

## Theorie approchée de la permittivité diélectrique d'un mélange

JEANINE PALETTO, ROBERT GOUTTE, LUCIEN EYRAUD

*Laboratoire de Ferroélectricité, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France*

Received October 26, 1971

After a general survey of the relations, proposed by several authors, to calculate the mean dielectric permittivity of a mixture versus the volume concentration and the permittivity of the components, we propose a formula and charts deduced from it. Experimental measures have been made on polystyrene-based mixtures and allow the checking of this formula.

### Rappel sur les différentes formules de mélanges

La détermination de la permittivité diélectrique d'un constituant d'un mélange binaire à partir de la permittivité diélectrique de l'autre constituant, et de celle du mélange, est un problème étudié depuis longtemps. Les travaux les plus anciens cités par Reynolds et Hough (1) remontent à 1821. Les nombreuses solutions envisagées ne sont pas pleinement satisfaisantes car les formules proposées sont valables dans des cas particuliers et sont souvent d'un emploi très difficile.

Un résumé de plusieurs formules a été donné par Reynolds et Hough et repris plus récemment par Van Beek (2). Nous faisons un rappel des différentes formules connues à ce jour, en suivant l'ordre chronologique. Pour cela, nous considérons un mélange hétérogène de permittivité  $\epsilon_m$ , constitué par un matériau de permittivité  $\epsilon_1$  contenant des inclusions de petites dimensions d'un matériau de permittivité  $\epsilon_2$ , les pourcentages volumiques des deux matériaux 1 et 2 étant respectivement  $1 - \delta$  et  $\delta$ . Nous suivons la même classification que Van Beek et nous étudions séparément le cas où les inclusions sont des sphères, des ellipsoïdes, des cubes, ou ont une forme quelconque.

Certaines de ces formules sont empiriques, d'autres sont démontrées à partir d'un modèle plus ou moins proche de la réalité avec souvent des approximations.

Nous les classerons de la manière suivante:

(a) formules dont la démonstration est rigoureuse;

- (b) formules dont la démonstration nécessite un certain nombre d'approximations;
- (c) formules dont les hypothèses ne sont pas justifiées;
- (d) formules empiriques.

### Formule proposée

Nous avons repris le problème (3-5) à partir de considérations énergétiques, et en tenant compte du fait que dans un condensateur, l'énergie est effectivement localisée dans l'espace diélectrique où agit le champ électrique.

Soit une lame diélectrique à faces parallèles d'épaisseur  $d$  et de permittivité  $\epsilon$ . L'énergie électrostatique localisée dans l'unité de volume du diélectrique est:

$$W = \frac{1}{2} \epsilon E^2,$$

$E$  étant l'intensité du champ électrostatique uniforme dans le diélectrique.

Considérons maintenant une lame diélectrique d'un matériau de permittivité  $\epsilon_1$  contenant des inclusions de forme sphérique et de petite dimension d'un matériau de permittivité  $\epsilon_2$ , les pourcentages volumiques des deux matériaux 1 et 2 étant respectivement  $1 - \delta$  et  $\delta$ .

Pour des valeurs de  $\delta$  faibles, on peut admettre que la lame se comporte comme un milieu homogène de permittivité moyenne  $\epsilon_{mo} = f(\delta)$  et la densité d'énergie électrostatique sera:

$$W = \frac{1}{2} \epsilon_{mo} E^2. \quad (1)$$

TABEAU I

Forme des grains	Formules	Remarques	Auteurs	Année
Sphères	$\epsilon_m = 1 + 3\delta \left[ \frac{\epsilon_2 + 2}{\epsilon_2 - 1} - \delta - 1.65 \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 4/3} \delta^{10/3} \right]$	b	Rayleigh	1892
	$\epsilon_m = \epsilon_1 \frac{\frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + 2\delta - 0.525 \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{3\epsilon_2 + 4\epsilon_1} \delta^{10/3}}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \delta - 0.525 \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{10/3}}$	b	Runge	1925
	$\epsilon_m = \epsilon_1 \frac{\frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + 2\delta - 1.227 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{7/3} - 6.399 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{10/3}}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \delta - 1.227 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{7/3} - 2.718 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{4\epsilon_1 + 3\epsilon_2} \delta^{10/3}}$	b	Meredith et Tobias	1960
	$\begin{aligned} (\epsilon_m - \epsilon_1)(\epsilon_m + 2\epsilon_1) &= \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)] \\ (\epsilon_m - \epsilon_1)(\epsilon_m + \mu\epsilon_1) &= \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + \mu\epsilon_1)] \\ 1/\epsilon_m &= (1 - \delta)/\epsilon_1 + (\delta/\epsilon_2) \\ \epsilon_m &= \delta\epsilon_2 + (1 - \delta)\epsilon_1 \\ \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_m)(\epsilon_2 + 2\epsilon_m)] + (1 - \delta)[(\epsilon_1 - \epsilon_m)(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)] &= 0 \\ 1 - \delta &= [(\epsilon_2 - \epsilon_m)(\epsilon_2 - \epsilon_1)] / (\epsilon_1/\epsilon_2)^{1/3} \\ \epsilon_m - 1/\epsilon_m + 2 &= \delta[(\epsilon_2 - 1)(\epsilon_2 + 2)] + (1 - \delta)[(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)] \\ (\epsilon_m - \epsilon_1)3\epsilon_1 &= \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)] \\ \epsilon_m &= \epsilon_1^{1/3} + \delta(\epsilon_2^{1/3} - \epsilon_1^{1/3})^3 \end{aligned}$	b d a a b b b b	Rayleigh Wiener Wiener Wiener Bruggeman Bruggeman Wiener Wagner Looyenga	1892 1912  1935 1912 1914 1965
	Ellipsoïdes	$\epsilon_m = \epsilon_1 \frac{\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} - \delta - 0.306 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \delta^4}{\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} + \delta - 0.306 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \delta^4}$	b	Rayleigh
$\begin{aligned} (\epsilon_m - \epsilon_1)(\epsilon_m + \epsilon_1) &= \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_1 + \epsilon_2) \\ (\epsilon_m - \epsilon_1)2\epsilon_m &= \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + \epsilon_m) \\ (\epsilon_m - \epsilon_1)(2\epsilon_2 + \epsilon_m) &= \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)3\epsilon_2 \\ \epsilon_m &= \epsilon_1(1 - \frac{2}{3}\delta) \\ \epsilon_m &= \epsilon_1 + (\delta/3)\epsilon_2 \end{aligned}$		b b b b b	Rayleigh Bruggeman Bruggeman Polder et Van Santen	1892  1935 1946
Disques	$\epsilon_m = \epsilon_1 \left( 1 - \frac{\delta}{3} \left( 2 + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) \right)$	b	Polder et Van Santen	$\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ et $\delta$ faible $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ $\delta$ faible $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$

TABLEAU I—*continué*

Aiguilles	$\epsilon_m = \epsilon_1 + \frac{1}{2}\delta\epsilon_2$ $\epsilon_m = \epsilon_1 + \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(5\epsilon_1 + \epsilon_2)/3(\epsilon_1 + \epsilon_2)]$ $\epsilon_m = \epsilon_1 + \delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(5\epsilon_m + \epsilon_2)/3(\epsilon_m + \epsilon_2)]$ $\epsilon_m = \epsilon_1 + \frac{1}{3}\delta[(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)/\epsilon_1]$ $1 - \delta = [(\epsilon_2 - \epsilon_m)/(\epsilon_2 - \epsilon_1)][(5\epsilon_1 + \epsilon_2)(5\epsilon_m + \epsilon_2)]^{1/2}$	b $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ b b b	Van Beek Pradhan et Gupta Van Beek Niesels	1967 1958 1967 1952
Ellipsoïdes	$\epsilon_m = \epsilon_2 - (\epsilon_2 - \epsilon_1)(1 - \delta) \left( \frac{\epsilon_m}{\epsilon_1} \right)^\alpha \left( \frac{\epsilon_2\beta + \epsilon_m}{\epsilon_2\beta + \epsilon_1} \right)^\gamma \rightarrow$	b	Reynold et Hough	1957
	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{mr}(1) = 1 - [\delta(\epsilon_{2r} - 1)(1 - \beta_0)/(1 - A)] \\ \epsilon_{mr}(2) = 1 + [\delta(\epsilon_{2r} - 1)(1 - \beta_0\gamma - \beta_0)/(1 - A)(1 - \beta_0\gamma)] \\ \epsilon_{mr}(3) = 1 + [\delta(\epsilon_{2r} - 1)(1 - 2\beta_0\gamma - \beta_0 - \beta_0^2\gamma)/(1 - A)(1 - 2\beta_0\gamma)] \end{array} \right.$	b	Mandel	1961
	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{mr}(1) = 1 - [(1 - \epsilon_{2r})\delta/(1 - A)](1 - \beta_s) \\ \epsilon_{mr}(2) = 1 - [(1 - \epsilon_{2r})\delta(1 - \beta_s)/(1 - A)(1 + \beta_s\lambda)] \end{array} \right.$	b	Mandel	1961
Cubes	$1/\epsilon_m = [(1 - \delta^{1/3})/\epsilon_1] + (\delta^{1/3}/\epsilon_2)$ $\epsilon_m = \frac{(\delta/r)^{2/3} \epsilon_1 \epsilon_2}{(\delta r^2)^{1/3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_2} + \epsilon_1 - \epsilon_1(\delta/r)^{2/3}$ $\epsilon_m = [\beta^{2/3} \epsilon_1 \epsilon_2 / (\delta^{1/3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) + \epsilon_2)] + (1 - \delta^{2/3}) \epsilon_1$	c c c	Loeb Grossman et Isard	1962 1970
Quelconques	$\epsilon^k = \delta\epsilon_2^k + (1 - \delta)\epsilon_1^k$ ou $\log \epsilon = \delta \log \epsilon_2 + (1 - \delta) \log \epsilon_1$	d	Lichtenecker	1931

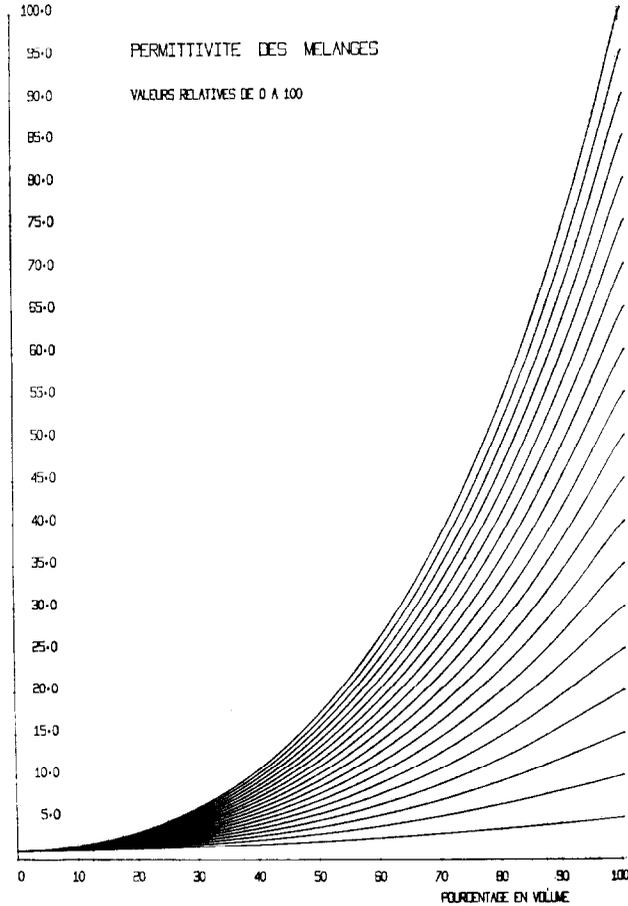


FIG. 1.

D'autre part, la résolution de l'équation de Laplace, nous permet d'obtenir la relation existant entre le champ électrique  $E_2$  régnant à l'intérieur des inclusions sphériques du matériau 2, et le champ  $E_1$ , régnant dans le matériau 1, que l'on supposera sensiblement uniforme :

$$E_2 = (3\epsilon_1/\epsilon_2 + 2\epsilon_1)E_1. \tag{2}$$

Soit  $AB$  une ligne de force du champ électrique joignant les deux armatures  $A$  et  $B$  du condensateur réalisé en métallisant la lame diélectrique. Les trajets de cette ligne de force dans les milieux 1 et 2 sont proportionnels aux concentrations volumiques. On peut donc écrire :

$$V = \int_A^B E dl = E_1 d(1 - \delta) + E_2 d\delta,$$

d'où :

$$E = E_1(1 - \delta) + E_2 \delta. \tag{3}$$

Ecrivons que la densité d'énergie électrostatique moyenne dans le condensateur est la somme des énergies locales des diélectriques 1 et 2 :

$$\frac{1}{2}\epsilon_{mo} E^2 = \frac{1}{2}[\delta\epsilon_2 E_2^2 + (1 - \delta)\epsilon_1 E_1^2]. \tag{4}$$

En calculant  $E_1$  et  $E_2$  en fonction de  $E$  à partir des relations (2) et (3) et en reportant dans (4) on obtient :

$$\epsilon_{mo} = \frac{9\delta\epsilon_1^2 \epsilon_2 + (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)^2 (1 - \delta)\epsilon_1}{[(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)(1 - \delta) + 3\epsilon_1 \delta]^2}.$$

Cette expression de la permittivité diélectrique  $\epsilon_{mo}$  reste valable dans la mesure où l'on peut admettre que le diélectrique 2 est noyé dans le diélectrique 1, et tant que les interactions entre les grains de permittivité  $\epsilon_2$  sont négligeables, c'est à dire pour de faibles valeurs de  $\delta$ .

Si cette condition n'est pas remplie, on peut admettre au contraire que ce sont les particules

du milieu 1 qui sont noyées dans le milieu 2. Un raisonnement analogue au précédent nous donne :

$$\epsilon_{m1} = \frac{9(1-\delta)\epsilon_2^2\epsilon_1 + (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)^2\delta\epsilon_2}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)\delta + 3\epsilon_2(1-\delta)]^2}$$

Pour des concentrations  $\delta$  quelconques, on peut admettre que les deux cas existent simultanément dans le diélectrique; leur probabilité de présence étant respectivement proportionnelle aux concentrations  $\delta$  et  $1-\delta$ . On peut écrire la densité d'énergie moyenne sous la forme :

$$W = (1-\delta)W_0 + \delta W_1 = \frac{1}{2}\epsilon_m E^2,$$

avec

$$W_0 = \frac{1}{2}\epsilon_{m0} E^2 \quad \text{et} \quad W_1 = \frac{1}{2}\epsilon_{m1} E^2.$$

On obtient donc :

$$\epsilon_m = (1-\delta)\epsilon_{m0} + \delta\epsilon_{m1}.$$

Soit en définitive :

$$\epsilon_m = (1-\delta) \frac{9\delta\epsilon_1^2\epsilon_2 + (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)^2(1-\delta)\epsilon_1}{[(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)(1-\delta) + 3\epsilon_1\delta]^2} + \frac{9(1-\delta)\epsilon_2^2\epsilon_1 + (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)^2\delta\epsilon_2}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)\delta + 3\epsilon_2(1-\delta)]^2}$$

Pour que cette formule soit d'un emploi plus général, c'est à dire valable quel que soit le milieu 1 nous avons introduit les quantités réduites :

$$\xi_m = \epsilon_m/\epsilon_1, \quad \xi_2 = \epsilon_2/\epsilon_1.$$

La formule devient :

$$\xi_m = (1-\delta) \frac{9\delta\xi_2 + (\xi_2 + 2)^2(1-\delta)}{[(\xi_2 + 2)(1-\delta) + 3\delta]^2} + \delta \frac{9(1-\delta)\xi_2^2 + (1 + 2\xi_2)^2\delta\xi_2}{[(1 + 2\xi_2)\delta + 3\xi_2(1-\delta)]^2}$$

A l'aide d'un ordinateur suivi d'un traceur de courbes, nous avons tracé les réseaux de courbes  $\xi_m$  en fonction de  $\delta$  pour  $\xi_2$  variant de 0 à 100 (6).

Ces réseaux de courbes nous permettent de déterminer immédiatement la permittivité moyenne d'un mélange de deux constituants connaissant leur permittivité  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  et le pourcentage  $\delta$  de 2 ou inversement de calculer  $\epsilon_2$  connaissant  $\delta$ ,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_m$ .

### Verification de la Formule Proposée

(1) Dans un premier temps, nous avons vérifié la formule précédemment établie en calculant  $\epsilon_2$  à partir de "mesures" de  $\epsilon_m$  faites par différents auteurs (7-9) sur NaCl et KI en poudre pressée, ou en mélange dans l'huile ou dans la paraffine. Les résultats déduits de ces mesures sont reportés dans les tableaux II et III.

On constate pour les deux corps, que sur trois séries de mesures faites par trois auteurs différents, pour des pourcentages variant de 5 à 98% nous obtenons des résultats avec une erreur inférieure à 10%. D'autre part, toutes les valeurs indiquées dans la littérature sont comprises entre nos deux valeurs extrêmes.

Nous voyons également sur les tableaux de mesures que pour les pourcentages inférieurs à 20% les erreurs sont plus importantes, car d'une part, les capacités étant plus faibles, l'erreur sur la mesure est plus grande, d'autre part les abaques sont plus imprécis; par exemple à 10% une erreur inférieure à 2% sur  $\epsilon_m$  donne une variation de 60% sur  $\epsilon_2$ .

(2) Pour avoir une vérification plus complète de la formule proposée nous avons dans un

TABLEAU II

NaCl

NaCl en poudre pressée (Morabin, Tête, et Santini) $\epsilon_1 = 1$			NaCl dans l'huile (Burton et Turnbull) $\epsilon_1 = 2.2$			NaCl dans la paraffine (Pradhan et Gupta) $\epsilon_1 = 2.25$		
$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$
0.459	2.42	7.5	0.231	2.80	7.19	0.05	2.325	4.95
0.551	2.82	6.9	0.308	3.02	6.71	0.10	2.444	5.94
0.628	3.22	6.5	0.417	3.28	5.94	0.15	2.568	6.23
0.699	3.62	6.25	0.461	3.38	5.72	0.20	2.698	6.25
0.766	4.02	6	0.500	3.62	6.16	0.30	2.965	6.12
0.827	4.42	5.9	0.580	3.87	5.94			
			0.600	3.93	5.91			

TABLEAU III

KI

KI en poudre (Morabin, Tête, et Santini)			KI dans l'huile (Burton et Turnbull)			KI dans la paraffine (Pradhan et Gupta)		
$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$
0.612	2.82	5.50	0.100	2.45	8.8	0.05	2.307	4.05
0.699	3.22	5.30	0.300	2.92	6.16	0.10	2.408	4.79
0.777	3.62	5.12	0.308	2.91	5.72	0.15	2.513	5.17
0.852	4.02	5.04	0.385	3.18	6.05	0.20	2.616	5.17
0.921	4.42	5.00	0.400	3.17	5.83	0.30	2.840	5.17
0.985	4.84	4.95	0.500	3.48	5.72			

Nous allons comparer nos résultats avec ceux indiqués dans la littérature.

Auteurs	NaCl	KI	Fréquence de mesure
Morabin, Tête, et Santini	5.72	4.92	$3 \times 10^9$
Burton et Turnbull	5.80	5.17	$2 \times 10^6$
Pradhan et Gupta	5.86	5.09	$3 \times 10^9$
Von Hippel	5.90		de $10^2$ à $10^7$
American Institute of Physics Handbook	5.62	4.94	$2 \times 10^6$
Handbook of Chemistry	6.12	5.6	$6 \times 10^7$
Formule proposée	$6.20 \pm 0.40$	$5.30 \pm 0.40$	
	$5.80 < \epsilon_2 < 6.60$	$4.90 < \epsilon_2 < 5.70$	

deuxième temps fait une série d'échantillons avec des matériaux dont les permittivités varient de 10 à 120.

Suivant la concentration volumique que l'on désire obtenir, le liant est du polystyrène en poudre qui se polymérise à chaud et sous pression, pour les faibles pourcentages, ou du styrène monomère liquide qui se polymérise à chaud pour les pourcentages plus élevés. Pour obtenir des concentrations encore plus élevées, nous avons comprimé la poudre, ensuite nous l'avons frittée à basse température: le liant est alors de l'air. Nous pouvons aussi verser sur cette poudre comprimée le styrène liquide.

Les mesures ont été faites sur l'oxyde de titane et le phosphate diacide d'ammonium. Dans les deux cas, ce sont des corps que l'on obtient facilement sous forme de monocristaux, et de céramiques, et leur permittivité diélectrique est connue.

#### Cas de l'oxyde de titane

Nous constatons que les valeurs calculées par la formule proposée varient avec le mode de

préparation de l'échantillon. Lorsque nous avons des céramiques frittées poreuses ou des échantillons dont les grains sont en contact les uns avec les autres, la permittivité est plus faible que lorsque les grains sont isolés.

La valeur moyenne de la permittivité diélectrique obtenue dans les deux cas est la suivante:

Pour les grains:

En contact  $\epsilon_2 = 107 \pm 3$  soit une erreur relative  $< 3\%$ ,

Dispersés  $\epsilon_2 = 138 \pm 8$  soit une erreur relative  $< 6\%$ .

Nous avons comparé ces valeurs avec celles calculées à partir de la formule logarithmique qui était jusqu'à présent la plus employée.

Grains:

En contact  $\epsilon_2 = 172 \pm 21$  soit une erreur relative de  $12\%$ ,

Dispersés  $\epsilon_2 = 206 \pm 50$  soit une erreur relative de  $25\%$ .

D'autre part, si l'on calcule la valeur moyenne

de  $\epsilon_2$  à partir des permittivités du monocristal (10):

$$\begin{aligned} \text{parallèlement à l'axe c} & \quad \epsilon_2' = 200, \\ \text{perpendiculairement à l'axe c} & \quad \epsilon_2'' = 87; \end{aligned}$$

on trouve:

$$\epsilon_2 = (\epsilon_2' + 2\epsilon_2'')/3 = 125.$$

La valeur de la permittivité moyenne d'un échantillon céramique est de l'ordre de:

$$\epsilon_2 = 100.$$

Mais la porosité d'un échantillon céramique n'est jamais négligeable. Ici, elle est de l'ordre de 10% et une correction utilisant la formule précédente conduit à une valeur de:

$$\epsilon_2 = 130.$$

En résumé, la constante diélectrique moyenne de l'oxyde de titane varie de 125 à 130.

Nous voyons que les valeurs calculées avec la formule proposée sont très proches de ces valeurs données dans la littérature alors que celles calculées par la formule logarithmique s'écartent de plus de 50%.

#### Cas de l'ADP

La valeur de  $\epsilon_2$  calculée à partir de la formule proposée est:  $\epsilon_2 = 45.5 \pm 3$ . Dans la littérature,  $\epsilon_2 = 44$ .

(3) Enfin, nous avons effectué des mesures sur des matériaux de permittivité diélectrique peu

connue dont les valeurs  $\epsilon_2$  données dans la littérature sont très variables d'un auteur à l'autre. Les résultats expérimentaux sont résumés dans les tableaux.

#### Conclusion

De toutes les relations proposées antérieurement, la plus couramment utilisée est la "formule logarithmique". Zheludev (11) l'a vérifiée pour le mélange bioxyde de titane-gomme laque. Il trouve que les valeurs expérimentales de  $\epsilon_m$  sont voisines de celles calculées à partir de cette formule pour  $\epsilon_2 = 120$  et  $\epsilon_1 = 3,5$ . Par contre, la formule n'est plus utilisable lorsqu'on veut calculer  $\epsilon_2$  à partir de  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_1$  et  $\delta$ , les valeurs obtenues variant en effet de 104 à 337 (tableau IV) et le risque d'erreur est d'autant plus grand que la concentration est faible. Quant aux autres formules, elles sont valables, en général, pour  $\epsilon_2$  voisin de  $\epsilon_1$  ou  $\delta$  petit.

La formule et les abaques proposés permettent de déterminer rapidement la permittivité  $\epsilon_2$  d'un constituant, connaissant les permittivités  $\epsilon_1$  de l'autre,  $\epsilon_m$  du mélange et le pourcentage volumique  $\delta$  du constituant 2.

Cette formule permet d'obtenir des résultats avec une erreur inférieure à 10% pour des valeurs de  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_1$  voisines ou très différentes et quelle que soit la valeur de la concentration  $\delta$ , cependant la précision est meilleure pour des pourcentages variant entre 40 et 60%.

TABLEAU IV

TiO<sub>2</sub>

No.	Préparation	$\delta\%$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$	$\Delta\epsilon_2$	$\log \epsilon_2$	$\log \Delta\epsilon_2$
1	Frittée 1180° + air	68.3	37.01	108	1	202	30
2	Frittée 1180° + styrène	68.3	42.72	112	5	184	12
3	Pressée 10 t + styrène	63.14	31.84	103	4	141	31
4	Pressée 3 t + styrène	59.6	29.85	104	3	160	12
5	Poudre dispersée + styrène	60	34.21	120	18	192	14
6		32	10.63	125	13	215	9
7		27	9.56	148	10	337	131
8		25	7.93	138	0	236	30
9		16	4.63	133	5	104	102
13	Poudre dispersée + polystyrène	30	10.56	143	5	313	107
14		25	7.66	140	2	205	1
15		23	6.8	134	4	179	27
16		19	5.86	150	12	200	6
17		17	5.27	155	17	180	26
18		14	4.35	140	2	113	93

TABLEAU V  
ADP

No.	Préparation	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$
42	Poudre pressée 20 t	98.4	42.4	44
43	Pressée 3 t + styrène	91.8	35.51	44
44	Pressée 2 t + styrène	87	32.08	43.5
45	Poudre dispersée + styrène	60	14.42	42
46		53.6	13.44	50
47		51.5	13.01	50

TABLEAU VI  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

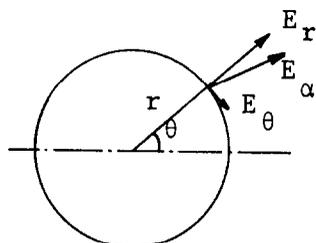
No.	Préparation	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon_2$
19	Poudre frittée 1380°	70.8	5.46	10.4
20	Poudre frittée 1380° + styrène	70	6.87	10.5
21	Poudre frittée 1380° + styrène	62.5	6.34	10.88
23	Poudre 30 $\mu$ m + styrène	54.4	5.73	11.75
24		54	5.75	11.90
25		54	5.70	11.77
26		52	5.53	12.13
27		46	5.2	12.8
28		50	5.55	12.8
29		28	3.81	12.8

Annexe

Dans la démonstration de la formule proposée, nous avons fait l'hypothèse simplificatrice suivante: Le champ  $E_1$  est constant dans tout le milieu 1 et il n'est pas perturbé au voisinage des sphères de matériau 2.

Nous avons repris le calcul en tenant compte de cette perturbation.

Le champ  $E_\alpha$  dû à la perturbation au voisinage d'une sphère de permittivité  $\epsilon_2$  est donné par:



$$E_\alpha = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \frac{R^3}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta} E_1$$

En tenant compte de ce terme correctif l'énergie totale due au milieu 1 est:

$$W_1 = \frac{1}{2} \epsilon_1 E_1^2 (1 - \delta) + \delta \epsilon_1 [(\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)]^2 E_1^2.$$

TABLEAU VII  
ZrO<sub>2</sub>

No.	Préparation	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon$
30	Pressée 20 t + styrène	71.2	10.50	17.9
31	Pressée 10 t + styrène	67.6	10.17	20.2
32	Pressée 2 t + styrène	57.1	8.10	19.4
33	Poudre + styrène	42.5	6.34	25.3
34		36	5.48	26.1
35		33	5.13	27.1

TABLEAU VIII  
PbZrO<sub>3</sub><sup>a</sup>

No.	Préparation	$\delta$	$\epsilon_m$	$\epsilon$
36	Pressée 5 t + styrène	71.2	35.49	82
37	Pressée 3 t + styrène	68.7	31.55	80
38	Pressée 1 t + styrène	65.6	29.67	80
39	Poudre + styrène	46.1	14.24	79
40		41.8	12.60	84
41		41.5	12.44	84

<sup>a</sup> A la température ambiante, on peut donner les valeurs suivantes de la permittivité:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3, \quad \epsilon_2 &= 11.8 \pm 0.8 \\ \text{ZrO}_2, \quad \epsilon_2 &= 22 \pm 3 \\ \text{PbZrO}_3, \quad \epsilon_2 &= 82 \pm 2. \end{aligned}$$

Si l'on introduit un champ quadratique moyen  $E_{1m}$  uniforme dans le milieu 1, on peut alors écrire directement:

$$W_1 = \frac{1}{2} \epsilon_1 E_{1m}^2 (1 - \delta).$$

En identifiant les deux relations, on obtient  $E_{1m}$ , en fonction de  $E_1$ .

A partir de cette valeur du champ à l'extérieur des sphères, un calcul analogue à celui que nous avons fait pour la démonstration de la formule proposée nous donne:

$$\begin{aligned} \xi_m = \frac{(1 - \delta)[9\delta\xi_2 + (\xi_2 + 2)^2(1 - \delta + 2B)]}{[(\xi_2 + 2)\sqrt{1 - \delta}\sqrt{1 - \delta + 2B} + 3\delta]^2} \\ + \frac{\delta[(1 - \delta)9\xi_2^2 + (1 + 2\xi_2)^2(\delta + 2A)\xi_2]}{[(1 + 2\xi_2)\sqrt{\delta}\sqrt{\delta + 2A} + 3\xi_2(1 - \delta)]^2} \end{aligned}$$

Avec:

$$\begin{aligned} B &= \delta[(\xi_2 - 1)/(\xi_2 + 2)]^2, \\ A &= (1 - \delta)[(1 - \xi_2)/(1 + 2\xi_2)]^2. \end{aligned}$$

Nous avons également tracé les réseaux de courbes:

$$\xi_m = f(\delta) \text{ pour } \xi_2 \text{ variant de } 0 \text{ à } 10 \text{ et } 0 \text{ à } 100 (\delta).$$

Nous constatons :

Que pour  $\epsilon_2$  voisin de  $\epsilon_1$  [ $(\epsilon_2/\epsilon_1) < 2$ ] les courbes sont semblables,

Pour des valeurs de  $\delta$  supérieures à 60% les différences entre les deux réseaux de courbes sont négligeables,

Les écarts sont beaucoup plus importants pour des pourcentages inférieurs à 60% et des valeurs de  $\epsilon_2$  très différentes de  $\epsilon_1$ .

Bien que les hypothèses faites au cours de cette seconde démonstration soient plus rigoureuses, on ne peut s'attendre à une coïncidence parfaite entre les points expérimentaux et les courbes théoriques car le modèle de départ reste toujours assez différent de la réalité. L'influence de la forme et des dimensions des grains, de l'homogénéité du milieu etc. . . est certainement prépondérante devant l'écart résultant de l'utilisation de cette seconde formule.

### Bibliographie

1. J. A. REYNOLDS AND J. M. HOUGH, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **70**, 769 (1957).
2. L. K. M. VAN BEEK, *Prog. Dielectr.* **7**, 69 (1967).
3. J. PALETTO, Thèse 3ème cycle, Lyon, 1964.
4. J. PALETTO, R. GOUTTE, AND L. EYRAUD, *Chim. Mod.* **11**, 201 (1966).
5. L. EYRAUD, "Dielectriques Solides Anisotropes et Ferroélectricité," Gauthier & Villars, Paris, 1967.
6. L'auteur tient à votre disposition les abaques concernant les valeurs relatives de la permittivité en fonction du pourcentage volumique pour des variations de  $\epsilon$  de 0 à 10, 0 à 1000, 0 à 10,000.
7. A. MORABIN, A. TETE, AND R. SANTINI, *Rev. Gén. Elec.* **76**, 1504 (1967).
8. B. P. PRADHAN AND R. C. GUPTA, *J. Sci. Indust. Res.* **19**, 229 (1960).
9. E. F. BURTON AND L. G. TURNBULL, *Proc. Roy. Soc. A* **158**, 182 (1937).
10. A. R. VON HIPPEL, "Les Diélectriques et leurs Applications," Dunod, Paris, 1961.
11. A. V. SHUBNIKOV AND I. S. ZHELUEV, "Etude des Textures Piézoélectriques," Dunod, Paris, 1958.