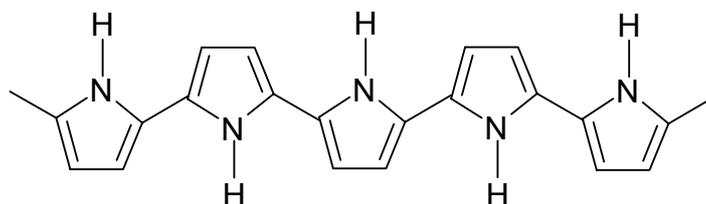


Figure I.1: Structure des liaisons chimiques de Polypyrrole (Etat neutre) : =liaison double, - liaison simple

Si une délocalisation totale des électrons π avait lieu sur toute la chaîne, comme par exemple pour le trans-polyacétylène (figure I.2), on obtiendrait une conduction de type métallique à une dimension. Mais un métal à une dimension est instable, ce qui a été observé expérimentalement dans les conducteurs organiques et démontré par Peierls [10]. L'instabilité de Peierls peut disparaître lorsque la température augmente ou que les couplages tridimensionnels entre chaînes sont suffisamment forts.

Grâce à l'alternance des simples et doubles liaisons, les PCI neutres sont des semi-conducteurs stables de faibles conductivités : de 10^{-16} à 10^{-10} S.cm⁻¹.

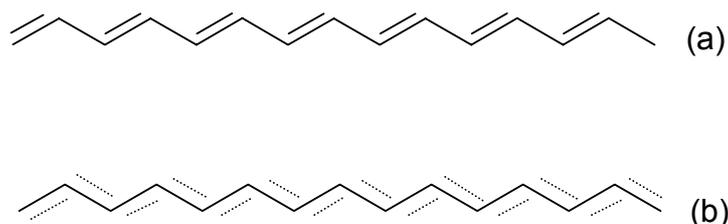


Figure I.2 : (a) Trans-polyacétylène, (b) Délocalisation totale des électrons π .

Cas de la polyaniline :

La polyaniline existe sous plusieurs formes correspondant à différents états d'oxydation de y (figure I.3). Avec $y = 1$, la polyaniline est donc sous la forme leuco-éméraldine, pour $y = 0,5$ on a l'éméraldine base et la pernigraniline pour $y = 0$. Parmi ces formes de polyaniline, l'éméraldine base (PAni-EB) est très stable sous conditions ambiantes et conduit aux

meilleurs résultats de conductivité après dopage, donc nous ne nous intéresserons qu'à cette forme dans la suite de cette thèse.

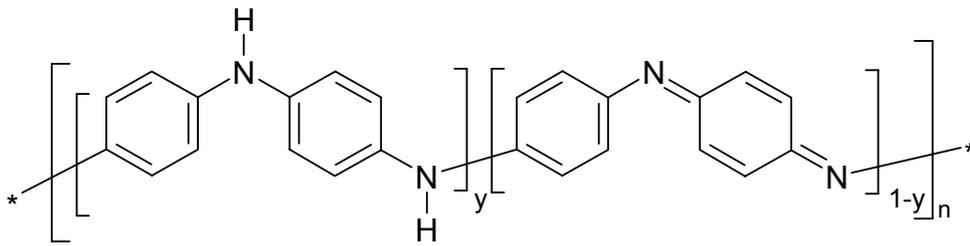


Figure I.3: Différentes formes de la polyaniline base en fonction du degré d'oxydation.

I.2. LA STRUCTURE DE BANDE ET LE DOPAGE

I.2.1- La structure des bandes

En fonction de leurs propriétés électriques, les matériaux sont classés en trois catégories : isolant, semi-conducteur et conducteur.

Dans les cristaux qui présentent une structure 3-D tri-périodique, la dynamique des électrons amène à définir une structure de niveaux d'énergie regroupés en bandes d'énergie. Cette structure résulte de l'interaction de la fonction d'onde des électrons avec le potentiel périodique du réseau. Les bandes remplies d'électrons sont appelées **bandes de valence (BV)**; les électrons qui remplissent ces bandes participent aux liaisons entre les atomes ou sont liés à des noyaux atomiques. Les bandes d'énergie supérieure sont appelées **bandes de conduction (BC)**.

Lorsqu'il y a, entre les bandes de valence et de conduction, toute une gamme d'énergie auxquelles les électrons n'ont pas accès (il n'y a pas de niveaux d'énergie dans cette gamme), on parle de **bande interdite** ou **gap** E_g . Pour résumer, la structure de bande d'un solide peut être vue ainsi :

- Dans un isolant, le gap est large : il n'y a donc aucune chance d'exciter un électron pour qu'il passe dans la bande de conduction, par exemple $E_g = 10$ eV (Figure I.4-a).
- Dans un métal, le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant (figure I.4-c).

- Pour les semi-conducteurs, à température nulle (= 0 Kelvin) ce sont des isolants : bandes de valences pleines, et bandes de conduction vides. Mais à température non nulle, l'excitation thermique suffit à faire passer des électrons dans la bande de conduction car le gap est **faible** (de l'ordre de 1 eV) : le matériau devient ainsi conducteur (figure I.4-b).

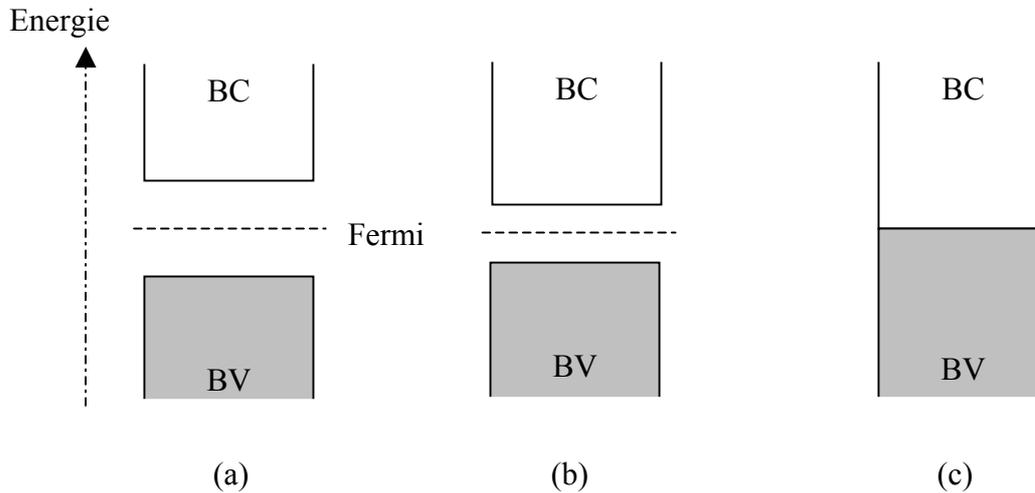


Figure I.4: Les trois classes de matériaux : (a)- Isolants, (b)- Semi-conducteurs et (c) - Métaux.

Les polymères conducteurs sont désordonnés, il n'y a pas d'ordre à longue distance, d'autre part les porteurs de charge sont des polarons, donc plus complexes qu'un simple électron. On peut encore définir une structure de bande comme dans les conducteurs classiques, mais son origine est différente. On retrouvera des niveaux électroniques liés aux noyaux atomiques. Quant aux polarons ou bipolarons, ils vont avoir des fonctions d'ondes qui s'étendent dans l'espace aux sites voisins (intra ou intermoléculaires). L'environnement variable conduira à des états d'énergie différents, partiellement localisés et assimilables à une bande de conduction. Notons aussi que les bipolarons ayant un spin nul, ce sont des bosons et ils peuvent exister dans un même état d'énergie. La grande conductivité des PCI s'explique par le nombre important de porteurs de charge (indépendant de la température et défini par le dopage), leur mobilité par contre est faible et fortement dépendante de la température (sauts activés à travers des barrières de potentiel). La figure I-5 représente un schéma de bande possible, la figure I-16 donne une comparaison entre les conductivités des métaux et celle des principaux PCI :

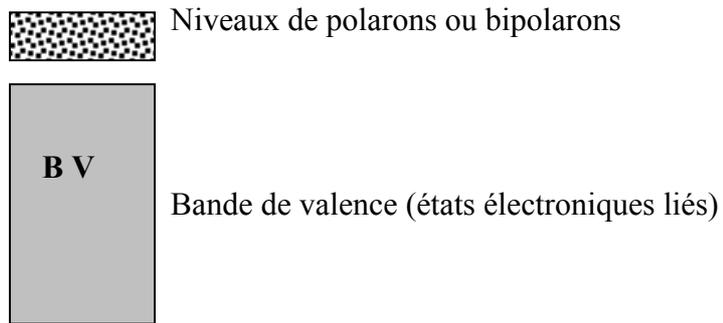


Figure I.5 : Schéma d'une structure de bande d'un PCI (indépendant du type de dopage)

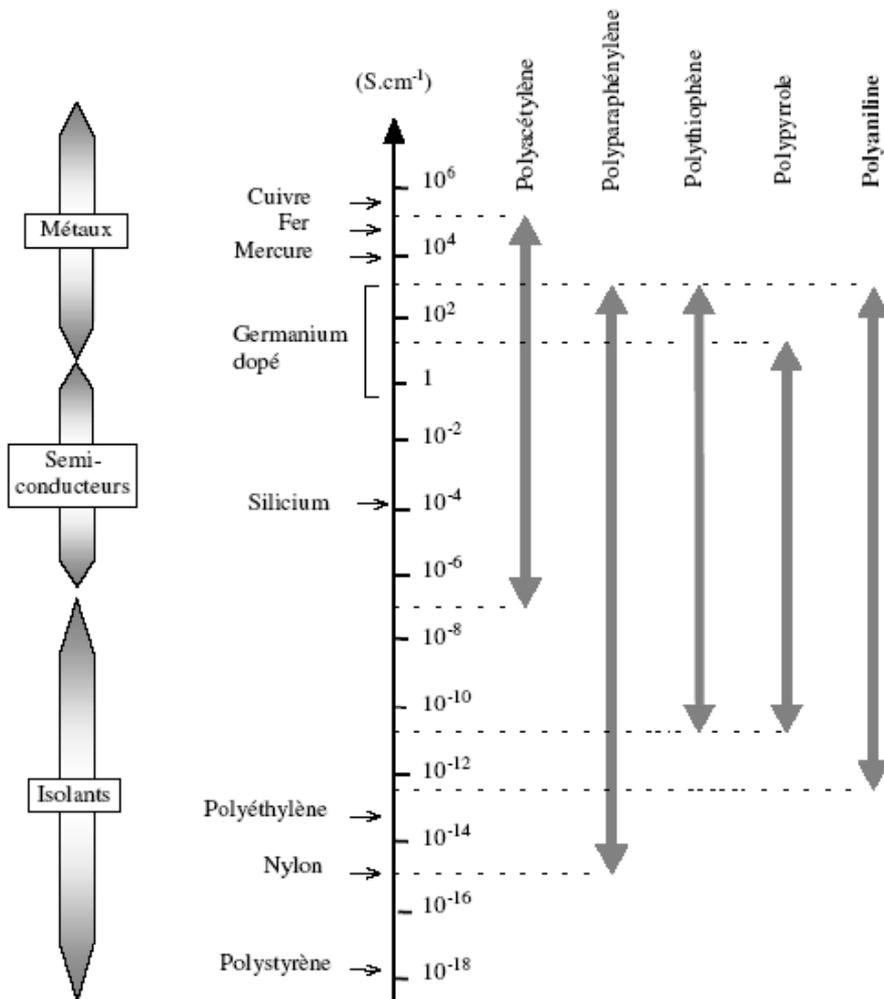


Figure I.6 : Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux « classiques ».

I.2.2- Le dopage

En général, dans les PCI, le dopage est une réaction d'oxydation (type p) ou de réduction (type n) par voie chimique. Ils peuvent aussi être dopés par voie électrochimique. L'objectif du dopage est de faire apparaître des charges électriques sur les chaînes de PCI. La conductivité de PCI dopé dépend de la longueur de conjugaison, du type de dopage, du taux de dopage. La conductivité de certaines PCI peut donc être comparable avec celle des métaux (figure I.6).

Le principe de dopage par une réaction d'oxydo-réduction du trans-polyacétylène est présenté ci-dessous :



où I_2 , Na sont des dopants de $[\text{CH}]_n$.

Les dopants par la voie chimique ou électrochimique peuvent être des petits ions, par exemple I_2 ou Na...ou aussi des plus grandes espèces polymériques qui contiennent des groupes sulfoniques. Les dopants (des contre-ions) sont insérés le long de la chaîne polymère pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Leur présence à proximité des chaînes polymères n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électronique du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [10], dans l'organisation structurale [11] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [12].

Les porteurs de charge

Dans les PCI, le dopage introduit une charge qui provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite, qu'on appelle les défauts chargés localisés. Ces défauts associés à charges peuvent être classés en deux types :

- Les polarons / les bipolarons.
- Les solitons.

Les polarons / les bipolarons :

Le polaron est une charge positive ou négative dans la chaîne polymère délocalisée. Il est localisé sur un nombre fini de cycles. Le déplacement des polarons peut se faire le long du squelette de la macromolécule (conduction intra-chaîne) ou de chaîne à chaîne (conduction inter-chaîne) (figure I.7). Ce déplacement contribue au transport électronique dans le matériau. Si le dopage est faible, la conduction ne procède que par sauts entre états localisés. Si par contre, le dopage est plus important, on peut alors distinguer deux types de sauts : intra-chaîne et inter-chaîne.

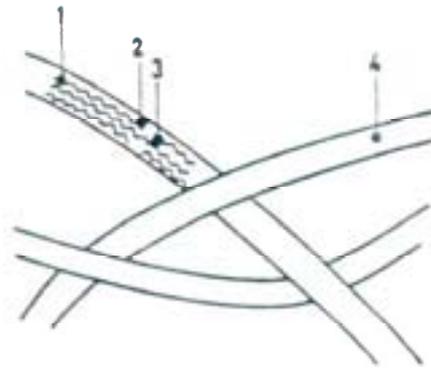


Figure I.7 : Illustration des relations intra-chaînes (1-2), inter-chaînes (2-3), inter-fibres (3-4) dans PCI en échelle manométrique.

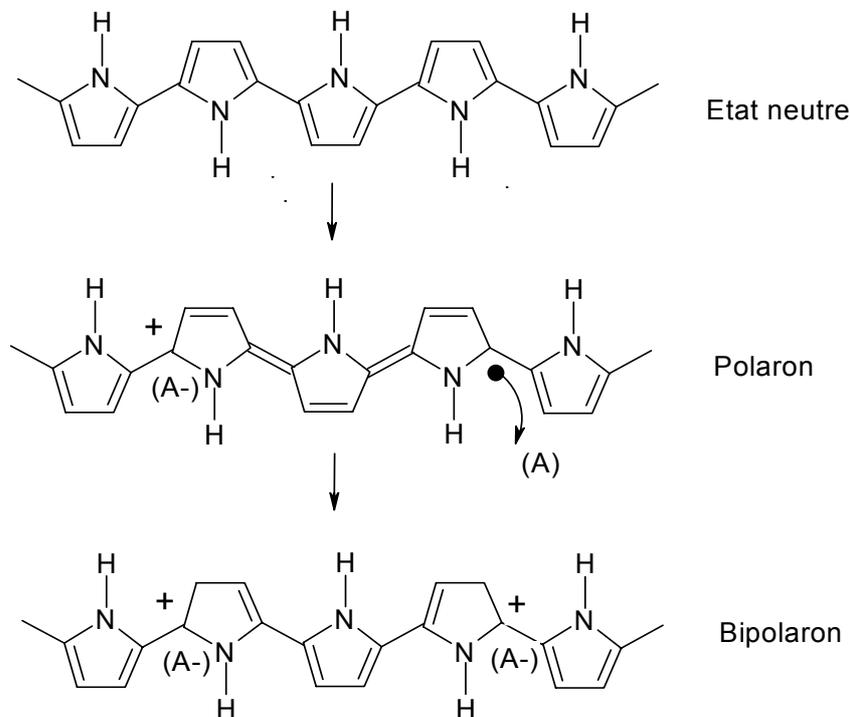


Figure I.8 : Polaron et Bipolaron dans le polypyrrole [9].

La figure I.8 présente le mécanisme d'apparition d'un polaron et un bipolaron dans le polypyrrole. Le polaron peut être mis en évidence par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [14] ou par mesures optiques [15]. Pour le bipolaron, deux charges (valeur $\pm e$) sont associées dans la même déformation locale de la chaîne mais le spin total est nul, il ne peut donc pas être détecté par RPE.

Les solitons :

Le soliton existe lors du dopage des systèmes dégénérés (ex : trans-polyacétylène). Il se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne (figure I.9). En comparant avec les polarons, les solitons présentent une relation spin-charge : un soliton neutre, il possède un spin $\frac{1}{2}$, et un soliton chargé, le spin est nul [16]. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons qui assure le transport électronique.

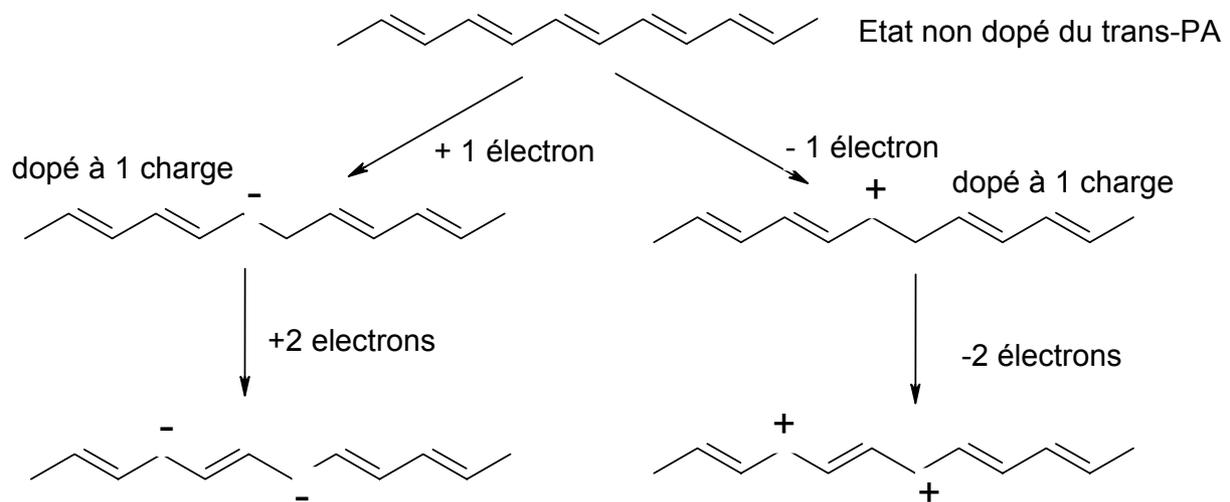


Figure I.9 : Mécanisme de dopage avec des solitons pour le trans-polyacétylène.

En général, l'évolution de la structure de bandes d'un PCI est présentée dans la figure I.10 :

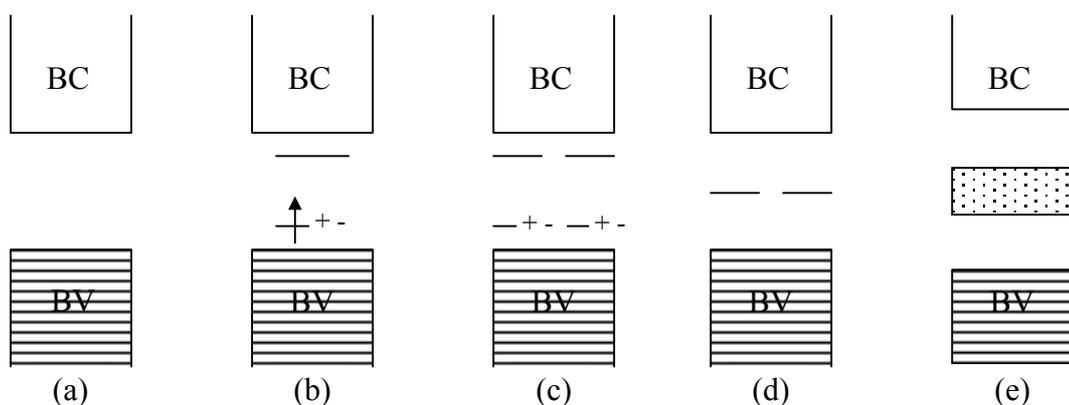


Figure I.10 : Evolution de la structure de bandes d'un PCI : (a) polymère neutre ; (b) polaron avec 1 charge positive ; (c) bipolaron avec deux charges positives ; (d) solitons ; (e) bande de solitons.

Cas de la polyaniline :

Le dopage de la Polyaniline sous sa forme leucoéméraldine base (figure I.3 : $y = 1$) peut être effectué par réaction d'oxydation. On peut obtenir des conductivités d'environ quelques dixième de $S.cm^{-1}$ [17]. Le mécanisme de dopage est présenté dans la figure I.11 :

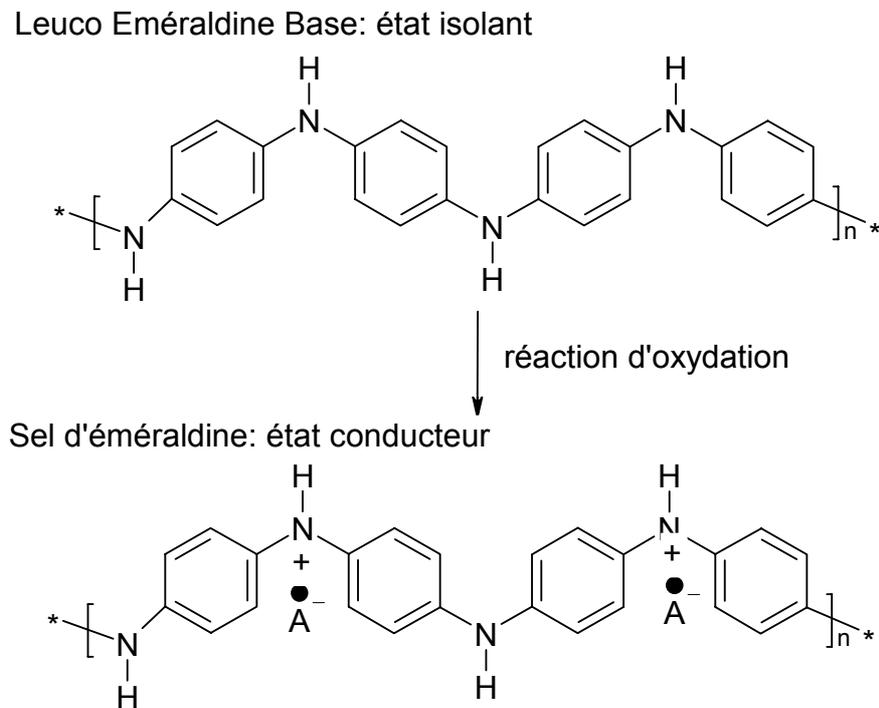


Figure I.11: Mécanisme de dopage de leuco Éméraldine base par oxydation [18]

Mais la polyaniline sous sa forme éméraldine base est dopée par protonation qui est un processus acido-basique réversible pour obtenir un sel d'éméraldine. La protonation s'effectue sur les sites imines ($-N=$) [17,18]. Le taux de dopage de la PANi peut être contrôlé entre 0 et 50 % molaire par unité de monomère d'aniline (50 % : protonation totale conduit à une conductivité maximale). Le mécanisme de dopage protonique de PANi-EB est présenté en figure I.12. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité.

Éméradine Base: Etat isolant

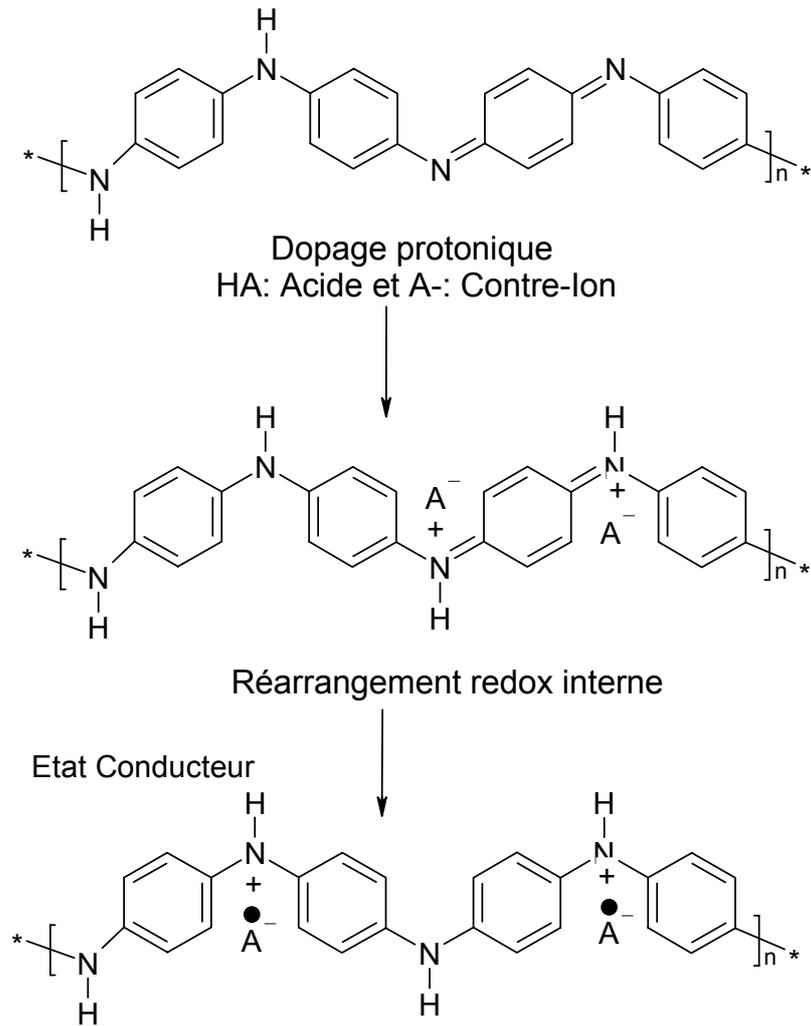


Figure I.12: Dopage protonique de la polyaniline éméraldine base [17, 18].

Le dopage protonique de PANi-EB est facilement effectué avec un bon rendement. Cette méthode est utilisée au laboratoire. Il existe plusieurs possibilités de choisir le couple solvant/dopant : par exemple m-crésol/CSA [7,8], DCAA/DBSA [8] DCAA/CSA [8, 21...], NMP/HCl [19, 20]...Le couple NMP/HCl rend un film conducteur avec une conductivité faible (inférieure à 100 S.m^{-1}), de plus HCl est un dopant instable à la chaleur ; un film de PANi-(CSA)_{0.5}/m-crésol a une conductivité élevée (10^4 S.m^{-1}), c'est intéressant pour le blindage et d'autres applications. Mais le m-crésol est un solvant toxique et il reste toujours un résidu dans les films, ce qui présente un risque pour les utilisateurs. Un film de PANi-(DBSA)_{0.5}/DCAA présente une conductivité de 8000 S.m^{-1} [36] inférieure à celle de PANi-(CSA)_{0.5}/DCAA. Donc dans ce travail, nous avons choisi DCAA/CSA comme couple solvant/dopant pour PANi.

Dans la polyaniline, les liaisons doubles empêchent la solubilisation de PANi dans les solvants. Le temps de solubilisation de PANi dans un solvant conventionnel dépend de la concentration de la solution, des conditions de mélange (température, agitation mécanique...). Y. Cao a donné la solubilité de la polyaniline dans quelques solvants, la concentration possible et les conductivités obtenues pour le dopage protonique par CSA (50 % : PANi-CSA_{0,5}) [8].

Table I.1 : Solubilisation de PANi-CSA_{0,5} dans quelques solvants et ses conductivités [8]

Solvant	Solubilisation (%w/w)	Conductivité (S/cm)
m-crésol	2-10	300
o-cresol	2-10	224
p-crésol	2-10	200
a,a,a-trifluoro-m-crésol	2-4	150
2-ethylphenol	2	228
3-ethylphenol	3	221
4-ethylphenol	3	217
o-chlorophenol	4.2	257
m-chlorophenol	3.0	87
Allylphenol	1-2	3
3-methoxyphenol	2	10 ⁻²
Trifluoropropanol acid	2-10	100
Dichloroacetic acid	2-6	80
Hexafluoropropanol	2-4	60
Trifluoroethanol	2-6	60
trichloroethanol	1-2	15
Hexafluoro-2-phenyl-2-propanol	2.1	13
Octafluoropentanol	2.6	4
Benzylalcohol	0.5-2	10 ⁻⁴
Chloroform(CHCl ₃)	0.5-2	1
Formic acid	2-4	10 ⁻²
Dimethylsulfoxide(DMSO)	2-5	10 ⁻²
Acetic acid	0.5	10 ⁻³
Tetramethylenesulfoxide	1-2	10 ⁻⁴
N-methylpyrrolidone (NMP)	2-4	10 ⁻⁴

Pour PANI-CSA_{0,5} en poudre, la conductivité est environ de 10 S.cm⁻¹.

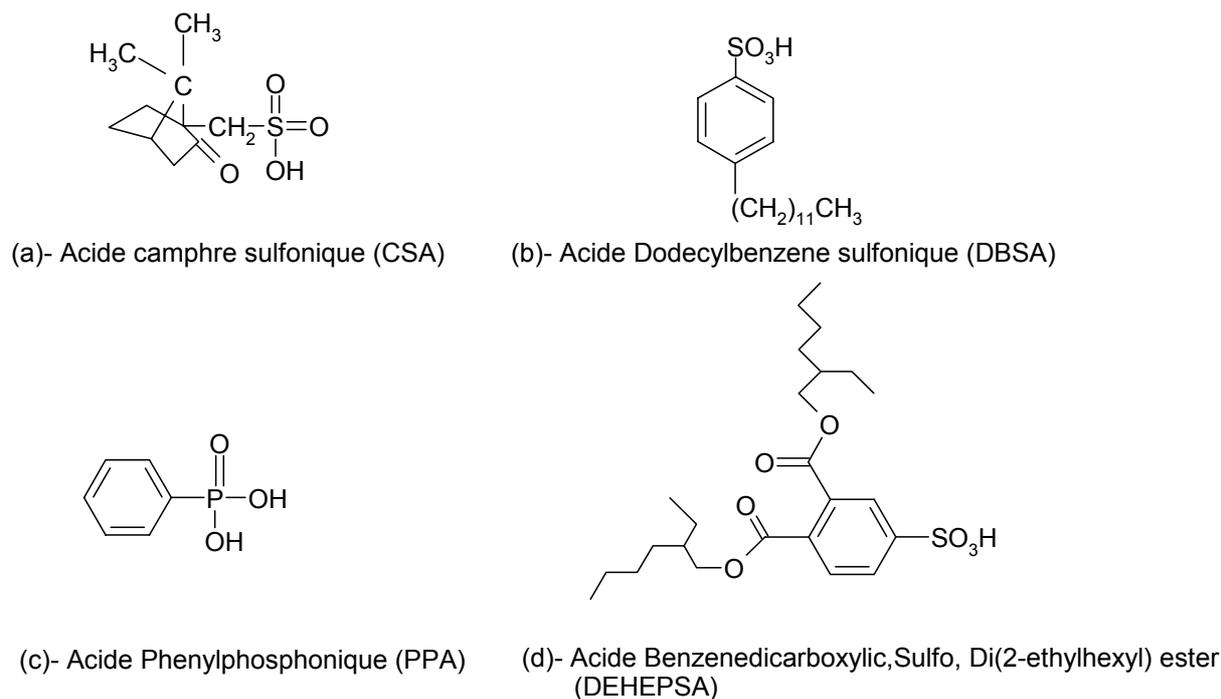


Figure I.13: Quelques dopants utilisés pour la PANi

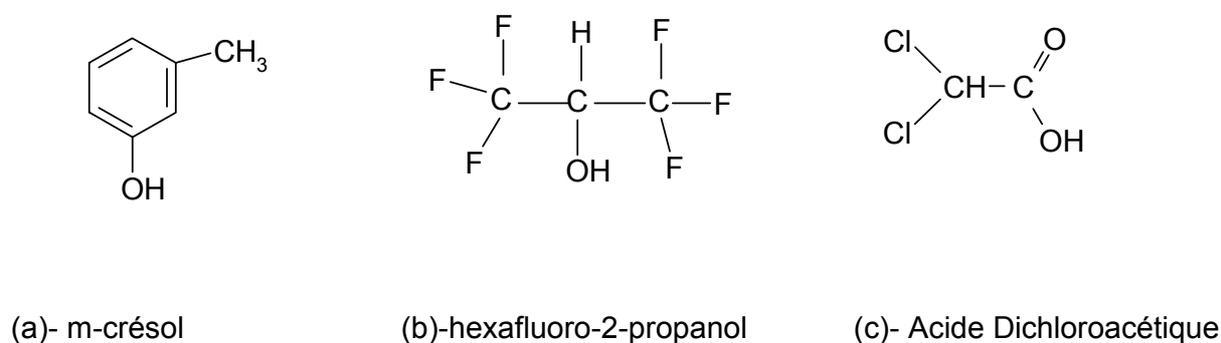


Figure I.14: Quelques solvants utilisés pour la PANi

Dans notre travail, nous avons choisi le CSA comme dopant et DCAA comme solvant avec le dopage maximal (figure I.13-a et I.14-c).

La solution complexe commercialisée de PANi/CSA dans m-crésol a été utilisée dans un dernier travail au laboratoire [22], Dans notre travail, nous utilisons le CSA comme dopant et DCAA comme solvant au lieu du m-crésol toxique et qui n'est pas totalement éliminé dans les composites. Les avantages de cette solution du travail sont :

- Le dopage est effectué au laboratoire par nous-même, ce qui assure une bonne maîtrise des éléments dans le mélange et nous permettra d'estimer précisément le seuil de percolation et aussi les concentrations massiques de PANi dans la matrice.
- Niveau de conductivité élevée ($> 10^4 \text{ S.m}^{-1}$) [32], intéressant pour une application de blindage électromagnétique.
- Le seuil de percolation est faible [32], les composites à base de PANi présentent de bonnes propriétés mécaniques et électriques.

I. 3. TRANSPORT ELECTRONIQUE DE CHARGES DANS LE PCI

En général, la conductivité σ d'un matériau est présentée par la relation :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{éq. I.1})$$

où n est le nombre de porteurs de charges (électron ou trou) par unité de volume, e est la charge de l'électron et μ est la mobilité.

Les PCI dopés présentent des propriétés intermédiaires entre les métaux et les semi-conducteurs. Dans un métal, le nombre de charge reste sensiblement indépendant de la température et la mobilité des porteurs décroît quand la température augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs, la conductivité décroît quand la température diminue parce que les charges doivent être excitées thermiquement pour passer dans la bande de conduction, le nombre de porteurs dépend de la température. Dans les PCI, le nombre de charges est constant avec la température (il ne dépend que du dopage) mais la conductivité est activée comme dans les semi-conducteurs parce qu'il y a des possibilités de sauts intra-chaîne et inter-chaîne. Dans des films de PCI de forte conductivité, on observe une augmentation de la conductivité quand la température augmente ($T > 250 \text{ K}$), comportement qui est qualifié de « métallique ».

A base température, la conductivité de PCI suit une loi du type :

$$\sigma = \sigma_o \exp \left[- \left(\frac{T_o}{T} \right)^\gamma \right] \quad (\text{éq.I.2})$$

γ est une constante inférieure à 1, σ_o et T_o sont des constantes.

Avec $\frac{1}{4} < \gamma < \frac{1}{2}$ pour les PCI, ($\gamma = 1$ pour certains semi-conducteurs).

La figure I.15 présente la courbe typique de variation thermique de la conductivité en régime continu de film PANi-(CSA)_{0,5} /m-crésol.

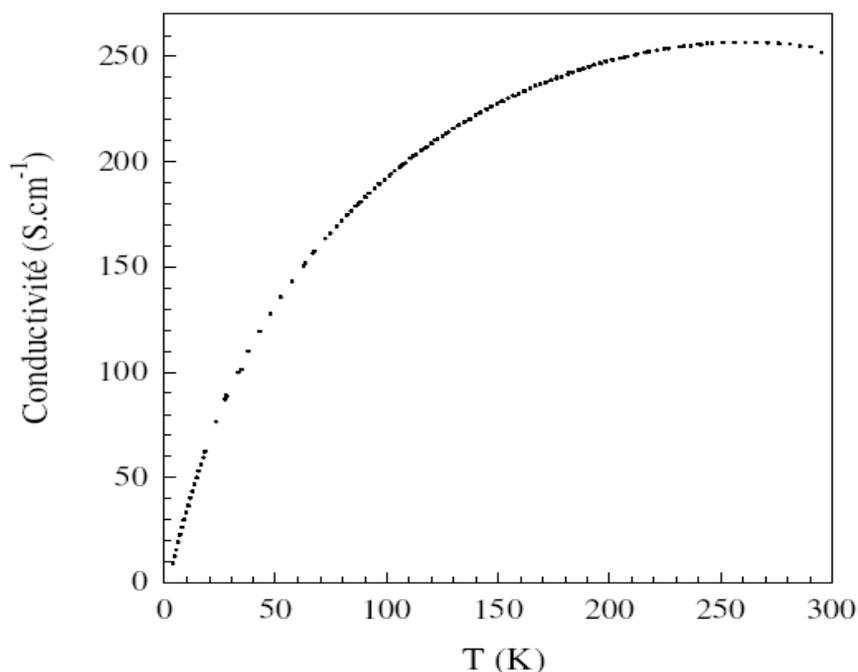


Figure I.15: Variation thermique de la conductivité d'un film de PANi-(CSA)_{0.5}/m-crésol [17]

II. POLYMERES CONDUCTEURS COMPOSITES – THEORIE DE LA PERCOLATION

La théorie de percolation a été introduit en 1956 par les mathématiciens Broadbent et Hammerslay [23] pour étudier le problème du passage d'un fluide dans un filtre poreux. Ensuite, elle a été appliquée pour étudier plusieurs phénomènes physiques comme : des transitions de phases thermiques, des effets quantiques, et encore de conduction électrique (conductivité statique) pour une structure composite désordonnée [24].

Lorsque l'on mélange un conducteur et un isolant, il existe une concentration seuil, au-dessus de laquelle la conductivité statique augmente brusquement, c'est le seuil de percolation, c'est-à-dire qu'il existe un chemin conducteur à travers l'échantillon. La figure I.16 présente un réseau conducteur de 0,13 % de PANi(PPA) dans la matrice CA à l'échelle nanométrique.

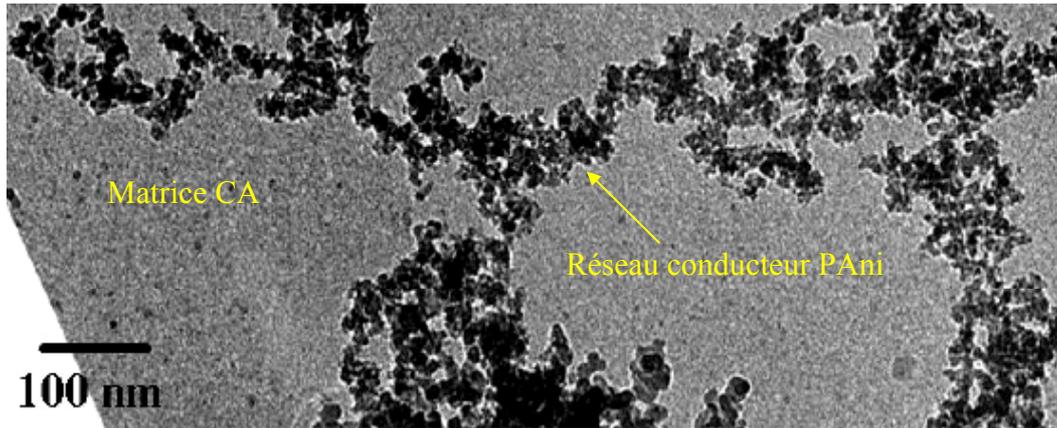


Figure I.16: Micrographie électronique en transmission de PAni(PPA)/CA, $p = 0,13 \%$ [18].

Le seuil de percolation peut être très faible (0,03 %) [18] pour les mélanges en co-dissolution, il peut être élevé (17 %) [25] pour les composites contenant des inclusions métalliques. La figure I.17 montre deux types de percolation : percolation continue (a) donc p_{cA} est faible, et percolation standard (b) donc p_{cB} est élevée.

Considérons un mélange composé par $p \%$ de particules conductrices dispersées dans une matrice isolante.

A partir du seuil de percolation, nous avons :

$$\sigma(p) = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (\text{éq.I.3})$$

où σ_0 , t sont respectivement la conduction des inclusions conductrices et l'exposant critique.

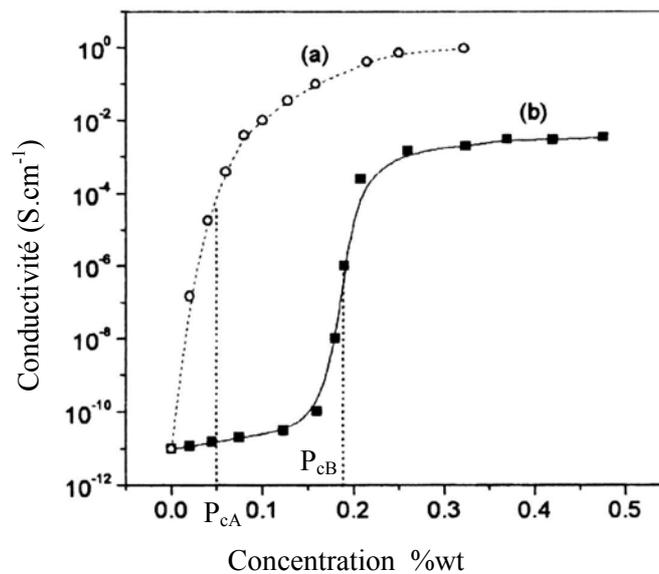


Figure I.17: Courbes de percolation : (a) matériau avec une percolation continue (PAni/Polyamide-11) , (b) avec une percolation dite « standard » (Noirs de carbone/Polyéthylène téréphtalate) [25].

L'objectif de cette étude est de créer un matériau conducteur ayant de bonnes propriétés mécaniques (en fait celle de la matrice). La compatibilité entre les solvants, les polymères conducteurs, et les matrices isolantes influe le seuil de percolation, l'exposant critique, et aussi le niveau de conductivité du matériau. Plusieurs types de matrices peuvent être utilisés comme polyéthylène (PE) [26], chlorure de polyvinyle (PVC) [19] [27]...polyuréthane (PU) [28], [29], [30], [31], [32] Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) [17], [18]...

III. REALISATION DES FILMS MONO ET MULTICOUCHE DE COMPOSITES CONDUCTEURS AU LABORATOIRE

Depuis les années quatre-vingt-dix, la polyaniline était un objectif d'étude du laboratoire pour les applications dans le domaine de blindages électromagnétiques. Dans un premier temps, l'éméraldine base a été dopée par l'acide chlorhydrique (HCl). La poudre de PANi dopée était récupérée après la procédure de filtrage et séchage. La conductivité de PANi-HCl compactée est inférieure à 100 S.m^{-1} . Par la suite, la PANi a été transformée par la mise en solution à l'état isolant dans le solvant N-Méthyl-2-Pyrrolidone (NMP). La solution était ensuite déposée sur un support et séchée à environ $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Le film EB obtenu est « très fragile », il est dopé dans une solution de HCl à un pH plus petit possible. La conductivité ne dépasse donc pas 100 S.m^{-1} . Pour améliorer les propriétés mécaniques des composites conducteurs, la solution de PANi à l'état isolant (éméraldine base) a été mélangée avec la solution d'une matrice (PVC) dans NMP. Après évaporation des solvants, nous obtenons un film qui est en suite dopée par trempage dans l'acide HCl [19]. Cette méthode de dopage ne donne pas des films très conducteurs parce que la diffusion du dopant dans le mélange PANi – PVC est difficile. Ce n'est donc pas intéressant pour une application de blindage parce qu'il faudrait de grandes épaisseurs pour atténuer suffisamment un rayonnement.

Les composites conducteurs peuvent être aussi élaborés par la mise en solution à l'état conducteur. La solution PANi/CSA dans m-crésol commercialisée a été utilisée pour mélanger avec du polyuréthane dans le même solvant. Ces mélanges présentent [22] : conductivité élevée (10^4 S.m^{-1}), une bonne dispersion de PANi dans la matrice, mais le solvant (m-crésol) est toxique n'est pas totalement éliminé dans des films. Pour la raison de confidentialité, on ne peut pas savoir précisément la proportion de PANi dans la masse de PANi et de dopant. Donc l'estimation de seuil de percolation n'est pas précise.

Pour éviter le m-crésol résiduel dans les composites conducteurs, nous allons utiliser l'acide dichloroacétique comme le solvant et CSA comme dopant. La procédure de dopage protonique est désormais effectuée au laboratoire. Le niveau de conductivité est élevé ($> 10^4 \text{ S.m}^{-1}$). Le seuil de percolation est très faible ($< 0,2 \%$) et estimé précisément grâce à la maîtrise des éléments dans le mélange. Les méthodes de dopage et d'élaboration d'un film sont présentées ci-dessous.

III.1. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE EMERALDINE BASE

Par la voie chimique, la polyaniline émeraude base a été synthétisée à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un réacteur à l'Instituto Tecnológico de Aeronautica (ITA)/ Centro Técnico Aeroespacial (CTA) au Brésil par oxydation d'aniline en utilisant du peroxydisulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ comme oxydant dans milieu aqueux acide (HCl). Puis la PANi-HCl a été neutralisée par une solution de NH_4OH . Le processus de cette synthèse est présenté dans la référence [33]. En comptant le prix de chaque élément pour faire la synthèse de PANi-EB, le prix non commercialisé (prix de revient au laboratoire) de PANi-EB est de 305 euros le kilogramme. Ce prix est bien moins cher que le prix donné par la société Aldrich : 10156 euros le kilogramme.

III.2. DOPAGE PANI PAR CSA DANS DCAA AU LABORATOIRE

La PANi-EB est protonée par l'acide camphre sulfonique (CSA) avec un rapport molaire [molécule de dopant] / [monomère aniline] = 0,5 dans l'acide dichloroacétique (DCAA) pour que la protonation s'effectue sur chaque site de la chaîne de PANi.

- Pour doper M_{PANi} (g) de PANi-BE :

Calcul de la masse de CSA (M_{CSA}) :

Masse molaire de CSA : 232,3 g

Masse molaire d'une unité de la PANi-EB : 362,46 g

M_{CSA} est calculé:

$$M_{\text{CSA}} = M_{\text{PANi}} \times \frac{232,3}{0,5 \times 362,46} \quad (\text{g}) \quad (\text{éq. I.4})$$

Par exemple : pour $M_{\text{PANi}} = 1\text{ g}$, nous avons besoin de $M_{\text{CSA}} = 1.28\text{ g}$ CSA.

Le prix de 1 kilogramme de CSA est 252 euros, prix donné par la société Aldrich

Calcul de la masse de DCAA (M_{DCAA}) :

D'après Y. Cao [8], la solubilisation de PANi-(CSA)_{0.5} dans l'acide DCAA est de 2 à 6%. Pour faciliter la mise en œuvre, nous avons choisi 20 g de DCAA pour 0,25 g de PANi, c'est-à-dire la concentration de PANi-(CSA)_{0.5} dans l'acide DCAA est de 2,85%. Donc la masse de l'acide DCAA est calculée :

$$M_{\text{DCAA}} = \frac{M_{\text{PANi}} + M_{\text{CSA}}}{2,85\%} \quad (\text{g}) \quad (\text{éq. I.5})$$

Par exemple : pour $M_{\text{PAni}} = 1 \text{ g}$, nous avons besoin $M_{\text{DCAA}} = 80 \text{ g}$ de l'acide DCAA.

Le prix de 1 litre de DCAA est 43 euros, prix donné par la société Aldrich

La concentration de PANi-(CSA)_{0,5} dans la solution de l'acide DCAA (C₁).

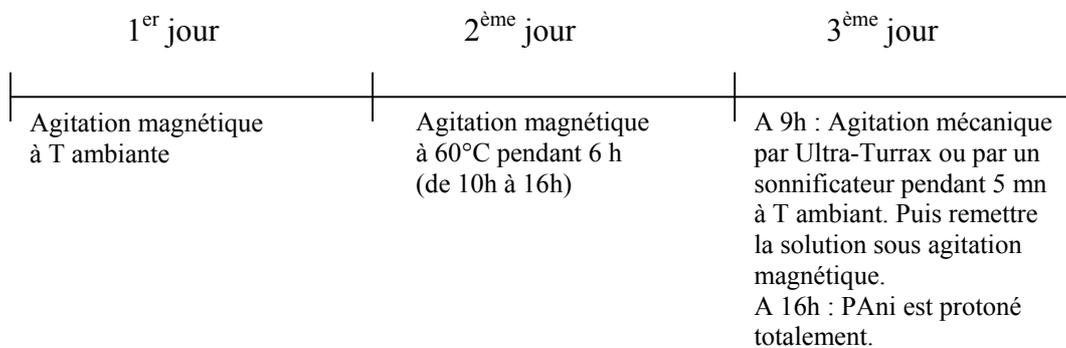
$$C_1 = \frac{M_{\text{PAni}}}{M_{(\text{PAni}+\text{CSA}+\text{DCAA})}} = 1,21\% \quad (\text{éq. I.6})$$

C'est à dire que nous avons de 1,21 g de PANi pour 100 g de solution totale.

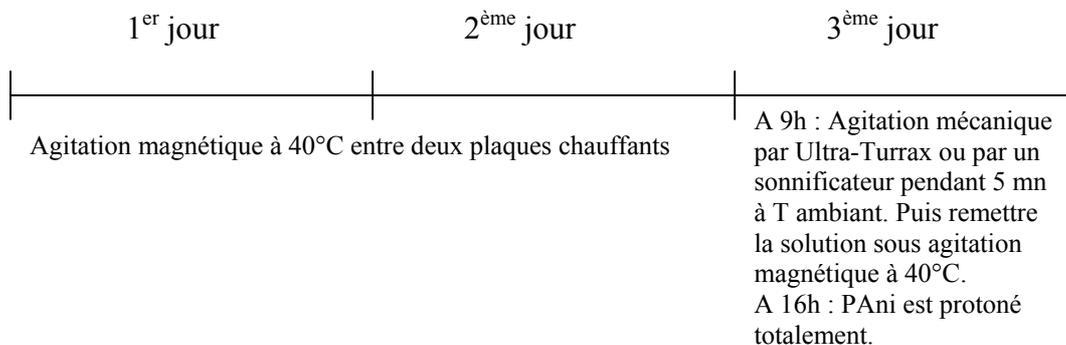
- Procédure de dopage PANi-(CSA)_{0,5}/DCAA:

Les masses de PANi, CSA et DCAA sont calculées et puis elles sont pesées indépendamment et précisément dans un flacon en verre par une μ -balance électronique Mettler PE 1600. D'abord, l'acide CSA en poudre est solubilisé dans l'acide DCAA grâce une agitation magnétique pendant 10 minutes, puis la PANi est mise doucement dans la solution de CSA-DCAA toujours sous agitation magnétique. Le temps de dopage est au minimum de 3 jours, la protonation est effectuée dans des conditions de température et d'agitation mécanique. Il y a donc deux façons d'accélérer le dopage, par la température et l'agitation mécanique, les deux nous donnent le même résultat au point de vue de la conductivité :

1^{er} méthode :



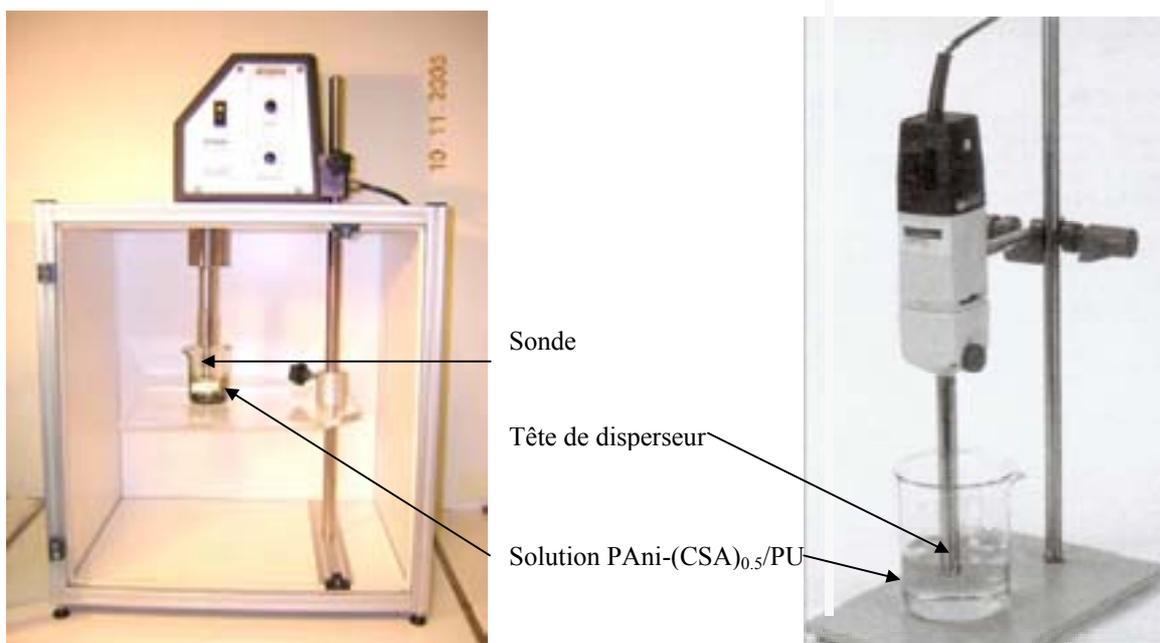
2^{ème} méthode :



Avant d'être mise en solution avec DCAA et CSA, la PANi est une poudre bleue, pendant la protonation, la couleur change et devient verte en 3 jours. Cette couleur est caractéristique de l'état dopé, conducteur de la PANi.

A partir de 3^{ème} jour, il n'y a pas de changement au niveau de conductivité, donc nous pouvons dire que le temps de protonation totale est minimum 3 jours avec les conditions présentées ci-dessus. L'observation du spectre d'absorption UV-vis-NIR est effectuée pour déterminer le temps de dopage. La réaction protonique est finie lorsque l'on n'observe plus aucune évolution notable du spectre d'absorption [17], [34].

Le disperseur est indispensable pour réduire la taille des colloïdes et il permet d'accélérer le temps de protonation. Le sonificateur (figure I.18-a) est plus performant que l'Ultra-Turrax (figure I.18-b). Les avantages par rapport au Ultra-Turrax sont : plus de puissance, moins de perte de masse de la solution grâce à la structure simple de la sonde.



(a) (b)
Figure I.18: (a)- Sonificateur 400W et (b)-Disperseur mécanique Ultra-Turrax

III.3. COMPOSITE PANI-(CSA)0.5/PU

a- Mise en solution de PU dans DCAA

Le Polyuréthane (PU) est un thermoplastique qui a une bonne résistance à l'abrasion, une très bonne élasticité et flexibilité, une bonne résistance chimique et c'est un bon isolant thermique. Il est très utilisé dans l'industrie comme : isolant thermique, pour faire des éléments de tableaux de bords, l'encapsulation de fils électriques... et aussi il peut être mélangé avec d'autres polymères conducteurs pour l'application dans le domaine électronique, micro-ondes...

Le Polyuréthane est mis en solution dans de l'acide dichloroacétique (DCAA) sous agitation magnétique à la température ambiante jusqu'à obtention d'une « solution homogène à l'œil ». Le temps de solubilisation est d'environ 3 heures à la température ambiante et ce temps peut être réduit en augmentant la température.

Une solution de PU dans le solvant DCAA concentré à $C_2 = 5\%$ est préparée :

$$C_2 = \frac{M_{PU}}{M_{(PU+DCAA)}} = 5\% \quad (\text{éq. I.7})$$

où M_{PU} et $M_{(PU+DCAA)}$ sont respectivement les masses de polyuréthane et de DCAA.

b- Mélange PANi-(CSA)_{0.5}/DCAA et PU/DCAA

La PANi-(CSA)_{0.5} et PU sont indépendamment mis en solution dans le solvant DCAA. Des mélanges de PANi-(CSA)_{0.5} dans PU avec différentes concentrations ont été élaborés ce qui nous permettra ensuite de déterminer le seuil de percolation à partir des mesures de la conductivité statique.

La concentration p du mélange est la fraction massique entre PANi - (M_{Pani}) et (PANi+CSA+PU) - ($M_{(Pani+CSA+PU)}$), donc p est définie par :

$$p = \frac{M_{Pani}}{M_{(Pani+CSA+PU)}} \quad (\text{éq. I.8})$$

Nous avons choisi les différentes concentrations de la table ci-dessous :

Table I.2: Nom d'échantillons et les fractions massiques

Echantillon	PAni0.2/PU	PAni0.5/PU	PAni1/PU	PAni4.7/PU	PAni8.8/PU	PAni16/PU	PAni44/PU
p	0.2	0.5	1	4.7	8.8	16	43.86

Avec les concentrations choisies, nous avons calculé le rapport de masses de solution PANi et de solution de matrice PU à mélanger. D'abord, la solution de PU est pesée, puis on rajoute la quantité appropriée de solution de PANi-(CSA)_{0.5}. La méthode de pesage permet d'obtenir une bonne précision de concentration finale p. Le mélange est laissé sur un agitateur magnétique pendant une dizaine de minutes à la température ambiante, jusqu'à ce qu'on obtienne une « solution homogène à l'œil ».

c- Processus de séchage

Pour chaque concentration, nous avons versé une quantité de solution correspondant à 1 g de PANi-(CSA)_{0.5} et PU dans une coupelle en verre (diamètre D = 90 mm). Les solvants sont évaporés doucement sous la lampe infrarouge de 500 W (figure I.19). Il est nécessaire de tourner la position de chaque coupelle de solution pour obtenir un film homogène et plan. Le temps de séchage est au minimum de 48h, puis 6h dans un four sous vide à 60 °C. Finalement des films de 145 μm à 160 μm d'épaisseur sont obtenus. Les films obtenus ont une masse volumique de 1 g.cm⁻³.

Si on met directement la solution sous la lampe infrarouge, l'évaporation des solvants est trop rapide, et on court le risque de former thermiquement deux phases différentes (PANi et PU) donc le film n'est plus homogène à grande échelle. Si le temps de séchage est trop lent, le PU est dégradé dans le solvant, donc on ne peut pas obtenir un bon film. La méthode présentée sur la figure I.19 permet d'obtenir plusieurs films à la fois avec les meilleures propriétés mécaniques.

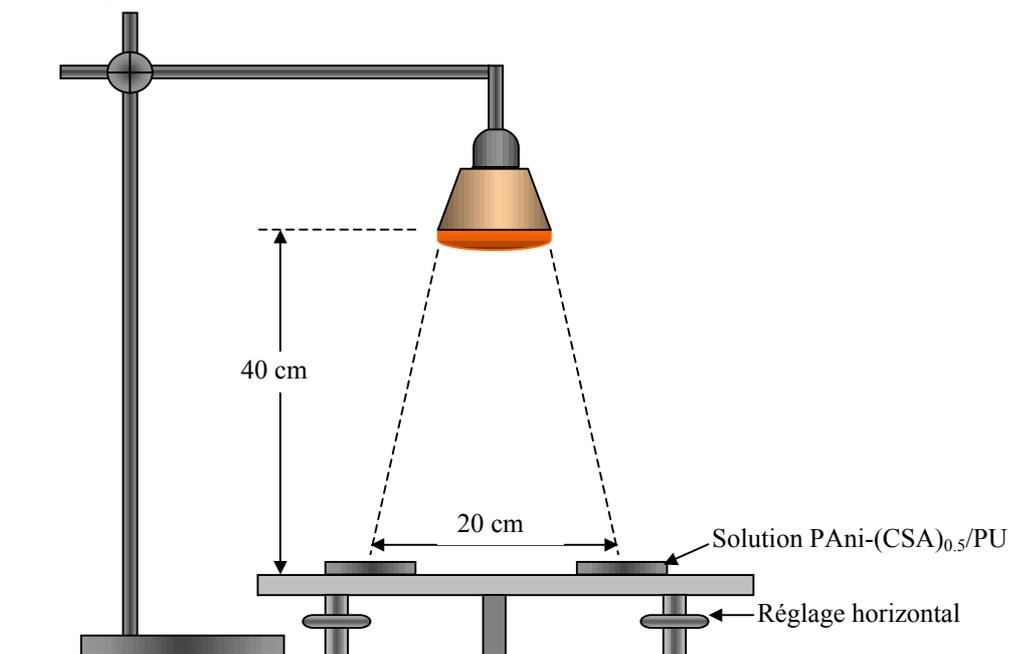


Figure I.19: Méthode de séchage de solutions PANi-(CSA)_{0.5}/PU.

Les films obtenus sont présentés dans la table suivante:

Tab. I.2 : Caractéristiques des films PAni/PU obtenus

Echantillon	PAni0.2/PU	PAni0.5/PU	PAni1/PU	PAni4.7/PU	PAni8.8/PU	PAni16/PU	PAni44/PU
d(μm)	150	150	150	160	155	145	130

Remarques :

Par cette méthode de séchage, l'épaisseur maximale possible du film est inférieure à 500 μm .

Les films à basse concentration de PAni sont transparents, souples, élastiques comme la figure I.20 le montre.

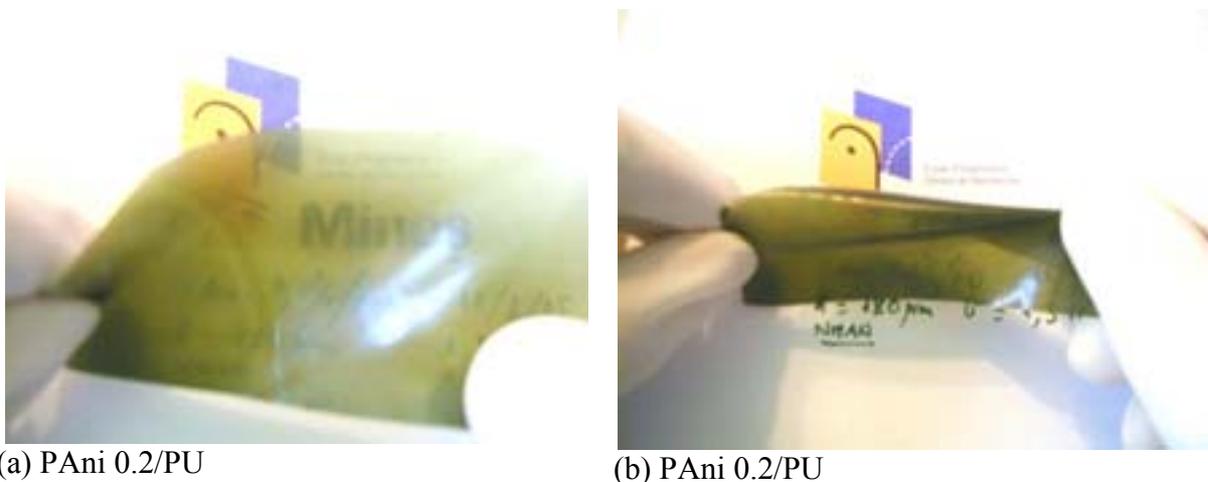


Figure I.20 : Les films conducteurs sont transparents (a) et souple (b)

III.4. COMPOSITES TRICOUCHES PANI-(CSA)0.5/PU ET KAPTON

Le film de polyimide (nom dans le commerce: Kapton) a été choisi comme une couche intermédiaire d'un composite tricouche. Le Kapton présente une résistance mécanique, une ténacité, une résistance à l'abrasion et une facilité de mise en œuvre supérieures à la plupart des polymères isolants. De plus il offre une résistance exceptionnelle à la plupart des produits chimiques et des solvants...donc le domaine d'application du Kapton dans les industries est très large :

- Pour les navettes spatiales de la NASA : utilisé comme isolant électronique primaire des fils et câbles, et comme isolant thermique des parois des véhicules.
- Pour le Boeing : utilisé comme isolant primaire des fils et câbles dans les zones pressurées de l'appareil- réduit le poids de 135 kg dans Boeing 747.
- Pour les batteries solaires : utilisé comme isolant thermique
- Pour les câbles d'alimentation : utilisé comme isolant électrique

- Un film métallisé de Kapton protégeait le Module d'Exploration Lunaire contre la chaleur et le froid extrêmes et les radiations, à la surface de la lune...

Avant d'être utilisé pour former les composites tricouches, le Kapton doit subir un traitement de surface en utilisant la Méthyléthylcétone (C_4H_8O). La Méthyléthylcétone est un liquide volatil et incolore, il est largement utilisé dans le domaine de traitement de surface pour la peinture... Grâce à ce traitement surfacique, la surface de Kapton est très propre et on peut avoir un bon accrochage entre Kapton et $PAni-(CSA)_{0,5}/PU$.

Un moule rectangulaire (50 x 70 mm) a été réalisé pour aider à élaborer des composites tricouches (figure I.21-a) de $PAni-(CSA)_{0,5}$ et de Kapton.

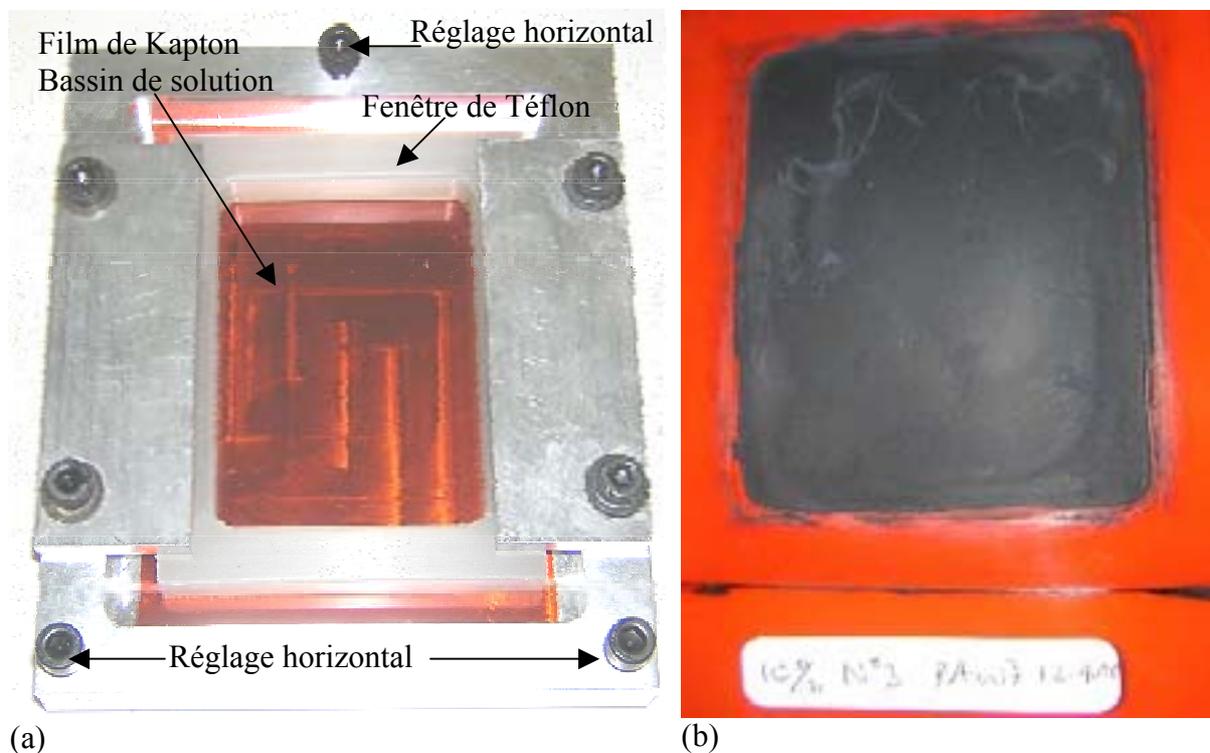


Figure I.21: Moule rectangulaire pour élaborer des films tricouches (a) et un film composite bicouche obtenu (b)

Un bassin est formé grâce à une fenêtre de Teflon pincée fortement sur une surface de Kapton; il peut contenir une quantité prévue de solution de $PAni-(CSA)_{0,5}/DCAA$. Un plan horizontal est bien réglé avant le séchage par 3 vis (figure I.21-a). Le composite bicouche obtenu lorsque les solvants sont évaporés (figure I.21-b) de même manière que les films monocouches. En tournant le composite bicouche, et en recommençant l'opération de la même façon que pour la première couche, le composite tricouche sera élaboré. L'épaisseur et la conductivité de chaque couche sont contrôlées en calculant la concentration de $PAni$ dans

le mélange et aussi la masse de mélange sur une surface fixe du moule. Les caractéristiques de composites tricouches élaborées sont présentées dans la table I.3:

Table I.3 : Caractéristiques de composites tricouches de PANi-(CSA)_{0.5}/PU et Kapton élaborées

Matériau	1 ^{ère} couche	2 ^{ème} couche	3 ^{ème} couche
TS58	PAni4.7/PU	Kapton®	PAni8.8/PU
	d = 80 µm	125 µm	173 µm
TS88	PAni8.8/PU	Kapton®	PAni8.8/PU
	d = 93 µm	125 µm	360 µm
TS816	PAni8.8/PU	Kapton®	PAni16/PU
	d = 163 µm	125 µm	150 µm

III. 5. OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un appareil qui balaie l'échantillon d'un faisceau d'électrons. Ces électrons percutent l'échantillon qui émet à son tour des électrons secondaires dont le nombre dépend de la nature de la surface étudiée. Ce sont ces électrons qui sont collectés et détectés. La structure du film peut être vue par la microscopie électronique en transmission (MET) [18] ou la microscopie à effet tunnel (STM) [35] en échelle nanométrique. Par MET, on peut observer la dispersion de PANi dopée dans la matrice, et grâce à cette technique, le seuil de percolation est observé. Par STM, la structure cristalline et aussi la longueur de la chaîne de PANi sont observées. La conductivité augmente avec la longueur des chaînes polymériques (conductivité inter-chaîne), la présence de zones cristallisées augmente la conductivité intra-chaînes.

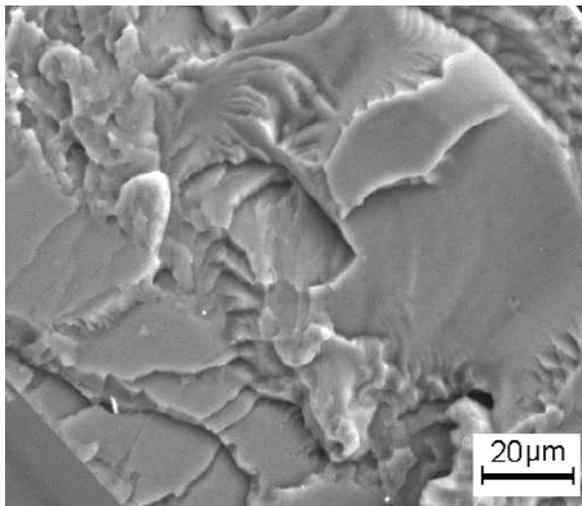
Dans notre travail, nous avons observé la structure des films monocouches et l'interface entre des couches de films tricouches par le microscope électronique à balayage (à l'échelle micrométrique).

Pour observer la section des films, ils ont été cassés après être plongés dans un bassin d'azote liquide (ils deviennent rigides comme du verre). Les films sont observés en échelle micrométrique au moins en deux positions différentes.

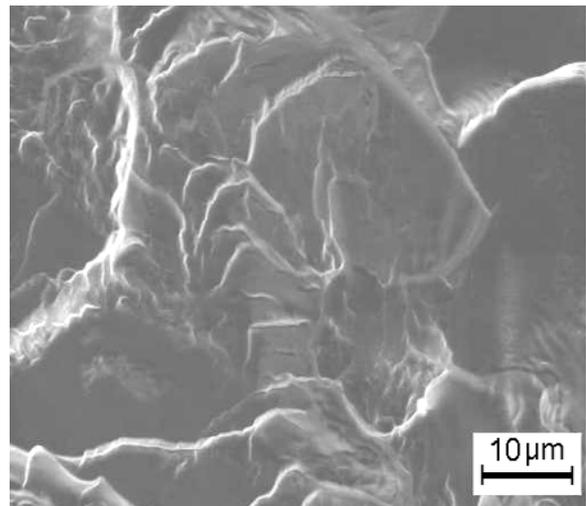
Dans les films monocouches, les propriétés mécaniques de films de PANi-(CSA)_{0.5}/PU à basse de concentration de PANi sont presque les mêmes que celles des films de PU pur. Dans la figure I.22, on ne peut pas distinguer les phases de PANi-(CSA)_{0.5} et de PU à l'échelle

micrométrique, cela montre qu'il y a une bonne interpénétration de la PANi dopée et de la matrice.

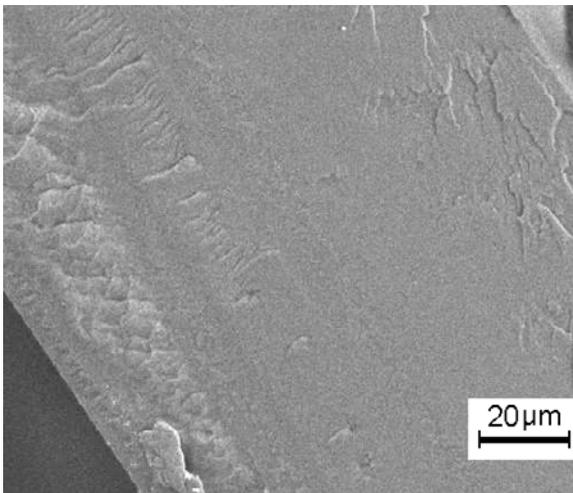
Dans les composites tricouches, les interfaces entre PANi-(CSA)_{0.5}/PU et Kapton sont observées. La figure I.23 présente l'interface des films TS58, TS88 et TS816. Une bonne interaction entre Kapton et PANi-(CSA)_{0.5}/PU est observée particulièrement pour TS58 et TS88. Dans l'image du TS816, il y a une fissure dans la couche de PANi/PU, cette fissure n'est pas sur l'interface. Cette fissure vient peut être de la méthode de préparation du film avant d'être observé par MEB. Evidemment l'interaction surfacique entre PANi/PU et Kapton est moins bonne lorsque la concentration de PANi dans le mélange augmente. Aussi, cette interaction dépend de l'épaisseur de PANi-(CSA)_{0.5}, le temps de séchage, la méthode de préparation de films...Une bonne interaction montre la validité de notre méthode de préparation de films tricouches.



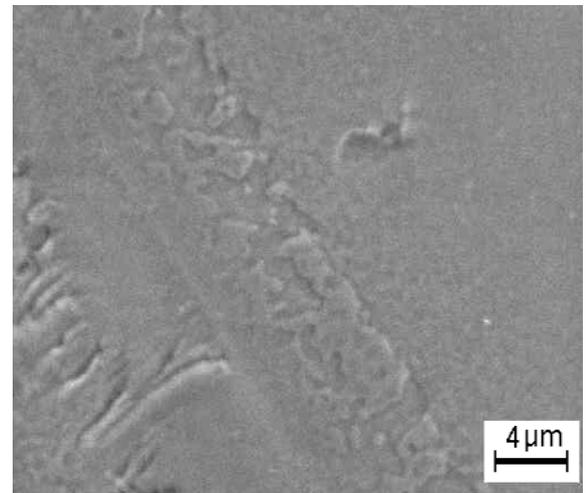
PAAni 0.2 /PU 500x



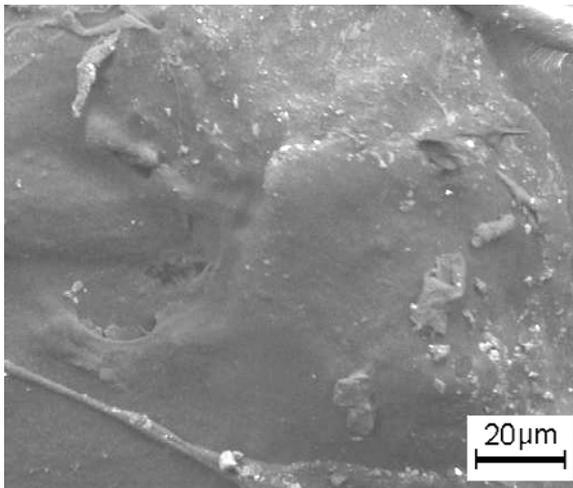
PAAni 0.2 /PU 1000x



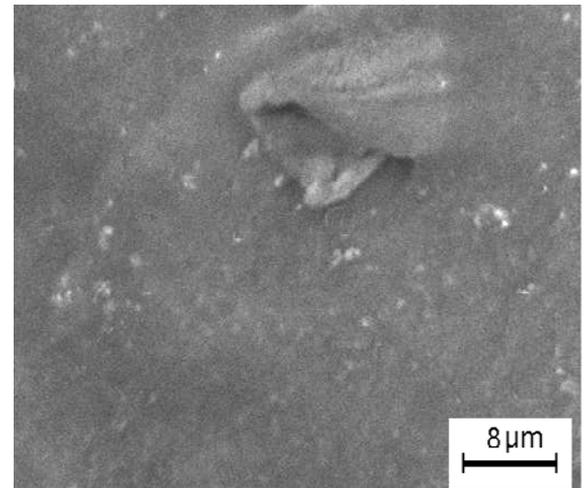
PAAni 0.5 /PU 500x



PAAni 0.5 /PU 2500x



PAAni 1 /PU 500x



PAAni 1 /PU 2500x

Figure I.22: MEB de films monocouches à base concentration en profil section

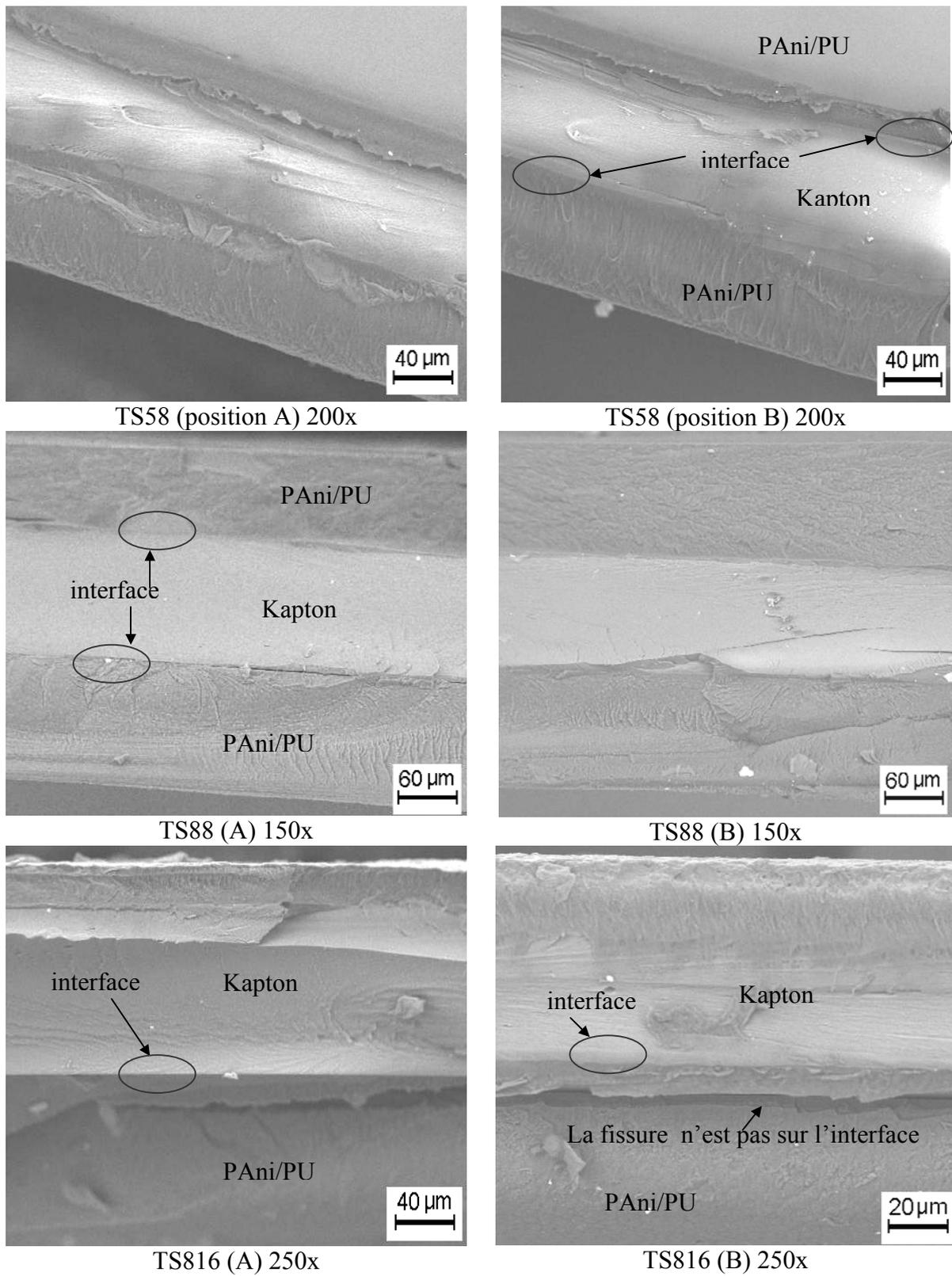


Figure I.23: MEB de films tricouches en profil section

CONCLUSION

Nous avons montré que la méthode utilisée de dopage protonique de PANi est efficace et donne des conductivités compatibles avec des applications CEM. Parmi les dopants/solvants, nous avons choisi l'acide camphor sulfonique comme l'acide dopant et l'acide dichloroacétique comme solvant. Le taux de dopage est 50%, c'est à dire le rapport molaire [molécule de dopant]/[monomère aniline] = 0,5 pour obtenir un dopage maximal.

Nous avons aussi montré qu'il est possible de réaliser des matériaux composites conducteurs monocouches et tricouches à base de polymère conducteur intrinsèque possédant de bonnes propriétés électriques et mécaniques. La méthode de préparation et de séchage permettent d'obtenir des composites conducteurs avec une épaisseur et une conductivité contrôlable. Les résultats à l'échelle micrométrique par MEB montrent que les composites conducteurs monocouches sont homogènes, et il y a une bonne interaction entre des couches (Kapton et PANi-(CSA)_{0,5}/PU) pour les composites conducteurs tricouches.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1]- A.N. BLOCH, D.O. COWAN, K. BEECHGARD, R.E. PYLE, R.H. BANKS, T.O. POELHER Phys. Rev. Lett., 34,1561, 1975
- [2]- H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MACDIARMID, C.J. CHIANG, A.J. HEEGER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 578, 1997.
- [3]- C.K. CHIANG, C.R. FINCHER, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, S.C. GUA, A.G. MACDIARMID, Phy. Rev. Lett. 39, 1098 ,1977.
- [4]- Y. CAO, P. SMITH, A.J. HEEGER, Synth. Met., 48, 91,1992.
- [5]- J.C. CHIANG, A.G. MACDIARMID, Synth. Met., Vol. 13, Issues 1-3, 1986.
- [6]- J. ANAND, S. PLANIAPPAN, D.N. SATHYANARAYANA, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 1998.
- [7]- J. JOO, A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, ANTEC, pp. 1672-1677, 1995.
- [8]- Y. CAO, J. QIU AND P. SMITH, Synth. Met., 69, 187-190, 1995.
- [9]- <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/>
- [10]- R.E. PEIERLS, Quantum Theory of Solids, Oxford Univ. Press, Londres,1956.
- [11]- A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, Synth. Met., 69,1995.
- [12]- R.S. KOHLMAN, J. JOO, Y.Z. WANG, J.P. POUGET, H. KANETO, T. ISHIGURO, A.J. EPSTEIN, Phys. Rev. Lett., 74 ,1995.
- [13]- L. ZUPPIROLI, M.N. BRUSSAC, S. PASCHEN, O. CHAUVET, L. FORRO, Phys. Res. Lett., 55,1985.
- [14]- F. GRENOUD, M. GUGLIELMI, M. NECHTSCHHEIN, Phys. Rev. Lett., 55,1985.
- [15]- J.L. BREDAS, J.C. SCOTT, K. YAKUSHI, Phys. Rev., 30, 1023, 1984.
- [16]- J. L. BREDAS, G.B. STREET, Acc. Chem. Res., 18, 1985.
- [17]- FRANCOIS ARNAUD, Thèse Université Joseph Fourier de Grenoble I, 2003.
- [18]- JÉRÔME PLANES, HDR Université Joseph Fourier de Grenoble I, 2000.
- [19]- L. MARTIN, Thèse Université de Bordeaux I, 1999.
- [20]- K.R. CROMACK, M.E. JOZEFOWICZ, J.M. GINDER, A.J. EPSTEIN, R.P. McCALL, G. DU, J.M. LENG, K. KIM, C. LI, Z.H. WANG, Macromolecules 24, pp 4157-4161, 1991.

- [21]- J. ANAND, S. PALANIAPPAN, D.N. SATHYANARAYANA, Prog. Polym.Sci., Vol. 23, pp 993-1018, 1998.
- [22]- S. FAUVEAUX, Thèse Université de Bordeaux I, 2003.
- [23]- S.R. BROADBENT, J.H. HAMMERSLAY, Proc. Cambridge. Phil. Soc., 53, 1957.
- [24]- DIETRICH STAUFFER, AMNON AHARONY, Introduction to Percolation Theory, Taylor and Francis Ltd, London, 1994.
- [25]- Q. ZHANG, H. JIN, X. WANG, X. JING, Synth. Met., 123, pp 481-485, 2001.
- [26]- A. ANDREATTA, P. SMITH, Synth. Met., 55-57, pp 1017-1022, 1993.
- [27]- L.W. SHACKLETTE, C.C. HAN, M.H. LULY, Synth. Met., 55-57, pp 3532-3537, 1993.
- [28]- J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, S. FAUVEAUX, Proceedings of the 7th IEE International conference on solids dielectrics, Eindhoven, the Netherlands, pp 46-49, 25-29 june 2001.
- [29]- J-L. WOJKIEWICZ, S. FAUVEAUX, J-L. MIANE, Synth. Met., 135-136, pp 127-128, 2003.
- [30]- N-N HOANG, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, 8th International Workshop on Optimization and Inverse Problem in Electromagnetism IOPE 2004, Proceedings of the conference p 61-62, Grenoble, Septembre 2000. (Communication orale)
- [31]- N.N. HOANG, R. BISCARO, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, 18^{ème} Colloque international «Optique Hertzienne et Diélectriques», Hammamet, Tunisie, 6-8 septembre 2005. (Communication orale)
- [32]- N.N. HOANG, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, R. BISCARO, International conference on Modeling and Simulation, Marrakesh, Morocco, 22,23,14, November 2005. (Communication orale)
- [33]- P. S. FREITAS, Thèse Université de Campinas (UNICAMP), Brésil, 2000.
- [34]- THOMAS E. OLINGA, JEROME FRAYSSE, JEAN PIERRE TRAVERS, ALAIN DUFRESNE, ADAM PRON, Macromolecules, 33, 2107-2113, 2000.
- [35]- PAYERNE RENAUD, Thèse Université Joseph Fourier de Grenoble I, 2004.
- [36]- R. S. BISCARO, N. N. HOANG, J.-L. WOJKIEWICZ, J. L. MIANE, R. FAEZ, M. C. REZENDE, 8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies Budapest, Hungary, 13-16 September 2005.

CHAPITRE II

METHODES DE CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

L'efficacité de blindage d'un matériau est directement calculée à partir des propriétés physiques (la permittivité, la conductivité, la perméabilité et l'épaisseur) du matériau. Donc dans ce chapitre, les méthodes de caractérisations expérimentales seront présentées en particulier les méthodes de mesures statiques et micro-ondes de la conductivité. Les échantillons (PAni ou composites PAni/PU) dont nous disposons ont des propriétés physiques très particulières et se présentent sous formes de films, nous serons donc amenés à choisir des méthodes de mesures adaptées à la fois à la forme de ces matériaux et à la mesure de fortes conductivités.

Les caractérisations statiques ($\omega = 0$) auront pour but de mesurer les conductivités en fonction du taux de PAni dans la matrice, afin de déterminer le seuil de percolation. Les dispositifs utilisés dans ces caractérisations sont les méthodes classiques : Méthode de Van der Pauw et méthode des quatre pointes en ligne.

Les caractérisations micro-ondes nous permettront de modéliser les propriétés physiques des matériaux élaborés, en particulier les efficacités de blindage, dans le domaine micro-ondes. Les méthodes de mesure utilisées dans ces caractérisations sont : la méthode de la cellule à effet de bout (100 MHz-5GHz) et la méthode de réflexion/transmission en guide rectangulaire (8 GHz-18 GHz).

Les caractérisations statiques et micro-ondes permettront de modéliser les efficacités de blindage de matériaux mono et multicouches. L'efficacité de blindage est aussi mesurée dans les bandes X et Ku en utilisant les guides d'ondes rectangulaires. Les mesures confrontées aux modélisations valideront les relations et méthodes numériques utilisées pour ces modélisations.

I. CARACTERISATION STATIQUE DES MATERIAUX

I.1. MÉTHODE DE VAN DER PAUW

La méthode de Van der Pauw [1] permet de mesurer la conductivité (ou résistivité) d'un matériau homogène, isotrope et plan avec une épaisseur connue. En 1976, Martin G. Bluehler et W. Robert Thurber ont développé un système de mesure de résistivité d'un matériau fin de forme carrée [2]. Le principe de cette méthode consiste en l'utilisation de quatre contacts situés dans les coins du carré. Deux contacts servent à injecter un courant continu (I) désiré et les deux autres à lire la tension ($V=V_1-V_2$) créée par le courant injecté et dépendant de la résistivité du matériau (figure II.1).

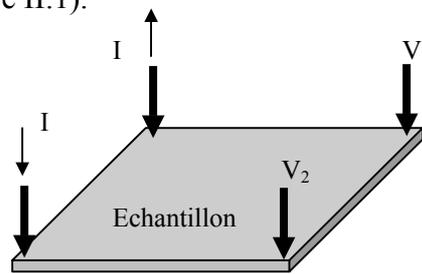


Figure II.1 : Méthode de Van der Pauw, quatre contacts sur un film carré

Pour augmenter la précision de mesure et vérifier les hypothèses de calcul, il est nécessaire d'effectuer huit mesures : de V_1 à V_8 présentés dans la figure II.2.

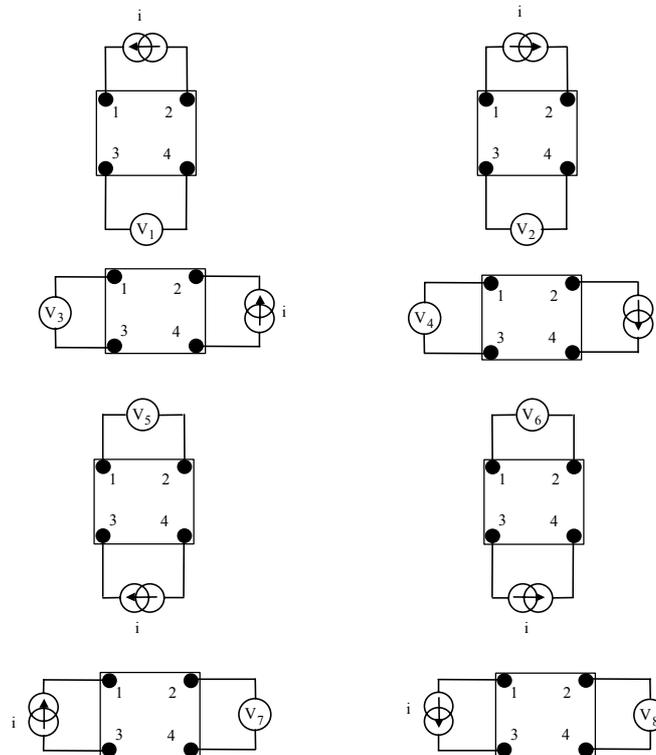


Figure II.2 : Schéma des mesures requises par la méthode de Van der Pauw

Les conditions de validité de la méthode sont :

- Les pointes de contacts sont petites devant la surface de l'échantillon,
- Les contacts sont situés dans les coins de l'échantillon carré,
- L'épaisseur de l'échantillon doit être au moins inférieure à 1/20 de l'espacement entre contacts (12 mm) de la tête de mesure du système (l'épaisseur maximale de 600 μm) [3], [4].

L'extraction de la conductivité σ est classique (équations II.1, II.2, II.3, II.4 et II.5). La méthode donne la résistivité de chaque moitié ρ_a et ρ_b de l'échantillon :

$$\rho = \frac{\rho_a + \rho_b}{2} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{éq II.1})$$

$$\rho_a = \left(\frac{\pi f_a d}{4 \ln 2 I} \right) (V_2 + V_4 - V_1 - V_3)$$

$$\rho_b = \left(\frac{\pi f_b d}{4 \ln 2 I} \right) (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) \quad (\text{éq II.2})$$

où,

V_i : tension mesurée en V, selon le schéma de la figure II.2,

I : courant mesuré en A,

d : épaisseur du matériau en m,

f_a et f_b sont les facteurs géométriques basés sur la symétrie de l'échantillon ($f_a = f_b = 1$ pour une symétrie parfaite).

f_a et f_b sont tels que :

$$\frac{q_x - 1}{q_x + 1} = \frac{f_x}{\ln 2} \cdot \text{Arc cosh} \left(\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f_x} \right) \right) \quad (\text{éq II.3})$$

$$\text{où} \quad q_a = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3} \quad q_b = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7} \quad (\text{éq II.4})$$

f_a et f_b sont déterminés en résolvant l'équation II.3.

Si ρ_a et ρ_b diffèrent de plus de 10 %, alors l'échantillon n'est pas suffisamment homogène pour qu'il soit possible de déterminer sa conductivité.

Dispositif expérimental :

Ce dispositif (figure II.3) est automatisé via une interface GPIB à l'aide du logiciel de programmation graphique Labview. La plage de mesure s'étend de 10^{-6} à 10^6 S.m⁻¹.

La source de courant (Keithley 220) injecte le courant continu désiré sur deux contacts de l'échantillon. L'ampèremètre (Keithley 485) permet de vérifier la compatibilité entre le courant injecté et l'échantillon sous test. Chaque échantillon peut supporter un courant maximal injecté. Si l'ampèremètre indique un courant injecté inférieur à cette valeur maximale, on autorise le voltmètre (Keithley 196) à mesurer la tension créée par la présence du courant dans l'échantillon. Le commutateur matriciel (Keithley 7001) sélectionne automatiquement la combinaison appropriée pour envoyer le courant dans l'échantillon et mesurer les tensions de V_1 à V_8 .

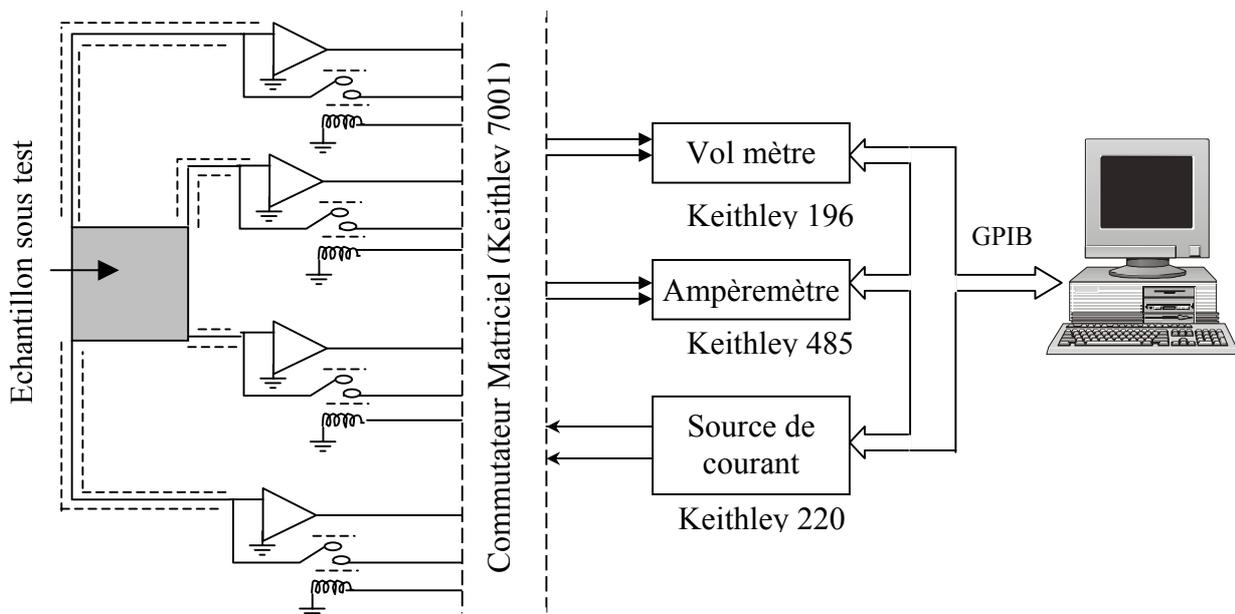


Figure II.3 : Dispositif expérimental de mesure de la conductivité par la technique VDP

L'échantillon est sous forme carrée (13x13 mm). Le banc de mesure est constitué d'une tête de mesure (figure II.4) dans laquelle sont enchâssés les quatre pointes en or montées sur ressort dont le bout est légèrement arrondi pour éviter les perforations de l'échantillon (figure II.5). Le système est monté sur des guides verticaux avec une mollette de réglage de pression permettant d'ajuster la pression des 4 pointes de contact sur l'échantillon sous test.

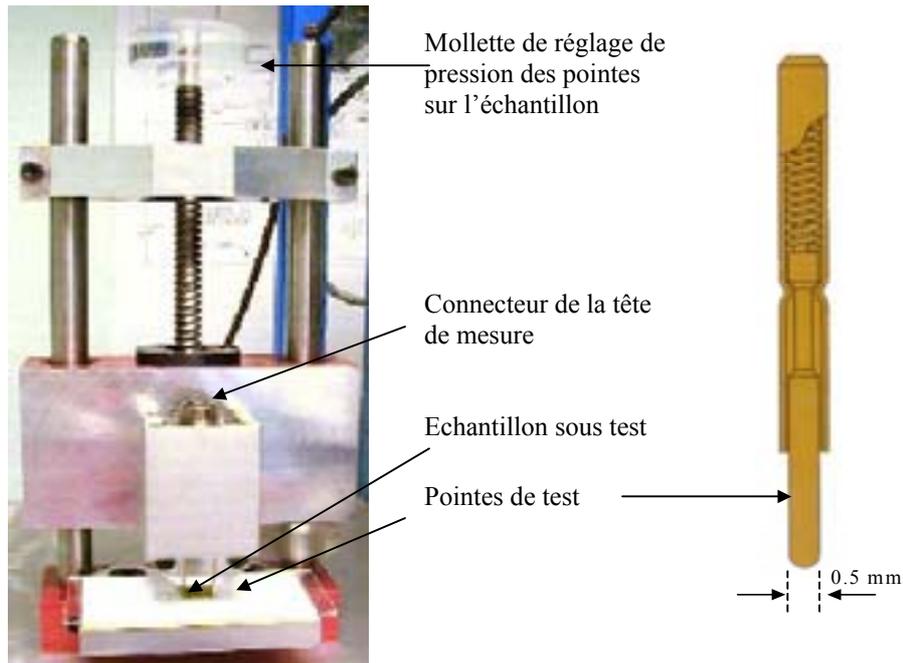


Figure II.4 : La tête de mesure de conductivité **Figure II.5 :** Schéma d'une pointe de contact

Le comportement ohmique des échantillons doit être vérifié avant d'effectuer les mesures pour que les conditions de validité de la méthode soient assurées. Si on prépare bien l'échantillon, les contacts sont corrects, le courant injecté est raisonnable, et les tensions mesurées sont proportionnelles aux courants injectés comme le montre la figure II.6.

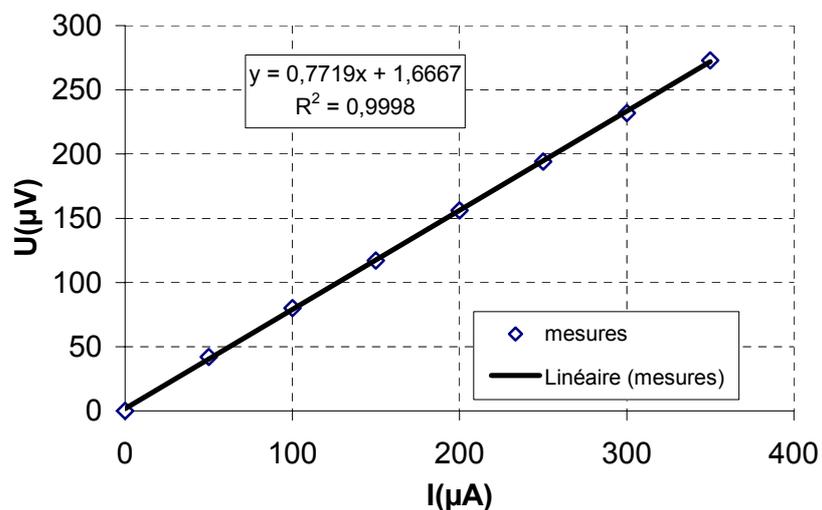


Figure II.6: La caractérisation ohmique du film PAAni 16/PU.

Le courant injecté et la tension mesurée permettent de déduire la conductivité de l'échantillon sous test à partir des équations II.1-4. Les incertitudes seront estimées dans la suite de ce chapitre.

I. 2. METHODE DES QUATRE POINTES EN LIGNE

La préparation de l'échantillon sous test pour la méthode précédente est obligatoire, elle nécessite un échantillon carré de 13x13 mm. La méthode des quatre pointes en ligne est une méthode de mesure non destructive. Pour mesurer la conductivité d'un matériau, on utilise un quadripôle formé d'un dipôle d'injection du courant (les contacts A et D) et d'un dipôle pour la mesure de la différence de potentiel V (les contacts B et C) (figure II.7).

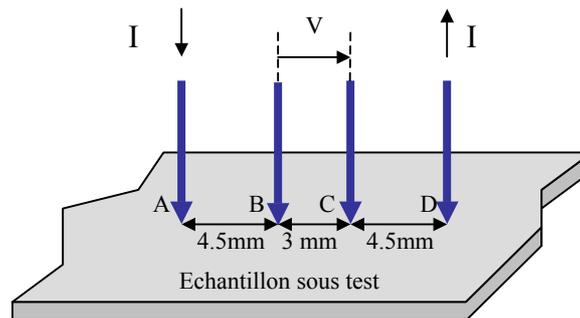


Figure II.7 : Disposition des contacts de la tête de mesure de conductivité (Quatre pointes en ligne)

La profondeur de pénétration du courant dans le matériau dépend de l'écartement des électrodes de courant. La densité du courant est plus forte près de la surface qu'en profondeur. Pour calculer la conductivité, on peut donc distinguer deux cas : pour un matériau fin et pour un matériau épais.

Pour un matériau fin :

Lorsque le rapport de l'épaisseur d du matériau sous test et l'écartement moyen des contacts s est inférieur à 0,625, on peut appliquer la formule de calcul de conductivité pour un matériau fin.

La conductivité s'écrit [4] :

$$\sigma = \frac{\ln(5/3)}{C \cdot \pi \cdot d} \left(\frac{I}{V} \right) \quad (\text{éq. II. 5})$$

où C est un facteur de correction qui dépend de l'épaisseur d du matériau et l'écartement moyen des électrodes s . La table II. 2 présente les différentes valeurs de C [6].

Table II.1 : Eléments de correction

d/s	d (mm)	erreur (%)	Facteur correctif C
0,3	1,2	0	1,0000
0,4	1,6	0,05	0,9995
0,5	2	0,26	0,9974
0,6	2,4	0,81	0,9919
0,7	2,8	1,84	0,9816
0,8	3,2	3,38	0,9662
0,9	3,6	5,41	0,9459
1,0	4	7,85	0,9215
1,2	4,8	13,57	0,8643
1,4	5,6	19	0,8026
1,6	6,4	25,81	0,7419
1,8	7,2	31,48	0,6852

Pour un matériau épais :

Dans ce cas, l'écartement des électrodes est plus petit que l'épaisseur de l'échantillon sous test.

La conductivité est donnée par [4] :

$$\sigma = \left(\frac{I}{V} \right) \cdot \frac{800}{9 \cdot \pi} \quad (\text{éq. II.6})$$

Dans notre cas, les films de PANi-(CSA)_{0.5}/PU ont une épaisseur maximale de 500 µm. Le rapport de l'épaisseur à l'écartement moyen est inférieur à 0.125, par conséquent, nous utilisons la méthode des quatre pointes en ligne pour un matériau fin.

Dispositif :

Au lieu de la tête de mesure utilisé dans la méthode VDP, la tête de mesure de conductivité (figure II.8) est connectée directement avec le système présenté dans la figure II.3. Ce banc est automatisé à l'aide du logiciel Labview via l'interface GPIB. La conductivité du film sous test est donnée par l'équation II.5.

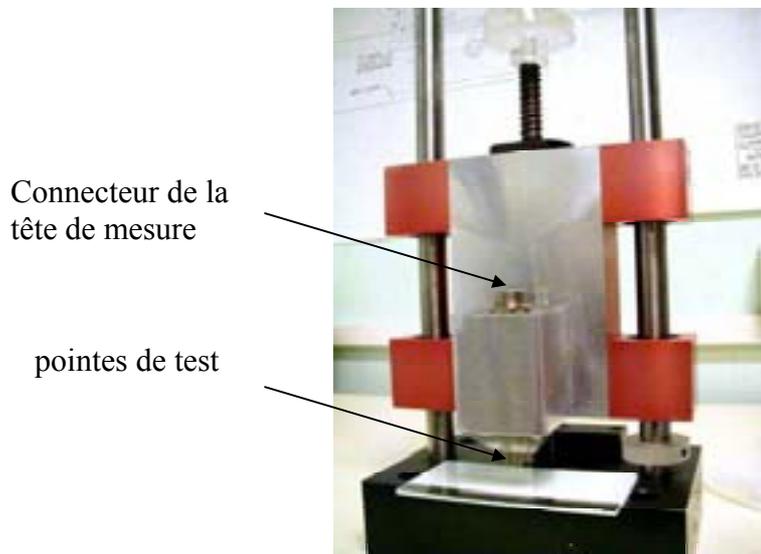


Figure II.8: Tête de mesure de conductivité par la méthode des quatre pointes en ligne

La caractéristique ohmique des films est vérifiée avant d'exploiter les mesures pour être sûr que les connections sont correctes et le rapport de signal à bruit convenable. La figure II.9 présente la caractéristique ohmique du film de PAni-(CSA)_{0,5} avec une épaisseur de 100 μm , élaboré le 20/6/2005. Cette courbe présente une caractéristique ohmique parfaite ($R^2 = 1$).

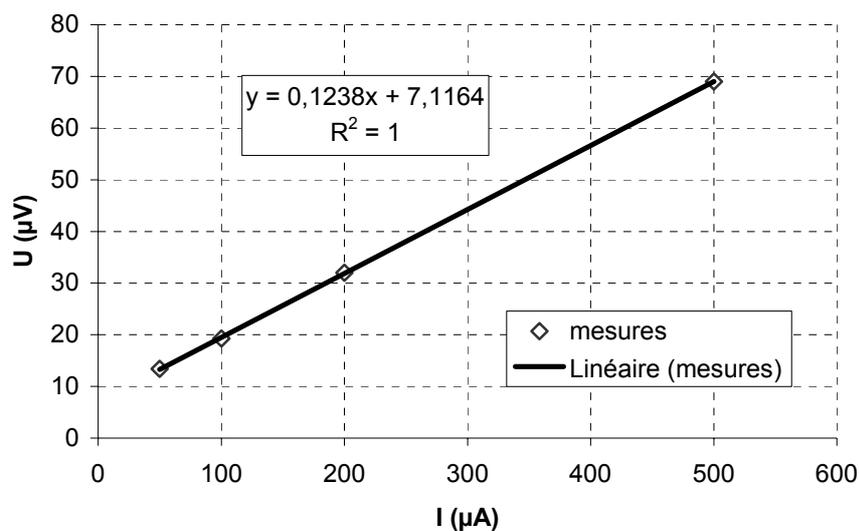


Figure II.9 : La caractéristique ohmique du film PAni-(CSA)_{0,5}

Estimation de l'incertitude de mesure de conductivité :

L'incertitude de mesure est estimée par la méthode de type A (statistique) et de type B (systématique).

Estimation d'incertitude par la méthode de type A

L'estimation d'incertitude par la méthode de type A (u_A) est basée sur un procédé statistique prenant en compte la dispersion des résultats lors de répétitions du procédé de mesure. Par conséquent les incertitudes selon la méthode de type A correspondent à l'écart type de mesure. Cet écart-type dépend de l'échantillon et est calculé sur une série de 10 mesures réalisées dans les mêmes conditions chacune.

Estimation d'incertitude par la méthode de type B

La méthode d'estimation performante est celle des 5 M : Milieu, Méthode, Matière, Main d'œuvre, Moyen [5].

Milieu : Les mesures sont effectuées dans une salle climatisée à $20^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ dont les variations de température sont faibles. Dans ces conditions, l'incertitude de mesure sur la température ne sera pas prise en compte.

Matière : PAni-(CSA)_{0,5}/PU

Main d'œuvre : Ce facteur est ici négligeable.

Moyen : Chaque appareil est un facteur d'incertitude, donc il faut déterminer la précision de chacun des appareils utilisés dans le dispositif de mesure. Ces précisions sont donnée par les fournisseurs (Keithley) en admettant qu'il n'y a pas d'évolution dans le temps de ces appareils (Table II.2).

Table II.2 : La précision des appareils de mesure

Appareil	Incertitude (u)
Volmètre (Keithley 196)	$U_v=21,2 \cdot 10^{-9} \text{ V}$
Source de courant (Keithley 220)	$U_{i1}=1,25 \cdot 10^{-9} \text{ A}$
Ampèremètre (Keithley 485)	$U_{i2}=6 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
Micromètre	$U_d=1,5 \text{ } \mu\text{m}$

Méthode :

a- La méthode utilisée est la méthode Van der Pauw ; l'expression de la conductivité est présentée dans les équations II.1 et II.2.

L'incertitude selon la méthode de type B est donnée par la relation :

$$u_{B-VDP}^2 = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial d}\right)^2 u_d^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial I_1}\right)^2 u_{I_1}^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial I_2}\right)^2 u_{I_2}^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)^2 u_V^2 \quad (\text{éq. II.7})$$

Comme le courant mesuré et le courant injecté sont indépendants, on a donc une incertitude sur le courant :

$$u_I^2 = u_{I_1}^2 + u_{I_2}^2 \quad (\text{éq. II.8})$$

Donc la formule II.5 devient :

$$u_{B-VDP}^2 = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial d}\right)^2 u_d^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial I}\right)^2 u_I^2 + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)^2 u_V^2 \quad (\text{éq. II.9})$$

b- La méthode des quatre pointes en ligne (4L) :

Dans notre cas, nous travaillons avec les films fins, donc la conductivité est donnée par :

$$\sigma = \frac{\ln(5/3)}{C.\pi.d} \left(\frac{I}{V}\right) \quad (\text{éq. II.10})$$

après avoir développé et dérivé l'équation II.10, nous avons trouvé l'incertitude de type B :

$$u_{B-4L} = \sigma \left(\frac{u_d}{d^3} + \frac{u_I}{I} + \frac{u_V}{V} \right) \quad (\text{éq. II.11})$$

où σ est la conductivité mesurée, d est l'épaisseur du film, I est le courant injecté, V est la tension mesurée, u_d , u_I et u_V sont présentés dans la table II.2.

L'incertitude générale de cette méthode est donnée par :

$$u = \pm k \cdot \sqrt{\frac{u_A^2}{n} + u_B^2} \quad (\text{éq. II.12})$$

où k est le facteur d'élargissement ($k=2$ correspondant à un niveau de confiance de 95%), n est le nombre de mesure.

Les résultats de mesure et leurs incertitudes seront présentés dans le dernier chapitre de cette thèse.

II. CARACTERISATION MICRO-ONDES DES MATERIAUX

II.1 PERMITTIVITÉ ET CONDUCTIVITÉ

La détermination des caractéristiques des matériaux conducteurs dans le domaine micro-ondes est une opération difficile mais nécessaire pour les applications civiles et militaires. Il faut pour cela étudier l'interaction de l'onde électromagnétique avec la matière. La matière étudiée est constituée par les films de PANi-(CSA)_{0,5}/PU : souples, fins, et conducteurs. Avec ces caractéristiques mécaniques, la mise en œuvre de films dans la cellule de mesure est souvent difficile. Un bon choix de méthode de mesure permettra d'exploiter précisément les résultats de mesure de paramètres S dans le domaine fréquentiel.

Les cavités résonantes de forme rectangulaire, cylindrique ou coaxiale présentent des fréquences de résonance liées à leurs formes et à leurs dimensions géométriques. Lorsqu'un échantillon est introduit dans la cavité, le déplacement des fréquences de résonance ainsi qu'un élargissement de la largeur de la résonance permettent d'obtenir par le calcul soit la valeur de la permittivité, soit celle de la perméabilité [7, 8]. Cette méthode est précise mais présente l'inconvénient de ne fournir des résultats qu'à des fréquences discrètes correspondant aux résonances de la cavité utilisée.

Les lignes micro-rubans sont utilisées pour déterminer la constante diélectrique de matériaux en large bande de fréquence. Dans ces lignes un ruban conducteur est déposé sur le matériau qui est lui-même sur un plan métallique. La méthode existe en configuration dipôle et quadripôle. Cette technique a été mise en œuvre par Hinojosa-Jimenez [9]. Cette méthode est limitée par la conduction de l'échantillon sous test, qui provoque une absorption rapide de l'onde si la conductivité est un peu élevée.

L'étude de la discontinuité entre une ligne coaxiale et une ligne circulaire permet de déterminer la permittivité de matériaux à large bande [10, 11]. Cette méthode de mesure a été mise en œuvre au laboratoire LCPCEM à l'Ecole des Mines de Douai. La préparation de l'échantillon sous la forme de pastilles est obligatoire. L'existence de lames d'air entre l'échantillon et les parois de la cellule devient extrêmement gênante pour les permittivités (conductivités) élevées, une métallisation doit être faite pour améliorer les résultats. Cette méthode ne convient plus pour des matériaux conducteurs qui ont des conductivités supérieures à 10 S/m.

Une méthode de mesure en espace libre a été proposée en 1948 [12], mais cette méthode nécessite de grands échantillons plans, et elle est difficile à mettre en œuvre à cause des compensations à prendre en compte dûes aux défauts des connexions et des antennes.

Compte tenu de la nature des échantillons dont nous disposions, nous avons choisi deux méthodes de mesure de permittivité : la méthode de la cellule à effet de bout et la méthode de réflexion/transmission en guide rectangulaire que nous présentons ci-dessous. Ces deux méthodes, non destructives, permettront de mesurer la permittivité et conductivité des films de PANi et des composites.

II.1.1. Méthode de la cellule à effet de bout

a- Principe

Le principe de cette méthode est basé sur la mesure du coefficient de réflexion à l'interface coaxial/échantillon dans la bande de fréquence allant de 100 MHz à 10 GHz. Le schéma équivalent de la cellule à effet de bout se compose d'une capacité C_0 placée à l'extrémité d'une ligne d'impédance caractéristique Z_0 . M.A. Stuchly et al [13] ont montré que lorsque $a/\lambda < 0.04$, la conductance G est négligeable par rapport à la capacitance C . Donc nous avons utilisé un modèle capacitif pour déterminer la permittivité de nos matériaux. La figure II.11 présente la répartition du champ à l'extrémité de la sonde (3,5 mm) à vide. Cette figure montre (et la modélisation permet de le confirmer) qu'on a une onde évanescence au bout du coaxial, la pénétration de l'onde dans l'échantillon est donc limitée à une distance de l'ordre du rayon du coaxial utilisé.

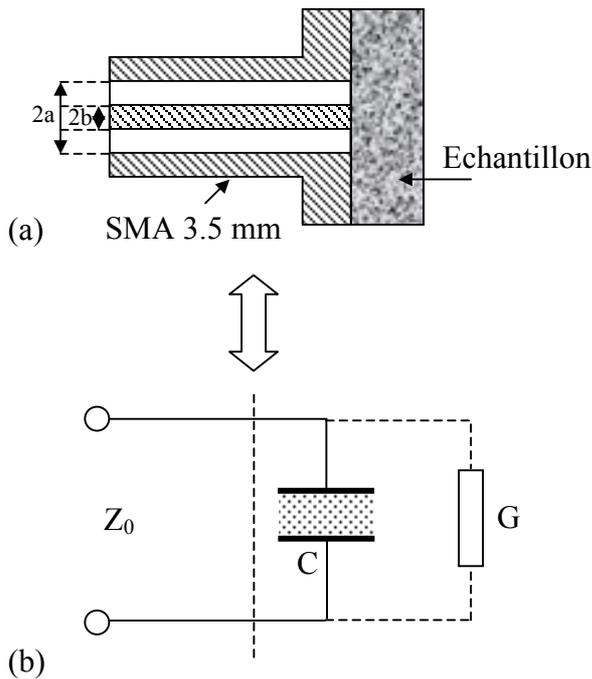


Figure II.10: (a) Cellule avec plan de masse
(b) Schéma électrique équivalent

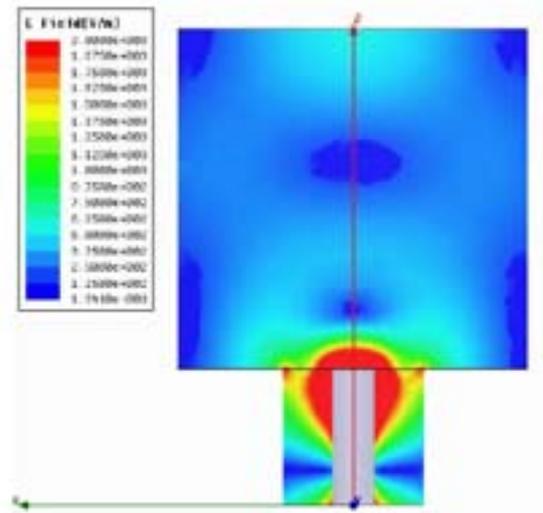


Figure II.11 : Répartition du champ à l'extrémité de la sonde [14]

Le coefficient de réflexion ρ (qui correspond au paramètre S_{11} mesuré) est directement lié à l'admittance $Y = G + j.B$ du schéma électrique équivalent et s'exprime par :

$$\rho = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} \quad (\text{éq. II.13})$$

où :

Y_0 est l'admittance caractéristique du coaxial : $Y_0 = 1/Z_0 = 1/50 \Omega^{-1}$.

ρ peut être mesuré à l'aide d'un analyseur de réseau (paramètre S_{11}).

La cellule à effet de bout est connectée à l'analyseur de réseau via un câble coaxial et des connexions APC 7mm. La fréquence limite d'utilisation F_R dépend de la dimension de la cellule, cette limite est imposée par la condition G (qui représente les pertes par rayonnement) est négligeable :

- $F_R = 5$ GHz pour une sonde de diamètre 3,5 mm (standard type SMA)
- $F_R = 10$ GHz pour une sonde de diamètre 2,5 mm (standard type K)

Dans la bande de fréquence mesurable ($F < F_R$), la capacitance C est présentée sous une forme [15] :

$$C = C_0 \varepsilon^b \quad (\text{éq. II.14})$$

où C_0 , b sont des constantes dépendant de la sonde, ε est la permittivité du milieu en contact avec la sonde. Ces paramètres sont indépendants de la fréquence.

Donc l'admittance d'entrée de la sonde est donnée :

$$Y = j\omega C_0 \varepsilon^b \quad (\text{éq. II.15})$$

Si on connaît C_0 et b , la permittivité est déterminée lorsque le coefficient de réflexion est mesuré.

b- Etalonnage d'une sonde à effet de bout type SMA

Nous avons utilisé la sonde à effet de bout, standard type SMA (3,5 mm) qui est connecté avec l'analyseur de réseau via un coaxial et des connexions APC 7. D'abord, un calibrage classique de l'analyseur de réseau doit être effectué au plan P_1 (figure II.12-a), avec trois charges de caractéristiques connues (un court-circuit, un circuit ouvert et une charge adaptée 50Ω).

La deuxième étape consiste à effectuer une mesure de référence qui permet de compenser la longueur de la cellule. En effet la modélisation définit le coefficient de réflexion dans le plan P_2 , au bout du coaxial, mais la mesure se fait dans le plan P_1 plan de référence de la calibration. Cette étape est présentée à la figure II.12-b, la sonde est laissée dans l'air. La mesure de coefficient de réflexion au plan P_1 (ρ_{P1}) est mise en mémoire.

$$\rho_{P1} = \frac{Y_0 - Y_{air}}{Y_0 + Y_{air}} \cdot e^{j4\pi \frac{L}{\lambda}} \quad (\text{éq. II. 16})$$

où L est la longueur de la sonde, λ est la longueur d'onde dans le coaxial.

La dernière étape consiste en la mesure du coefficient de réflexion de l'échantillon à caractériser, dans le plan P_1 (ρ_{mesP1}) comme présenté sur la figure II. 12-c:

$$\rho_{mesP1} = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} \cdot e^{j4\pi \frac{L}{\lambda}} \quad (\text{éq. II.17})$$

En faisant le rapport $S_{11} = \rho_{mesP1} / \rho_{P1}$, nous éliminerons le terme de report du coefficient de réflexion, et ce rapport donne alors le coefficient de réflexion dans le plan P_1 qu'on peut comparer à la modélisation. Finalement S_{11} est donné par:

$$S_{11} = \frac{1 - jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0}{1 + jC_0 \omega \varepsilon^b Z_0} \times \frac{1 + jC_0 \omega Z_0}{1 - jC_0 \omega Z_0} \quad (\text{éq. II.18})$$

Cette relation permettra le calcul de la permittivité complexe de l'échantillon à caractériser si les paramètres du circuit équivalent C_0 et b sont connus.

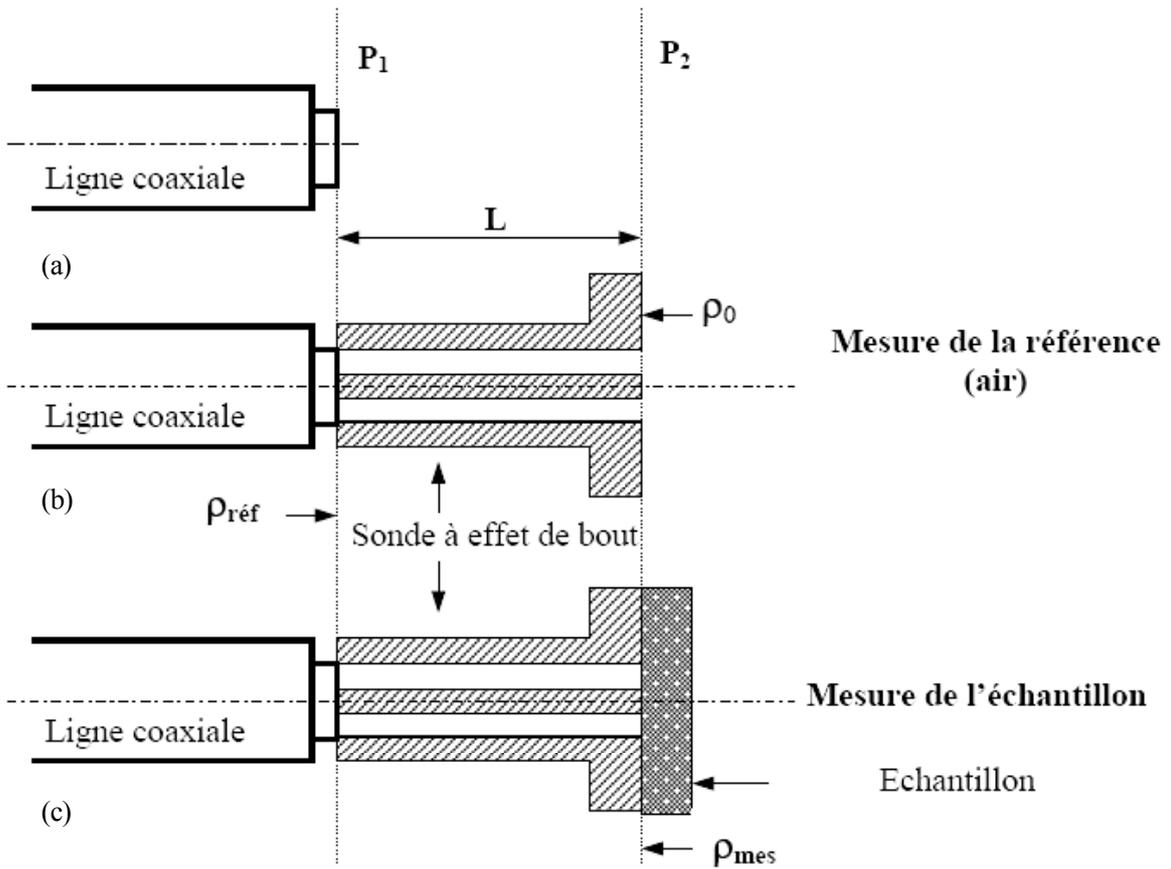


Figure II.12 : Etapes d'une mesure large bande

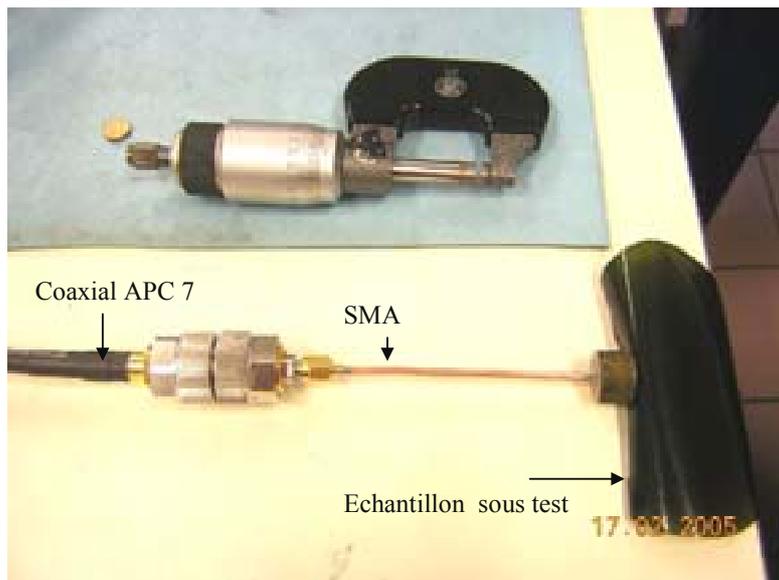


Figure II.13 : Sonde à effet de bout

c- Détermination des paramètres C_0 et b

En mettant la sonde en contact avec des matériaux de permittivités connues, sans pertes, les paramètres C_0 et b seront déterminés à partir de relation II.18. On peut aussi s'y prendre de la façon suivante : en affichant la mesure en admittance, l'analyseur affiche une partie imaginaire $X = C'\omega$. En tenant compte de ce que C_0 est de l'ordre de 10^{-14} F, les termes imaginaires dans éq. II.18 sont petits devant 1 et en faisant des développements limités :

$$1 - 2jC'Z_0\omega = [1 - 2jC_0Z_0\omega\varepsilon^b].[1 + 2jC_0Z_0\omega] \quad (\text{éq. II.19})$$

d'où finalement : $C' = C_0(\varepsilon^b - 1)$

ou :

$$\log(C'+C_0) = b.\log(\varepsilon) + \log(C_0) \quad (\text{éq. II.20})$$

Cette forme permet de déterminer facilement C_0 et b par approximation successives si on connaît les permittivités.

Table II.3 : Matériaux utilisés pour l'étalonnage la sonde à effet de bout

Matériaux	Permittivités
Téflon	2.1
Plexiglas 1	2.65
Plexiglas 2	2.85
RIM	3.4
BMC	5
Alumine	9.6
TEK	37
K70	70

Tous ces matériaux sont des matériaux commerciaux.

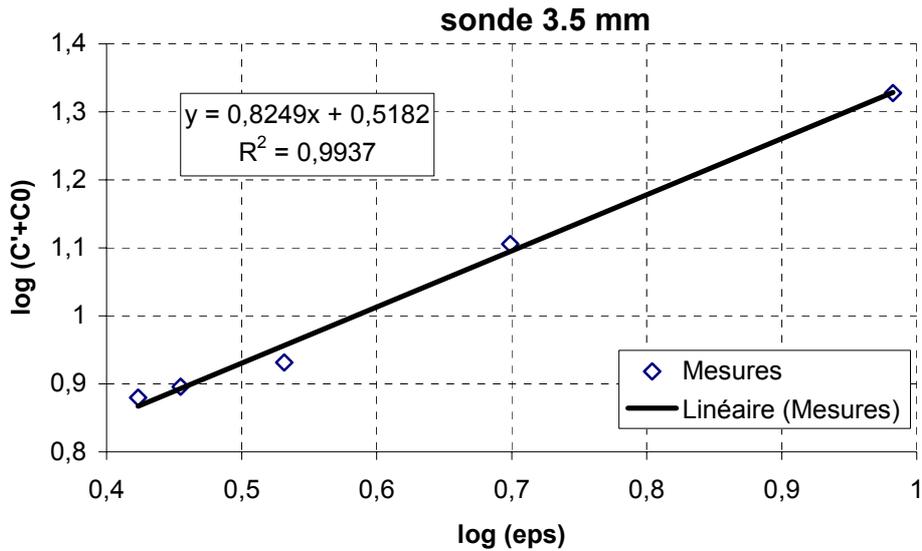


Figure II. 14 : Etalonnage de la sonde 3.5 mm à 2GHz

Donc $b = 0,82$ et $C_0 = 3$ où la capacité équivalente $C = 3 \cdot \epsilon^{0.82}$.

Dans le cas de films dont l'épaisseur est inférieure à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente, il faut tenir compte de l'épaisseur de l'échantillon. Dans ce cas, un court-circuit (disque métallique) est placé derrière l'échantillon. Une mesure avec un diélectrique connu permet de mesurer la capacité équivalente en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (figure II.15). Cette capacité suit une loi en $1/d$ comme on pouvait s'y attendre, et pour le standard 3,5 mm, à partir de $d = 2$ mm, la correction devient négligeable.

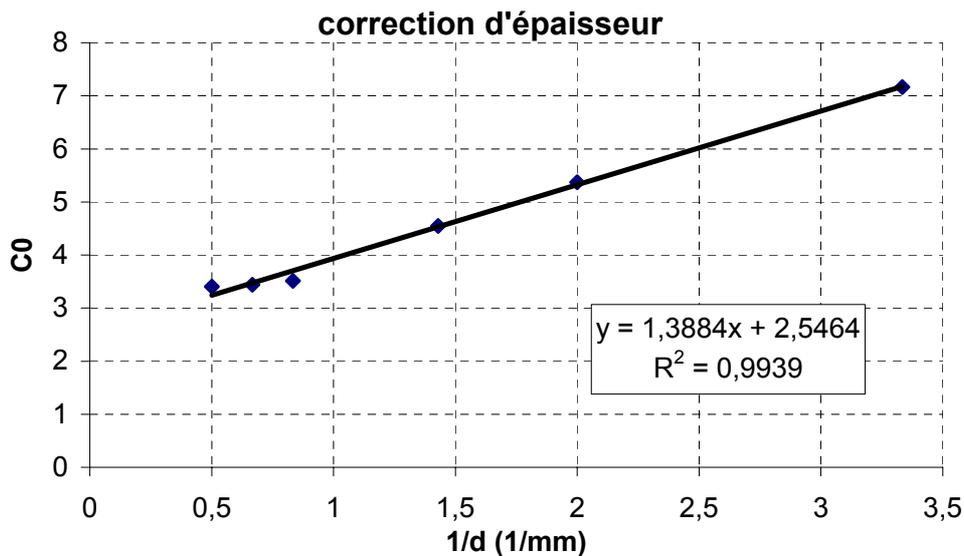


Figure II.15 : C en fonction de l'épaisseur d'un échantillon ($\epsilon = 7,7$) à 1 GHz

Pour une épaisseur inférieure à 2 mm, C_0 est corrigée d'après la figure II.15 :

$C_0 = 2.5 + 1.4/d$, où d est en mm.

Finalement, nous avons la capacité équivalente C :

$$C = (2.5 + 1.4/d) \cdot \varepsilon^{0.82} \quad (\text{éq. II. 21})$$

A partir de la mesure du coefficient de réflexion S_{11} , une inversion numérique de l'équation II-18 a été développée au laboratoire PIOM (BORDEAUX1) pour calculer la permittivité complexe du matériau à caractériser.

Remarque : la capacité équivalente ne dépend pas de la fréquence [15].

Cette méthode peut être appliquée pour des matériaux conducteur avec une conductivité maximale de l'ordre de 100 S.m^{-1} .

Pour des matériaux très conducteurs ($\sigma / (\varepsilon_0 \omega) \gg \varepsilon'$), le schéma équivalent capacitif n'est plus adapté. En supposant que l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à l'épaisseur de peau dans le conducteur, l'échantillon se caractérise par une impédance surfacique [16]. L'impédance surfacique est donnée Z_s :

$$Z_s = (1 + j) \sqrt{\frac{\pi \mu_0 F}{\sigma}} \quad (\text{éq. II.22})$$

où F est la fréquence, σ est la conductivité.

La conductivité de matériau à caractériser est donnée par [16] :

$$\sigma = 4 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot F \frac{(1 - |S_{11}|^2)^2}{Z_0^2 \left[\left(1 + |S_{11}|^2 \right) - \sqrt{-|S_{11}|^4 + 6 \cdot |S_{11}|^2 - 1} \right]^2} \quad (\text{éq. II.23})$$

La conductivité est déterminée par la mesure du module du coefficient de réflexion S_{11} . La mesure de phase n'est pas assez précise pour être exploitée.

II.1.2. Méthode de réflexion/transmission en guide rectangulaire

a- Théorie de la mesure

Cette technique est basée sur la structure quadripôle, lorsque la section droite d'une ligne de transmission est remplie complètement par le matériau à caractériser. On mesurera à l'analyseur de réseau les paramètres S_{11} (coefficient de réflexion) et S_{21} (coefficient de transmission) de l'échantillon. Ses propriétés électriques et magnétiques sont déduites à partir des coefficients de réflexion et de transmission mesurés et l'épaisseur du matériau (figure II. 16). La bande de fréquence dépend de la dimension géométrique du guide utilisé. La table II.4 présente les dimensions de deux guides standards WR-90 et WR-32 pour deux bandes de fréquence X et Ku.

Table II.4 : Standards de guides d'ondes utilisés

Bandes de fréquences (GHz)	a (mm) × b (mm)	Standards
X : 8,2 – 12,4	22,86 × 10,16	WR-90
Ku : 12,4 - 18	15,81 × 7,9	WR-62

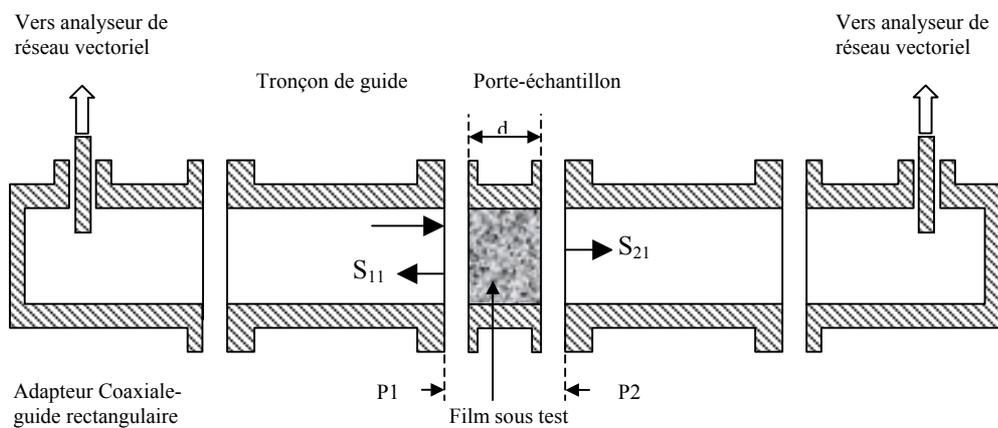


Figure II.16 : Cellule de mesure en guide rectangulaire

Nicolson, Ross [17] et Weir [18] sont les premiers à avoir proposé une procédure de calcul des paramètres électromagnétiques d'un matériau basée sur des mesures réflexion/transmission donc adaptés aux analyseurs de réseaux. Les coefficients de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} s'expriment en fonction de la première réflexion ρ et transmission τ .

$$S_{11} = \frac{(1 - \tau^2)\rho}{1 - \tau^2\rho^2} \quad (\text{éq. II.24})$$

$$S_{21} = \frac{(1 - \rho^2)\tau}{1 - \tau^2 \rho^2} \quad (\text{éq. II.25})$$

et les permittivités et perméabilités complexes sont calculées par :

$$\mu^* = \frac{1 + \rho}{1 - \rho} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \frac{j}{2\pi d} \ln(\tau) \quad (\text{éq. II.26})$$

$$\varepsilon^* = \frac{\lambda_0^2}{\mu^*} \left(\left(\frac{j}{2\pi d} \ln(\tau) \right)^2 + \frac{1}{\lambda_c^2} \right) \quad (\text{éq. II.27})$$

où λ_0 , λ_c sont respectivement la longueur d'onde libre dans l'air et la longueur d'onde de coupure dans le guide. d est l'épaisseur de l'échantillon.

La longueur d'onde de coupure $\lambda_c = \lambda_{mn}$ est donnée :

$$\lambda_{mn} = \frac{c}{f_{mn}} = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \quad (\text{éq. II.28})$$

La longueur d'onde de coupure la plus basse est celle du mode TE₁₀, que l'on appelle par conséquent mode dominant, donc $\lambda_{10} = 2a$, a est le grand côté du guide.

Ce système d'équation (éq. II.24-28) peut être appliqué pour calculer les paramètres électromagnétiques d'un matériau dans l'espace libre avec la longueur d'onde de coupure infinie [19].

Avec une épaisseur d connue, à chaque fréquence, nous pouvons calculer les coefficients de réflexion et de transmission à partir de valeurs fixées de la permittivité et de la conductivité. Une courbe $(|S_{11}|, |S_{21}|) = f(\varepsilon', \sigma)$ sera tracée à l'aide d'un calcul numérique programmé dans l'environnement Matlab 6.5. En comparant avec $|S_{11}|, |S_{21}|$ en dB mesurés à partir de l'analyseur de réseau, ε', σ seront déterminés. Cette façon de faire permet d'afficher en même temps l'incertitude sur la conductivité et la permittivité

La permittivité complexe de nos matériaux peut écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{éq. II.30})$$

La première réflexion est calculée :

$$\rho = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0 + \gamma} \quad (\text{éq. II.31})$$

où γ_0 , γ sont respectivement la constante de propagation dans l'air et dans le matériau remplissant le guide d'onde rectangulaire.

$$\gamma_0 = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2} \quad (\text{éq. II.32})$$

$$\gamma = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon' - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2} \quad (\text{éq. II.32})$$

et comme $\tau = 1 + \rho$, les paramètres S_{11} et S_{21} sont donnés par les relations :

$$S_{11} = \frac{(1 - e^{-2j\gamma d})\rho}{1 - e^{-2j\gamma d} \rho^2} \quad (\text{éq. II.33})$$

$$S_{21} = \frac{(1 - \rho^2)e^{-j\gamma d}}{1 - e^{-2j\gamma d} \rho^2} \quad (\text{éq. II.34})$$

Pour les matériaux très conducteurs, la profondeur de pénétration δ du champ électromagnétique dans le matériau est plus petite que l'épaisseur d du matériau, donc le terme $e^{-\gamma d}$ est négligeable ($\ll 1$). Les équations II.33 et II.34 se simplifient :

$$S_{11} \approx \rho \quad (\text{éq. II.35})$$

$$S_{21} \approx (1 - \rho^2)e^{-\gamma d} \quad (\text{éq. II.36})$$

Les valeurs de S_{11} et S_{21} exprimées en décibels seront comparées avec les coefficients de réflexion et de transmission mesurés à l'analyseur de réseau. Cette comparaison permettra de déduire la valeur de permittivité et de conductivité du matériau.

La précision de cette technique dépend des erreurs de mesure sur S_{11} et S_{21} . Pour un matériau conducteur, la détermination de conductivité est plus facile et précise que la détermination de permittivité parce que S_{11} est proche de 1 (la réflexion est presque celle d'un court-circuit). Une petite variation sur le module du coefficient de réflexion introduit une grande variation de la permittivité.

Néanmoins, cette méthode donne une mesure de la permittivité, donnée importante parce que, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, un certain nombre d'expressions supposent que $\sigma/\varepsilon_0\omega \gg \varepsilon$, condition qui ne sera pas toujours vérifiée avec les polymères ou composites conducteur comme elle l'est avec les métaux classiques.

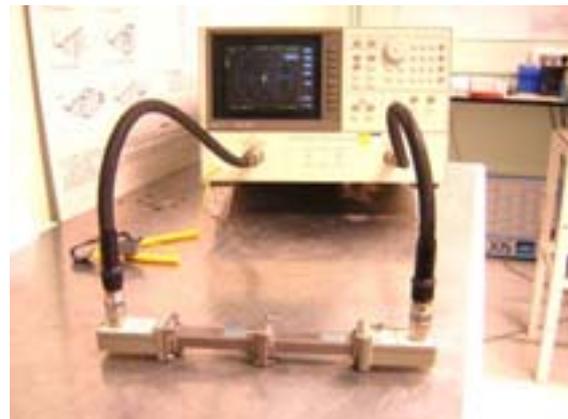
b- Dispositif de mesure

Nous utilisons deux guides d'ondes rectangulaires présentées dans la table II.4 pour caractériser nos échantillons dans les bandes de 8,2 GHz à 18 GHz. Le système est composé par :

- Un analyseur de réseaux vectoriel HP 8720C
- Deux câbles coaxiaux APC 7
- Deux transitions « coaxial-guide » permettant de connecter les guides à l'analyseur
- Deux guides d'onde rectangulaire type WR-90 et WR-62



(a)



(b)

Figure II.17 : Position du film dans le guide rectangulaire (a) Dispositif expérimental de mesure en réflexion/transmission (b)

c- Calibrage

Pour cette méthode de mesure, la calibration est effectuée dans les plans de l'échantillon. Cette calibration consiste à prendre en compte toutes les imperfections de l'analyseur et celles dues aux transitions et câbles de connexion.

La calibration est du type TRL/RLM (Thru, Reflect, Line/Match), elle est composée de quatre étapes (figure II.18) :

- Thru : Connexion directe des brides des deux guides
- Reflect : Connexion du court-circuit successivement à chaque bride
- Line/Match : Connexion d'un tronçon de ligne entre les deux brides
- Isolation : Connexion de charges adaptées en guides à chaque bride

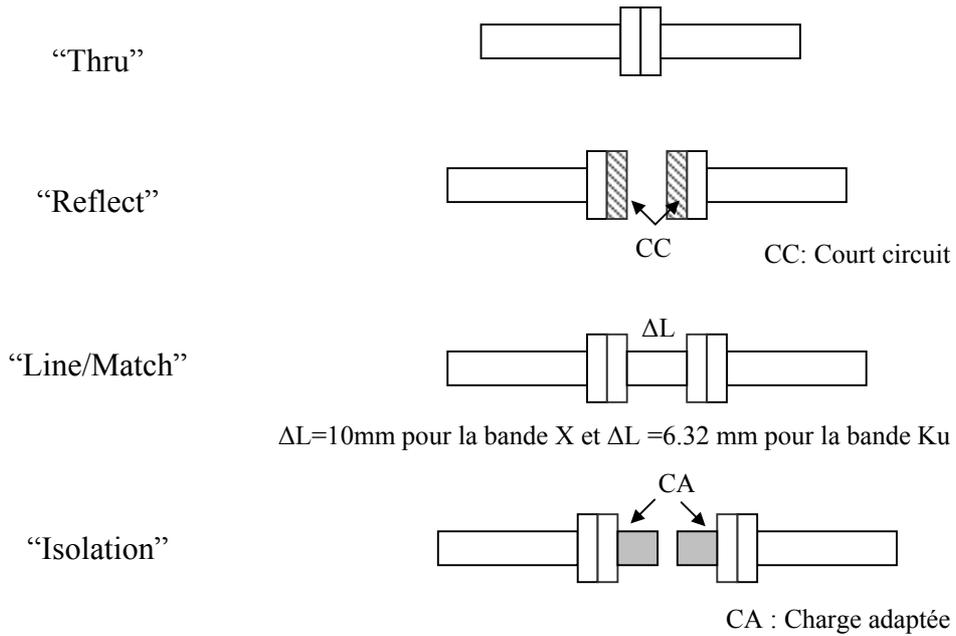


Figure II.18 : Quatre étapes de calibration

Après calibration, des mesures de réflexion et de transmission permettent de vérifier des performances de mesure, en particulier, les transmissions à vide et les réflexions sur un court-circuit (figure II.19 et figure II.20).

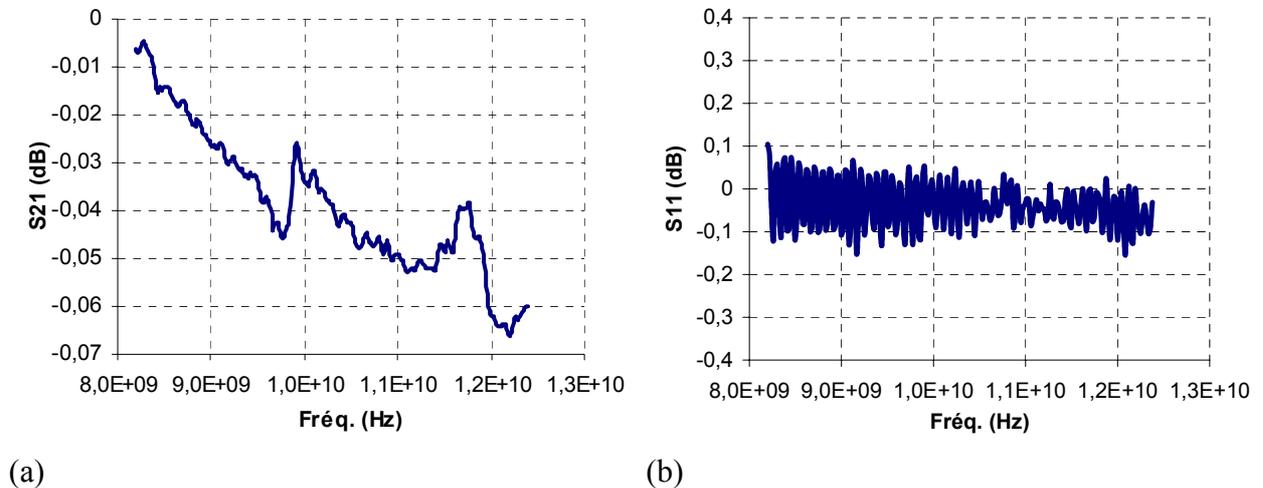
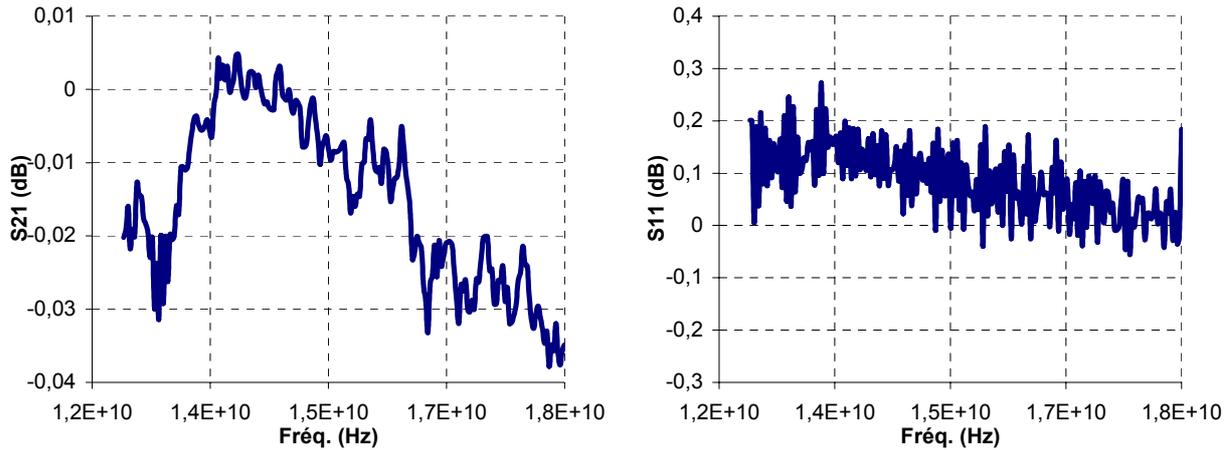


Figure II.19 : Transmission à vide (a) et réflexion sur un court-circuit (b) pour la bande X

La dynamique de mesure en transmission est supérieure à -90 dB et en réflexion est supérieure à -40 dB dans la bande X.



(a) (b)
Figure II.20 : Transmission à vide (a) et réflexion sur un court-circuit (b) pour la bande Ku

Dans la bande Ku, la dynamique de mesure en transmission est supérieure à -90 dB et en réflexion est supérieure à -45 dB.

Même pour les matériaux à forts blindages, les écarts-types des répétitivités sont très faibles, elles sont inférieures à $0,4$ dB [4] ce qui montre la stabilité du système.

Exemple : Caractérisation du film PANi1/PU $d=150$ μm . A 10 GHz, les coefficients de réflexion et de transmission mesurés en décibel sont : $S_{11} = -9,65$ dB et $S_{21} = -1,75$ dB. Un calcul numérique programmé d'après les équations de éq.II.30 à éq.II.36 pour une épaisseur de 150 μm à 10 GHz permet de tracer l'abaque $(|S_{11}|, |S_{21}|) = f(\epsilon', \sigma)$ avec la variation de permittivité de 1 à 10 et de conductivité de 1 S/m à 10 S/m.

Pour déterminer les valeurs de ϵ', σ du film, il suffit de placer les valeurs de $|S_{11}|, |S_{21}|$ (dB) mesurées dans l'abaque (figure II.21). Nous avons trouvé $\epsilon' = 4,5$ et $\sigma = 2,5$ S/m.

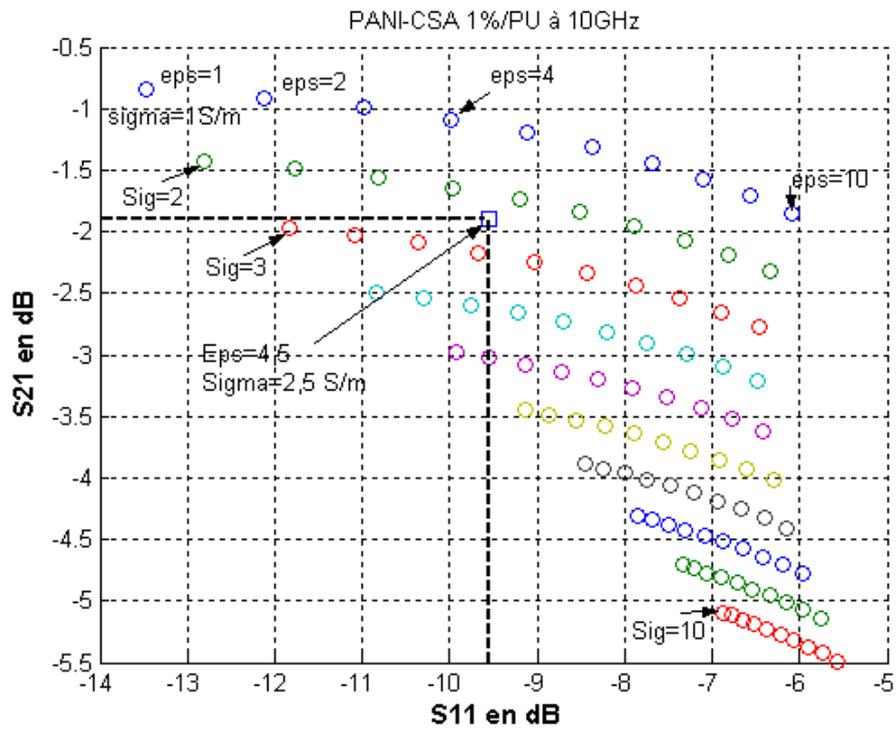


Figure II.21 : Abaque $(|S_{11}|, |S_{21}|) = f(\epsilon', \sigma)$ déterminée par un calcul numérique à 10 GHz.

II.2. EFFICACITE DE BLINDAGE

De nos jours, la prolifération des équipements électriques et électroniques dans de nombreux domaines accroît les problèmes d'interférences électromagnétiques (EMI). Pour éviter les dysfonctionnements des appareils, ceux-ci sont protégés par des boîtiers protecteurs. Parmi les solutions de blindage, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) présentent des avantages par rapport aux métaux tel que : légèreté, bas coût, synthèse facile, et propriétés électromagnétiques modulables...

Il y a plusieurs normes internationales relatives à la compatibilité électromagnétique (CEM), qui imposent des caractéristiques précises pour le fonctionnement d'un appareil utilisant des ondes électromagnétiques, et tous ces produits doivent répondre aux spécifications de ces normes. Deux groupes de normes européennes en CEM qui nous intéressent : NF EN 61000-6-4 et EN 61000-6-3 pour l'émission rayonnée en milieu industriel et résidentiel et NF EN 61000-6-2 et NF EN 61000-6-1 pour l'immunité en milieu industriel et résidentiel. Aussi la Commission des Communications Fédérales (Federal Communications Commission - FCC) a proposé des normes pour le blindage électromagnétique dans la partie 15 de classe B. Pour des applications industrielles et militaires, l'exigence de l'efficacité de blindage doit être supérieure à 40 dB et à 80 dB respectivement.

Dans cette partie, nous présenterons la définition de l'efficacité de blindage et les techniques de mesure applicables pour nos matériaux dans le domaine de micro-ondes.

II.2.1. Définition de l'efficacité de blindage

L'efficacité de blindage (SE) d'un matériau est définie comme le rapport de la puissance transmise P_t à la puissance incidente P_i [20],[21], elle peut aussi s'écrire à l'aide des champs électriques. En général, la SE est exprimée en décibel :

$$SE = -10 \log \left(\frac{P_t}{P_i} \right) = -20 \cdot \log \left(\frac{|E_t|}{|E_i|} \right) \quad (\text{éq. II.37})$$

où E_i et E_t sont respectivement les champs électrique incident et transmis.

Deux différents domaines de radiation sont distingués pour comprendre mieux le phénomène d'interaction onde-matière : celui du champ proche et celui du champ lointain. Quand la distance source-matériau est moins qu'environ un sixième de la longueur d'onde dans l'air, le rayonnement est dominé par les composantes multipolaires inférieures des champs de source et nous sommes dans la limite du champ proche. Dans cette limite, le découplage apparaît pour les champs électriques et magnétiques donc il existe deux types de champs : champ haute impédance et champ basse impédance. La limite du champ lointain est déterminée par la condition que la distance source-matériau soit plus grande que la longueur d'onde dans l'air. Dans cette limite, le rayonnement est considéré comme une onde plane ou sphérique et l'impédance est donnée par impédance de l'air : $Z_0 = [\mu_0/\epsilon_0]^{1/2} = 377 \Omega$, où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m est la perméabilité de l'air, et $\epsilon_0 = 10^7/(4\pi \cdot c^2)$ F/m est la permittivité de l'air (c est la vitesse de la lumière). Dans ce travail, nous étudierons l'interaction onde-matière dans le domaine du champ lointain.

Le mécanisme de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un matériau peut être divisé en trois mécanismes: réflexion, absorption et réflexions multiples à l'intérieur du matériau [20]. Le premier mécanisme, la réflexion, dépend de la constante diélectrique et de la conductivité du matériau. La réflexion augmente avec l'augmentation de la permittivité et de la conductivité. Le deuxième mécanisme, l'absorption, dépend de la conductivité et résulte de l'existence des porteurs mobiles de charge (des électrons ou des trous) qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique. Le troisième mécanisme de l'interaction électromagnétique résulte des réflexions multiples. Ce mécanisme dépend des propriétés physiques et de la structure géométrique du matériau blindant. Ces mécanismes sont présentés dans la figure II.22 :

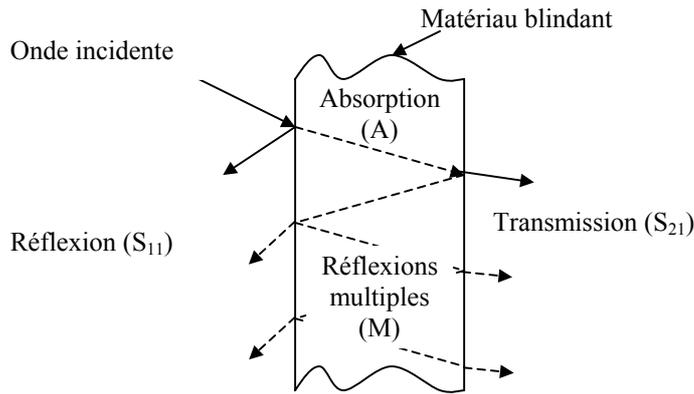


Figure II.22: Interaction onde-matière

D'après R.B.Schulz et al. [22], l'efficacité de blindage totale est la somme des trois mécanismes, réflexion (SE_R), absorption (SE_A) et réflexions multiples (SE_M) et elle est représentée par :

$$SE = SE_R + SE_A + SE_M \quad (\text{éq.II.38})$$

où :

$$SE_R = 20 \cdot \log \frac{|1+n|^2}{4|n|} \quad (\text{éq.II.39})$$

$$SE_A = 8,686 \cdot \alpha \cdot d \quad (\text{éq.II.40})$$

$$SE_M = 20 \log |1 - \exp(-2\gamma d)(1-n)^2 / (1+n)^2| \quad (\text{éq.II.41})$$

avec d est l'épaisseur du matériau, n est l'indice complexe de réfraction, γ est la constante de propagation, α est la partie réel de γ . Ces équations ne sont qu'un développement de l'équation II-34 en espace libre.

Les réflexions multiples sont négligeables si l'épaisseur du matériau est supérieure à la profondeur de pénétration de l'onde dans matériau ou si $SE_A > 15$ dB [22].

Dans le cas où l'onde incidente normale rencontre un matériau bon conducteur ($\sigma / (\omega \epsilon_0) \gg 0$), homogène, le calcul de l'efficacité de blindage distingue le matériau «électriquement fin» et « électriquement épais » en comparant l'épaisseur du matériau d et la profondeur de pénétration δ [20].

Si $d \ll \delta$, nous avons le cas du matériau « électriquement fin », l'efficacité de blindage est donnée par :

$$SE = 20 \log \left(1 + \frac{Z_0 \cdot \sigma \cdot d}{2} \right) \quad (\text{éq.II.42})$$

Si $d \gg \delta$, nous avons le cas du matériau « électriquement épais », l'efficacité de blindage est donnée par :

$$SE = 10 \log \left(\frac{\sigma}{16 \cdot \omega \cdot \epsilon_0} \right) + 20 \frac{d}{\delta} \log e \quad (\text{éq.II.43})$$

où la profondeur de pénétration est :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu \sigma \omega}} \quad (\text{éq.II.44})$$

Le premier terme représente la contribution au blindage due à la réflexion sur la première face de l'échantillon. Le second terme est l'atténuation par absorption lors du passage de l'onde à travers le blindage. Lorsque la fréquence augmente, le second terme s'accroît de manière monotone. Ces expressions sont valables tant qu'on peut négliger les réflexions multiples dans l'échantillon, soit pour des conductivités assez élevées.

II.2.2. Méthodes de mesure de l'efficacité de blindage en champ lointain

Pour mesurer une efficacité de blindage électromagnétique d'un matériau, il est nécessaire de placer ce matériau entre une source d'ondes planes et un détecteur. Une onde plane uniforme est une onde TEM (Traverse ElectroMagnetique).

La méthode normalisée utilise une cellule ASTM-ES7 [23] est qui consiste en une ligne coaxiale supportant le mode TEM, où le matériau à mesurer sous forme de tore est placé entre les conducteurs interne et externe (figure II.23-a). L'inconvénient de cette méthode est l'existence possible de lames d'air entre le matériau et les conducteurs qui peuvent introduire des erreurs de mesure importantes.

Un autre standard utilise une cellule ASTM-D4935 [23], le matériau est pincé entre deux demi-cellules comme présenté dans la figure II.23-b. Dans cette configuration, il est plus facile d'éliminer les lames d'air. Cependant, comme il s'agit d'une méthode par contact, donc il est recommandé de métalliser les parties de l'échantillon en contact avec les conducteurs pour augmenter la précision de mesure.

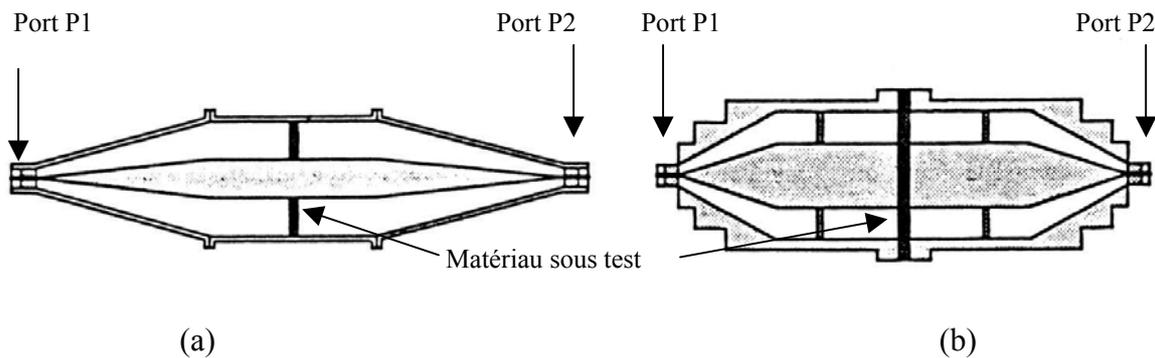


Figure II.23 : Cellules ASTM-ES7 (a) et ASTM-D4935 (b)

Pour éviter le problème du contact entre le conducteur intérieur du guide coaxial et le matériau sous test, une autre configuration, sans contacts, s'inspire de la cellule ASTM-D4935 : la cellule TEM- t [24], [25]. Elle est constituée d'une section rectangulaire et de conducteurs internes et externes interrompus et en retrait de 2 mm par rapport au plan du matériau sous test (figure II.24).

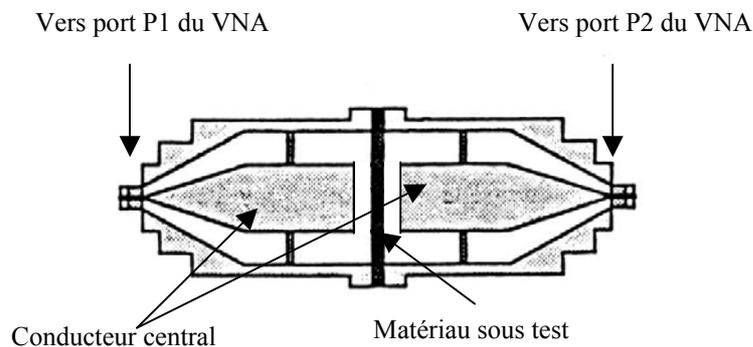


Figure II.24 : Cellules TEM- t

La bande de fréquence utile de ces cellules s'étend de 100 MHz à 1500 MHz et la dynamique de mesure peut aller jusqu'à 70 dB [25]. Pour effectuer une mesure de SE au moyen de la cellule TEM- t , la surface du film doit être l'ordre de 14 cm x 14 cm, cette surface est beaucoup plus grande que celle des films libres que nous produisons donc nous ne pourrions pas avoir de résultats expérimentaux dans cette bande de fréquence.

Les mesures en espace libre dans les bandes millimétriques (20 à 110 GHz), demandent des surfaces plus faibles (diamètre 6 cm). Nous savons réaliser des films homogènes de cette

surface et les analyseurs et banc de mesure sont disponibles au laboratoire PIOM à l'ENSCPB. La mesure s'effectue en transmission normale au plan du matériau sous test qui est placé entre deux antennes cornets. L'onde rayonnée au niveau de l'échantillon peut être considérée comme plane. Le rapport entre le coefficient de transmission mesuré avec l'échantillon et sans l'échantillon exprimé en décibels donne directement l'efficacité de blindage. L'échantillon doit intercepter totalement l'onde donc avoir des dimensions théoriquement infinies. Mais en fait, il suffit que la dimension de l'échantillon soit grande (plus grande que celle du faisceau rayonné par le cornet émetteur), soit supérieur à 6 cm. La dynamique de mesure par cette méthode est l'ordre de 40 dB, c'est la limite par la norme FCC classe B pour les applications industrielles de blindage électromagnétique. Donc seule la méthode de mesure en guide rectangulaire aura une dynamique suffisante pour caractériser correctement nos échantillon en termes d'efficacité de blindage. La bande de fréquence sera alors limitée à 8,2-18 GHz (X et Ku). Cette limitation n'est toutefois pas très gênante parce que nous disposons de l'expression analytique de l'efficacité de blindage : connaissant la conductivité (et la permittivité) des films composites, nous pouvons calculer les efficacités de blindage à toute fréquence, et vérifier l'accord de ces modélisations avec les mesures dans les bandes X et Ku.

La mise en oeuvre de cette méthode a été présentée dans la partie II.1.2.

Après calibrage, l'efficacité de blindage est donnée directement par la mesure de coefficient de transmission en décibel.

$$SE = 20 \log \frac{1}{|S_{21}|} \quad (\text{éq.II.45})$$

Avantages de cette méthode:

- Dynamique de mesure est supérieure à -90 dB.
- Méthode non destructive
- La surface du film nécessaire à la mesure est petite

Donc nous avons choisi cette méthode pour mesurer l'efficacité de blindage de nos films.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques techniques expérimentales de caractérisation statique et micro-ondes afin de déterminer les propriétés électriques et les blindages électromagnétiques de films conducteurs à base de polyaniline avec PU. Les résultats expérimentaux seront présentés dans le dernier chapitre de cette thèse.

Ces résultats permettent de créer une base de données de propriétés électriques de la famille de PAni/PU (avec des concentrations variables en PAni dans PU) pour étudier les interactions onde-matière à large bande ce qui permettra de choisir un film ou une association de films pour atteindre un objectif fixé en CEM, ce que nous montrerons dans les chapitres suivants.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] - L.J. VAN DER PAUW , Philips Technical Review, Vol.20, pp 220-224, 1958.
- [2] - M.G. BUEHLER, W.R. THURBER, Solid State Electronics, Vol.20, pp 403-406, 1977.
- [3] - L. MARTIN, Thèse Université de Bordeaux I, 1999.
- [4] – S. FAUVEAUX, Thèse Université de Bordeaux I, 2003.
- [5]- Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, ISBN 92-67-20188-3, 1995.
- [6] - J. CLARK , <http://www.four-point-probes.com/jannotes.html>
- [7] - W. BAUHOFER, J. Phys. E.: Sci. Instru., Vol.14-pp. 934-938, 1981.
- [8] - K. NAISHADHAM, P.K. KADABA, IEEE Trans. Micro. Theor. Tech., Vol. 39, -n°7- pp. 1158-1164, 1991.
- [9] - J. HINOJOSA-JIMENEZ, Thèse Université de Lille I, 1995.
- [10] - N. BELHADJ-TAHAR, Thèse Université de Paris VI, 1989.
- [11]- N. BELHADJ-TAHAR, A. FOURRIER-LAMER, IEEE Trans. Micr. Theor. Tech., Vol. 34, pp. 346-350, 1986.
- [12]- REDHEFFER, MIT Rad. Lab. 11, 591- 1948.
- [13]- M.A. STUCHLY, S.S. STUCHLY, IEEE Trans. Instr. Meas., Vol. IM-29, No. 3, September 1980.
- [14]- J.L. MIANE, H. RMILI, F. BONNAUDIN, 8ème Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, La Rochelle, 31 Mars-2 Avril 2005.
- [15] - A. MOUHSEN, Thèse Université de Bordeaux I, 1995.
- [16] – H. RMILE, J-L. MIANE, T. OLINGA, H. ZANGAR, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2004.
- [17] – A.M. NICOLSON, G. ROSS, IEEE Trans. Instr. Meas., vol 19, November 1970.
- [18] – W.B. WEIR, Proc IEEE, vol. 62, pp. 34-36, January 1974.
- [19] – D. K. GHODGAONKAR, V.V. VARADAN, V.K. VARADAN, IEEE Trans. Instr. Meas. Vol. 39, April 1990.
- [20] - N.F., COLANERI, L.W., SHACKLETTE, IEEE Trans. Instr. Meas., vol. 4, No. 2, pp. 291-297, 1992.

- [21] - KRISHNA NAISHADHAM, IEEE Trans. EMC, Vol. 34, No.1, February 1992.
- [22] - R.B. SCHULZ, V.C. PLANTZ, D.R. BRUSH, IEEE Trans. Electron. Comp. EMC-10, 7, 1968.
- [23] - P.F. WILSON, M.T. MA, U.S. Department of Commerce / National Bureau of Standards, NBS Technical note 1095, May 1986.
- [24] - R.D. SCHEPS, EMC Technology, pp 61-65, July-September 1983.

CHAPITRE III

EFFICACITE DE BLINDAGE D'UN MATERIAU MULTICOUCHE - MODELISATION ET OPTIMISATION PAR UN ALGORITHME GENETIQUE

INTRODUCTION

Chaque jour, nous rencontrons des problèmes qui sont des problèmes d'optimisation plus ou moins complexes. Cela commence aux problèmes les plus simples de la vie quotidienne cela va jusqu'aux problèmes d'organisation industrielle, par exemple pour la planification des différentes tâches. Dans ce chapitre, nous présentons une méthode de conception d'un blindage électromagnétique multicouche léger qui répond à des normes internationales de blindage électromagnétique proposées par la Commission des Communications Fédérales (Federal Communications Commission FCC) dans la classe B, partie 15, soit $SE > 40$ dB pour les applications industrielles et $SE > 80$ dB pour les applications militaires.

Dans cette partie, nous développerons une méthode de calcul de la propagation d'une onde électromagnétique dans une structure multicouche, qui nous permettra de modéliser l'efficacité de blindage à partir des propriétés physiques de chaque couche et du nombre de couches. Puis nous décrirons des méthodes d'optimisation pour déterminer la composition de structures présentant des propriétés fixées à l'avance (ici une efficacité de blindage). Cette fonction efficacité de blindage sera utilisée dans la fonction objectif que l'on cherche à optimiser (minimiser ou maximiser).

Parmi des méthodes d'optimisation classées en méthodes déterministes et stochastiques, un algorithme génétique sera présenté plus en détail et utilisé dans le prochain chapitre pour résoudre ce problème d'optimisation d'un blindage tricouche.

I. MODELISATION DU BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE D'UN MATERIAU MULTICOUCHE

I.1. PROPAGATION D'ONDE DANS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE (FORMULATION RECURRENTTE)

Considérons une structure de N couches, présentée dans la figure III.1, avec N+1 interfaces parallèles. Les deux interfaces (1 et N+1) sont en contact avec un espace semi-infini vide (ou rempli d'air).

La figure III.1 présente la réflexion (champ électrique E_{N+1-}) et la transmission (E_{0+}) d'une onde en incidence normale (E_{N+1+}). L'onde incidente est une onde plane correspondant aux conditions de champ lointain. Les signes + et - renvoient au sens de propagation, la source du rayonnement se trouvant sur la gauche de la figure selon la convention classique. On suppose que chaque couche est homogène, isotrope et non magnétique. Les paramètres définissant la couche i sont notés : ϵ_i pour la permittivité, σ_i pour la conductivité et d_i pour l'épaisseur.

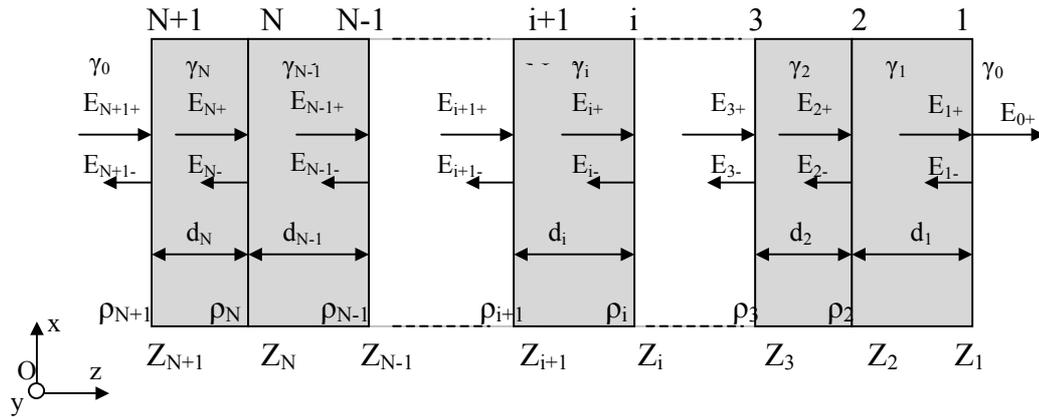


Figure III.1 : Schéma de la structure à N couches

Le coefficient de réflexion de l'ensemble de la structure est :

$$\rho_{N+1} = \frac{E_{N+1-}}{E_{N+1+}} \quad (\text{éq.III.1})$$

Le coefficient de réflexion sur l'interface i supposé isolé est $r_{i,i-1}$ ($i = 1:N$) :

$$r_{i,i-1} = \frac{\gamma_i - \gamma_{i-1}}{\gamma_i + \gamma_{i-1}} \quad (\text{éq.III.2})$$

où γ_i est la constante de propagation d'onde dans la couche i :

$$\gamma_i = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon_i - j \frac{\sigma_i}{\omega \epsilon_0}} \quad (\text{éq.III.3})$$

λ_0 est la longueur d'onde dans le vide.

Pour la première couche :

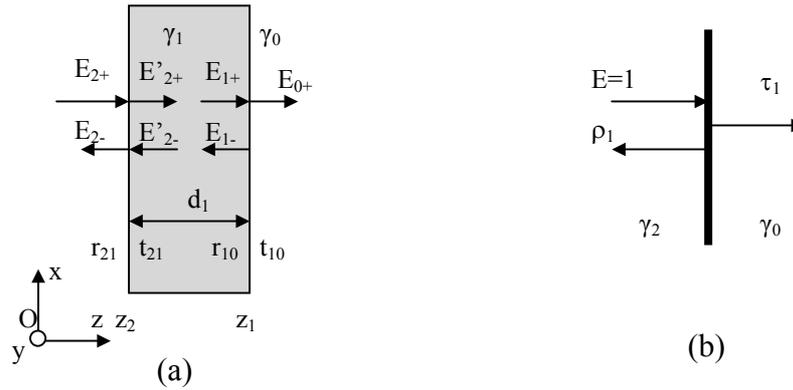


Figure III.2 : La structure monocouche détaillée (a), Les coefficients de transmission T_1 et de réflexion R_1 de l'interface équivalente (b).

Sur l'interface en z_2 , les conditions aux limites conduisent aux équations suivantes:

$$\begin{aligned} E_{2+} + E_{2-} &= E'_{2+} + E'_{2-} \\ \frac{1}{Z_2}(E_{2+} - E_{2-}) &= \frac{1}{Z_1}(E'_{2+} - E'_{2-}) \end{aligned} \quad (\text{éq.III.4})$$

par élimination, nous avons :

$$r_{21} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = t_{21} - 1 \quad \text{et} \quad r_{10} = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_0 + Z_1} = t_{10} - 1 \quad (\text{éq.III.5})$$

Sous forme matricielle:

$$\begin{bmatrix} E_{2+} \\ E_{2-} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{21}} \begin{bmatrix} 1 & r_{21} \\ r_{21} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E'_{2+} \\ E'_{2-} \end{bmatrix} \quad (\text{éq.III.6})$$

Il en est de même pour l'interface z_1 :

$$\begin{bmatrix} E_{1+} \\ E_{1-} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{10}} \begin{bmatrix} 1 & r_{10} \\ r_{10} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0+} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{éq.III.7})$$

D'autre part, l'onde incidente se propage dans le matériau entre les interfaces en z_2 et en z_1 en fonction de $e^{-j\gamma_1 d_1}$. On peut écrire sous forme :

$$\begin{aligned} E'_{2+} &= E_{1+} e^{j\gamma_1 d_1} \\ E'_{2-} &= E_{1-} e^{-j\gamma_1 d_1} \end{aligned} \quad (\text{éq.III.8})$$

ou :

$$\begin{bmatrix} E'_{2+} \\ E'_{2-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\gamma_1 d_1} & 0 \\ 0 & e^{-j\gamma_1 d_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1+} \\ E_{1-} \end{bmatrix} \quad (\text{éq.III.9})$$

A partir de (4), (5) et (7), on trouve :

$$\begin{bmatrix} E_{2+} \\ E_{2-} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{21}} \begin{bmatrix} 1 & r_{21} \\ r_{21} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\gamma_1 d_1} & 0 \\ 0 & e^{-j\gamma_1 d_1} \end{bmatrix} \frac{1}{t_{10}} \begin{bmatrix} 1 & r_{10} \\ r_{10} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0+} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{éq.III.10})$$

Développons (éq.III.10), nous trouvons :

$$\rho_1 = \frac{E_{2-}}{E_{2+}} = \frac{r_{21} + r_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}}{1 + r_{21} r_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}} \quad (\text{éq.III.11})$$

$$\tau_1 = \frac{E_{0+}}{E_{2+}} = \frac{t_{21} t_{10} e^{-j\gamma_1 d_1}}{1 + r_{21} r_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}} \quad (\text{éq.III.12})$$

A partir de ces relations, la couche peut être remplacée par une interface (cf figure III.2)

Dans le cas d'un multicouche :

Le calcul commence de la même façon, puis on fait de même pour la couche 2 avec l'interface équivalente 1 (la figure III.3), on obtient les coefficients de réflexion ρ_2 et de transmission τ_2 pour une structure bicouche :

$$\rho_2 = \frac{r_{32} + \rho_1 e^{-j2\gamma_2 d_2}}{1 + r_{32} \rho_1 e^{-2j\gamma_2 d_2}} \quad (\text{éq.III.13})$$

$$\tau_2 = \frac{t_{32} \tau_1 e^{-j\gamma_2 d_2}}{1 + r_{32} \rho_1 e^{-2j\gamma_2 d_2}} \quad (\text{éq.III.14})$$

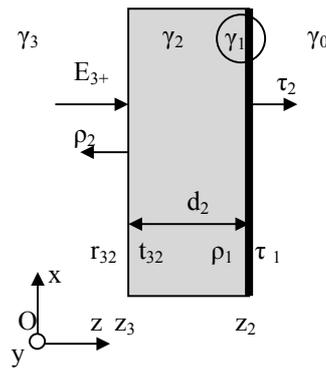


Figure III.3 : Coefficients de réflexion et de transmission d'un bicouche 1 et 2.

.....

En généralisant ce calcul pour la couche i dans la structure multicouche, nous obtenons :

$$\rho_i = \frac{r_{i+1,i} + \rho_{i-1} e^{-2j\gamma_i d_i}}{1 + r_{i+1,i} \rho_{i-1} e^{-2j\gamma_i d_i}} \quad (\text{éq.III .15})$$

$$\tau_i = \frac{t_{i+1,i} \tau_{i-1} e^{-2j\gamma_i d_i}}{1 + r_{i+1,i} \rho_{i-1} e^{-2j\gamma_i d_i}} \quad (\text{éq.III .16})$$

.....

Finalement, nous trouvons les coefficients de réflexion ρ_N et de transmission τ_N de la structure à N couches :

$$S_{11} = \rho_N = \frac{r_{N+1,N} + \rho_{N-1} e^{-2j\gamma_N d_N}}{1 + r_{N+1,N} \rho_{N-1} e^{-2j\gamma_N d_N}} \quad (\text{éq.III .17})$$

$$S_{21} = \tau_N = \frac{t_{N+1,N} \tau_{N-1} e^{-2j\gamma_N d_N}}{1 + r_{N+1,N} \rho_{N-1} e^{-2j\gamma_N d_N}} \quad (\text{éq.III .18})$$

Cas particulier : En déposant une structure multicouche (N couches) sur un plan métallique, nous avons un écran Salisbury. Le coefficient de réflexion devient donc :

$$S_{11} = \rho_{N+1} = \frac{r_{N+2,N+1} + \rho_N e^{-2j\gamma_N d_N}}{1 + r_{N+2,N+1} \rho_N e^{-2j\gamma_N d_N}} \quad (\text{éq.III.19})$$

avec la condition initiale $\rho_1 = -1$.

I.2. REPRESENTATION MATRICIELLE DES COEFFICIENTS DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION

L'objectif est de représenter la réflexion et la transmission d'une onde électromagnétique sur une structure multicouche dans un formalisme matriciel. A chaque couche i de la figure III.4 est associée une matrice qui exprime le champ électromagnétique (E_{i+1}, H_{i+1}) à l'abscisse z_{i+1} en fonction de (E_i, H_i) à l'abscisse z_i .

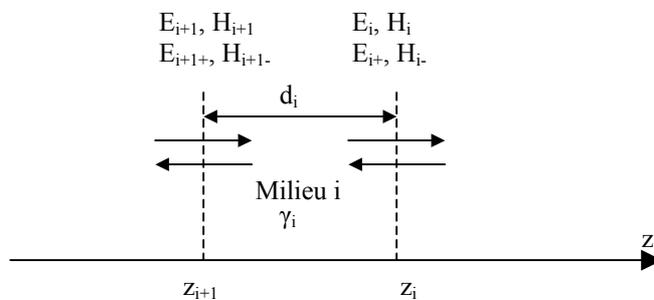


Figure III.4 : Expression des champs électromagnétiques aux deux positions z_i et z_{i+1} .

Ce formalisme est proposé par Kong [1, 2] et il est utilisé par différents auteurs [3,4,5,6,7,8,9]. La matrice caractéristique de couche i est donnée par la relation suivante:

$$\begin{bmatrix} E_{i+1} \\ H_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\gamma_i d_i) & -jZ_i \sin(\gamma_i d_i) \\ -\frac{j}{Z_i} \sin(\gamma_i d_i) & \cos(\gamma_i d_i) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_i \\ H_i \end{bmatrix} = [M_i] \times \begin{bmatrix} E_i \\ H_i \end{bmatrix} \quad (\text{éq.III.20})$$

où Z_i est l'impédance d'onde de couche i :

$$Z_i = \left[\frac{\mu_i}{\epsilon_i + \sigma_i / j\omega} \right]^{1/2} \quad (\text{éq.III.21})$$

La structure multicouche est en contact avec deux espaces vides semi-infinis donc :

$$Z_0 = Z_{N+1} = 377 (\Omega).$$

Pour la structure à N couches (figure III.1), le calcul du champ électromagnétique (E_{N+1} , H_{N+1}) s'effectue alors par récurrence sur N couches de la structure.

$$\begin{bmatrix} E_{N+1} \\ H_{N+1} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^N [M_i] \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} \quad (\text{éq.III.22})$$

Les coefficients de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} sont écrits [5] :

$$S_{11} = \rho = \frac{(M_{11}Z_0 - M_{12}) - Z_{N+1}(M_{22} - M_{21}Z_0)}{(M_{11}Z_0 - M_{12}) + Z_{N+1}(M_{22} - M_{21}Z_0)} \quad (\text{éq.III.23})$$

$$S_{21} = \tau = \frac{2[M_{22}(M_{11}Z_0 - M_{12}) + M_{12}(M_{22} - M_{21}Z_0)]}{(M_{11}Z_0 - M_{12}) + Z_{N+1}(M_{22} - M_{21}Z_0)} \quad (\text{éq.III.24})$$

et l'efficacité de blindage de la structure est calculée par :

$$SE = -20. \log |S_{21}| \quad (\text{éq.III.25})$$

Cas particulier : Une structure multicouche (N couches) déposée sur un plan métallique de conductivité σ :

Le coefficient de réflexion est calculé comme dans l'équation III.23 avec Z_0 remplacé par l'impédance surfacique : $Z_0 = R_s(1 + j)$, ce qui se ramène en pratique à $Z_0 = 0$, cas du conducteur parfait.

Où : $R_s = \frac{1}{\sigma\delta} = \sqrt{\frac{\omega\mu_0}{2\sigma}}$ est l'impédance surfacique.

II. CONCEPTION D'UN BLINDAGE TRICOUCHE OPTIMAL

C.Y. Lee et al. [17] ont présenté des résultats concernant l'efficacité de blindage de la polyaniline mélangée avec de la poudre de Nickel, et du noir de carbone dans la bande de 10 MHz à 1 GHz (par la méthode ASTM D4935-89). Le mélange de PANi dopée et poudre de Ag (< 8 % de Ag) présentait un niveau de blindage de l'ordre de 46 dB pour une épaisseur de 70,5 μ m, tandis que le PANi-ES seul sans inclusion conductrice ($d = 55 \mu\text{m}$) présentait une efficacité de blindage de l'ordre de 17 dB à 1 GHz. Bien que le composite résultant soit rendu conducteur, ses propriétés mécaniques sont dégradées parce que le seuil de percolation est assez grand [10]. Dans les composites à base de PANi, nous avons observé que la valeur de SE augmente avec l'augmentation de conductivité statique et cette augmentation peut être contrôlée par les processus de dopage (par la voie chimique). Cette observation est présentée dans notre travail précédant [8].

Wessling [11] donne des résultats concernant les dispersions de PANi dopée dans les matrices comme PVC, PMMA et Polyester ; les valeurs de conductivité obtenues sont de l'ordre de 20 S/cm à 100 S/cm. Ces valeurs de conductivité, plus grandes que celles qui ont été obtenues en incorporant des noirs de carbone dans des polymères, promettent des niveaux très élevés de l'efficacité de blindage électromagnétique. L'efficacité de blindage allait jusqu'à 25 dB à 1 GHz pour une conductivité de 0,18 S/cm et une épaisseur de 3,2 mm. Et pour les conductivités entre 0,98 S/cm et 7,5 S/m, $d=3,2$ mm, les SE sont plus grandes, selon la fréquence, pour le champ proche et lointain à 1 GHz, elle est dans la bande du 40 -75 dB. Mais une amélioration considérable en propriétés mécaniques et électriques du matériau est toujours nécessaire, surtout pour des matériaux commerciaux. En utilisant m-crésol comme le second dopant, le film de PANi-CSA devient plus conducteur et présente une SE de 39 dB à 1GHz [12], [13] pour une épaisseur de 26 μ m.

Dans un travail effectué par L. MARTIN [14], un échantillon constitué d'une dispersion de PANi dopée par HCl (40 %) dans la matrice PVC déposée sur des fibres de verre ($d = 1$ mm) présentait une faible valeur de SE : 20 dB à 50 MHz et 5 dB à 1GHz. Dans ce cas, la conductivité de PANi-HCl n'était pas assez élevée (maximale de 100 S/m). Pour donner un niveau élevé de SE S. FAUVEAUX [15] a utilisé PANi-CSA/m-crésol pour réaliser un composite avec du polyuréthane en co-dissolution dans m-crésol. Ce mélange a été déposé aussi sur des fibres de verre. Un échantillon à 40 % de PANi-CSA /PU sur la fibre de verre (conductivité équivalente de 1500 S/m, $d = 0,615$ mm) présentait une SE de l'ordre de 45 dB

à 1 GHz. Des résultats de mesures de SE sur les films tricouches dans les bandes X et Ku ont été présentés. Avec une épaisseur totale de 350 μm dont 32 μm de PAni90%/PU, 125 μm de Kapton et 200 μm de PAni10%/PU, S. FAUVEAUX obtenait une SE de 50 dB. En augmentant l'épaisseur de la troisième couche (PAni10%/PU) à 700 μm , l'efficacité de blindage peut approcher 80 dB dans les bandes X et Ku [15], [16].

L'efficacité de blindage d'une structure tricouche a été modélisée théoriquement par J.Joo et al. [17]. Les auteurs montraient que la structure tricouche améliorait les propriétés de blindage et que la couche conductrice contrôlait l'efficacité de blindage.

La structure tricouche de blindage a été optimisée par la méthode Nelder-Mead et présentée dans une communication précédente [6]. Cette méthode est une méthode d'optimisation locale, dont le résultat dépend du point de départ. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter une méthode stochastique (Algorithme Génétique) qui permettra de résoudre les problèmes d'optimisation globale sans qu'il soit nécessaire de choisir un point de départ. Cette méthode est présentée aussi dans nos références [7], [8] et [9].

II.1. MODELE TRICOUCHE

Avec l'idée de créer une résonance à l'intérieur du matériau pour augmenter le mécanisme d'absorption d'onde électromagnétique, nous prendrons un modèle tricouche. Dans ce modèle, la première couche et la troisième couche sont les mélanges de PAni/PU et la couche intermédiaire est un film de polyimide de 125 μm (Kapton) (figure III.4). Le résultat observé par MEB (cf le premier chapitre) montre une bonne adhérence entre PAni/PU et le Kapton. Grâce aux excellentes propriétés mécaniques du Kapton, les composites tricouches présentent aussi une bonne tenue mécanique.

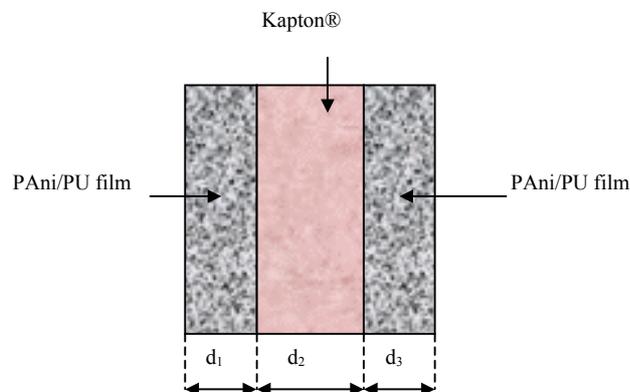


Figure III.5: Modèle tricouche

II.2. DOMAINE DE VARIATIONS DE GRANDEURS PHYSIQUES

L'efficacité de blindage d'une structure multicouche se calcule à partir des propriétés physiques de chaque couche, permittivité, conductivité, épaisseur et nombre de couches dans la structure. Pour la modèle tricouche présentée dans la figure III.5, la première et la troisième couches sont des composites conducteurs de PANi-(CSA)_{0.5}/PU, la conductivité maximale pour un film de PANi-(CSA)_{0.5} est de l'ordre de 11500 S/m (présentée dans le chapitre suivant). La deuxième couche est un film isolant de Kapton, d'épaisseur 125 µm et de permittivité de 3,1.

La permittivité d'un bon conducteur est difficile à déterminer dans le domaine micro-onde. J. Joo et A.J. Epstein [18] ont mesuré les permittivités et les conductivités des bons conducteurs de PANi-CSA/m-crésol (échantillon A), et PANi-HCl « crosslinked » (échantillon B) et PANi-HCl « non-crosslinked » (échantillon C) à 6,5 GHz en cavité. Ses résultats sont présentés dans la table III.1 :

Table III.1 : Les permittivités et les conductivités des échantillons [18]

Matériau	σ (S/cm)	ϵ	$\sigma/(\omega.\epsilon_0)$
A	560	-70000	1551109
B	140	+33000	387777
C	10	+400	2796

Du fait de ces fortes valeurs de permittivité, si on calcule $\sigma/(\omega.\epsilon_0)$ pour ces échantillons, on trouve $\sigma/(\omega.\epsilon_0) \gg \epsilon$ présenté dans la table III.1. De ce fait, les approximations assimilant le bon conducteur à un métal sont tout à fait correctes : ϵ peut être négligeable.

D'autres auteurs font des approximations en négligeant la permittivité et calculent l'efficacité de blindage en supposant $\sigma/(\omega.\epsilon_0) \gg 0$, [15], [17],[19]. C'est une approximation qui peut paraître bonne dans toute la gamme de fréquence de 50 MHz à 110 GHz. Par exemple, pour une conductivité de 30 S/m, à 1 GHz, nous avons $\sigma/(\omega.\epsilon_0) = 540 \gg 0$.

Compte tenu de ces valeurs, nous pouvons définir la plage des paramètres physiques d'une structure tricouche à optimiser dans la table III.2 :

Table III.2: Plage des paramètres pour un composite tricouche

Matériau	ε	σ (S/m)	d (μm)
1 ^{er} couche: PAni-(CSA) _{0.5} /PU	-	de 30 à 11500	de 0 à 300
2 ^{ème} couche: Kapton®	3.1	≈ 0	125
3 ^{ème} couche: PAni-(CSA) _{0.5} /PU	-	de 30 à 11500	de 0 à 300

II.3. FONCTIONS OBJECTIFS

L'optimisation doit se faire par rapport à un objectif qu'on veut atteindre. En général, nous avons affaire à deux types de fonction : fonction convexe et fonction non convexe (figure III.6) ce qui nous permettra de choisir la méthode d'optimisation.

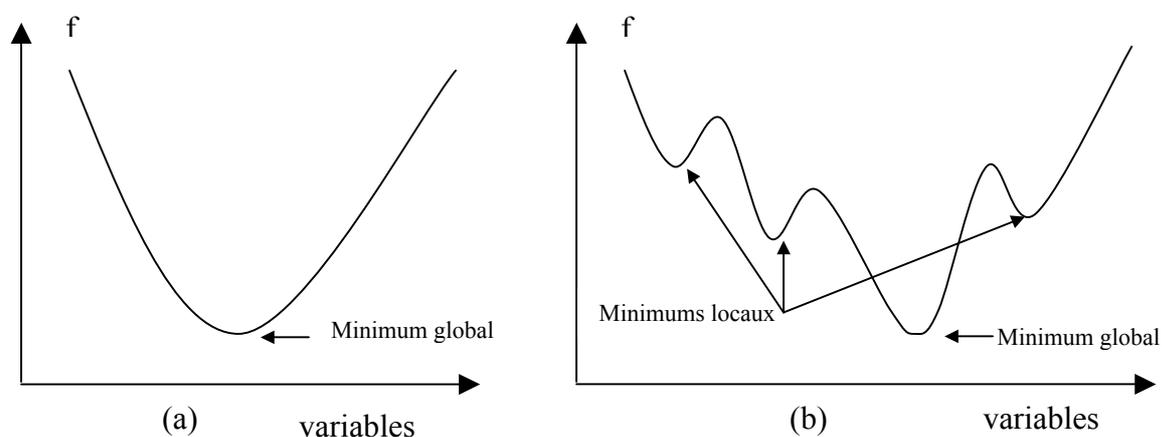


Figure III.6: Fonction convexe (a) et non convexe (b)

Dans notre problème, le coefficient de transmission dépend de la fréquence, de la nature des matériaux, de leur épaisseur etc. La figure III.7 présente l'efficacité de blindage d'une structure tricouche calculée en fonction de l'épaisseur de la deuxième couche et de la fréquence. Nous pouvons observer qu'il y a des résonances électromagnétiques : la fonction que nous voulons optimiser (SE = coefficient de transmission) est une fonction non convexe.

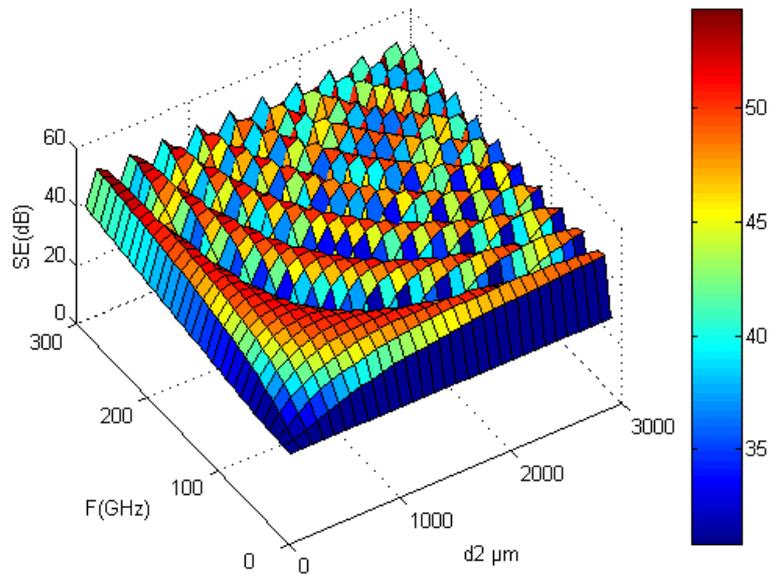


Figure III.7: Efficacité de blindage d'un matériau tricouche en fonction de la fréquence et l'épaisseur de deuxième couche [6].

Une méthode d'optimisation nous permettra de concevoir un blindage multicouche léger avec un niveau de blindage souhaité (SE_{Obj}). La fonction objectif dépend du domaine d'application des matériaux blindants que nous souhaitons réaliser. Il y a des normes internationales de blindage électromagnétique, elles sont proposées par la Commission des Communications Fédérales (Federal Communications Commission FCC) dans la classe B, partie 15. Pour des applications industrielles ou militaires, l'efficacité de blindage (SE_{Obj}) doit être supérieure à 40 dB ou à 80 dB respectivement. Donc dans notre cas, la fonction objectif est définie de la façon suivante :

$$\text{Soit : } f_1(x) = (10^{\frac{SE_{Obj}}{20}} - |\tau|) \Rightarrow \text{Minimum} \quad (\text{éq.III.26})$$

$$\text{Soit } f_2(x) = -20 \log \left(10^{\frac{SE_{Obj}}{20}} - |\tau| \right) \Rightarrow \text{Maximum} \quad (\text{éq.III.27})$$

où τ est le coefficient de transmission présentée dans l'équation III.24.

Parce que $|\tau|$ est une fonction non convexe, f_1 (f_2) est aussi une fonction non convexe.

II.4. METHODE D'OPTIMISATION

La méthode d'optimisation à choisir dépend de la fonction objectif et des critères à optimiser, et il faut choisir une méthode d'optimisation efficace.

Nous pouvons classer les méthodes d'optimisation en deux familles :

- Les méthodes déterministes (Gradient, Nelder-Mead,...)
- Les méthodes stochastiques (Recuit simulé, Algorithme génétique,...)

Les méthodes déterministes sont généralement efficaces quand l'évaluation de la fonction est très rapide ou quand la forme de la fonction est connue *a priori*. Les cas plus complexes (nombreux minimums locaux, fonctions non-dérivables, fonctions fractales, fonctions bruitées...) seront souvent traités plus efficacement par des méthodes stochastiques.

II.4.1. Les méthodes déterministes

Il existe de nombreuses méthodes déterministes telles que la méthode du gradient [20], la méthode Nelder-Mead [21]... En général, on utilise ces méthodes pour résoudre les problèmes d'optimisation locale. D'une manière générale, ces méthodes obéissent à l'algorithme suivant :

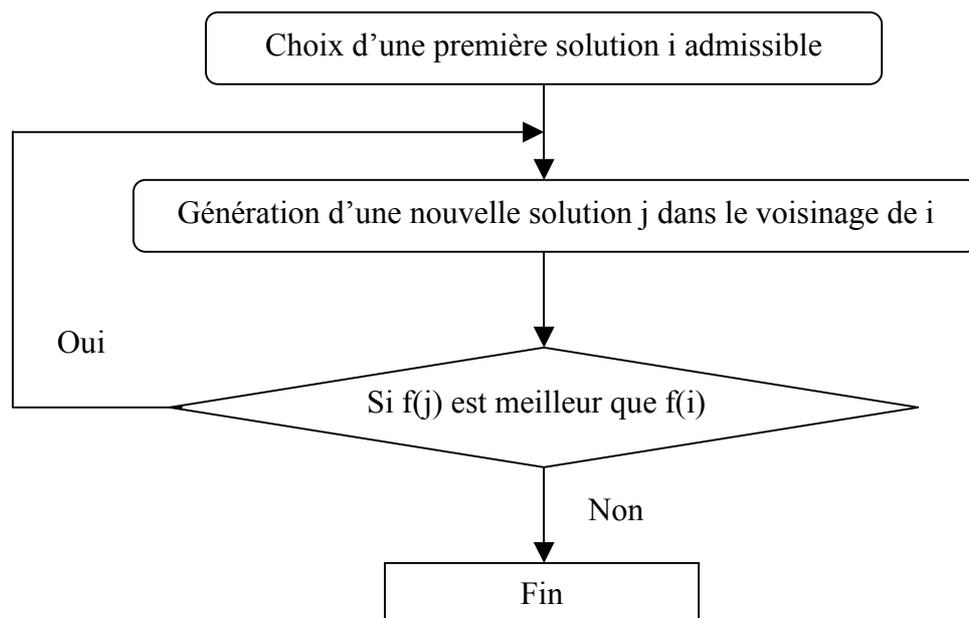


Figure III.8: Algorithme général déterministe

II.4.1.1. Méthode du gradient

La méthode du gradient est une méthode classique pour minimiser une fonction de plusieurs variables. Cette méthode est basée sur une connaissance de la dérivée de la fonction objectif en chacun des points de l'espace de recherche. On choisit un point de départ x_0 et on calcule le gradient $\nabla f(x_0)$ de la fonction objectif. On déplace le point d'une quantité λ_0 dans le sens opposé au gradient jusqu'à un nouveau point x_1 . Cette procédure est répétée et engendre les points : x_0, x_1, \dots, x_k , pas à pas, la distance entre x_k et l'optimum diminue.

Inconvénients : Cette méthode dépend fortement du pas de déplacement λ_0 , la convergence est très lente si le pas est mal choisi.

Pour se libérer du choix d'un pas, une méthode est actuellement utilisée : la plus grande pente ou le gradient à pas optimal. Le but de cette méthode est de minimiser la fonction de pas.

L'algorithme du gradient à pas optimal [20] :

- $k=0$, choix d'un point de départ x_0 ,
- $k=k+1$, recherche λ_k tel que : $\lambda_k = \text{Min}(f(x_k + \lambda \nabla f(x_k)))$ pour $\lambda > 0$. on a : $x_{k+1} = x_k + \lambda_k \nabla f(x_k)$
- On décide d'arrêter l'algorithme lorsqu'un test de convergence est vérifié.

Inconvénients : Si la fonction objectif est convexe, alors ces algorithmes convergent vers l'optimal global. Mais dans le cas d'une fonction non convexe, ces méthodes risquent de converger vers un optimal local dépendant de la valeur du point départ.

II.4.1.2. Méthode de Nelder-Mead

Méthode de Nelder-Mead est une méthode de recherche directe qui ne nécessite pas de calcul de gradient. Elle utilise uniquement la comparaison de la valeur de la fonction objectif. Cette méthode locale effectue une recherche multidirectionnelle dans l'espace d'état [21]. Un « simplex » dans l'espace R^n est un ensemble de $n+1$ points : p_0, p_1, \dots, p_n . y_i est la valeur de la fonction à p_i , on définit :

$$y_h = \max_i(y_i),$$

$$y_l = \min_i(y_i) \quad \text{et}$$

$$\bar{p} = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{n}$$

Cette méthode est basée sur trois opérations principales [21] (figure III.9) :

- Réflexion $p_r = (1 + \alpha)\bar{p} - \alpha.p_h$
- Contraction : $p_c = \beta.p_h - (1 - \beta).\bar{p}$
- Expansion : $p_e = \gamma.p_h - (1 - \gamma).\bar{p}$

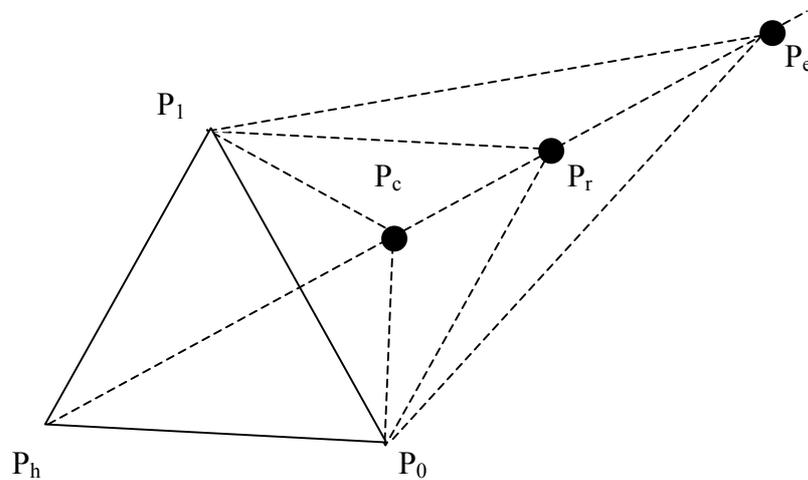


Figure III.9: Trois opérations de méthode Nelder-Mead : Réflexion P_r , Contraction P_c et Expansion P_e

Après la construction d'un simplex initial, l'algorithme va exécuter les trois opérations de réflexion, de contraction et d'expansion jusqu'à la validation d'un critère d'arrêt.

Critiques : Cette méthode est performante pour la recherche d'un minimum (maximum) local ou pour le problème d'optimisation convexe. Dans l'autre cas, il faut choisir un bon point initial en variant chaque variable en fonction de l'objectif [6].

A côté des deux méthodes décrites ci-dessus, il existe encore quelques méthodes telles que : Méthode du « Tunneling » ou méthode de multistart...qui sont présentées dans la thèse de A. Berro[22].

II.4.1.3. Conclusions

- Les méthodes déterministes sont des méthodes efficaces pour des problèmes d'optimisation convexe, ou pour chercher une optimisation locale.
- En pratique, un grand nombre de fonction à optimiser n'est pas dérivable et souvent même pas continues. Il est difficile de savoir si la fonction objectif à étudier satisfait ou non à de telles conditions.
- Les méthodes déterministes ne sont pas efficaces pour tout type de problème. Lorsqu'on veut résoudre un problème difficile, dès que le nombre de variables est grand, ces méthodes peuvent demander des temps de calcul déraisonnables, on a alors recours aux méthodes stochastiques.

II.4.2. Les méthodes stochastiques

Les méthodes stochastiques (pseudo-aléatoires) sont des méthodes guidées par un processus stochastique. Les procédures purement aléatoires explorent et mémorisent le meilleur élément trouvé (Monte-Carlo).

Le principe d'un algorithme stochastique comporte trois éléments principaux : un mécanisme de perturbation, un critère d'acceptation et un critère d'arrêt.

❖ La perturbation aléatoire :

- Le vecteur solution courant, ou une partie seulement sont perturbés.
- La transformation suit une loi de distribution particulière dans un voisinage du point courant : par exemple une loi de distribution uniforme.
- Le ou les nouveaux points sont générés selon une loi qui dépend des points précédents et/ou des valeurs précédentes de la fonction objectif, ou ne dépend que du point courant.

❖ Le critère d'acceptation :

- Le ou les nouveaux points sont acceptés selon une certaine loi de probabilité,
- Le ou les nouveaux points sont acceptés selon certaines conditions,
- Le ou les meilleurs points sont conservés pour l'étape suivante,
- Une recherche locale est effectuée à partir du ou des nouveaux points,
- etc.

❖ Les critères d'arrêt :

- La procédure est arrêtée quand il n'y a plus d'amélioration de la solution après un certain nombre d'itérations
- Elle s'arrête quand les perturbations ne dépassent plus un certain seuil
- Après un nombre maximal d'évaluations de la fonction objectif,
- Après un nombre d'itérations fixées,
- Après un certain temps de calcul fixé,

Dans la pratique, les méthodes stochastiques qui connaissent le plus de succès sont : la méthode de recuit simulé et les algorithmes évolutionnaires comme les algorithmes génétiques.

II.4.2.1. La méthode du recuit simulé

Le recuit simulé [23] est basé sur le phénomène physique de refroidissement lent d'un corps en fusion, qui le conduit à un état solide, de basse énergie. La température doit être abaissée lentement pour que le corps atteigne « l'équilibre thermodynamique » à chaque palier de température, c'est à dire que la température n'évolue pas durant le temps où on l'observe. Les différents états transitoires de refroidissement permettent d'obtenir des matériaux très homogènes et de bonne qualité.

Pour appliquer ce comportement à une méthode d'optimisation, les déplacements aléatoires de chacun des points vont être liés à une probabilité dépendante d'une variable T représentant la température du matériau.

Cette méthode a été développée par Griff L. Bilbro et al. [24] pour chercher le minimum global d'une fonction non convexe.

L'algorithme du recuit simulé est représenté ci-dessous :

- a- A partir d'un point initial x_0 , on effectue un déplacement aléatoire x_1
- b- Si $f(x_1) < f(x_0)$, x_1 est accepté,
- c- SINON, il est accepté avec une probabilité $p = \exp \frac{-\Delta f}{T}$
 Δf présente la distance de déplacement $x_1 - x_0$
T est assimilé à une température décroissante au cours du temps
- d- FIN si les conditions d'arrêt sont satisfaites

A une température élevée, la probabilité d'acceptation d'un mouvement quelconque tend vers 1 : presque tous les changements sont acceptés. Cette température est diminuée lentement au fur à mesure du déroulement de l'algorithme pour simuler le processus de refroidissement des matériaux, et sa diminution est suffisamment lente pour que l'équilibre thermodynamique soit maintenu.

Pour une fonction non convexe, le choix d'un point initial est très important, il représente une « énergie élevée » pour trouver un minimum global. Ce principe est simulé par une bille qui glisse le long d'une surface. Pour une fonction convexe la bille va atteindre le point minimal de la surface après plusieurs oscillations mais si la surface n'est pas convexe, la bille risque de se bloquer dans un minimum local si son énergie de départ n'est pas assez importante. Avec une énergie initiale importante, la bille pourra éviter le piège local pour trouver un minimum global.

II.4.2.2. Algorithme génétique

L'algorithme génétique est basé sur le processus d'évolution génétique des organismes biologiques à travers des générations selon la théorie de Darwin et les règles de Mendel. Ces organismes vivent ensemble dans un environnement où ils se reproduisent et se partagent les mêmes ressources. Les individus les plus forts ont plus de chance de survivre et de trouver un partenaire pour se reproduire. Les plus faibles vont avoir peu ou pas de descendants. Par ce fait, les gènes des individus les plus adaptés vont se transmettre dans plusieurs individus des générations suivantes. La combinaison des meilleurs gènes des différents ancêtres peut produire des super-individus qui s'adaptent encore mieux que leurs parents. Ainsi, les espèces évoluent et deviennent de plus en plus adaptées à leur environnement.

En imitant ce principe, les algorithmes appliqués à un problème d'optimisation font évoluer un ensemble de solutions candidates, appelé population d'individus. Un individu représente une solution possible du problème donné. A chaque individu est attribué une « efficacité » qui mesure la qualité de la solution qu'il représente, souvent c'est la valeur de la fonction à optimiser. Ensuite, en sélectionnant les parents parmi les meilleurs, une nouvelle population est produite par les opérations de croisements et de mutations. La nouvelle population contient une plus grande proportion de caractéristiques des meilleurs individus de la génération précédente. De cette façon, de génération en génération, la population convergera vers un état stationnaire minimal (ou maximal).

Parmi les algorithmes évolutionnistes, les algorithmes génétiques (AG) sont les méthodes les plus répandues. Les AG furent développés à l'Université de Michigan (USA) par J. Holland [25], puis par d'autres chercheurs tels que J. De Jong [26], J.J. Goldberg [27], L. Davis [28], et Z. Michalewicz [29].

Récemment, l'utilisation des algorithmes génétiques dans plusieurs domaines a obtenu de grands succès : la conception des structures agiles en fréquence (Frequency Selective Surface- FSS) par Z. Li [30], la conception d'antennes par Yahya Rahmat-Samit [31], la conception des matériaux organiques absorbant les ondes radar au laboratoire de l'arsenal maritime Pacifique au Canada [32], et aussi la conception des blindages multicouches dans le domaine micro-ondes [7,8,9].

Le principe de cet algorithme est présenté dans la figure III.10:

Etape 1 : On travaille avec une population de solutions (N solutions du problème) représentant des individus. Cette population choisie aléatoirement est appelée population parente. L'efficacité d'un individu est exprimée par la valeur de la fonction objectif.

Etape 2 : Au sein de cette population, on sélectionne par hasard N/2 paires de parents d'individu pour la phase de reproduction.

Pour effectuer la phase de reproduction, il faut coder les individus de la population. Plusieurs codes d'informations sont utilisés. Les plus fréquemment utilisés sont le code binaire naturel et le code binaire de Gray, ici nous avons utilisé le code binaire naturel.

Chaque individu est codé par un code binaire de 4, 8 bits ou plus, par exemple :

Pour le code binaire 4 bits : $x = 8 \Rightarrow$ le code binaire : 1000

Pour le code binaire 8 bits : $x = 65 \Rightarrow$ le code binaire : 0100 0001

Etape 3 : Croisement : il est appliqué avec une certaine probabilité, appelée taux de croisement p_c . Le croisement consiste à choisir au hasard deux individus dans la population courante, et à définir aléatoirement un ou plusieurs points de croisement. Les nouveaux individus seront créés. La figure III.11 montre une opération de croisement sur deux individus codés sur 8 bits.

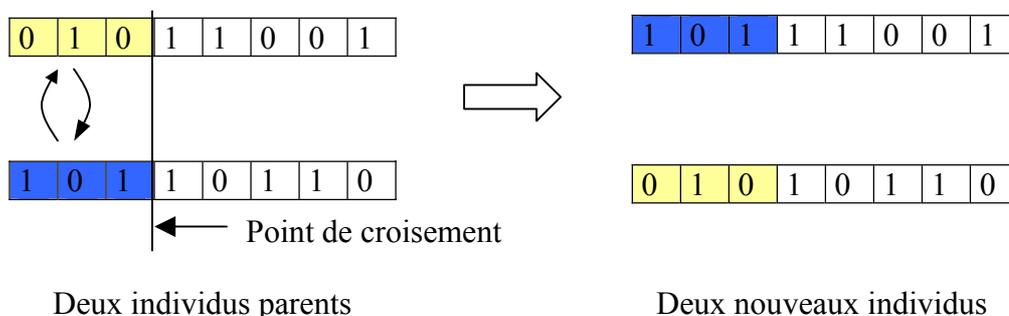


Figure III.11 : L'opération de croisement dans le codage binaire.

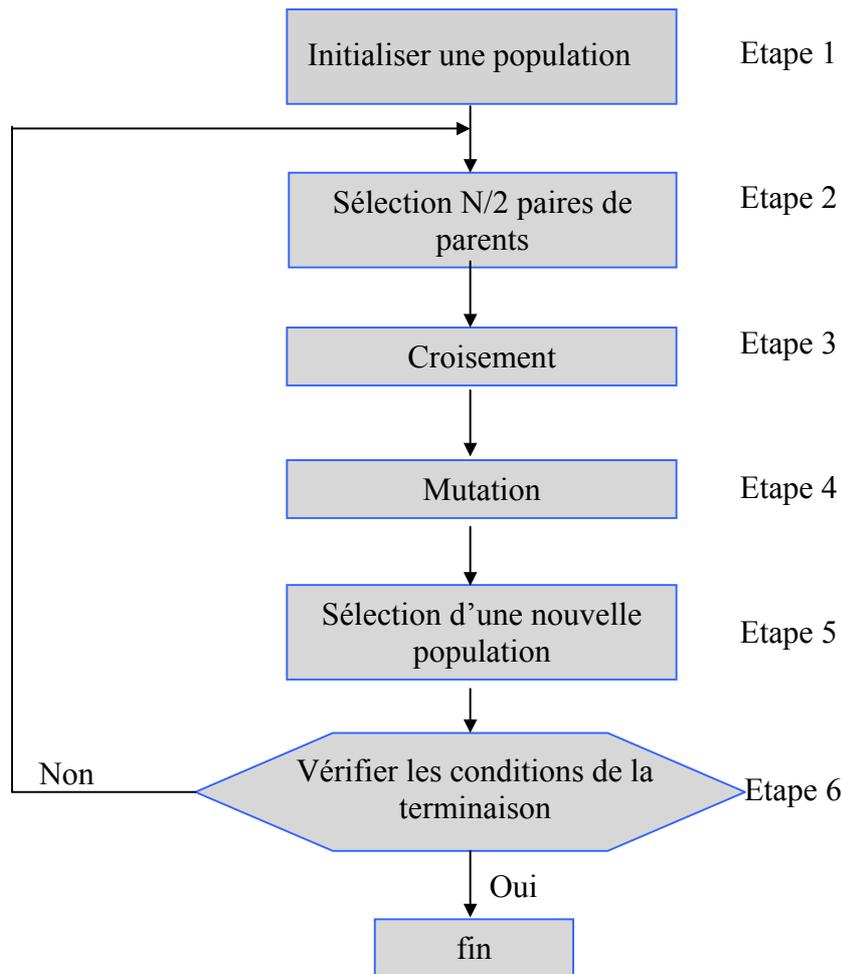


Figure III.10. Algorithme génétique

Le taux de croisement est très important, plus le taux de croisement est grand, plus il y aura de nouvelles structures qui apparaissent dans la population. Si le taux trop élevé, les nouvelles structures risquent d'être cassées trop vite par rapport à l'amélioration que peut apporter la sélection. Si le taux trop faible, la recherche risque de stagner à cause du faible taux d'exploration. Le taux habituel est choisi entre 0,6 et 1.

Etape 4 : Mutation : l'opération de mutation permet d'introduire une certaine information dans la population et elle s'applique avec une certaine probabilité, appelée taux de mutation p_m . Ce faible taux de mutation permet de dire que la mutation est considérée comme un mécanisme d'adaptation secondaire pour les algorithmes génétiques. Dans le codage binaire, la mutation consiste à changer un bit 1 par le bit 0 au point de mutation. La figure III.12 représente l'opération de mutation pour un individu codé binaire sur 8 bits.

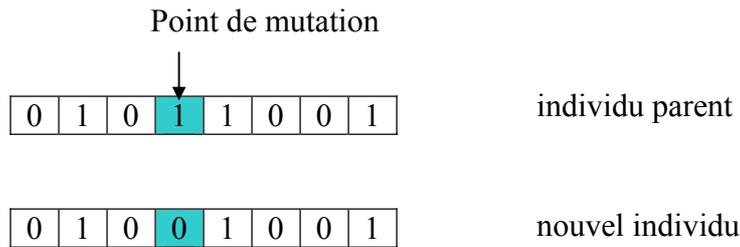


Figure III.12 : L'opération de mutation dans le codage binaire.

Si p_m est trop élevé, il rend la recherche trop aléatoire. Si le p_m trop faible, la recherche risque de stagner à cause du faible taux d'exploration. Le taux habituel est choisi entre 0,001 et 0,05.

Etape 5 : Sélection d'une nouvelle population : après une opération de reproduction (croisement et mutation), nous avons peut être beaucoup plus de N individus dans la population. Maintenant il faut ramener la taille de la population à N individus grâce à une roue de sélection (c'est la méthode de sélection plus répandue parmi les méthodes de sélection : la sélection par range, le tournoi, et la méthode du reste stochastique). Chaque individu occupe une surface proportionnelle à son efficacité (dans la fonction objectif). L'efficacité de l'individu x_i est calculée :

$$p_i = \frac{f_1(x_i)}{\sum_{i=1}^{N'} f_1(x_i)} \quad (\text{éq.III.28})$$

avec $\sum_{i=1}^{N'} p_i = 1$.

Donc un individu dont l'efficacité est relativement élevée par rapport à celle des autres, aura plus de chance d'être sélectionné pour la phase de reproduction. Par contre un individu de faible efficacité aura une petite ou aucune chance pour la phase de reproduction.

Par cette méthode de sélection, nous pouvons choisir une nouvelle population avec les individus sont plus performants.

Un exemple : une population de 4 individus, x_1 , x_2 , x_3 et x_4 , chaque individu a une efficacité présentée dans la figure III.13. Donc, les x_4 , x_2 , x_3 auront plus de chance d'être choisis par rapport au x_1 pour la phase de reproduction.

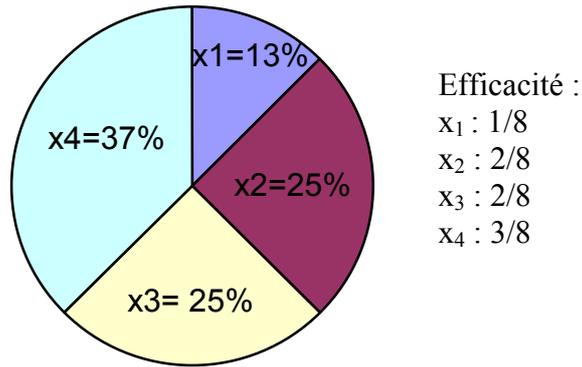


Figure III.13 : Roue de sélection.

Etape 6 : Vérification des conditions de la terminaison.

L'arrêt de l'évolution d'un algorithme génétique est l'une des difficultés car il est souvent difficile de savoir si l'on a trouvé l'optimum. Nous avons choisi actuellement deux critères les plus utilisés :

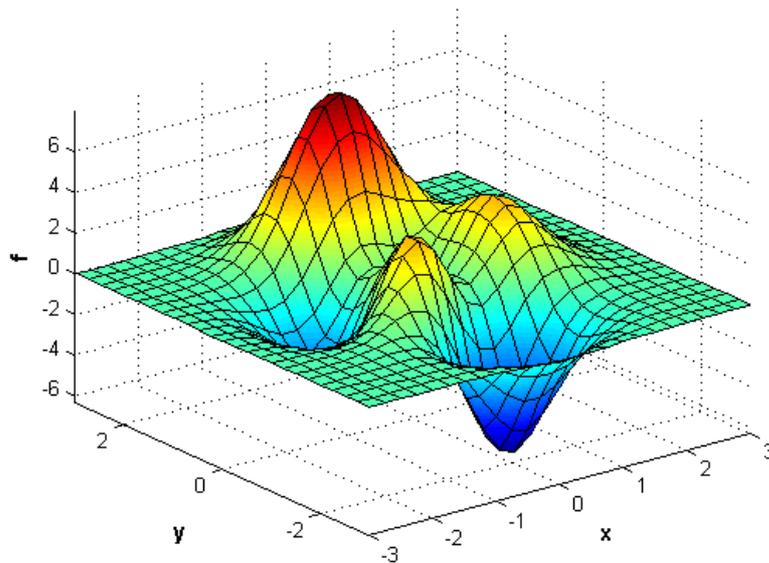
- Arrêt de l'algorithme après un certain nombre de génération.
- Arrêt de l'algorithme lorsque le meilleur individu n'a pas été amélioré depuis un certain nombre de génération.

Si les conditions d'arrêt sont satisfaites, on arrête le programme. Sinon, la boucle retourne à l'étape 2.

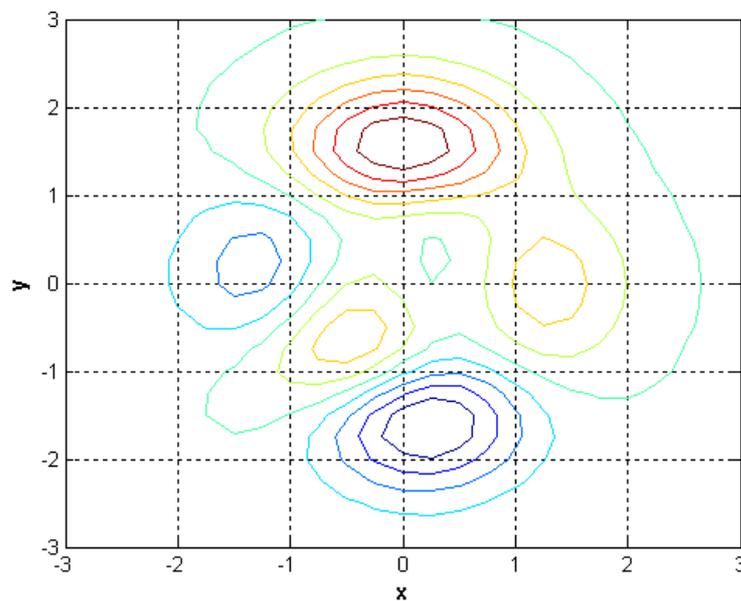
Un exemple :

Une fonction « peaks » dans Matlab est une fonction à deux variables : domaine de recherche : $-3 < x, y < 3$

$$f(x, y) = 3(1-x)^2 \exp[-x^2 - (y+1)^2] - 10\left(\frac{x}{5} - x^3 - y^5\right) \exp(-x^2 - y^2) - \frac{1}{3} \exp[-(x+1)^2 - y^2]$$



(a)



(b)

Figure III.14 : Fonction « peaks » (a) et le profil (x,y)

La figure III.14 montre que la fonction « peaks » n'est pas une fonction convexe dans le domaine de recherche $-3 < x, y < 3$.

Cette fonction a deux maximums locaux :

- $[x,y] = [-0.46, -0.629] \Rightarrow f_{\max1} = 3.776$
- $[x,y] = [1.2857, -0.0048] \Rightarrow f_{\max2} = 3.5925$

et un maximum global :

- $[x,y] = [-0.093, 1.58] \Rightarrow f_{\max} = 8.1$

Ce sont des résultats obtenus par la méthode simplex avec les points de départ proches de ces maximums : par exemple pour $f_{\max1}$: point de départ est $[-1, 1]$, pour $f_{\max2}$: point de départ est $[2, 0]$, et pour f_{\max} , point de départ est $[-1, 2]$.

Par l'algorithme génétique, nous avons trouvé le maximum global après 100 générations $[x,y] = [-0.1, 1.54]$ et $f_{\max} = 8$.

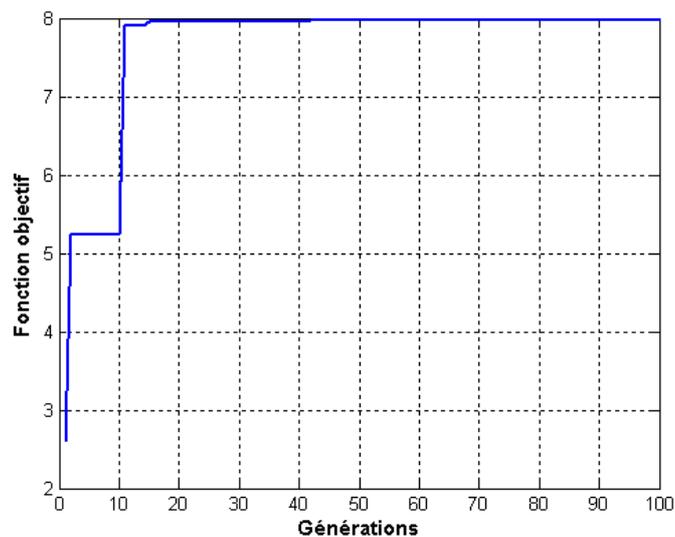


Figure III.15 : Fonction objectif en fonction de génération

L'erreur relative entre deux méthodes est l'ordre de 1,2 %, mais l'algorithme génétique conduit directement au maximum global recherché.

CONCLUSION

L'étude de la propagation d'une onde électromagnétique dans une structure multicouche permet de modéliser l'efficacité de blindage en fonction de la fréquence ou d'un des paramètres de la structure (épaisseur ou permittivité d'une couche). La représentation matricielle des coefficients de réflexion et de transmission est compatible et facile à programmer dans l'environnement de Matlab. Tous les programmes de modélisation et d'optimisation sont programmés dans l'environnement de Matlab 6.5.

L'algorithme génétique est une méthode d'optimisation globale, efficace, qui ne demande pas de calculer la pente de fonction objectif ni de choisir un point de départ qui risque de conditionner la recherche de la solution. Cet algorithme s'adapte bien à la conception optimale un blindage multicouche dans le domaine micro-ondes qui est typiquement un problème non convexe avec de nombreuses variables.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] - J.A. KONG, Electromagnetic Wave Theory, John Wiley & Sons Inc, New York-2000
- [2] - S. J. ORFANIDIS, <http://www.ece.rutgers.edu/~orfanidi/ewa/>
- [3] - Y. MIYAZAKI, K. TANOUE, Proc. IEEE Int. EMC symp. Washington, Aug. 1990.
- [4] - K. NAISHADHAM, P. K. KADABA, IEEE Trans. Micro. Theor. Tech., Vol. 39, Num.7, 1991.
- [5] - K. NAISHADHMA, IEEE Trans. Electro. Comp., Vol 34, N°1, pp. 47-50, Feb.1992.
- [6] - N-N HOANG, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE , 8th International Workshop on Optimization and Inverse Problem in Electromagnetism IOPE 2004, Grenoble, Proceedings of the conference p 61-62, Septembre 2004. (Communication orale)
- [7] – N-N HOANG, J-L WOJKIEWICZ, J-L MIANE, 10^{ème} Congrès sur la Compatibilité Electromagnétique et sur le bio électromagnétisme, Paris, 23-24 Novembre 2004. (Communication orale)
- [8] - N.N. HOANG, R. BISCARO, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, 18^{ème} Colloque international « Optique Hertzienne et Diélectriques », Hammamet, Tunisie, 6-8 septembre 2005. (Communication orale)
- [9] - N.N. HOANG, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, R. BISCARO, International conference on Modeling and Simulation, Marrakesh, Morocco, 22,23,14, November 2005. (Communication orale)
- [10] - A. KAYNAK, Materials Research Bulletin, Vol.31, No.7, pp 845-860, 1996.
- [11] - WESSLING. B, Synth. Met., 93 1998.
- [12] - MAKELA T., PIENIMAA S., TAKA T., JUSSILA S., ISOTALO H., Synth. Met.,4, 1997.
- [13] - MAKELA T., STEN J.,HUJANEN A., ISOTALO H., Synth Met., 101, 1999
- [14] - L. MARTIN, Thèse Université de Bordeaux I, 1999
- [15] - S. FAUVAUX, Thèse Université de Bordeaux I, 2003
- [16] - J.-L. WOJKIEWICZ, S. FAUVEAUX, N. REDON, J. L. MIANE, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol 19, pp 203-206, 2004
- [17] - C.Y. LEE, H. G. SONG, K.S. JANG, E.J.OJ, A.J. EPSTEIN, J.JOO, Synth. Met.,102, 1999.
- [18] - J. JOO, A.J. EPSTEIN, Plastics for Portable Electronics, Las Vegas, USA 1995

- [19] - NICK F. COLANERI, LAWRENCE W. SHACKLETTE, IEEE Trans. Instr. Meas., Vol. 41, N°2, April 1992.
- [20] - JEAN-CHRISTOPHE CULIOLI, Introduction à l'optimisation, Ellipses, 1994.
- [21] - J.A. NELDER, R. MEAD, The computer journal, Volume 7, Issus 4, 1965.
- [22] – ALLAIN BERRO, Thèse Université de Toulouse I, 2001.
- [23] - S. KIRKPATRICK , Science 220, 671-680, 1983.
- [24] - GRIFF L. BILBRO, WESLY E. SNYDER, IEEE Trans. Sys. Cyb., Vol. 21, N° 4, July 1991.
- [25] - J.H. HOLLAND, Adaptation in Natural and Artificial Systems, MIT Press, 1975.
- [26] - K. DE JONG, IEEE Trans. SMC, Vol. 10, N° 9, Sept. 1980,
- [27] - D.E. GOLDBERG, Genetic Algorithms in Search, Addison Wesley, Jan.1989.
- [28] - L. DAVIS, The Genetic Algorithm HandBook, Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [29] - Z. MICHALEWICZ, Collection Artificial Intelligence, Berlin Heidelberg, 1992.
- [30] - Z.LI, P.Y. PAPALAMBROS, J.L. VOLAKIS, IEE Proc-Microw. Ante. Propag., Vol. 149, N°.3, June 2002.
- [31] - YAHYA RAHMAT-SAMII, 13ème Journées Internationales de Nice sur les Antennes, 2004
- [32] - http://www.atlantic.drdc-rddc.gc.ca/articles/RAM_DLP_Article_f.shtml

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Dans le chapitre II, nous avons présenté les méthodes de caractérisation de matériaux. L'objectif du chapitre IV est de présenter les résultats expérimentaux : mesure de conductivité et de permittivité des films de PAni/PU et de l'efficacité de blindage des composites monocouches et multicouches dans les bandes X et Ku. Les mesures de conductivité et de permittivité des films permettent de faire une modélisation précise de la transmission et de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une structure mono ou multicouche.

Dans la suite de ce chapitre, la méthode d'optimisation est utilisée pour concevoir un blindage tricouche léger à base de PAni/PU avec un niveau de blindage souhaité. A partir des paramètres optimaux, un composite tricouche sera élaboré au laboratoire. L'efficacité de blindage de ces films sera mesurée, l'accord de cette mesure avec la modélisation démontrera l'efficacité de la méthode d'optimisation (Algorithme Génétique).

I. CONDUCTIVITE STATIQUE

Les mesures de conductivité statique des films de PANi-(CSA)_{0.5}/PU ont été effectuées avec les deux bancs de mesure : la technique de Van der Pauw ou la technique de quatre pointes en ligne (présentées dans le chapitre 2). La stabilité du film de PANi-(CSA)_{0.5} dans les conditions ambiantes au laboratoire a été vérifiée pendant 3 mois. La table IV.1 présente la conductivité en fonction du temps.

Table IV.1 : Stabilité du film PANi-(CSA)_{0.5} élaboré le 21/3/2005

Date de mesure	25/03/2005	10/05/2005	20/06/2005
Conductivité (S/m)	11720	11500	11700

Les valeurs de mesure présentées dans la table IV.1 montre que la conductivité du film ne dépend pas des conditions de conservation dans l'ambiance ordinaire du laboratoire. L'incertitude de mesure sur la conductivité est de ± 1000 S/m.

Dans la littérature, l'association de la polyaniline avec les dopants CSA ou DBSA en dispersion dans les solvants donne de très bons résultats. Y.Cao [1], [2] a montré l'effet de solvants et de co-solvants sur la solubilité et la conductivité de la polyaniline dopée par CSA avec le rapport moléculaire de 0.5. Par exemple PANi-(CSA)_{0.5} dans m-crésol a une conductivité de 30000 S/m mais PANi-(CSA)_{0.5} dans DCAA a une conductivité de 8000 S/m. J.Joo [3] a mesuré une conductivité de PANi-(CSA)_{0.5} dans m-crésol de l'ordre de 20000 S/m. Récemment, plusieurs mesures sur PANi-(CSA)_{0.5} dans m-crésol, donnent une conductivité maximale de l'ordre de 25000 S/m [4], [5]. La conductivité du film PANi-(CSA)_{0.5} dépend non seulement de la longueur de la chaîne de la polyaniline mais encore des conditions de dopage et du processus de mise en œuvre du film : dans d'autres conditions de préparation, un film de PANi-(CSA)_{0.5} dans m-crésol donnait une conductivité seulement de 10000 S/m [6], [7]. D'autres dopants sont aussi utilisés, entre autre une famille d'acides dopants qui possèdent aussi une fonction de plastifiant dérivés de l'acide Benzenedicarboxylique, 4-Sulfo 1,2- Di(2-ethylhexyl) Ester (DEHEPSA) ont été synthétisés et utilisés pour doper la polyaniline par Thomas E. Olinga [8]. Trois solvants ont été utilisés pour former des films de PANi-(DEHEPSA)_{0.5} : m-crésol, DCAA, DFCAA. L'acide dichloroacétique est un très bon solvant pour PANi-(DEHEPSA)_{0.5}, la conductivité du film de PANi-(DEHEPSA)_{0.5}/DCAA est de l'ordre de 10000 S/m.

L'acide dopant DBSA a aussi été utilisé pour doper PANi dans DCAA, la conductivité du film de PANi-(DBSA)_{0.5}/DCAA est de 8000 S/m [9], elle est plus petite que celle de PANi-(CSA)_{0.5}/DCAA. De plus l'acide DBSA présente une viscosité élevée, il est donc plus difficile de former un film (l'évaporation des solvants est très difficile), il faut un temps de séchage assez long. C'est pourquoi nous avons travaillé avec l'acide dichloroacétique comme solvant et CSA comme dopant.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sur une série d'échantillon de composite de PANi-(CSA)_{0.5} et de PU avec différentes concentrations de PANi. La concentration maximale des mélanges est de 43,86 %. Les valeurs de la conductivité DC et les incertitudes de mesure sont présentées dans la table IV.2.

Table IV. 2: Conductivité DC et Incertitude des composites PANi/PU

Matériau	PAni0.2/ PU	PAni0.5/ PU	PAni1/ PU	PAni4.7/ PU	PAni8.8/ PU	PAni16/ PU	PAni44/ PU
σ (S/m)	10^{-4}	0.1	2.44	235	792	2456	11500
$\pm\Delta$ (S/m)	-	-	-	5.4	15.6	234	10^3

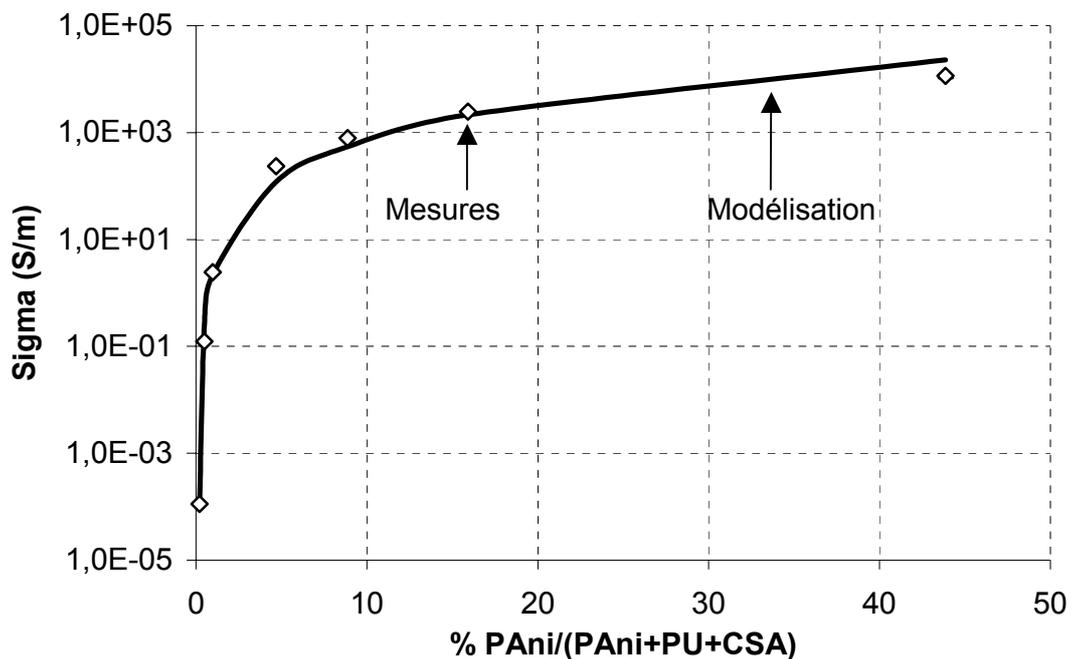


Figure IV.1 : Evolution de la conductivité de films de PANi-(CSA)_{0.5}/PU en fonction de la concentration massique de PANi

Les mélange de PANi-(CSA)_{0.5}/PU présente une large variation de la conductivité de l'état isolant ($<10^{-5}$ S/m) à l'état conducteur (11500 S/m).

Le comportement de la conductivité des mélanges PANi-(CSA)_{0.5}/PU a été modélisé à l'aide de la loi d'échelle (éq. IV.1). Ce modèle est valable à partir du seuil de percolation jusqu'au taux maximal de PANi dans le mélange. Dans notre cas, le taux maximal est de 43,86 %. Le taux de P.C.I dans le mélange dépend de la masse moléculaire de l'acide dopant utilisé, ainsi que du taux de dopage de la polyaniline. Dans le travail de S. Kirkpatrick [10], le taux maximal de P.C.I dans le mélange est de l'ordre de 40 %.

A partir du seuil de percolation p_c , nous avons :

$$\sigma(p) = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (\text{éq. IV.1})$$

où σ_0 , t sont respectivement la conduction des inclusions conductrices et l'exposant critique.

L'équation IV.1 peut encore écrire :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) + t \ln(p - p_c) \quad (\text{éq. IV.2})$$

L'équation IV.2 est une droite, avec les données expérimentales présentées dans la table IV.2, nous avons trouvé un meilleur résultat de $R^2=0.994$ pour un seuil de percolation de $p_c=0.188\%$ et l'exposant critique égal 2.3 (figure IV.2).

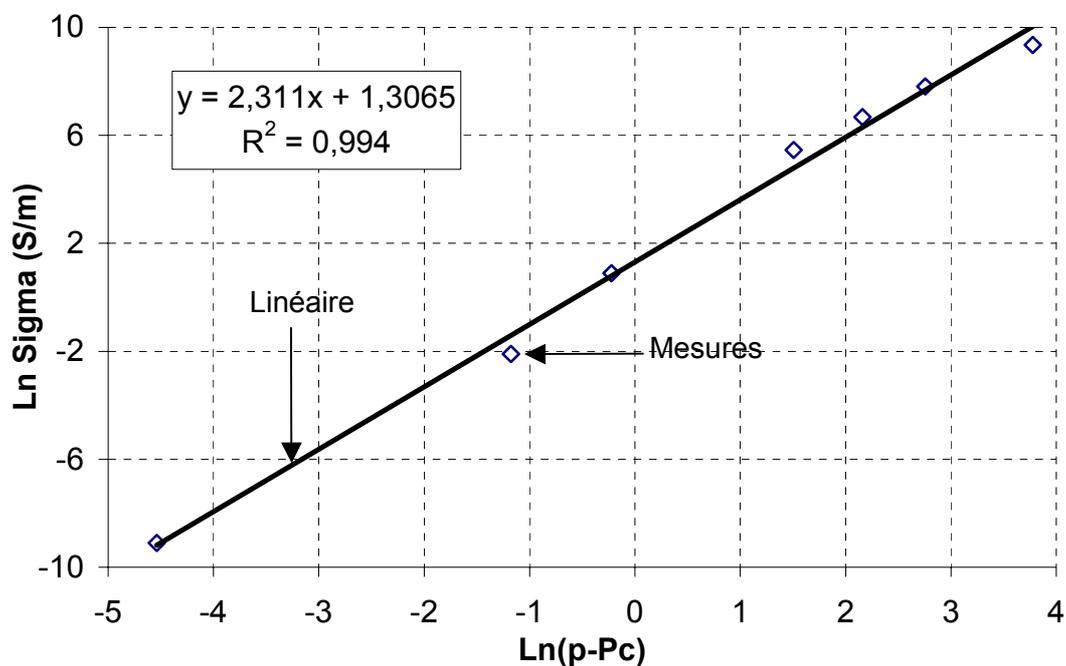


Figure IV.2 : Ajustement de loi d'échelle de la percolation pour les mélanges de PANi-(CSA)_{0.5}/PU

Un faible seuil de percolation est très intéressant parce qu'avec une petite quantité de PANi dans la matrice isolante, nous avons déjà des réseaux conducteurs. Ce qui montre qu'il a une « bonne » interaction entre PANi, solvant, dopant, et la matrice (PU), qui maintient une configuration du polymère propice à la conduction. On rencontre de faibles seuils de percolation dans les mélanges qui ont une percolation continue. Les caractéristiques de la percolation continue peuvent expliquer la forte variation de l'exposant critique $t = 2,3$ dans les mélanges PANi-(CSA)_{0,5}/PU. Pour les autres mélanges de polyaniline avec le PU en co-dissolution dans DCAA, nous avons trouvé un faible seuil de percolation de $p_c = 0,196 \%$ et un exposant critique $t = 1,5$ pour les mélanges de PANi-(DBSA)_{0,5}/PU [9], et $p_c = 0,5 \%$, $t = 1,9$ pour les mélanges de PANi(PANIPLAST)/PU [11]. L'exposant critique obtenu pour nos mélanges est très proche du paramètre théorique de la percolation dans les réseaux en trois dimensions ($t = 1,9$) [12] et aussi en accord avec l'ensemble des résultats publiés pour des composites conducteurs à base de polyaniline [4],[8].

J. Planès [13] a montré que le seuil de percolation des composites à base de la polyaniline n'est pas corrélé à la température mais la pente (l'exposant critique) augmente quand T décroît (figure IV.3). La variation thermique de la conductivité est décrite systématiquement par une loi de hopping généralisée présentée dans le premier chapitre I.3 qui explique pourquoi l'exposant critique t augmente quand T décroît.

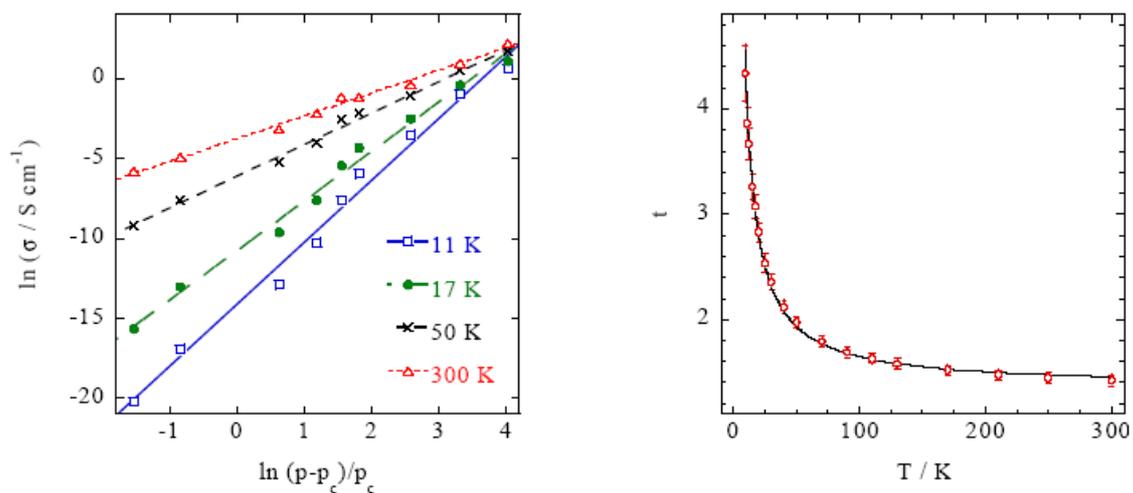


Figure IV.3 : Variation thermique de la loi de percolation dans les composites PANi-(CSA)/PMMA pour un seuil de percolation $p_c = 0,07 \%$ [4].

II. PERMITTIVITE ET CONDUCTIVITE DYNAMIQUE

II.1. PERMITTIVITE DANS LA BANDE DE 100 MHZ A 5 GHZ

Les mesures de permittivité ont été effectuées pour les mélanges de PAni/PU de concentration : $p = 0,2 ; 0,5 ; 1\%$ et $1\%+5\%$ de plastifiant. Un film de PAni/PU + 5 % de plastifiant a été élaboré pour vérifier le rôle de plastifiant dans les composites conducteurs. A. Pron [14] a montré que la présence de plastifiants dans la matrice abaisse considérablement le seuil de percolation. En mesurant la conductivité statique du film PAni/PU + 5 % plastifiant par la méthode de Van der Pauw, nous avons trouvé une conductivité de 3,2 S/m, elle est plus grande que celle de PAni/PU (2,44 S/m) ce qui peut être une indication d'une diminution du seuil de percolation.

En utilisant la méthode de la sonde à l'effet de bout présentée dans le chapitre II, les permittivités et les conductivités des mélanges sont mesurées dans la bande de 100 MHz à 5 GHz et présentées dans les figures IV.4 et IV.5. Nous pouvons considérer que les paramètres électromagnétiques varient suivant des lois :

$$\varepsilon'(\omega) = A.\omega^{-s'} \quad (\text{éq. IV.3})$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{s''} \right] \quad (\text{éq. IV.4})$$

avec $s'' + s' = 1$.

Les différents coefficients s' , s'' , A , ω_0 dépendent de la concentration de PAni dans le mélange. Ces comportements sont aussi présentés par plusieurs auteurs [14], [15], [16]. L'ensemble des mesures faites montrent que ω_0 est proportionnel à σ_{DC} , et on remarque que la conductivité ne dépend plus de la fréquence lorsqu'elle dépasse quelques dizaines de S/m. Nous l'avons observé le même phénomène pour la PAni dopée par HCl dès 33 % de taux de protonation [15].

La figure IV.5 montre un changement important de régime pour les concentrations $p > 0,5\%$, ce qui confirme encore une fois un seuil de percolation inférieur à 1 %.

Un point intéressant sur le rôle des plastifiants dans les mélanges est qu'ils abaissent la permittivité et améliorent légèrement la conductivité. Cela permet d'augmenter l'angle de pertes : à 1 GHz, $\tan \delta = 1,4$ pour PAni/PU et $\tan \delta = 3,2$ pour PAni/PU + 5 % plastifiant tandis que les polymères chargés en carbone disponible sur le marché il n'est que d'environ

1,2 [14]. C'est une propriété intéressante pour les blindages électromagnétiques ou les matériaux absorbants.

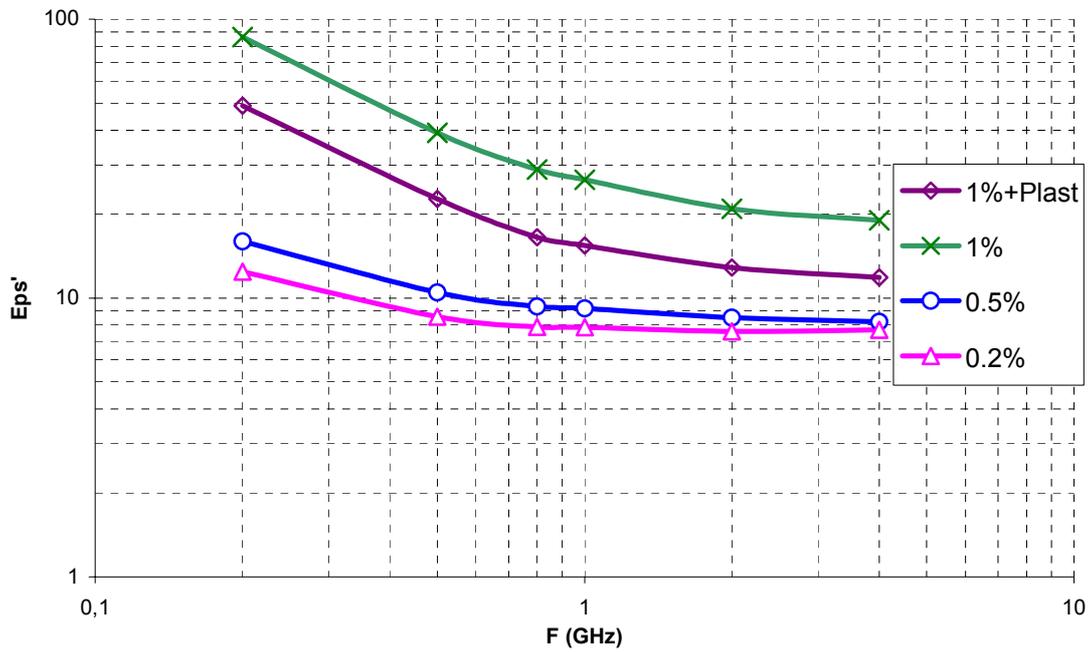


Figure IV.4 : Permittivité des mélanges en fonction de la fréquence

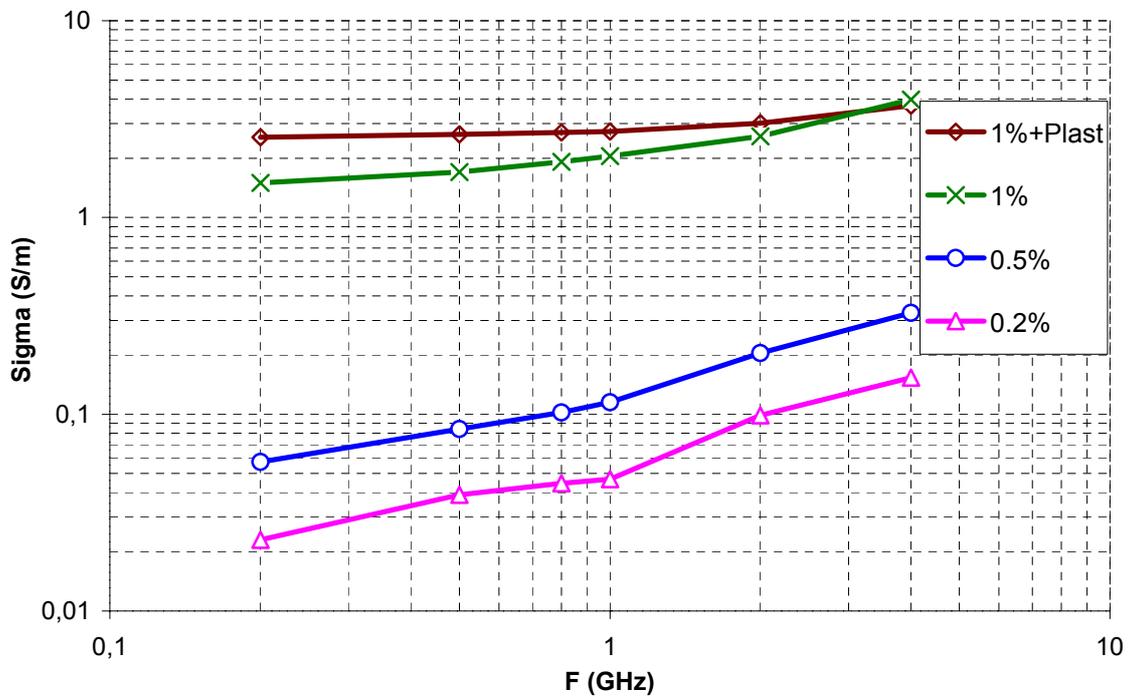


Figure IV.5 : Conductivité des mélanges en fonction de la fréquence

II.2. CONDUCTIVITES DYNAMIQUES DANS LES BANDES X ET KU

L'objectif de cette partie est de reconfrmer que la conductivité ne dépend plus de fréquence pour les bons conducteurs. Nous travaillons ici avec les mélanges à partir de 4,7 % de la polyaniline à 10 GHz. La méthode de mesure a été présentée dans le chapitre II. Les modules de S_{11} (dB) et S_{21} (dB) des mélanges à 10 GHz ont été mesurés et sont présentés dans la table IV.3.

Table IV.3 : Valeurs mesurées des modules de S_{11} et S_{21} des mélanges à 10 GHz

%wt	d(μ m)	S_{11} (dB)	S_{21} (dB)
4.7%	160	-0.65	-20.46
8,8%	155	-0.35	-28.5
16%	145	-0.12	-38.5
44%	130	-0.07	-53

Avec une épaisseur d connue, à 10GHz, nous pouvons calculer les coefficients de réflexion et de transmission à partir de valeurs données de la permittivité et de la conductivité. Une courbe $(|S_{11}|, |S_{21}|) = f(\epsilon', \sigma)$ sera tracée à l'aide d'un calcul numérique programmé dans l'environnement Matlab 6.5. ϵ' et σ seront déterminées en comparant les valeurs de $|S_{11}|, |S_{21}|$ en dB mesurées à partir de l'analyseur de réseau, avec les valeurs calculées.

La figure IV.7 présente les abaques $(|S_{11}|, |S_{21}|) = f(\epsilon', \sigma)$ pour quatre mélanges présentés dans la table IV.3. Nous pouvons observer que les mélanges bons conducteurs présentent une forte réflexion et une petite incertitude sur la réflexion introduit une grande incertitude sur la permittivité et la conductivité.

Pour déterminer les valeurs de ϵ', σ des films, il suffit de placer les valeurs mesurées de S_{11} et S_{21} (table IV.3) dans les abaques (figure IV.6). Un couple de (ϵ', σ) conduisant à des valeurs de (S_{11}, S_{21}) proche des valeurs mesurées sera choisi comme un bon point de départ dans la méthode de recherche de simplex pour trouver (ϵ', σ) du film avec une meilleure précision. Les résultats de conductivités sont présentés dans la table IV.4.

Table IV.4 : Conductivités statiques et dynamiques des mélanges

wt%	σ_{DC} (S/m)	σ à 10GHz (S/m)
4.7%	$235 \pm 5,4$	200
8.8%	$792 \pm 15,6$	664
16%	2456 ± 134	2658
44%	11500 ± 10^3	12000

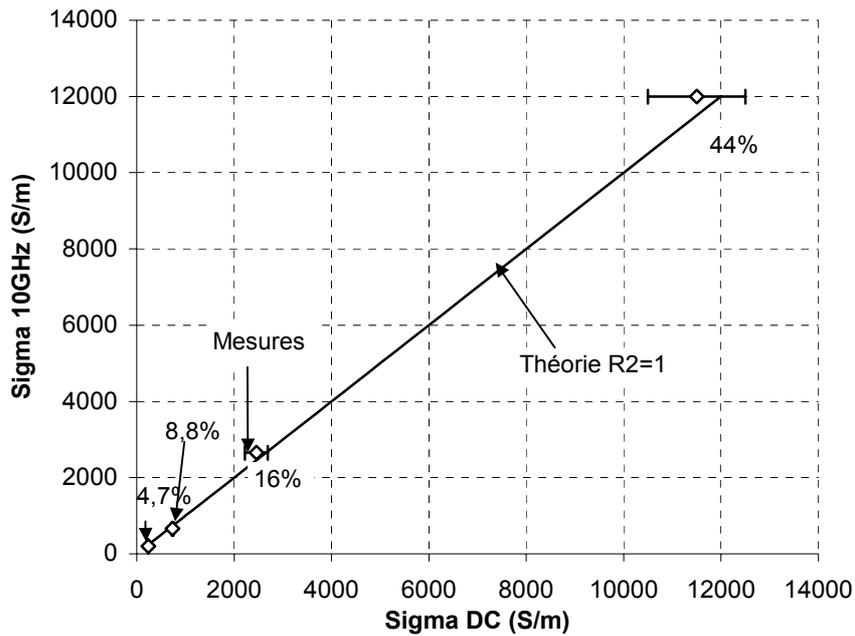
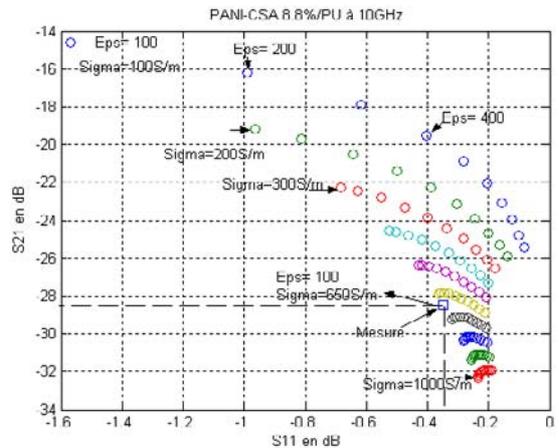
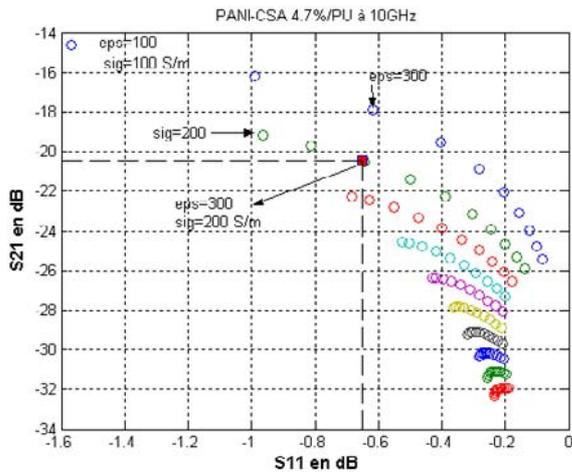


Figure IV.6 : Comparaison entre la conductivité statique et dynamique à 10GHz.



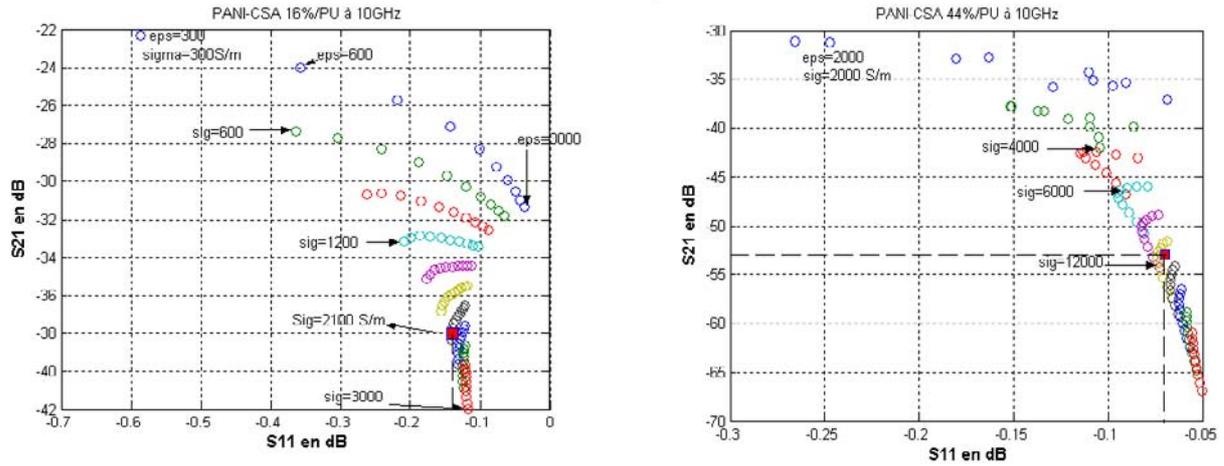


Figure IV.7 Abaqués $(|S_{11}|, |S_{21}|) = f(\epsilon', \sigma)$ déterminées par les calculs numériques à 10 GHz.

La figure IV.6 nous permet de confirmer encore une fois que la conductivité ne dépend plus de fréquence pour les bons conducteur (> dizaines de S/m).

III. EFFICACITE DE BLINDAGE

Les mélanges de PAni/PU présentent des conductivités élevées et un faible seuil de percolation permettant d'avoir une protection suffisante contre les perturbations électromagnétiques. Un modèle tricouche de PAni/PU et Kapton est utilisé pour améliorer non seulement les efficacités de blindage électromagnétique mais encore les propriétés mécaniques du matériau. Les résultats d'optimisation sur l'efficacité de blindage des matériaux multicouches seront présentés, ils devront satisfaire aux normes de blindage dans les domaines industriels et militaires.

III.1. EFFICACITE DE BLINDAGE POUR LES FILMS MONOCOUCHE

III.1.1. Efficacité de blindage dans les bandes de X et Ku

L'efficacité de blindage (SE : Shielding Effectiveness) d'un matériau dépend des paramètres électromagnétiques et de l'épaisseur du matériau. Pour les bons conducteurs, la permittivité est souvent petite devant $\sigma/\omega\epsilon_0$, donc elle est négligeable dans les calculs de l'efficacité de blindage pour nos matériaux.

La figure IV.8 présente les valeurs mesurées et calculées des efficacités de blindage des films monocouches de PAni/PU dans les bandes X et Ku. Il y a un écart maximal de 3 dB entre les mesures et le calcul, qui est dû aux incertitudes induites par le calibrage de l'analyseur de réseaux, et les mesures de l'épaisseur du film...L'accord entre les mesures et la modélisation reste correct. Dès 1 % de PAni dans le mélange avec PU (PAni1/PU), la SE obtenue est de 1,75 dB correspondant à 33 % d'atténuation de l'onde incidente et nous avons trouvé 21 dB pour PAni5/PU, 30 dB pour PAni8.8/PU, 38 dB pour PAni16/PU et 55 dB pour PAni pur. Pour le film de PAni16/PU peut rejeter 99,99 % de radiation incidente.

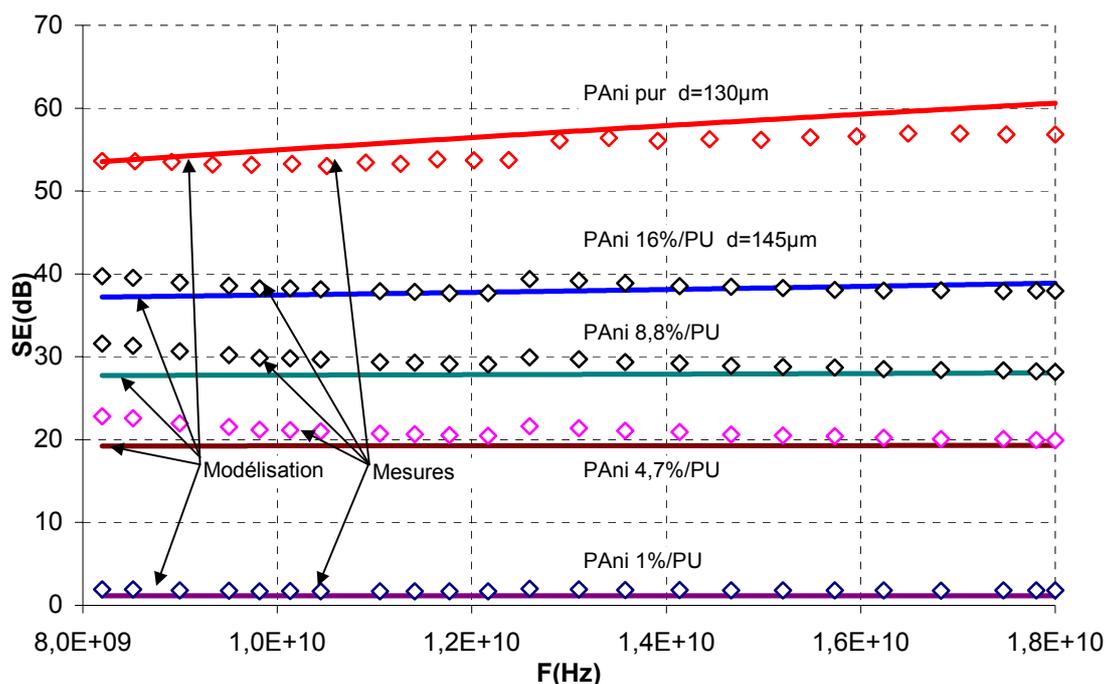
Dans les mécanismes d'interaction onde-matière, on distingue deux régimes : « électriquement fin » et « électriquement épais » séparés par la fréquence limite F_c . A des fréquences inférieures à F_c , le film sera considéré comme électriquement fin, et comme électriquement épais à des fréquences supérieures. Cette fréquence est calculée à partir de la

profondeur de pénétration de l'onde $\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}}$ donc $F_c = \frac{1}{\pi\sigma\mu_0 d^2}$ où d est l'épaisseur du

film. La table IV.5 présente les fréquences limites des films de PAni/PU.

Table IV.5: Fréquences limites des films de PAni/PU à 10GHz

Matériau	PAni1/PU	PAni4.7/PU	PAni8.8/PU	PAni16/PU	PAni44/PU
F_C (GHz)	2297	42	13	4	1,3
σ (S/m)	2,44	235	792	2456	11500
$d(\mu\text{m})$	150	160	155	145	130

**Figure IV.8:** Efficacité de blindage des films monocouches de PAni/PU dans les bandes de 8.2 GHz à 18 GHz.

Pour les films « électriquement fin » dans la bande 8,2 – 18 GHz (PAni 1 % et 4,7 %), l'efficacité de blindage s'abaisse légèrement en fonction de la fréquence. L'approximation par l'équation réduite (éq.II.42), donne une efficacité de blindage indépendante de la fréquence dans cette région.

L'efficacité de blindage pour les matériaux « électriquement épais » (PAni 16 %, 44 % et PAni 100 %) augmente avec la fréquence (figure IV.8). Ces comportements apparaissent déjà dans les travaux de J. Joo [17], [18] et de S. Fauveaux [6] et nos travaux précédents [11],[21].

Par comparaison, un film de PAni dopée par l'acide p-toluenesulphonique (PTSA) dans 4-chloro-3-methyl phenol (CMC), d'épaisseur de 300 µm, et de conductivité de 2200 S/m, a une efficacité de blindage de 39 dB à 1 GHz [20]. Pour le film de PAni16/PU qui a une

conductivité voisine (2456 S/m) et une épaisseur égale à la moitié du film de PANi-PTSA/CMC, nous avons trouvé 38 dB pour l'efficacité de blindage à 10 GHz. La présence du polyuréthane dans le film de PANi16/PU améliore les propriétés mécaniques par rapport au film de PANi-PTSA/CMC. Cet avantage de SE de notre film montre que les films de PANi/PU sont peut être plus homogènes que les films de PANi-PTSA/CMC.

En utilisant les fibres de verre enduites par PANi-CSA/SAN, les panneaux de blindage ont été élaborés et les efficacités de blindage sont aussi été mesurées au laboratoire [6], [7]. Les SE dépendent de la quantité de la polyaniline sur une surface du panneau à faire. Par exemple pour un panneau 140 x 140 (mm), il faut 4 g de PANi10/SAN (10 % de PANi dans SAN), le film obtenu a une épaisseur de 718 μm et l'efficacité de blindage est de 30 dB dans les bandes X et Ku. Cette méthode de préparation est très simple à mettre en oeuvre mais il faut une quantité élevée de polyaniline et l'enduction des fibres n'est pas très uniforme.

Du point de vue de l'efficacité de blindage, le film de PANi8.8/PU est équivalent à un film de PANi/graphite (8 % de graphite dans PANi dopée par HCl, $d = 123 \mu\text{m}$) à un film de PANi/noir de carbone ($d = 140 \mu\text{m}$) [19]. Ces composites conducteurs sont les composites conducteurs extrinsèques, donc une forte charge d'inclusions abaisse les propriétés mécaniques du matériau. Nos matériaux sont totalement différents : ils contiennent aussi des inclusions conductrices, mais il n'y a pas d'hétérogénéité de structure entre la matrice et les inclusions, de plus ils sont plus légers, flexibles...

III.1.2. Efficacité de blindage en fonction de la conductivité du film à 10 GHz

La figure IV.8 montre que l'efficacité de blindage augmente en fonction de la concentration de la polyaniline dans la polyuréthane ou en fonction de la conductivité. Pour comprendre ce comportement, nous avons tracé une courbe de SE en fonction de la conductivité à 10 GHz pour une épaisseur de $d = 150 \mu\text{m}$.

- Méthode de modélisation matricielle : en considérant toujours que nos matériaux sont des bons conducteurs, la SE est calculée à partir d'une matrice caractéristique présentée dans chapitre II.
- Modélisé par l'équation réduite : A partir de l'épaisseur des films de PANi/PU ($d=150 \mu\text{m}$) et de la fréquence choisie ($F=10 \text{ GHz}$), nous pouvons calculer la conductivité limite

$$\sigma_l = \frac{2}{\mu_0 d^2 \omega} = 1126 \text{ S/m}$$

pour distinguer les deux régimes de l'efficacité de blindage:

(A)- le matériau « électriquement fin » et (B)- « électriquement épais ». L'efficacité de blindage est calculée selon les relations de éq.II.42 à éq.II.44.

La figure IV.9 présente l'évolution de SE en fonction de la conductivité à 10GHz pour une épaisseur de 150 μm . Nous pouvons remarquer les résultats de SE obtenus par les deux méthodes de modélisation ont les mêmes valeurs.

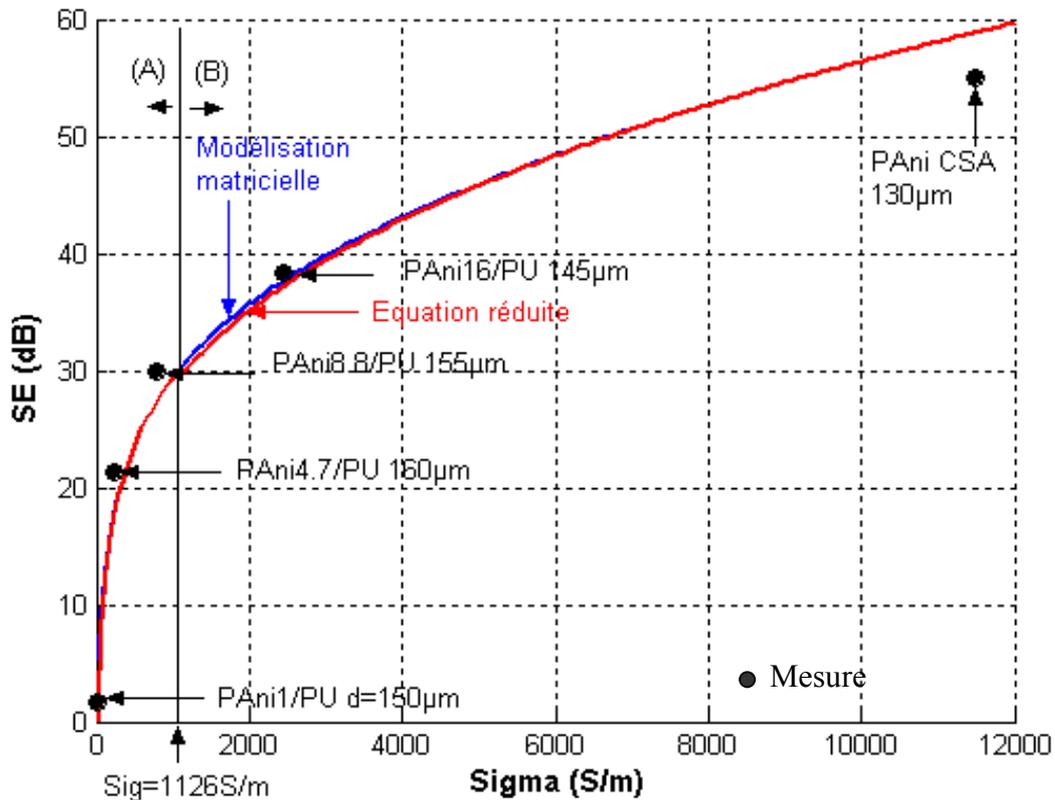


Figure IV.9 : Evaluation de SE en fonction de la conductivité à 10 GHz pour $d = 150 \mu\text{m}$

III.1.3. Efficacité de blindage en fonction de l'épaisseur à 10 GHz

L'efficacité de blindage du film de Pani8.8/PU est modélisée en fonction de l'épaisseur du film à 10 GHz avec différentes permittivités ($\epsilon = 50, 100, 300$) les résultats sont présentées dans la figure IV.10. En négligeant la permittivité pour un bon conducteur comme Pani8.8/PU, nous avons trouvé la profondeur de pénétration d'onde de $\delta = 179 \mu\text{m}$ à 10 GHz. Nous observons que l'efficacité de blindage ne dépend pas de permittivité pour la région « électriquement fin » ($d < \delta$), mais dans la région « électriquement épais » ($d > \delta$), SE décroît quand la permittivité augmente parce que si on ne néglige plus la permittivité, δ augmente

quand ϵ augmente, par conséquent la SE diminue quand la permittivité augmente. Pour les bons conducteurs, cette diminution est faible de l'ordre quelques décibels.

Nous avons aussi fait une modélisation de la réflexion en fonction de l'épaisseur du film de Pani8.8/PU à 10 GHz avec différentes permittivités (figure IV.11) : dans la région $d > \delta$, la réflexion ne dépend pratiquement plus de l'épaisseur.

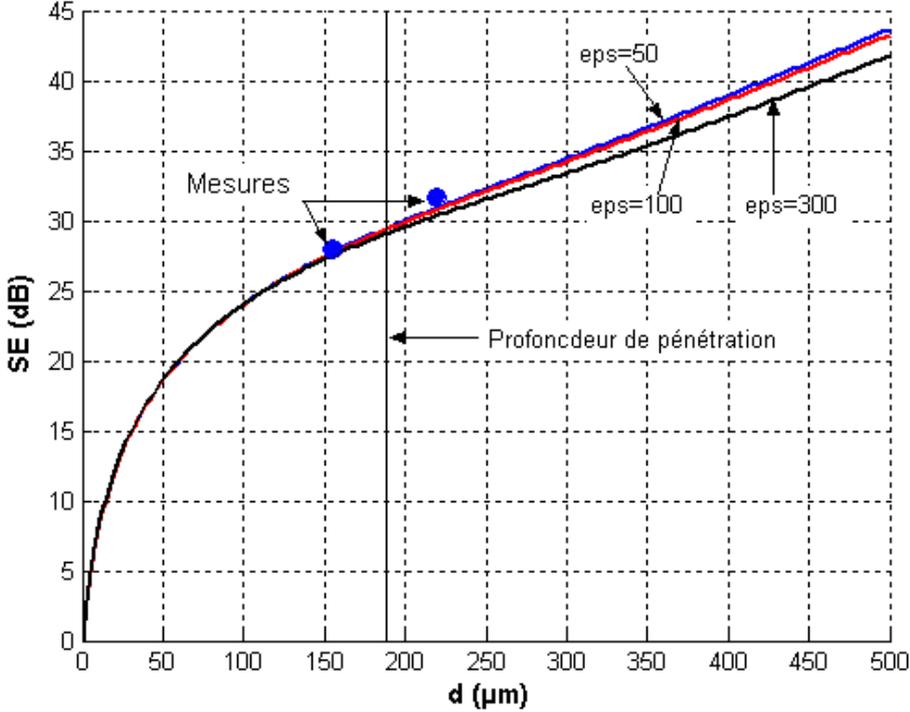


Figure IV.10 : Efficacité de blindage en fonction de l'épaisseur pour un film de Pani8.8/PU à 10 GHz avec la différence de permittivité

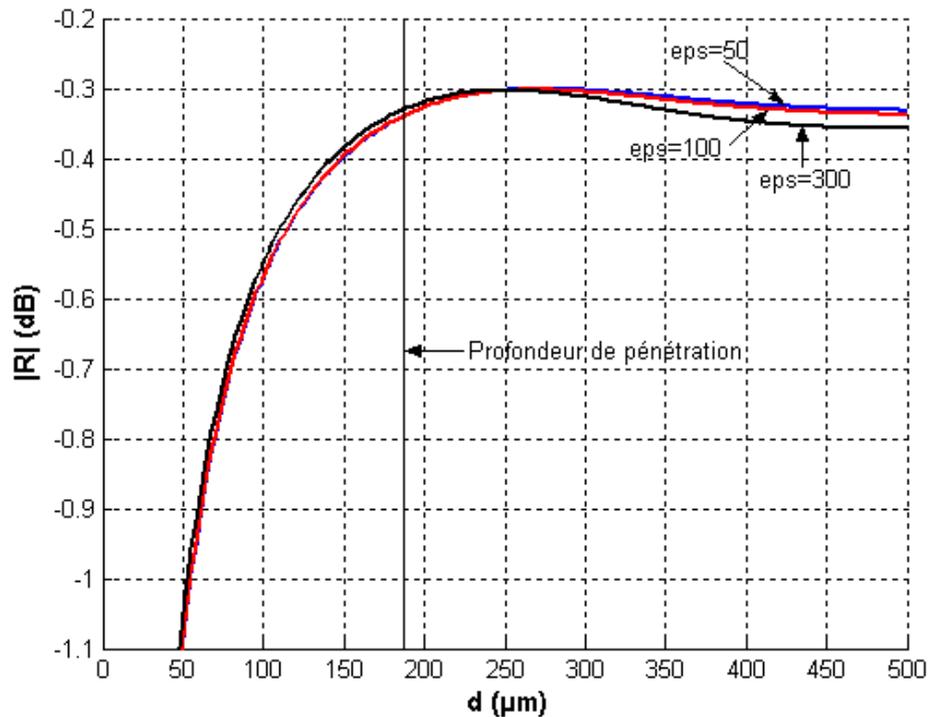


Figure IV.11 : Réflexion à 10 GHz en fonction de l'épaisseur pour PANi8.8/PU

III.2. EFFICACITE DE BLINDAGE DES FILMS TRICOUCHES

Les paramètres physiques des films tricouches sont représentés dans la table IV.6. Nous montrerons dans la suite les avantages des films tricouches dans le domaine du blindage électromagnétique.

Table IV.6 : Caractéristiques de composites tricouches de PANi-(CSA)_{0.5}/PU

Matériau	1 ^{ère} couche	2 ^{ème} couche	3 ^{ème} couche
TS58	PAni4.7/PU	Kapton®	PAni8.8/PU
	d = 80 μm	125 μm	173 μm
TS88	PAni8.8/PU	Kapton®	PAni8.8/PU
	d = 93 μm	125 μm	360 μm
TS816	PAni8.8/PU	Kapton®	PAni16/PU
	d = 163 μm	125 μm	150 μm

Les efficacités de blindage de ces films sont mesurées et modélisées dans les bandes X et Ku et les résultats sont présentés dans la figure IV.12. Il est difficile de comparer précisément les efficacités de blindage des trois films car les épaisseurs de PANi8.8/PU ne

sont pas les mêmes. Mais nous savons à partir des modélisations précédentes que les SE augmentent avec la conductivité et l'épaisseur des couches conductrices.

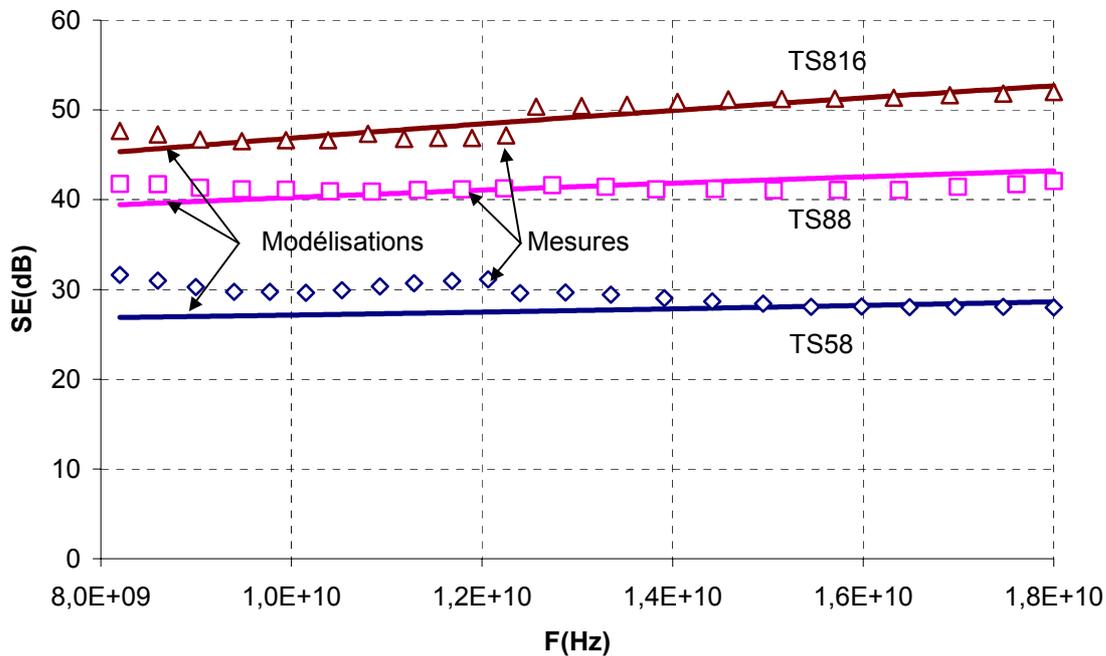


Figure IV. 12: Efficacité de blindage des films tricouches dans les bandes X et Ku

La figure IV.13 présente les efficacités de blindage de film de PAni8.8/PU à 10 GHz en fonction de l'épaisseur. En considérant un PAni8.8/PU dont l'épaisseur est égale à l'épaisseur totale des couches conductrices du TS88 (453 μm), la figure IV.13 montre que l'efficacité de blindage est plus élevée pour le film tricouche (42 dB) que pour le film monocouche (38 dB).

Pour un film tricouche symétrique de PAni8.8/PU avec une épaisseur totale des couches conductrices de 300 μm , nous pouvons observer que l'efficacité de blindage est plus élevée de quelques décibels, 37 dB contre 33 dB pour le film monocouche (figure IV.13). Cet avantage des films tricouches a été présenté dans une communication précédente [11].

L'épaisseur et la conductivité des couches conductrices sont très importantes pour concevoir un blindage optimal.

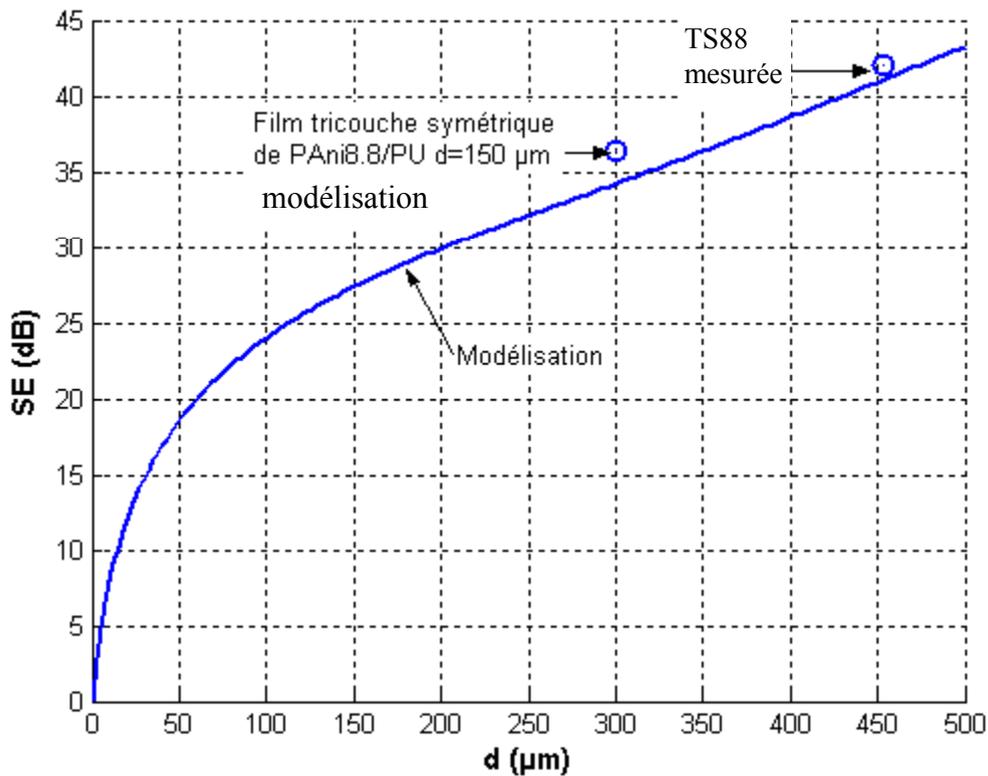


Figure IV.13 : Efficacité de blindage du film PANi8.8/PU en fonction de l'épaisseur (modélisation) et du film tricouche TS88 (mesurée) à 10 GHz.

Pour comprendre mieux le comportement de la SE des matériaux tricouches, nous modéliserons la SE pour différentes structures symétriques, en faisant varier l'épaisseur de la seconde couche. Ces structures seront constituées de couches conductrices (H) : PANi-(CSA)_{0.5} pur, de conductivité 11500 S/m, d'épaisseur $d = 10 \mu\text{m}$ et de couches isolantes (L) de Kapton d'épaisseur $d = 10 \mu\text{m}$, de permittivité 3.1. Les modélisations pour H-L-H, L-H-L et H-H-H sont présentées dans la figure IV.14 à 1 GHz. En comparant les SE entre L-H-L et H-L-H, l'augmentation de SE de L-H-L est plus rapide que le H-L-H à cause d'augmentation de l'épaisseur de couche conductrice dans L-H-L. Nous pouvons observer qu'à 20 μm (l'épaisseur de couche conductrice de L-H-L et l'épaisseur totale des couches conductrices de H-L-H) les SE de H-L-H et L-H-L ont les mêmes valeurs. C.Y. Lee et al [20] ont aussi montré que dans les composites tricouches, la couche conductrice contrôle l'efficacité de blindage.

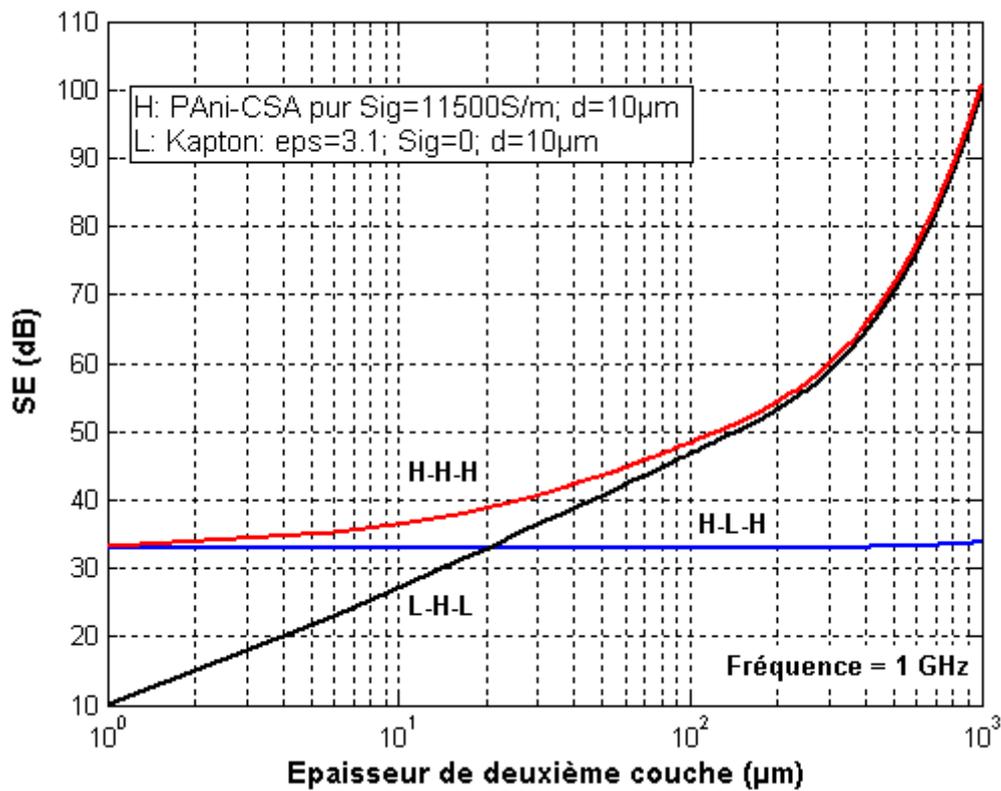


Figure IV.14 : Modélisation de l'efficacité de blindage des films tricouches en fonction de l'épaisseur de la deuxième couche à 1 GHz

Comme décrit dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons choisi la méthode d'évaporation des solvants pour obtenir des films (monocouche ou tricouche). Dans ces conditions, à ma connaissance, il est très difficile d'élaborer un bon film tricouche de structure L-H-L avec l'épaisseur prévue de la couche conductrice mais nous pouvons facilement élaborer les films tricouche de type H-L-H, et dans cette structure la couche intermédiaire pourra améliorer les propriétés mécaniques de l'ensemble.

Pour concevoir un blindage léger multicouche type H-L-H avec un niveau de blindage souhaité, nous avons utilisé une méthode d'optimisation (algorithme génétique).

III.3. MATERIAUX TRICOUCHES OPTIMAUX

Pour des structures multicouches, les SE sont calculées à partir des paramètres physiques de chaque couche et du nombre de couches. Les paramètres physiques sont ici les permittivités, les conductivités et les épaisseurs. Dans notre cas, nous avons choisi une structure tricouche dont la première et la troisième couche sont des composites conducteurs de PANi/PU, la deuxième couche est une couche de Kapton standard. Le domaine de variation des paramètres physiques des couches conductrices et les fonctions objectifs ont été présentés dans le chapitre III. L'objectif est de présenter les résultats d'optimisation pour concevoir et ensuite réaliser des blindages tricouches dont les SE répondent aux différentes normes de blindage : $SE > 40$ dB pour les applications industrielles et $SE > 80$ dB pour les applications militaires [23].

III.3.1. Pour les applications industrielles de blindage à 50MHz

Nous avons utilisé $f_1(x) = -20 \log\left(\left| 10^{-\frac{SE_{obj}}{20}} - |\tau| \right|\right)$ comme la fonction objectif où SE_{obj} représente les SE qu'on souhaite obtenir (dans nos cas, $S_{obj} > 40$ dB) et $|\tau|$ est le module du coefficient de transmission calculée à partir des paramètres physiques dans le modèle tricouche. Une petite variation d'un des paramètres physiques dans le domaine de variation induit une variation de $|\tau|$. La fonction objectif à maximiser est donc $f_1(x) = -20 \log\left(\left| 10^{-\frac{40}{20}} - |\tau| \right|\right)$.

La figure IV.15 présente l'évaluation de la fonction objectif en fonction du nombre de génération pour $SE > 40$ dB à 50 MHz. Elle est évaluée et stabilisée à 340 dB après 250 générations, c'est à dire l'écart entre le coefficient de transmission calculée et le coefficient de transmission objectif (correspondant $SE = 40$ dB) est 10^{-17} . Les paramètres optimaux sont présentés dans la table IV.7 :

Table IV.7: Les paramètres optimaux pour les applications industrielles à $F > 50$ MHz

Matériau	ϵ'	σ (S/m)	d (μ m)
1 ^{ère} -couche: PANi /PU	-	2215	78.4
2 ^{ème} -couche: Kapton	3.1	≈ 0	125
3 ^{ème} -couche: PANi /PU	-	5888	59.6

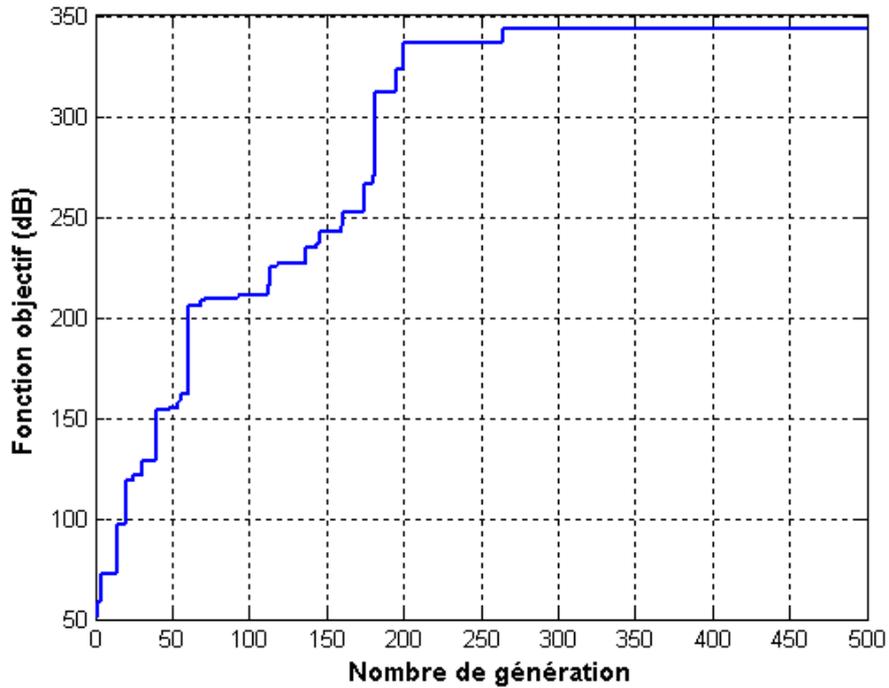


Figure IV.15 : Evaluation de fonction objectif en fonction de nombre de génération pour SE > 40 dB à 50MHz

Elaboration d'un film tricouche avec les paramètres optimaux présentés dans la table IV.7 :

A partir du modèle de percolation de conductivité dans le paragraphe 1 : $\sigma = 3.67(p - 0.188)^{2.3}$ où p est la concentration de la polyaniline dans le mélange. Avec la conductivité donnée dans la table IV.7, nous devons avoir des concentrations théoriques de 16% et 24,4% pour avoir les conductivités de 2215 S/m et 5888 S/m. En effet, le film de PAni24.4/PU a une conductivité inférieure à 5888 S/m parce qu'il existe un petit écart entre le modèle de percolation et les données mesurées. Un film de PAni30/PU nous a donné une conductivité de 5700 ± 520 S/m, en comparant avec la conductivité théorique (5888 S/m) c'est acceptable! La table IV.8 présente un film tricouche élaboré d'après les données dans la table IV.7.

Table IV.8: Film tricouche élaboré avec les données dans la table IV.7

Matériau	Masse PAni+PU (g)	ϵ'	σ (S/m)	d (μm)
1 ^{ère} -couche: PAni 16 /PU	0,46	-	2450	80
2 ^{ème} -couche: Kapton		3.1	≈ 0	125
3 ^{ème} -couche: PAni 30/PU	0,35	-	5700	55

Le calcul de masse de PAni+PU permet de contrôler précisément l'épaisseur du film à élaborer. Par conséquent, l'erreur relative sur l'épaisseur du film PAni16/PU est 1,6 μm et sur l'épaisseur du film PAni30/PU, elle est de 4,6 μm .

Modélisation et mesure de SE

Les SE de ce film sont mesurées dans les bandes X et Ku. La figure IV.16 présente la modélisation et les mesures de SE du film de 8,2 à 18 GHz. Nous pouvons observer que l'accord entre SE mesurée et SE modélisée est très bon. Elle montre bien que ce film a une efficacité de blindage supérieure à 40 dB à partir de 50 MHz.

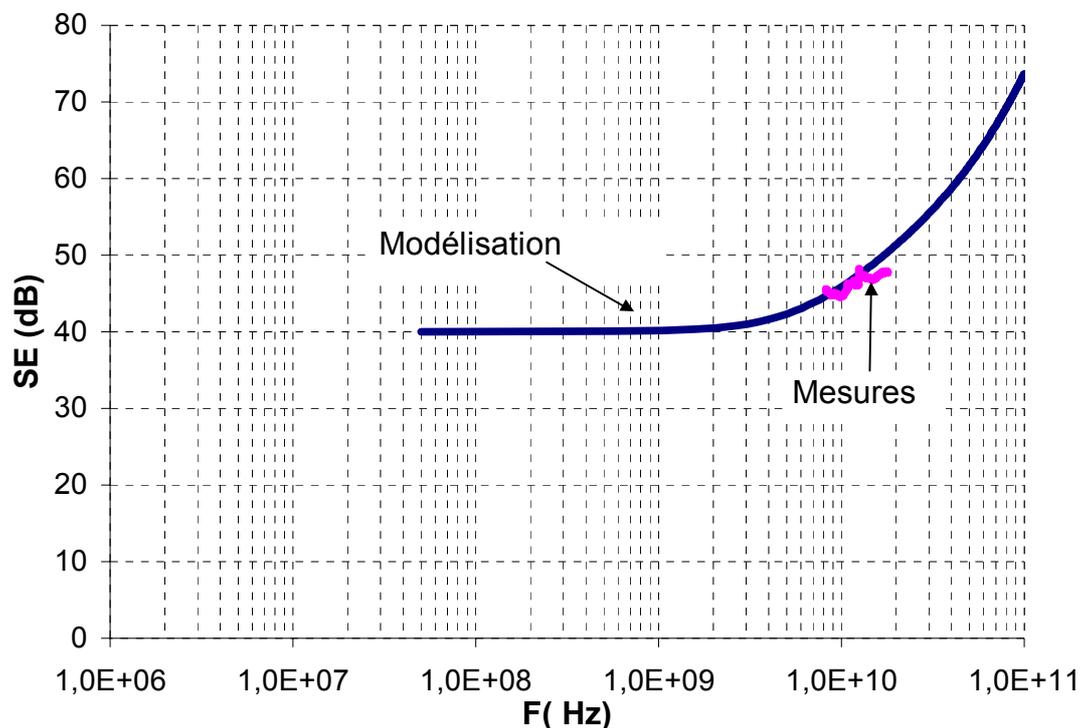


Figure IV.16 : Efficacité de blindage de film tricouche avec les paramètres optimaux présentés dans la table IV.7.

III.3.2. Pour les applications militaires de blindage à 8 GHz

L'objectif est de trouver des paramètres physiques d'une structure tricouche dont la SE est supérieure à 80 dB à 8 GHz. Nous avons aussi choisi la fonction objectif $f_1(x) = -20 \log(|10^{\frac{80}{20}} - |z||)$. L'algorithme génétique nous donnera un vecteur des paramètres pour que f_1 soit maximum. La figure IV.17 présente l'évaluation de la fonction objectif en fonction du nombre de générations. Elle est évaluée et stabilisée à 370 dB après 450 générations. Les paramètres optimaux de film tricouche sont présentés dans la table IV.9

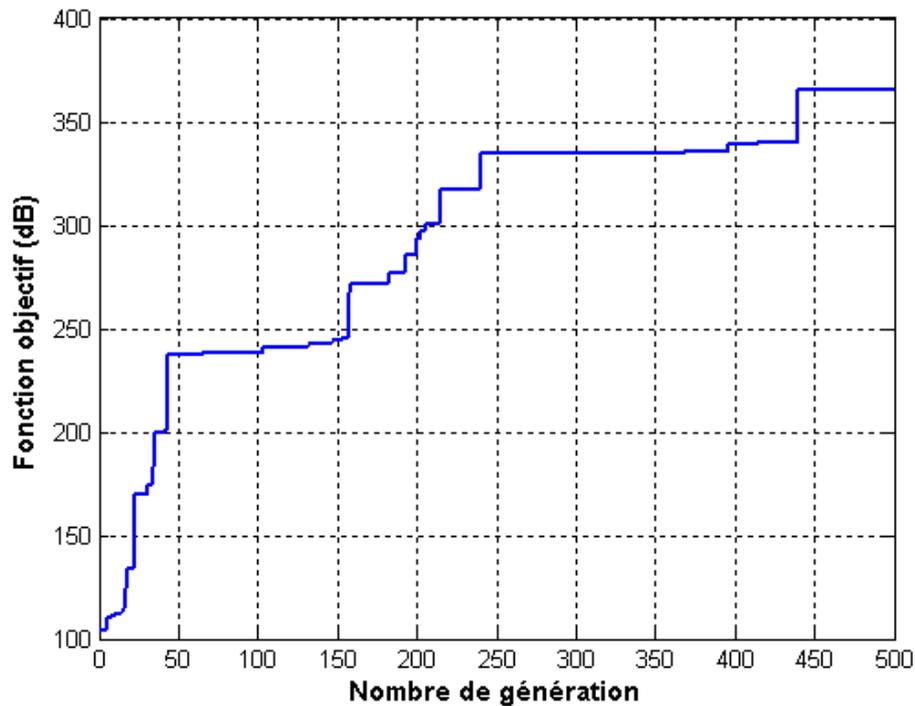


Figure IV.17 : Evaluation de fonction objectif en fonction de nombre de génération pour $SE > 80$ dB à 8 GHz

Table IV.9: Les paramètres optimaux pour les applications militaires à 8 GHz

Matériau	ε'	σ (S/m)	d (μm)
1 ^{ère} -couche: PAni /PU	-	5803	196
2 ^{ème} -couche: Kapton	3.1	≈ 0	125
3 ^{ème} -couche: PAni /PU	-	5972	180

Elaboration d'un film tricouche avec les paramètres présentés dans la table IV.9 :

Etant donnés les paramètres optimaux dans la table IV.9, nous avons fabriqué des couches conductrices en PAni30/PU avec une conductivité de 5700 S/m. Les conductivités optimales sont la zone incertitude des films réalisés de 5700 ± 520 S/m . Avec 1,15 g et 1,06 g de PAni et PU nous pouvons avoir une épaisseur de 210 μm et de 180 μm de PAni30/PU respectivement. La table IV.10 présente les paramètres optimaux du film tricouche élaboré.

Table IV.10: Film tricouche élaboré avec les données dans la table IV.7

Matériau	Masse PAni+PU (g)	ϵ'	σ (S/m)	d (μm)
1 ^{ère} -couche: PAni 30 /PU	1,15	-	5700	210
2 ^{ème} -couche: Kapton		3.1	≈ 0	125
3 ^{ème} -couche: PAni 30/PU	1,06	-	5700	180

Modélisation de mesure de SE :

Les SE de ce film sont mesurées dans les bandes X et Ku et modélisées dans la bande de 8 GHz à 100 GHz. La figure IV.18 présente les SE de ce film en fonction de la fréquence et elle montre que l'accord entre la mesure et la modélisation est aussi très bon, elles sont bien supérieures à 80 dB à partir de 8 GHz, ce film peut donc répondre correctement aux besoins militaires pour le blindage électromagnétique avec une épaisseur totale de 0,5 mm.

En considérant un film de PAni30/PU dont l'épaisseur est égale à l'épaisseur totale des couches conductrices du film tricouche optimale (390 μm), la figure IV.18 montre que l'efficacité de blindage affiche 6 dB de plus pour le film tricouche optimal. Ce qui démontre encore l'intérêt des structures multicouches.

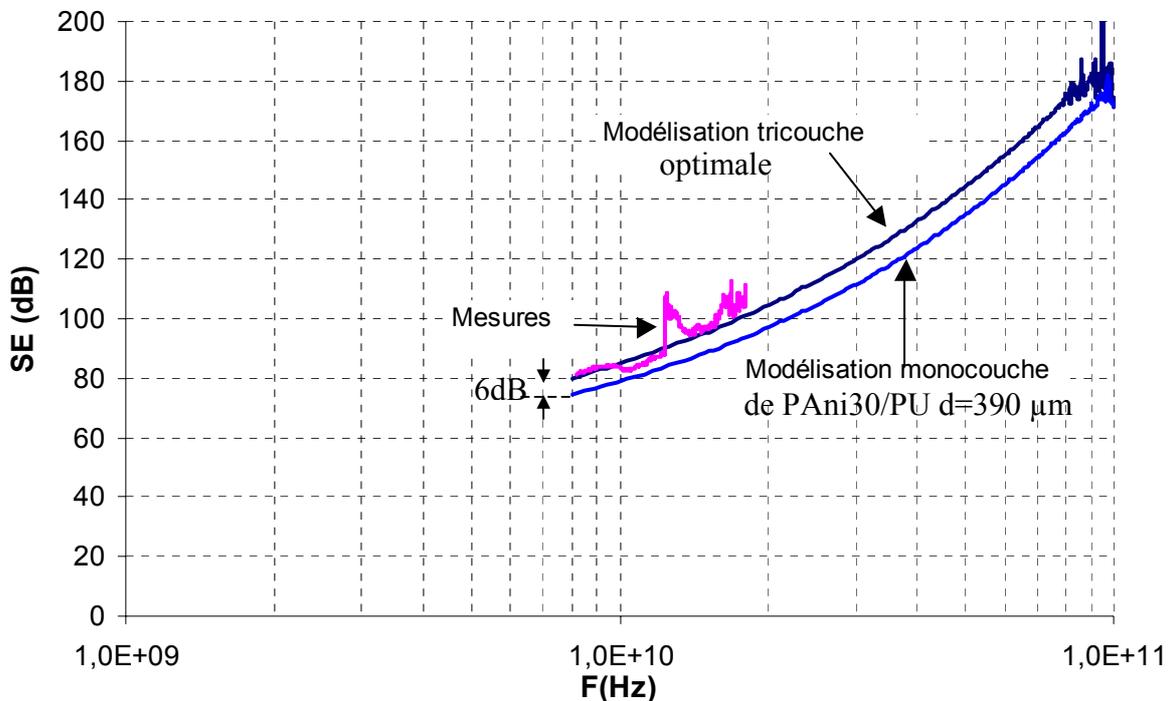


Figure IV.18 : Efficacité de blindage de film tricouche avec les paramètres optimaux présentés dans la table IV.10.

III.3.3. Comparaison avec d'autres solutions de blindages électromagnétiques

Nous rappelons que le niveau de blindage d'un matériau dépend de la conductivité, de l'épaisseur et aussi de la structure géométrique du matériau. Compte tenu des différentes applications de blindage électromagnétique, il faut choisir la meilleure solution CEM en fonction de contraintes imposées : moins cher, flexible ou non, léger, transparence ou non, tout en conservant le niveau de blindage... Différentes solutions ont été essayées pour les blindages électromagnétiques, elles sont présentées dans la table IV.11.

Table IV.11 : Différentes solutions pour les blindages électromagnétiques

Type	Matériau	σ (S/m)	d (mm)	SE (dB)	Référence
Matériaux inorganiques	Cuivre	$58,13 \cdot 10^6$	1	145 dB à 1 KHz	GAIER [23] et LPCCEM
	Aluminium	$38,18 \cdot 10^6$	1	140 dB à 1 KHz	GAIER [23] et LPCCEM
	Fer	10^6	1	105 dB à 1 KHz	Laboratoire LPCCEM
Matériaux chargés	Fibres de carbone nickelé/ABS	-	3	31 dB à 100 MHz	C.H. HUANG [24]
	Fibres de carbone/Polychloroprène + ferrite de baryum	-	1,7	60 dB à 10 GHz	P.B. JANA [25]
	Fibres de carbone nickelé à 10%/ABS	-	1,8	42 dB à 100 MHz	F. VIGIER [26]
	Fibres de carbone à 30%/acétate éthylène vnyl	-	1,8	25 dB à 100 MHz	N.C. DAS [27]
	Fibre de carbone 20%/PES	-	2,8	19 dB à 1 GHz	D.L. CHUNG [28]
	Fibres de nickel 7%/PES Filaments de nickel 7%/PES	- -	2,8 2,8	58 dB à 1 GHz 87 dB à 1 GHz	
PCI+Matrice renforcé par fibres de verre	PA ni/SAN-Fibres de verre 1%	15	0,91	13 dB à 1GHz	S. FAUVEAUX [6], [7]
	PA ni/SAN-Fibres de verre 10%	175	0,718	33 dB à 1GHz	
	PA ni/SAN-Fibres de verre 40%	1500	0,615	49dB à 1GHz	
	PA ni+PU10%	1500	0,2	38 dB à 10 GHz	J.L. WOJKIEWICZ [29]

PCI+Matrice	PAni+PU10%	1500	0,7	68 dB à 10 GHz	N.N. HOANG [11]	
	PANIPLAST+PU10%	105	0,1	10 dB à 10 GHz		
	PANIPLAST+PU35%	1190	0,120	32 dB à 10 GHz		
		PAni-CSA/PU8.8%	792	0,155	30 dB à 10 GHz	N.N. HOANG [21]
		PAni-CSA/PU16%	2456	0,145	38 dB à 10 GHz	
		PAni-CSA	11500	0,130	53 dB à 10 GHz	
		PAni/PVC	743	3,2	52 dB à 100MHz	N.F. COLANERI [30]
Matériau multicouche	Tricouche de PAni/PU avec Kapton S5	-	0,357	50 dB à 10 GHz	J.L. WOJKIEWICZ [29]	
	Tricouche de PAni/PU avec Kapton S6	-	0,857	80 dB à 10 GHz		
	Tricouche de PANIPLAST/PU : ST35	-	0,365	45 dB à 10 GHz	N.N. HOANG [11]	
	Tricouche de PAni-CSA/PU	-	0,573	40 dB à 10 GHz	N.N. HOANG [21]	
	Tricouche de PAni-CSA/PU	-	0,273	40 dB à 50 MHz		
		-	0,500	80 dB à 8 GHz		

Cette comparaison montre que les composites tricouches présentent des avantages par rapport à d'autres solutions monocouches. De plus, les composites tricouches à base de PU et Kapton ont des caractéristiques mécaniques supérieures en termes de souplesse et de résistance donc ils sont très attractifs pour les applications dans les différents domaines de blindage.

III.3.4. Solution pour les matériaux multicouches absorbants micro-ondes

En utilisant notre programme d'optimisation, nous pouvons étudier d'autres structures multicouches; nous avons choisi comme exemple une structure bicouche absorbante déposée sur un plan métallique. Sachant que chaque couche de PAni/PU peut avoir une conductivité variant de 0 à 11500 S/m, une permittivité variant de 0 à 1000, et une épaisseur variant de 0 à 300 μm (figure IV.19), l'objectif sera ici de trouver le vecteur des paramètres physiques de cette structure pour minimiser la réflexion à 10GHz. La fonction objectif est : $f_2 = 20\log(|R|)$ (dB) minimum.

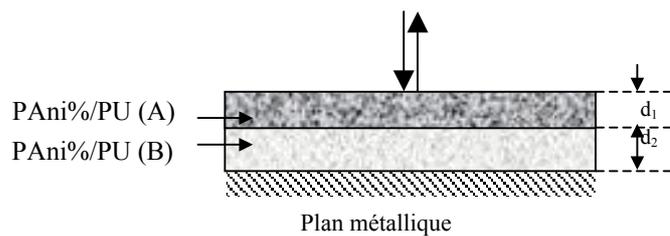


Figure IV.19 : Matériau bicouche déposé sur un plan métallique

La figure IV.20 présente l'évaluation de la fonction objectif f_2 en fonction du nombre de génération. Elle montre qu'après 500 générations, la réflexion maximale approche à -37 dB.

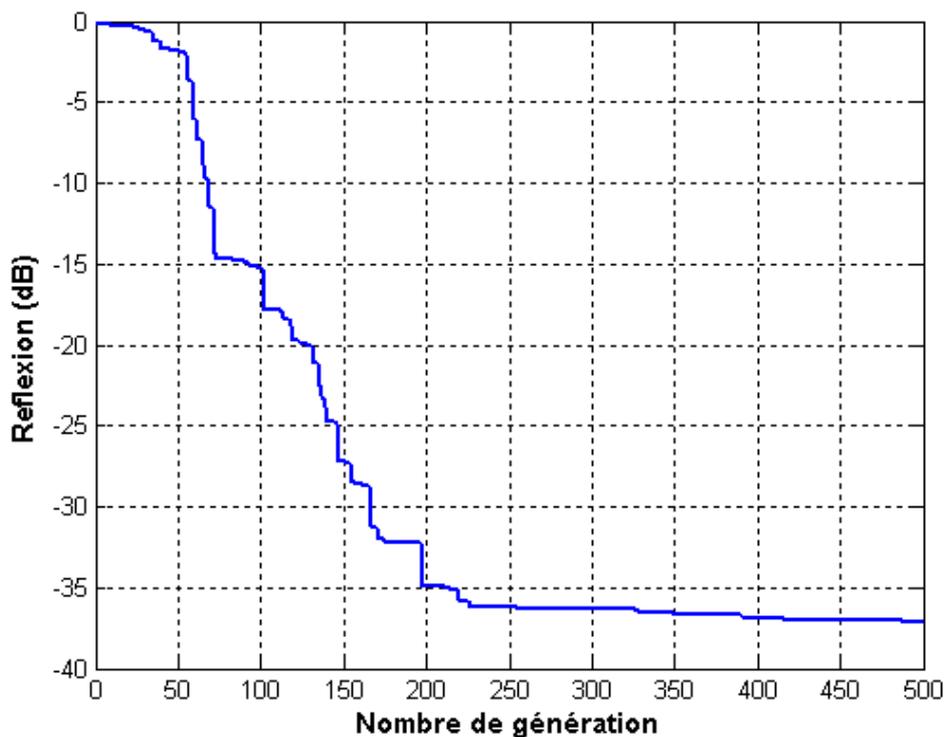


Figure IV.20 : Evaluation de fonction objectif en fonction de nombre de génération à 10 GHz

Les paramètres optimaux sont présentés dans la table IV.12.

Table IV.11: Les paramètres optimaux

Matériau	ϵ'	σ (S/m)	d (μm)
1 ^{ère} couche PANi (1.5%)/PU	435,7	7,07	284,7
2 ^{ème} couche: PANi (7%)/PU	312,9	309,4	73,23

Ces informations vont nous permettre de réaliser la structure absorbante bicouche visée. En calculant de la concentration de PANi dans le composite PANi/PU, pour des conductivités de 7,07 S/m et de 309,4 S/m, nous avons trouvé théoriquement une concentration pour la première couche de 1,5 % et pour la deuxième couche de 7 %.

La modélisation de cette structure en fonction de la fréquence, montre un minimum de réflexion de 37 dB à 10 GHz, qui correspond bien aux contraintes posées pour l'optimisation. Ces résultats démontrent l'intérêt de notre démarche : d'une part, nous disposons d'une classe de matériaux composites conducteurs PANi/PU dont nous contrôlons la conductivité, d'autre part, la modélisation et l'optimisation nous permettent de prévoir les propriétés de structures complexes que nous pouvons ensuite réaliser.

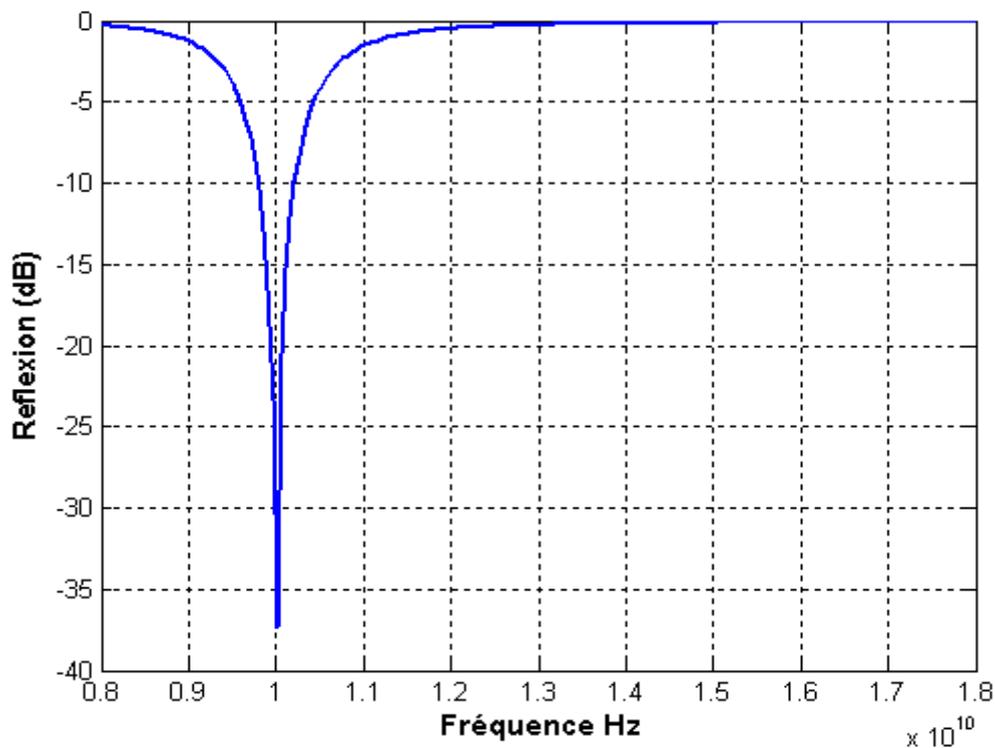


Figure IV.21 : La réflexion de la structure bicouche (table IV.11) déposée sur un plan métallique

CONCLUSION

Les résultats précédents montrent qu'il est possible de maîtriser toutes les étapes dans la réalisation de structures multicouches à base de composites PANi/PU, du processus de dopage de la polyaniline au mélange et le séchage des films. Nous avons ainsi élaboré des composites dont les caractéristiques ont des conductivités élevées (11500 S/m) et un faible seuil de percolation ($< 0,18\%$). Les structures réalisées présentent des efficacités de blindage élevées, de bonnes caractéristiques mécaniques, un poids faible. La maîtrise des éléments chimiques dans le dopage de polyaniline nous a aussi permis de calculer précisément le taux de PANi dans le mélange nécessaire pour obtenir une conductivité définie à l'avance.

La méthode de modélisation et d'optimisation est très efficace pour concevoir un blindage électromagnétique multicouche léger à base de polyaniline qui peut répondre correctement aux besoins industriels ou militaires. Elle ne demande pas de gros moyens de calcul, et peut facilement traiter des structures aussi complexes qu'on le souhaite (N couches) en intégrant toutes les contraintes auxquelles devra répondre la structure.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] – Y. CAO, J. QIU, SMITH, *Synth. Met.*, 69, 1995.
- [2] - Y. CAO, SMITH, *Synth. Met.*, 69, 1995.
- [3] - Y.Z. WANG, J. JOO, D.H. HSU, A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.*, 69, 1995.
- [4] - JEROME PLANES, HDR Université Joseph Fourier de Grenoble I, 2000.
- [5] - FRANCOIS ARNAUD, Thèse Université Joseph Fourier de Grenoble I, 2003.
- [6] - S. FAUVEAUX, J.-L. WOJKIEWICZ, J. L. MIANE, *Electromagnetics*, Vol 23, N°8, pp 617-627, 2003.
- [7] – S. FAUVEAUX, Thèse Université de Bordeaux I, 2003.
- [8] - THOMAS E. OLINGA, JEROME FRAYSSE, JEAN PIERRE TRAVERS, ALAIN DUFRESNE, ADAM PRON, *Macromolecules*, 33, 2107-2113, 2000.
- [9] - R. S. BISCARO, N. N. HOANG, J.-L. WOJKIEWICZ, J. L. MIANE, R. FAEZ, M. C. REZENDE, 8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies Budapest, Hungary, 13-16 September 2005. (Communication orale)
- [10] - S. KIPKPATRICK, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 27, No.25, pp 1722-1725, 1971.
- [11] - N.N. HOANG, R. BISCARO, J.-L. WOJKIEWICZ, J.-L. MIANE, 18^{ème} Colloque international « Optique Hertzienne et Diélectriques », Hammamet, Tunisie, pp :192-196, 6-8 septembre 2005. (Communication orale)
- [12] - DIETRICH STAUFFER, AMNON AHARONY, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis Ltd, London, 1994.
- [13] - A. PRON, Y. NICOLAU, F.GENOUD, M. NECHTSCHHEIN, *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 971, 1997.
- [14] - L. MARTIN, Thèse Université de Bordeaux I, 1999
- [15] - P. RODUIT, Thèse Université de Pierre et Marie Curie, 1993.
- [16] - F.ZUO, M.ANGELOPOULOS, A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, *Phys. Rev. B*, Vol.36, N°. 6, pp. 3475-3478, 1987.
- [17] - J.JOO, A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, Boston, USA, ANTEC, 1995

- [18] - J.JOO, A.J. EPSTEIN, Plastics for Portable Electronics Conference, Las Vegas, USA, 1995.
- [19] - K.K. SATHEESH KUMAR, S. GEETHA, D.C. TRIVEDI, Current Applied Physics, 2004.
- [20] - C.Y.LEE, H.G. SONG, K.S. JANG, E.J. OH, A.J. EPSTEIN, J.JOO, Synth. Met., 102, 1346-1349, 1999.
- [21] - N.N. HOANG, J-L. WOJKIEWICZ, J-L. MIANE, R. BISCARO, International conference on Modeling and Simulation, Marrakesh, Morocco, 22,23,14, November 2005. (Communication orale)
- [22] – N. F. COLANERI, L.W. SHACKLETTE, IEEE Trans. Instru. Meas., Vol. 41, No. 2. pp. 291-297, April 1992.
- [23] - JAMES R. GAIER, IEEE Trans. Electro. Comp. Vol. 34, No.3, August 1992
- [24] - C.H. HUANG, W.W. MO, Surface and Coatings Technology, Vol.154, Issue 1, pp 55-62, 2002.
- [25] - P.B. JANA, A.K. MALLICK, S.K. DE, IEEE Trans. Electr. Comp., Vol.34, No.4, pp 478-481, 1992.
- [26] - F. VIGIER, P.J. LEDUC, HYPER 2003 Paris, DEDIENNE : www.dedienne-hyper.com
- [27] - N.C. DAS, D. KHASTGIR, T.K. CHAKI, A. CHAKRABORTY, Composites part A, Vol.31, Issue 10, pp 1069-1081, 2000.
- [28] - D.L. CHUNG, Carbon 39, pp 279-285, 2001.
- [29] - J-L. WOJKIEWICZ, S. FAUVEAUX, N. REDON, J-L. MIANE, International Symposium on Applied Electromagnetics & Mechanics, Versailles, pp 344-345, mai 2003.
- [30] - N.F. COLANERI, L.W. SHACKLETTE, IEEE Trans. Instr. Meas., Vol.41, No.2, 1992.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons effectué l'élaboration ab initio d'un blindage tricouche dans le domaine micro-onde : Éméraldine base (état isolant) → Polyaniline dopée (état conducteur) → Composites conducteurs monocouches et tricouches (PAni+PU) → Caractérisations (continue et micro-onde) → Modélisation de SE → Conception d'un blindage tricouche (méthode d'optimisation-Algorithmes génétiques) → Elaboration du film tricouche optimal.

A partir de l'éméraldine base, la procédure de dopage a été effectuée avec succès. Pour la protonation de PAni, nous avons utilisé l'acide camphorsulfonique comme dopant et l'acide dichloroacétique comme solvant avec le rapport moléculaire [molécule d'acide dopant]/[unité de PAni] = 0,5 pour obtenir un niveau de dopage maximal. Par cette méthode, nous avons trouvé une conductivité maximale stable de 11500 S/m, c'est du même ordre de grandeur que celle obtenue par d'autre groupe de recherche (par exemple : Y.Cao a trouvé 8000 S/m). L'objectif étant de créer un matériau bon conducteur et ayant de bonnes propriétés mécaniques, la PAni a été mélangée avec le polyuréthane en codissolution dans DCAA. La maîtrise des éléments dans la solution de mélange nous a permis de calculer précisément la concentration de PAni dans le mélange. Un faible seuil de percolation (0,188 %) a été trouvé pour ces mélanges PAni/PU (percolation continue). Nous avons réalisé un moule qui nous a aidé à élaborer des films tricouches. L'observation sous le Microscope Electronique à Balayage en section des films nous a montré une bonne interaction entre PAni et PU dans les films monocouches (homogène) et entre PAni/PU et Kapton dans les films tricouches (bonne interface). L'utilisation de l'acide dichloroacétique comme solvant permet de s'affranchir de l'utilisation du m-crésol, produit classé toxique (limitant les applications industrielles).

Par la méthode de la sonde à effet de bout (au PIOM), les mélanges à base concentration de PAni/PU (0,2 % ; 0,5 % ; 1 % et 1 % + 5 % plastifiant) ont été caractérisés pour déterminer la permittivité et la conductivité dans la bande 100 MHz-5 GHz. Les résultats ont montré que la conductivité ne dépendait plus de la fréquence lorsqu'elle dépassait quelques dizaines de S/m. La présence de plastifiant dans les mélanges a permis d'améliorer la conductivité et de baisser la permittivité. Les études sur la compatibilité de plastifiant dans les mélanges pour former des matériaux blindants ou absorbants micro-ondes seront menées dans les futurs travaux pour améliorer encore plus les propriétés électromagnétiques et mécaniques des matériaux.

Nous avons développé une méthode de caractérisation dans la bande de 8 GHz à 18 GHz. Pour les films conducteurs de PANi/PU (à partir de 4.7 %), les conductivités et les permittivités ont été mesurées dans les bandes X et Ku, nous avons reconfirmé que la conductivité ne dépend pas de la fréquence pour les bons conducteurs. L'hypothèse d'un bon conducteur a été vérifiée : $\sigma/\omega\epsilon_0 \gg \epsilon$, donc ϵ était négligeable dans les calculs de SE.

Les SE des films sont mesurées dans la bande de 8 GHz à 18 GHz. Pour les films monocouches dont l'épaisseur est de l'ordre de 150 μ m, nous avons trouvé que dès 1% de PANi dans le mélange, la SE est de 1,75 dB, et pour 16 % de PANi, la SE atteint 38 dB correspondant à 99,99 % d'atténuation de radiation incidente, la SE de PANi-CSA pur était 53 dB. Pour les films tricouches, le film TS88 dont l'épaisseur totale est de l'ordre de 550 μ m a une SE de 40 dB dans la bande 8-18 GHz.

Les programmes de modélisation de l'efficacité de blindage d'une structure composite sont développés à l'aide du formalisme matriciel. Nous avons trouvé un bon accord entre les mesures et les modélisations de SE. Les modélisations permettent le calcul de SE en fonction de la fréquence, de l'épaisseur et de la conductivité. En utilisant l'Algorithme génétique, une structure tricouche a été optimisée pour répondre aux besoins industriels (SE > 40 dB) et militaires (SE > 80 dB) de blindage électromagnétique. Une épaisseur totale de 260 μ m a été trouvée pour une structure tricouche, les SE ont été supérieures à 40dB à partir de 50MHz. Pour SE > 80 dB à 8 GHz, le calcul a donné une épaisseur totale de 500 μ m. Les films tricouches permettent d'augmenter les SE par rapport à des films monocouches (d'épaisseur égale à l'épaisseur totale des couches conductrices), ce qui démontre l'intérêt de l'AG pour optimiser des matériaux absorbants multicouches.

Les problèmes d'optimisation multiobjectif seront développés dans le futur pour concevoir des blindages multicouches ou des matériaux absorbants micro-ondes. Les objectifs peuvent être: les transmissions et les réflexions, le taux de PANi dans le mélange, l'épaisseur totale.

RESUME

L'objectif de cette thèse est de réaliser et caractériser une structure composite à base d'alliages de polyaniline-polyuréthane dans le domaine micro-onde pour la modélisation et l'optimisation de blindages électromagnétiques multicouches.

A partir de l'emeraldine base (état isolant de PANi), nous avons effectué un dopage protonique par CSA dans DCAA avec succès : une conductivité maximale stable de 11500 S/m a été obtenue. Les mélanges de PANi-PU avec différentes concentrations de PANi ont présenté un faible de seuil de percolation ($< 0,2\%$). Les films tricouches de PANi/PU avec Kapton ont été élaborés. L'observation à l'échelle micrométrique des films a montré une bonne interaction entre PANi et PU pour les films monocouches, et une bonne adhérence entre PANi/PU et Kapton pour les films tricouches.

Les caractérisations électromagnétiques des films ont été effectuées dans les bandes : 100 MHz- 5 GHz et 8 GHz – 18 GHz. Elles nous ont montré que la conductivité ne dépendait pas de la fréquence pour les bons conducteurs. L'hypothèse d'un bon conducteur a été vérifiée : $\sigma/\omega\epsilon_0 \gg \epsilon$, donc ϵ était négligeable dans les calculs de SE.

Nous avons développé les programmes de modélisation de SE à l'aide du formalisme matriciel. Nous obtenons un bon accord entre les mesures et les modélisations de SE. En utilisant un Algorithme Génétique (AG), une structure tricouche a été optimisée pour répondre aux besoins industriels (SE > 40 dB) ou militaires (SE > 80 dB) de blindage électromagnétique. Une épaisseur totale de 260 μm a été trouvée pour une structure tricouche, avec des SE supérieures à 40 dB à partir de 50 MHz. Pour SE > 80 dB à 8 GHz, le calcul a donné une épaisseur totale de 500 μm . Les structures tricouches fabriquées à partir des données de modélisation ont des SE plus élevées qu'une monocouche de PANi/PU de même épaisseur et même conductivité, ce qui démontre l'efficacité de l'AG pour optimiser des matériaux tant sur le plan du blindage électromagnétique que sur l'absorption micro-onde.

MOTS CLES :

Polyaniline-Polyuréthane, Dopage protonique, Composite monocouche, Composite tricouche, Caractérisation micro-ondes, Efficacité de blindage, Modélisation, Algorithme génétique, Optimisation, Matériau absorbant.